

UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Departamento de Química Física y Analítica

TRABAJO FIN DE MÁSTER
Máster Universitario en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas
2011/2012

DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO BASADO EN LA DESORCIÓN TÉRMICA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO

Marta Rumayor Villamil

Junio 2012



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN, INCAR-CSIC

Dr. JUAN MANUEL DíEZ TASCÓN, DIRECTOR DEL INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN, DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS,

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente Memoria, titulado “Desarrollo de un dispositivo basado en la desorción térmica para la identificación de especies de mercurio”, ha sido realizado en el Instituto Nacional del Carbón, CSIC, por Marta Rumayor Villamil, bajo la dirección de la Dra. M^a Mercedes Díaz Somoano y Dra. María Antonia López Antón, dentro del Máster Universitario en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas 2011-2012.

Oviedo, 11 de Junio de 2012

Fdo: Juan Manuel Díez Tascón.

Dra. María Mercedes Díaz Somoano, CIENTÍFICO TITULAR y **Dra. María Antonia López Antón** INVESTIGADOR CONTRATADO DE ORGANISMOS PÚBLICOS DE INVESTIGACIÓN.

CERTIFICAN:

Que el presente Trabajo titulado “Desarrollo de un dispositivo basado en la desorción térmica para la identificación de especies de mercurio”, corresponde al trabajo realizado por Marta Rumayor Villamil bajo su dirección y autorizan su presentación para que le sea calificado como Trabajo Fin de Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas.

Oviedo, 11 de Junio de 2012

Fdo: Dra. M^a Mercedes Díaz Somoano

Fdo: Dra. M^a Antonia López Antón

Da el V^oB^o el co-tutor de la Universidad de Oviedo: Dr. Jorge Ruiz Encinar

Fdo: Dr. Jorge Ruiz Encinar

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a las Dras. María Mercedes Díaz Somoano y María Antonia López Antón, tutoras del presente trabajo fin de máster, por la ayuda proporcionada para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Jorge Ruiz Encinar del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, por aceptar ser co-tutor de este trabajo fin de máster.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por concederme una beca JAE predoctoral y permitirme realizar este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón y al director de este centro, D. Juan Manuel Díez Tascón.

A mis compañeras de despacho Aida y Raquel y a Luismi, por su ayuda en todo lo que he necesitado. A los chicos del café: María, Ana, Bea y Gonzalo por los buenos momentos que hemos pasado.

A mis padres, familiares y a mis amigos por su constante apoyo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Química del mercurio y aspectos generales.....	1
1.2. Toxicidad del mercurio.....	1
1.3. El ciclo del mercurio.....	2
1.4. Emisiones de mercurio.....	4
1.5. Legislación para el control de las emisiones de mercurio.....	6
1.6. Comportamiento del mercurio en una central térmica de combustión de carbón.....	8
1.7. Control de mercurio en las centrales térmicas de carbón.....	10
1.8. Especiación de mercurio en sólidos.....	12
1.9. Tendencias actuales en métodos analíticos para especiación de mercurio en sólidos.....	13
2. OBJETIVOS	15
3. EXPERIMENTAL	17
3.1. Método de desorción térmica.....	17
3.2. Dispositivo experimental.....	17
3.2.1 Piroлизador.....	18
3.2.2 Analizador de mercurio.....	19
3.2.3 Registro y procesado de datos.....	21
3.3. Preparación de patrones de mercurio.....	21
3.4. Descripción de las muestras reales.....	22
3.5. Estudio teórico a partir de los datos termodinámicos. Programa HSC Chemistry.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25

4.1. Optimización de la rampa de calentamiento.....	25
4.2. Perfiles de desorción térmica de compuestos puros de mercurio.....	26
4.2.1. Yoduro de mercurio HgI_2	26
4.2.2. Bromuro de mercurio $HgBr_2$	27
4.2.3. Fluoruro de mercurio HgF_2	28
4.2.4. Cloruros de mercurio (I) y mercurio (II) Hg_2Cl_2 y $HgCl_2$	30
4.2.5. Sulfuro de mercurio rojo o cinabrio, HgS	33
4.2.6. Óxido de mercurio HgO , HgO rojo y HgO amarillo.....	34
4.2.7. Sulfatos de mercurio (I) y (II) Hg_2SO_4 y $HgSO_4$	37
4.3. Perfiles de desorción térmica de mezclas de compuestos puros.....	40
4.4. Identificación de especies de mercurio en muestras procedentes de dos centrales térmicas.....	42
5. CONCLUSIONES	45
6. TRABAJO FUTURO	46
7. BIBLIOGRAFÍA	48

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del mercurio y aspectos generales

El mercurio es un metal pesado, líquido a temperatura y presión ambiente, que se evapora con facilidad. Aparece en la naturaleza en los estados de oxidación +2, +1, siendo común que forme parte de compuestos orgánicos y sales inorgánicas. Puede formar sales de mercurio, como el nitrato de mercurio (II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) o el perclorato de mercurio (II) ($\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$), que son muy solubles en agua y por lo general se encuentran disociadas, o cloruro de mercurio (II) (HgCl_2) y cianuro de mercurio (II) ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) que aunque también se disuelven en agua con facilidad, se encuentran poco disociadas en solución. También forma compuestos orgánicos como el metilmercurio, dimetilmercurio, fenilmercurio y etilmercurio. Las especies de mercurio más habituales que se dan de forma natural en el medioambiente, son el mercurio metálico Hg^0 , sulfuro de mercurio HgS , cloruro de mercurio HgCl_2 y metilmercurio.

1.2. Toxicidad del mercurio

El mercurio es muy tóxico. Dependiendo de la especie química en que se encuentre, de la concentración y de las vías de exposición, su aparición en el medioambiente puede ser muy peligrosa, causando efectos perjudiciales en la salud tanto en los ecosistemas terrestres como acuáticos. Puede ser mortal por inhalación y perjudicial por absorción cutánea siendo la población infantil la más vulnerable a su exposición. Alrededor del 80% del vapor de mercurio inhalado pasa a la sangre a través de los pulmones.

En aguas contaminadas por mercurio, los organismos acuáticos absorben gran cantidad de esta sustancia, provocando una acumulación del mismo, que puede transmitirse hasta el hombre a través de la cadena alimentaria, ya que es bioacumulable.

El mercurio elemental y los compuestos orgánicos se consideran los más preocupantes desde el punto de vista toxicológico [1]. Los compuestos orgánicos de mercurio, destacando el metilmercurio, tienen la capacidad de penetrar a través de las membranas celulares y reaccionar con proteínas esenciales, aminoácidos y ácidos nucleicos dentro de las células [2]. Algunos estudios sugieren que la exposición al mercurio orgánico puede causar trastornos neurológicos y mentales, además de efectos sobre el sistema cardiovascular [3, 4]. El mercurio elemental penetra fácilmente a través de las membranas biológicas, incluyendo la barrera sangre-cerebro, y se acumula en ciertos órganos, como los riñones [5].

1.3. El ciclo del mercurio

Cuando el mercurio se libera a la atmósfera, se transporta y se deposita. Durante su transporte algunos procesos naturales hacen que pase de una especie a otra. En último término el mercurio se acumula en los sedimentos de sistemas acuáticos, donde se transforma por medio de bacterias en su forma orgánica más tóxica, el metilmercurio. Este compuesto requiere especial atención ya que es bioacumulable, se acumula en el tejido de los peces incorporándose a la cadena trófica y biomagnificable, es decir se acumula progresivamente de un nivel trófico a otro sucesivo. Los peces y mamíferos marinos pueden tener niveles mil veces superiores al agua en el que se encuentran.

El tiempo de vida del mercurio elemental (Hg^0) en la atmósfera es aproximadamente de un año, mientras que sus formas oxidadas (Hg^{2+}) tienen un tiempo de vida de unos días ya que son solubles o están asociadas a partículas, por lo que tienden a depositarse en lugares cercanos a la fuente.

Debido a sus propiedades químicas, el mercurio puede moverse por los distintos compartimentos ambientales (atmósfera, agua, suelo y biota) cambiando de especie durante este proceso en función de factores como el pH, temperatura, actividad microbiana, etc. El conjunto de estos procesos constituye el *Ciclo biogeoquímico del mercurio*, Figura 1.1.

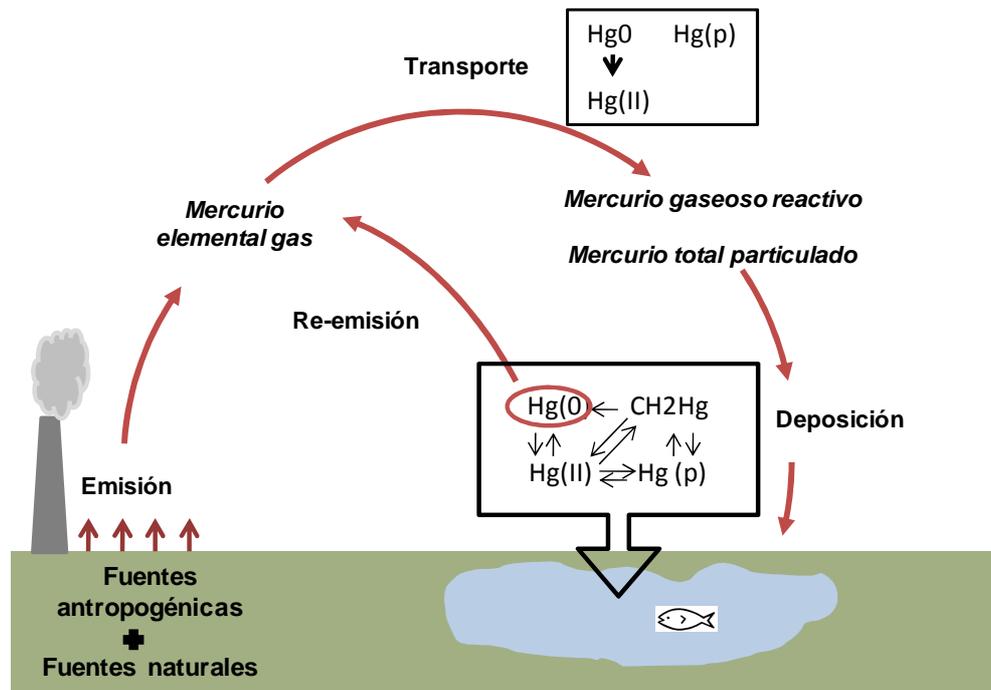
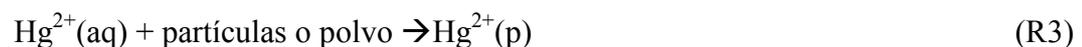
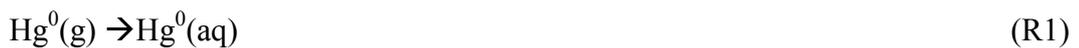


Figura 1.1. El ciclo del mercurio

El mercurio se emite a la atmósfera en forma elemental (Hg^0) o en forma particulada (Hg_p). Cuando el mercurio elemental está en la atmósfera se transporta y se oxida, probablemente en las gotas de agua de las nubes debido al ozono, transformándose en Hg^{2+} y depositándose posteriormente en la tierra y en los sistemas acuáticos.

Las reacciones que tienen lugar en la atmósfera son las siguientes:



El Hg^{2+} se puede reducir en la atmósfera a Hg^0 debido al SO_3^{2-} (R4), sin embargo esta reacción es mucho más lenta que la de oxidación debida al ozono (R2).

El mercurio depositado en la tierra como Hg^{2+} pasa por una serie de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones de los sólidos (pH, temperatura y humedad) son generalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos de mercurio como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y HgS . Esto se debe a la gran afinidad del Hg^{2+} y sus compuestos inorgánicos por los grupos funcionales que contienen sulfuro. Pudiendo también ser metilado formando metilmercurio.

El Hg^{2+} que entra a los sistemas acuáticos se puede depositar directamente en los sedimentos, o transformarse también en metilmercurio.

Una vez depositado tanto en la tierra o en el agua se puede volatilizar de nuevo como Hg^0 y re-emitirse a la atmósfera.

1.4. Emisiones de mercurio

El mercurio se emite de forma natural y antropogénica. El mercurio forma parte de la composición de la corteza terrestre y se emite de forma natural durante episodios volcánicos y de actividad geotérmica, debido a la erosión o por su volatilización de los sistemas marinos y acuáticos. Sin embargo a pesar de que existe una concentración de fondo en el medioambiente, sus emisiones han aumentado de forma considerable desde el inicio de la era industrial.

Las emisiones antropogénicas de mercurio se pueden clasificar en dos grupos, las *emisiones antropogénicas primarias*, que son aquellas en las que el mercurio se emite como un subproducto del proceso industrial, como la combustión del carbón, la minería o la industria del cemento, y las *emisiones antropogénicas secundarias* que tienen lugar cuando un producto que ha sido fabricado con mercurio en alguno de sus componentes se desecha tras su uso en vertederos o se incinera. Algunos de estos productos son los termómetros, interruptores eléctricos, lámparas fluorescentes y de bajo consumo, amalgamas dentales, pesticidas, medicinas y productos cosméticos. La industria clor-álcali que utiliza el mercurio como catalizador, también queda englobada dentro de este grupo. Para la mayoría de estos productos existen actualmente alternativas en las que no se utiliza mercurio en su fabricación.

Según los datos publicados por el Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR), la emisión antropogénica total de mercurio a la atmósfera en 2010 en la Unión Europea fue de 30 toneladas. En la Figura 1.2 se recogen los porcentajes de emisión a la atmósfera correspondientes a cada sector de actividad en Europa, siendo la principal fuente de emisión las centrales térmicas y de combustión que suponen el 54% de la emisión [6].

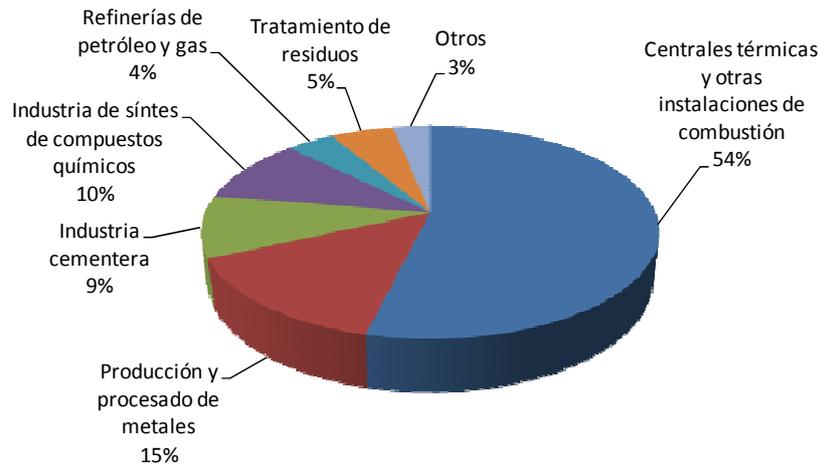


Figura 1.2. Emisiones antropogénicas de mercurio a la atmósfera (E-PRTR, 2010)

Las centrales de combustión de carbón son la principal fuente de emisión de mercurio a la atmósfera. Mientras que las emisiones de otros sectores, como de la incineración de residuos o la industria clor-alkali se han ido reduciendo, las emisiones debidas a la combustión del carbón permanecen prácticamente constantes en el tiempo o sin reducirse con la misma tasa. Esto convierte a las centrales térmicas en las principales fuentes de emisión de mercurio en el mundo, variando de un país a otro dependiendo de la tecnología empleada en el proceso y en el control de la contaminación de la planta, así como por el grado de dependencia que tenga el país por la energía generada de los combustibles fósiles.

A pesar de que los datos de medidas de las emisiones en algunos países son limitados, países asiáticos como China e India, donde se están construyendo numerosas centrales térmicas debido a la creciente demanda en energía, son los que más contribuyen a las emisiones de mercurio, seguido de Europa, América del Norte y Rusia (Figura 1.3) [7].

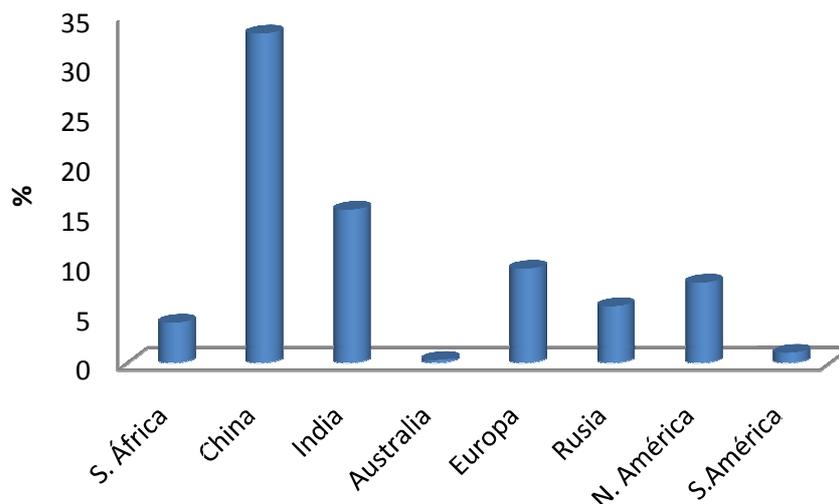


Figura 1.3. Emisiones de mercurio (%) de centrales térmicas en distintas regiones (Pirrone et al. 2010)

1.5. Legislación para el control de las emisiones de mercurio.

Las elevadas concentraciones encontradas en los Polos Ártico y Antártico, regiones prácticamente deshabitadas, dan evidencia de que el mercurio se transporta largas distancias en la atmósfera y justifica su clasificación como contaminante global o de difusión transfronteriza, lo que ha llevado a que varios países tomen medidas de carácter internacional, nacional y regional para establecer unos objetivos de reducción comunes. Entre estas medidas destacan las promulgadas por la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (US EPA), por la Comisión Europea o por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), que quedan reflejadas en varias directivas y normativas acerca del mercurio.

La Unión Europea (UE) elaboró en 2005 la “Estrategia comunitaria sobre el mercurio” [8], esta Estrategia aborda la mayoría de los aspectos del ciclo de vida del mercurio, está articulada en torno a seis objetivos y destinada principalmente a reducir las cantidades de mercurio en la UE y en el mundo, su circulación y la exposición de la población a dicha sustancia.

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), puso en marcha la evaluación mundial del mercurio en 2001, concluyendo que: (1) el mercurio es persistente; (2) experimenta un transporte de larga distancia; y (3) su ciclo es global.

Estas evidencias fueron suficientes para justificar la necesidad de tomar acciones globales, dando lugar a la formación del Programa de Mercurio dentro del PNUMA en 2003, dentro del cual, se definieron cinco esferas de asociación: emisiones de mercurio procedentes de la combustión de carbón; minería artesanal y a pequeña escala del oro; producción clor-alkali con celdas de mercurio; productos que contengan mercurio, y la investigación sobre el transporte atmosférico y el destino del mercurio. En 2009, el Consejo de Gobierno del PNUMA decidió preparar un instrumento mundial jurídicamente vinculante sobre el mercurio, que será completado antes de 2013. Para informar sobre este trabajo, se publicó la *Guía de Optimización de Procesos* [9], un documento que resume las prácticas y tecnologías capaces de reducir las emisiones de mercurio procedentes de las centrales térmicas de combustión de carbón.

Puesto que las centrales térmicas son la principal fuente de emisión de mercurio a la atmósfera, algunos países ya han fijado estándares de mercurio en relación a este sector. El 16 de Diciembre de 2011, la Agencia de Protección Ambiental de US estableció por primera vez los estándares nacionales para reducir el mercurio emitido por las centrales térmicas de combustión de carbón y otras plantas de energía [10], basándose en lo establecido en la norma *Clean Air Mercury* del año 2005, que fijaba un objetivo del 70% de reducción de las emisiones de mercurio para el año 2018. Estas plantas tienen la obligación de aplicar la tecnología disponible para reducir las emisiones de mercurio en un plazo de 4 años.

Otros países como Canadá, que según estimaciones recibe 10 veces más mercurio del que emite cada año, también han adoptado medidas para la reducción de las emisiones de mercurio procedentes de las centrales térmicas, aprobando en 2006 la Norma *Canada-wide Standards for Mercury Emissions from Coal-fired Electric Power Generation Plants* [11].

Por otro lado, China, con más de 200 centrales térmicas de combustión de carbón, representando el 33% de la emisión global de mercurio [7], también recoge como una prioridad en sus programas medioambientales, la reducción de la contaminación por mercurio, sin embargo aún no tiene legislación estricta para el control de las emisiones de mercurio en las centrales térmicas de combustión de carbón. No obstante y al igual que en muchos países, la legislación puesta en vigor para el control de las emisiones de partículas y SO₂ han implicado un co-beneficio en el control de las emisiones de mercurio, al obligar a las centrales térmicas a instalar unidades como precipitadores

electrostáticos (ESPs) o sistemas de desulfuración (FGDs) donde parte del mercurio queda retenido.

1.6. Comportamiento del mercurio en una central térmica de combustión de carbón

El carbón contiene casi todos los elementos del sistema periódico en diferentes concentraciones y formas de combinación. Se conoce como elementos traza aquellos elementos que se encuentran en concentraciones inferiores 0,1%, entre los que se encuentra el mercurio. El contenido en mercurio de un carbón depende del tipo de carbón y de su origen, siendo generalmente inferior a 1 mg/Kg aunque excepcionalmente puede encontrarse en concentraciones mayores. El mercurio se encuentra asociado fundamentalmente a sulfuros, principalmente a pirita, y también puede estar asociado a materia orgánica [12]. En carbones con alto contenido en mercurio, las formas dominantes son HgS (cinabrio) y Hg⁰.

Cuando el carbón se quema en una central térmica, los minerales y la materia orgánica a los que está asociado el mercurio se descomponen en la caldera, liberando el mercurio contenido en los mismos. En la zona de combustión (800- 1200°C) la mayoría del mercurio se emite como mercurio elemental (Hg⁰) (Figura 1.4). A medida que la temperatura de los gases disminuye el mercurio puede ser parcialmente oxidado mediante reacción con los gases presentes en la atmósfera de combustión (oxidación homogénea) y con las partículas generadas en la propia combustión (oxidación heterogénea), formando especies como cloruro de mercurio (II) (HgCl₂), óxido de mercurio (II) (HgO), sulfato de mercurio (II) (HgSO₄) y nitrato de mercurio (II) (Hg(NO₃)₂) [13]. Estas especies se pueden encontrar en fase gas o pueden reaccionar o unirse físicamente a la superficie de las partículas de ceniza. (Hg_p). Las proporciones de mercurio elemental y oxidado (35 - 95%), varían en función del tipo de carbón, de la composición de la corriente gaseosa y partículas presentes en el gas, así como de la utilización de dispositivos de control para otros contaminantes.

La oxidación homogénea tiene lugar principalmente a través de la reacción con compuestos de cloro, formando HgCl₂ y Hg₂Cl₂. También puede producirse con otros compuestos como SO₂, NO₂ y O₂. Existen algunos modelos que predicen las reacciones

de oxidación que tienen lugar en fase homogénea mediante modelos termodinámicos [14,15].

La oxidación heterogénea se produce cuando el mercurio interacciona con partículas, como catalizadores, carbón activo o cenizas volantes, favoreciendo su oxidación.

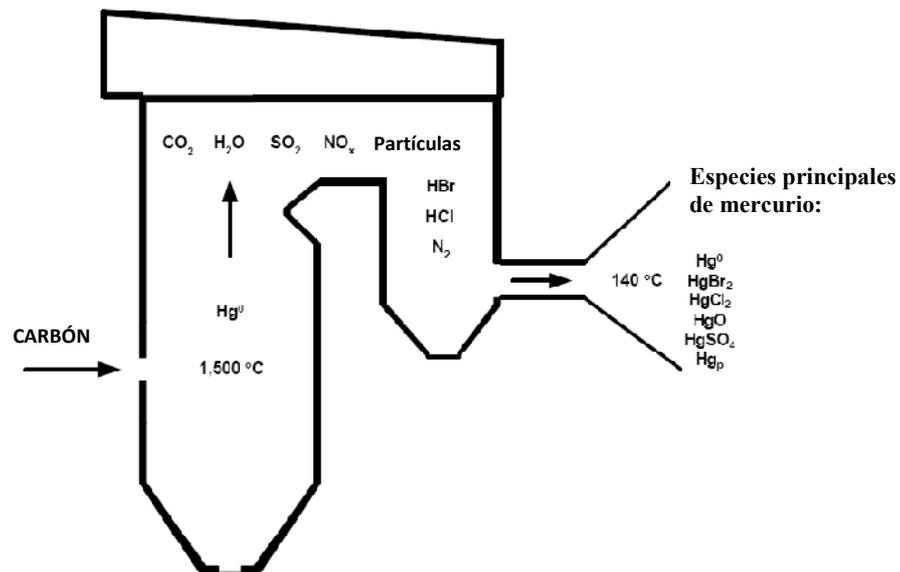


Figura 1.4. Especies de mercurio presentes en la caldera de combustión

En una central térmica de carbón pulverizado como la que se muestra en la Figura 1.5, que dispone de sistema de separación de partículas, sistema de reducción de óxidos de nitrógeno (DeNO_x) y sistema de desulfuración, el aporte principal de mercurio al sistema sería el carbón. Posteriormente se distribuiría en los subproductos, como son las cenizas de fondo y las cenizas volantes que se retienen en los sistemas de retención de partículas (ESP) y en los subproductos de la planta de desulfuración (FGD). Finalmente también podría ser emitido junto el resto de los gases a la atmósfera en fase vapor o junto a las partículas que no fueron retenidas en los ESP.

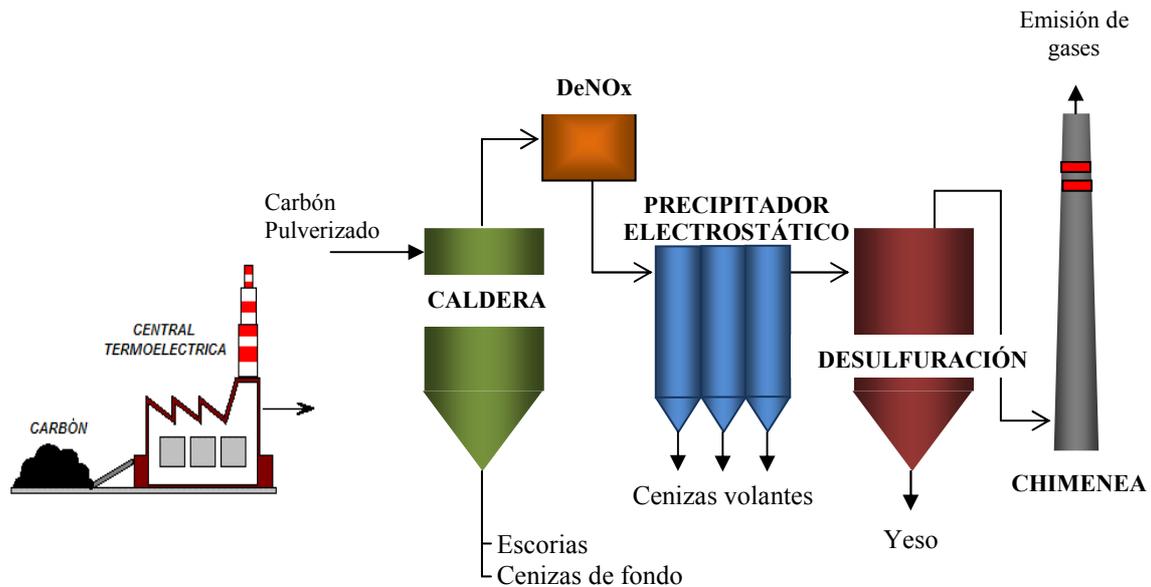


Figura 1.5. Esquema del reparto de mercurio en una central térmica de combustión de carbón

1.7. Control de mercurio en las centrales térmicas de carbón

En las últimas décadas y especialmente en los últimos años son numerosos los esfuerzos realizados en la búsqueda de una tecnología eficaz y económica para el control de las emisiones de mercurio en las plantas de combustión de carbón. Estos esfuerzos van encaminados principalmente a la mejora de la tecnología convencional disponible, al estudio de los procesos que tienen lugar durante la combustión, y al desarrollo de nuevos métodos de control avanzados.

Hasta el momento el éxito de las técnicas para la reducción de mercurio está limitado además de por el coste, por las condiciones de operación y el tipo de carbón, variables que son específicas de cada planta térmica. Un mejor entendimiento de la especiación de mercurio en los carbones y durante el proceso de combustión es clave para encontrar una tecnología eficaz, ya que en función de la especiación la retención del mercurio será más o menos eficaz.

Las tecnologías desarrolladas para el control de las emisiones se pueden clasificar en dos grupos, tecnologías pre-combustión y tecnologías post-combustión.

- Las **tecnologías pre-combustión** suponen la eliminación o reducción del contenido en mercurio antes de que tenga lugar la combustión.

- **Lavado del carbón:** El carbón se somete a procesos de acondicionamiento y lavado para eliminar su contenido mineral, azufre, etc. La eliminación de la parte mineral del carbón aumenta su poder calorífico, reduce el contenido en azufre y potencialmente el contenido en mercurio.
- **Mezcla adecuada de carbones:** el empleo de una mezcla adecuada de carbones con alto y bajo contenido de mercurio puede reducir las emisiones de este elemento.
- **Empleo de aditivos:** la adición de haluros puede facilitar la oxidación del mercurio elemental y así aumentar su retención.
- **Cambios en las condiciones de combustión del carbón:** favoreciendo la oxidación del mercurio y facilitando así su retención en los sistemas de control de partículas o desulfuración de gases.
- Las **tecnologías post-combustión** suponen la actuación sobre los gases producidos en la combustión aprovechando los sistemas ya disponibles en una central térmica para el control de otras especies contaminantes, tales como SO₂, NO_x, partículas o mediante el desarrollo de tecnologías específicas para el control de mercurio. Entre estas tecnologías se destacan:
 - **Dispositivos de control de partículas:** se utilizan para reducir la emisión de cenizas volantes. Los más utilizados son los precipitadores electrostáticos (ESPs) y los filtros de mangas que reducen el contenido de partículas hasta valores inferiores al 1%, reduciendo al mismo tiempo el mercurio que estuviera unido a las mismas (Hg_p)
 - **Sistemas de desulfuración (FGDs) o Scrubbers:** se instalan para la eliminación del dióxido de azufre del gas de combustión, utilizan absorbentes normalmente caliza para retener el SO₂. El proceso puede tener lugar en fase húmeda o seca, siendo los más habituales los de fase húmeda. Alcanzan una eficacia del 90-98% para la reducción de SO₂. Dadas sus características de solubilidad en agua, el mercurio oxidado puede quedar retenido en estos sistemas.
 - **Catalizadores de reducción selectiva (SCRs):** utilizados para reducir las emisiones de NO_x que aumentan la tasa de oxidación del mercurio y por tanto su retención.
 - **Control específico del mercurio:** La inyección de sorbentes al gas de combustión ha demostrado ser una forma eficaz de retención de mercurio. Los

sorbentes más empleados son los carbones activos, aunque estudios recientes demuestran la eficacia de otros materiales más baratos y selectivos como óxidos metálicos, sulfuros, *charres* de gasificación etc.

- **Técnicas de control al final del ciclo:** Limpieza de los gases antes de ser emitidos por la chimenea utilizando normalmente sorbentes regenerables.

Tabla 1.1. Eficiencia en la eliminación de mercurio de la tecnología convencional

Tecnología	Retención de Hg (%)
Lavado del carbón	21
ESP	24
Filtros de mangas	28
FGDs	34
SCR combinado con FGD	61

1.8. Especiación de mercurio en sólidos.

El análisis de las especies de mercurio es importante para determinar el riesgo de los productos contaminados, ya que su destino, transporte y biodisponibilidad van a depender de las especies presentes [20, 21]. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), “la especiación química es la identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real, de manera que la suma de todas esas especies debe corresponder al contenido total de la muestra estudiada”. La especiación o análisis de especies químicas, generalmente contempla el estudio de los diferentes estados de oxidación de un elemento (como Hg^{2+} , Hg^0) o de especies organometálicas individuales.

La especiación es un factor determinante cuando se quiere estudiar el transporte del mercurio a través de los distintos compartimentos medioambientales, o en la determinación de la distancia que recorre desde la fuente de emisión hasta su depósito. El mercurio oxidado es soluble en agua y se deposita en lugares próximos a las fuentes de emisión, mientras que el mercurio elemental tiene un tiempo de vida en la atmósfera más largo.

Teniendo en cuenta que hoy en día la combustión del carbón es una de las principales fuentes de emisión de mercurio a la atmósfera, el conocimiento de las especies de mercurio presentes en las diferentes partes de una central térmica no sólo ofrece la posibilidad de conocer el comportamiento del mercurio durante todo el

proceso, sino también de determinar el riesgo de los residuos y subproductos generados y que posteriormente van a ser almacenados en escombreras o vertederos, o reutilizados, como las cenizas volantes y yesos en la industria del cemento y la construcción. Conocer la especiación de mercurio durante el proceso permite desarrollar y mejorar la tecnología existente para el control de las emisiones de mercurio en estas plantas.

1.9. Tendencias actuales en métodos analíticos para especiación de mercurio en sólidos

Actualmente existen métodos de rutina implantados en los laboratorios que permiten identificar y cuantificar algunos de los compuestos orgánicos de mercurio más importantes como cloruro de metilmercurio y dimetilmercurio. Para identificar estos compuestos en muestras sólidas generalmente se emplean métodos híbridos, que consisten en acoplar una técnica de separación cromatográfica o electroforética con un detector atómico sensible (plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS), absorción atómica (AA)) con una previa digestión de la matriz sólida. Sin embargo, existen algunas dificultades en la determinación de especies inorgánicas. Técnicas como la Espectroscopía de Absorción de Rayos X (EXAFS-extended X-ray absorption fine structural y XANES-x-ray absorption near-edge structure) permiten identificar las especies de mercurio presentes en determinados sólidos. Estas técnicas se basan en la diferente absorción de los átomos en función de su entorno de átomos vecinos, obteniéndose espectros característicos de cada compuesto. Estos métodos se han empleado para identificar las especies de mercurio en sólidos utilizados para la captura de mercurio en procesos de combustión de carbón [22, 23, 24, 25 y 26]. Estas técnicas tienen las desventajas de que sus límites de detección no son suficientemente bajos, a menudo presentan interferencias y además el tratamiento de datos es complejo. Otro método empleado para la identificación de especies de mercurio es la técnica de la extracción química secuencial (SCE), [28] que permite separar las especies de mercurio en función de su solubilidad en los distintos disolventes empleados secuencialmente. En una primera fracción se separan las especies solubles en agua como HgCl_2 (fracción 1), posteriormente se extraen mediante ácido acético los compuestos HgO y HgSO_4 (fracción 2), utilizando KOH se separan los compuestos orgánicos de mercurio como CH_3Hg y complejos de mercurio en sustancias húmicas además de una pequeña

proporción de Hg_2Cl_2 (fracción 3), en cuarto lugar se utiliza HNO_3 para extraer el Hg_2Cl_2 (fracción 4) y por último agua regia para separar los compuestos HgS y HgSe (fracción 5). La concentración de mercurio en cada fracción se determina por Espectroscopía de Absorción Atómica con Vapor Frio (CVAAS) después de reducir el mercurio oxidado Hg^{2+} a mercurio elemental Hg^0 con una solución de SnCl_2 . Los principales inconvenientes de este método son la baja selectividad debido a que la extracción completa de cada fracción depende fuertemente del tiempo, que no diferencia entre todas las especies de mercurio y además se trata de un método tedioso con numerosas fuentes de incertidumbre, errores y contaminaciones.

En los últimos años ha habido un creciente interés en la técnica de la desorción térmica como procedimiento analítico para la determinación de las especies de mercurio en sólidos. La técnica de la desorción térmica permite identificar las distintas especies de mercurio de forma sencilla acoplado un atomizador a un equipo de espectroscopia de absorción atómica que mide en continuo alguna de las líneas de absorción del mercurio. Las distintas especies de mercurio son identificadas en función de su temperatura característica de desorción. Este método ha sido aplicado al análisis de compuestos de mercurio en distintos tipos de sólidos como suelos contaminados [27], sedimentos [28], sorbentes de hierro y carbones activos [29], residuos de lámparas fluorescentes [30] y materia particulada de aerosoles [31] y subproductos de plantas de combustión [17, 32-33].

2. OBJETIVOS

La desorción térmica para la determinación de las especies de mercurio presentes en muestras sólidas es una técnica muy prometedora puesto que es accesible a la mayoría de los laboratorios, sencilla, no requiere preparación de la muestra y además significaría de gran ayuda en la evaluación de los procesos de contaminación por mercurio y en particular aquellos relacionados con la combustión, como el comportamiento de adsorbentes, residuos y subproductos.

La técnica aún se encuentra en fase de desarrollo. Patrones que simulen la situación real de desorción de los distintos compuestos, optimizar las distintas variables que afectan al ensanchamiento o solapamiento de picos y eliminar las posibles interferencias por medio de catalizadores selectivos son algunos de los aspectos que quedan por resolver para la perfecta identificación de especies de mercurio en todo tipo de muestras sólidas.

El objetivo final del presente trabajo es, por tanto, desarrollar un dispositivo que permita identificar las especies de mercurio presentes en distintos sólidos mediante desorción térmica de forma sensible y selectiva.

Para alcanzar este objetivo se han llevado a cabo las siguientes tareas:

- Preparación de patrones de mercurio a partir de los compuestos puros de mercurio HgI_2 , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgBr_2 , HgF_2 , HgS , HgO , HgSO_4 y Hg_2SO_4 , sobre dos soportes inertes. Estos compuestos se han elegido porque son las especies de mercurio más probables que se pueden formar durante la combustión del carbón.
- Optimización de las condiciones experimentales (rampa de calentamiento, flujo de gas, etc)

- Identificación de cada especie de mercurio de acuerdo a su temperatura característica de descomposición.
- Estimación de forma teórica de la composición de las distintas especies de mercurio formadas en condiciones experimentales a partir de datos termodinámicos de equilibrio.
- Evaluación de las posibles interacciones o interferencias entre las distintas especies de mercurio cuando están presentes en un mismo sólido.
- Identificación de las especies de mercurio en una muestra de yeso y cuatro cenizas volantes procedentes de dos centrales térmicas españolas.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Método de desorción térmica

La desorción a temperatura programada es una técnica de separación que acoplada a un detector de mercurio permite identificar las distintas especies de mercurio presentes en una muestra sólida en función de la temperatura característica a la que estos compuestos se volatilizan o liberan de la muestra sólida que los contiene. El comportamiento de desorción de las distintas especies del sólido que reflejan estas curvas, puede depender tanto de mecanismos cinéticos y termodinámicos así como de procesos de evaporación.

Este método consiste en la aplicación de una rampa de calentamiento en un horno en el que se introduce la muestra. Las distintas especies de mercurio que se van liberando del sólido son arrastradas por una corriente de gas portador, en este caso aire, a un analizador de mercurio que mide el mercurio elemental en continuo, la detección se realiza por espectrometría de absorción atómica.

Los resultados se expresan mediante las curvas de desorción térmica que representan la señal de mercurio del analizador frente a la temperatura del horno.

3.2. Dispositivo experimental

El dispositivo utilizado para la realización de este trabajo se muestra esquemáticamente en la Figura 3.1. Este dispositivo consta de un pirolizador, PYRO-915, acoplado a un analizador de mercurio, RA-915M, ambos de la casa comercial Ohio Lumex.

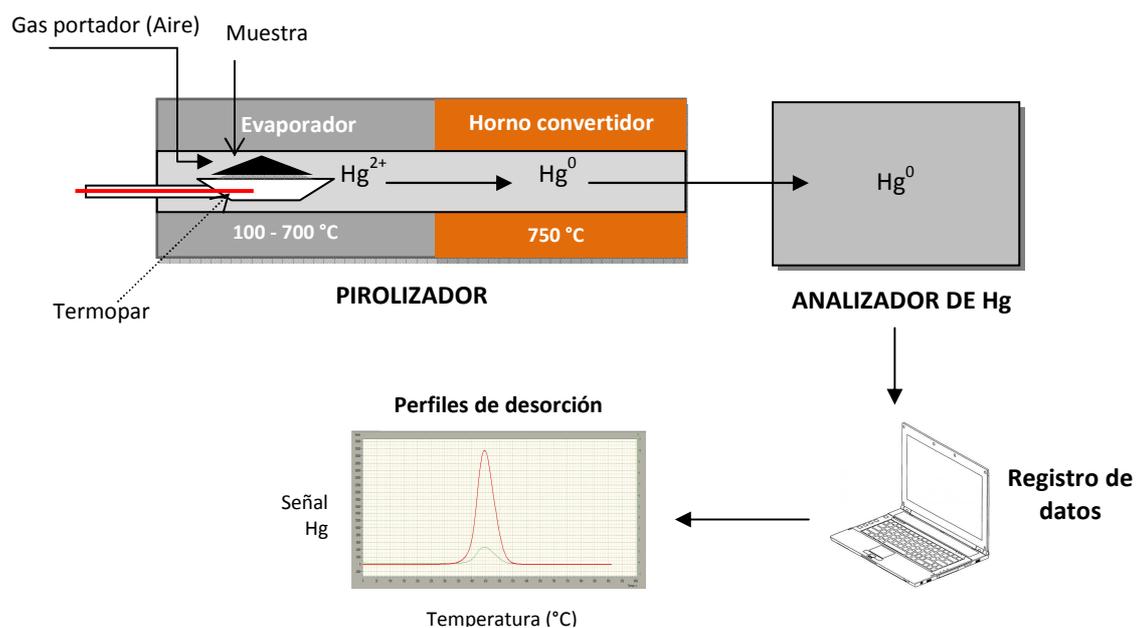


Figura 3.1. Esquema del equipo experimental

3.2.1 Pirolizador

El pirolizador PYRO-915 consta de dos zonas. La primera zona consiste en un evaporador con una temperatura programable entre 100 y 700 °C, en esta zona se introduce la muestra en la navicilla de cuarzo y es dónde tiene lugar la desorción de las especies de mercurio a las distintas temperaturas. La segunda zona dentro del pirolizador consiste en un horno convertidor catalítico en el que tiene lugar la reducción de las especies de mercurio oxidado a mercurio elemental $Hg^0(g)$, este horno opera a una temperatura constante de 750 °C asegurando así la eficacia completa de la reacción.

La celda óptica también se mantiene calentada a 700°C evitando condensaciones y reacciones indeseadas con los gases de combustión de forma que no haya pérdidas en el Hg^0 originado.

El pirolizador dispone de ocho rampas de calentamiento ya diseñadas (Tabla 3.1) además de tres modos libres en los que se pueden programar rampas de 4 pasos y que se utilizarán para la optimización de la rampa de calentamiento en este trabajo.

Tabla 3.1. Modos de temperatura disponibles en el pirolizador (PYRO-915+)

Modo	Caudal de aire (L/min)	T atomizador (°C)	Muestras recomendadas
1	0.8-1.2	680-740	Sedimentos, carbón, sólidos
2	0.8-1.2	520-580	Sólidos, alimentos, soluciones acuosas
3	0.8-1.2	370-430	Alimentos, soluciones acuosas
4	0.8-1.2	170-230	Compuestos de mercurio con uniones débiles
5	2.5-3.5	560-620	Sólidos con concentraciones mayores a 5 ppm
6	0.8-1.2	300-400	Gasolinas, kerosenos
7	0.8-1.2	350-450	Crudo
8	2.5-3.5	500-580	Muestras con concentraciones de Hg entre 20-30 ppm

3.2.2 Analizador de mercurio

En el analizador de mercurio RA-915M se cuantifica el mercurio elemental que se ha originado en el módulo de pirolización. Su método de análisis (Figura 3.2) se basa en la espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman, utilizando luz polarizada con alta frecuencia de modulación (ZAAS-HFM).

La lámpara de mercurio está colocada bajo la acción de un campo magnético permanente, H. En estas condiciones, la línea de resonancia del mercurio ($\lambda = 254 \text{ nm}$) se divide en tres componentes Zeeman polarizadas (π , σ^- y σ^+).

Cuando la radiación se propaga a lo largo de la dirección del campo magnético, un fotodetector detecta únicamente la radiación de las componentes σ , una de éstas cae dentro del perfil de las líneas de absorción del mercurio (σ^-) mientras que la otra componente (σ^+) se sitúa fuera. Cuando no hay mercurio en la celda, no hay diferencia entre las intensidades de la radiación de las componentes σ pero cuando los átomos de mercurio se encuentran presentes en la celda, la diferencia entre las intensidades de las componentes σ incrementa a medida que aumenta la concentración de vapor de mercurio. Las componentes σ se separan con el modulador de polarización. Las interferencias que pudieran presentarse no afectan a las lecturas del analizador, ya que lo que se detecta es la diferencia de intensidad de estas dos componentes σ .

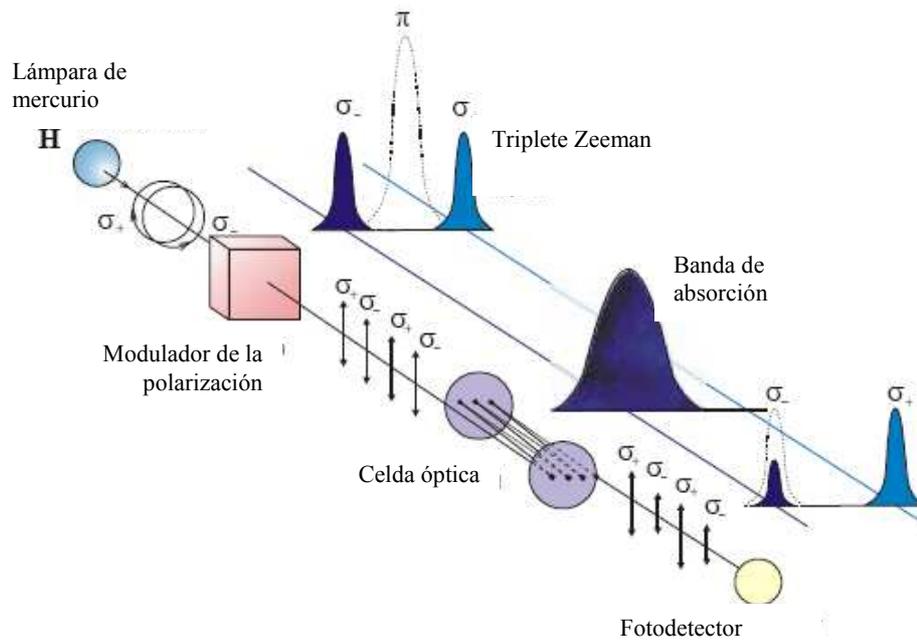


Figura 3.2. Principio de operación del analizador

En la Figura 3.3 se muestra un diagrama de bloques del analizador. La lámpara de mercurio (1) está situada entre los polos de un campo magnético producido por un generador de alta frecuencia (2). La luz pasa sucesivamente a través del modulador de polarización (3), luego a través de la celda óptica externa del pirólizador (13) y finalmente llega al fotodetector (6).

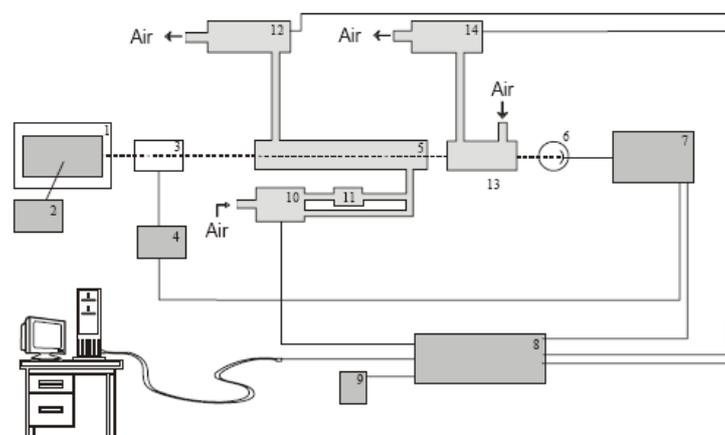


Figura 3.3. Diagrama de bloques del analizador

La señal del fotodetector se recoge en una unidad electrónica de procesado (7) donde se separa según la frecuencia generando la señal analítica. Después de esta

conversión, un microprocesador (8) genera los datos que serán registrados en el ordenador.

El equipo utiliza aire como gas portador con un flujo entre 1-3 L/min y permite trabajar hasta concentraciones de 200000 ng/m³ con una precisión del 20%. Los límites de detección del analizador cuando se utiliza acoplado al pirolizador se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Límites de detección del analizador acoplado al pirolizador según el tipo de muestra

Muestra	Límite de detección (ppb)	Peso de muestra (g)
Sólidos, rocas, sedimentos	0.5-1	0.2-0.5
Tejidos biológicos	0.5-5	0.03-0.5
Aceite	2-5	0.03-0.1
Alimentos	0.5-5	0.03-0.5

3.2.3 Registro y procesado de datos

El software del equipo (RAPID) proporciona datos de la señal de absorción de mercurio frente al tiempo de análisis, asimismo permite calcular la concentración de la muestra (ng/g, ppb) integrando el área bajo la curva. Además de la señal de mercurio frente al tiempo, se recogen los datos de temperatura frente a tiempo de análisis mediante un termopar acoplado a una navicilla de cuarzo donde se introduce la muestra.

Finalmente se obtienen los perfiles de desorción térmica, señal de absorción de mercurio frente a la temperatura (°C). Teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es realizar un análisis cualitativo o de identificación de las especies presentes en los sólidos, se normalizarán las señales obtenidas de mercurio a escala 0-1, dividiendo la señal de mercurio obtenida en cada punto de temperatura entre la señal máxima correspondiente a la temperatura del pico.

3.3 Preparación de patrones de mercurio.

Se han preparado once patrones a partir de compuestos puros de mercurio (Sigma Aldrich) sobre dos sólidos inertes (arena y sílice precipitada): HgI₂, HgBr₂, HgF₂, Hg₂Cl₂, HgCl₂, HgS cinabrio, HgO, HgO rojo, HgO amarillo, Hg₂SO₄ y HgSO₄ (Tabla 3.3 y Tabla 3.4). Los patrones se han preparado en una dilución aproximada 1/1000 en

sílice y 1/2000 en arena, utilizando un mortero de ágata para su mezcla y homogeneización.

Tabla 3.3. Concentraciones de los patrones preparados. Soporte sólido sílice

SÍLICE		
Patrón	PM (g/mol)	Concentración Hg (ppm)
Cl ₂ Hg ₂	472,09	909
Cl ₂ Hg	271,5	738
HgI ₂	454,4	537
Br ₂ Hg	360,4	561
HgO	216,59	850
HgO amarillo	216,59	1113
HgO rojo	216,59	1053
HgS rojo	232,66	782
HgSO ₄	296,65	670
Hg ₂ SO ₄	497,24	809
F ₂ Hg	238,58	951

Tabla 3.4. Concentraciones de los patrones preparados. Soporte sólido arena

ARENA		
Patrón	PM (g/mol)	Concentración Hg (ppm)
Cl ₂ Hg ₂	472,09	515
Cl ₂ Hg	271,5	349
HgI ₂	454,4	302
Br ₂ Hg	360,4	346
HgO	216,59	498
HgO amarillo	216,59	612
HgO rojo	216,59	508
HgS rojo	232,66	392
HgSO ₄	296,65	514
Hg ₂ SO ₄	497,24	331
F ₂ Hg	238,58	488

3.4 Descripción de las muestras reales.

En este trabajo se han estudiado cuatro muestras de cenizas volantes y un yeso procedentes de dos centrales térmicas de combustión de carbón españolas. La muestra de yeso *CTT* procede del sistema de desulfuración de una central térmica de carbón pulverizado con una capacidad de 1075 MW. El carbón de alimentación en esta central

fue una mezcla de carbones bituminosos y sub-bituminosos. Las cenizas volantes *FA14*, *FA15*, *FA16* y *FA17* fueron muestreadas en cuatro tolvas del precipitador electrostático de una central térmica de lecho fluidizado con una capacidad de 50 MW (Figura 3.4), la cual fue alimentada con una mezcla de carbón bituminoso (36-40%) y de residuos de carbón de alto contenido en mineral (51-56%) además de un 6% caliza, para capturar el SO_2 . En la tabla 3.5 se muestra la concentración de mercurio y el área superficial de las cinco muestras estudiadas.

Tabla 3.5. Concentración de mercurio y área superficial del yeso y las cenizas volantes

Muestra	Área superficial m^2/g	Hg $\mu\text{g}/\text{g}$
CCT	---	0.15 ± 0.01
FA14	10.0	1.39 ± 0.07
FA15	9.79	1.59 ± 0.21
FA16	7.37	1.10 ± 0.14
FA17	5.04	0.41 ± 0.03

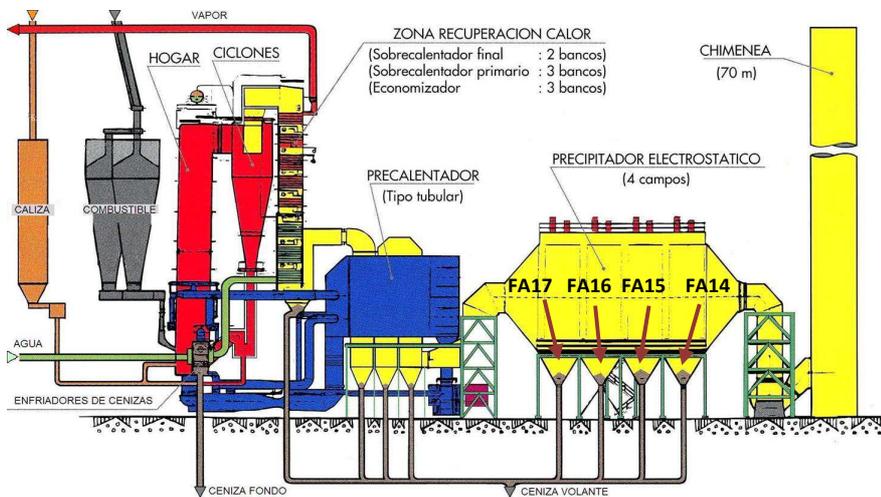


Figura 3.4. Esquema de la central térmica de lecho fluidizado y puntos de muestreo de FA14, FA15, FA16 y FA17

3.5 Estudio teórico a partir de datos termodinámicos. Programa HSC Chemistry

El programa informático HSC Chemistry es un simulador de reacciones químicas y procesos que utiliza una base de datos termodinámicos con valores de entalpía (H), entropía (S) y capacidad calorífica (C) de más de 17000 compuestos químicos. Permite realizar cálculos termodinámicos de forma rápida y sencilla. En este trabajo se ha utilizado el cálculo de la composición en el equilibrio que se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs permitiendo al usuario modificar las cantidades de las diferentes sustancias implicadas y las condiciones de presión y temperatura.

En este trabajo se ha empleado el programa HSC Chemistry v.6 para estudiar las reacciones que podrían tener lugar cuando los distintos compuestos de mercurio son sometidos a calentamiento en el intervalo de temperatura de 25-800°C a presión atmosférica y en una atmósfera de aire. No obstante, debemos tener en cuenta que existen algunas limitaciones con este programa ya que no se tienen en cuenta otros factores implicados en una reacción química como la cinética, la transferencia de masa, etc. Además podrían formarse compuestos que no están incluidos en la base de datos. Por tanto siempre es necesario apoyar estos resultados con aquellos obtenidos experimentalmente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Optimización de la rampa de calentamiento

Con el fin de mejorar la resolución de la señal y de acuerdo a las especificaciones del módulo del pirolizador PYRO-915 se ha diseñado una rampa de calentamiento en cuatro etapas (Figura 4.1). Las dos primeras etapas con un incremento de temperatura de 40°C/min, mientras que la tercera y cuarta fueron de 50°C/min y 80°C/min, respectivamente (Tabla 4.1). El tiempo total de análisis son 15 minutos.

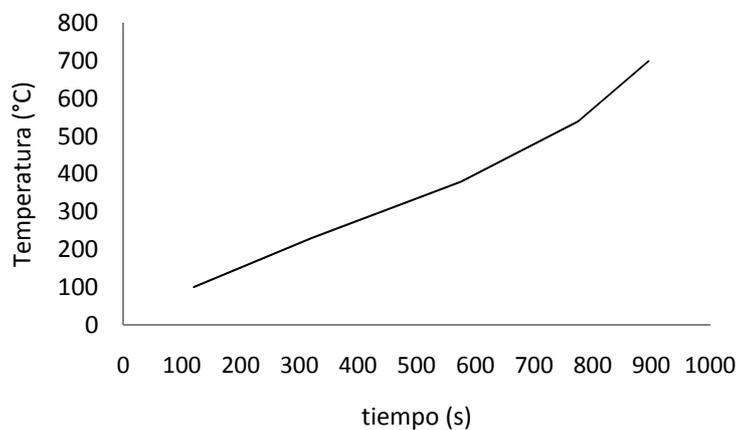


Figura 4.1. Rampa de calentamiento

Tabla 4.1. Incremento de temperatura de cada etapa de la rampa

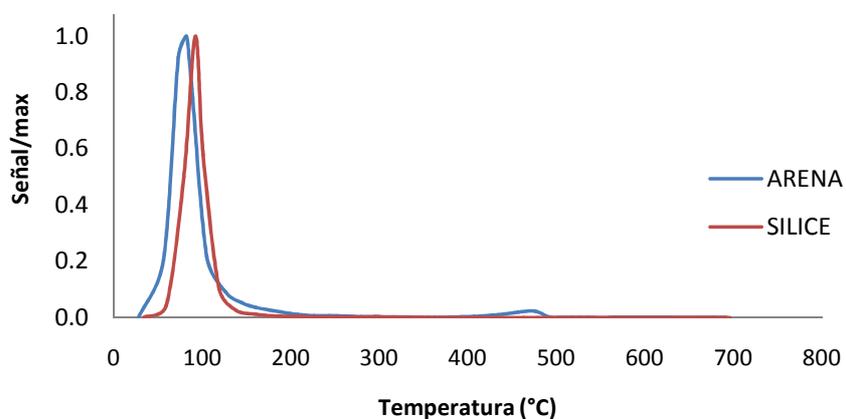
Tiempo (s)	rampa (°C/min)
0-320	40
321-575	40
576-775	50
776-900	80

4.2. Perfiles de desorción térmica de compuestos puros de mercurio

La calidad de los resultados se ha determinado analizando una misma muestra n veces (2-4) y se ha expresado como la desviación estándar.

4.2.1. Yoduro de mercurio HgI_2

En la Figura 4.2 se observa la curva de desorción térmica correspondiente al patrón de yoduro de mercurio sobre sílice y sobre arena. El yoduro de mercurio se descompone en una única etapa sobre los dos soportes sólidos a una temperatura inferior a 110 °C, alcanzando el máximo a $101 \pm 13^\circ\text{C}$ en el caso de utilizar sílice y $83 \pm 0.7^\circ\text{C}$ sobre arena. Por tanto el comportamiento del HgI_2 es similar utilizando cualquiera de los dos sólidos.

Figura 4.2. Perfil de desorción térmica del HgI_2 sobre sílice y arena

Estos resultados coinciden con las predicciones teóricas para la composición en el equilibrio empleando el programa HSC Chemistry. En la Figura 4.3 se muestra el diagrama de fases obtenido mediante el análisis termodinámico del HgI_2 en la atmósfera de aire empleada experimentalmente y en el intervalo de temperaturas de 25-800°C. Como se puede observar el HgI_2 sólido, empieza a descomponer aproximadamente a partir de los 40°C hasta los 140°C, estando el punto de inflexión de esta curva entre 100-120°C, intervalo en el que se encuentra la temperatura máxima de desorción obtenida experimentalmente.

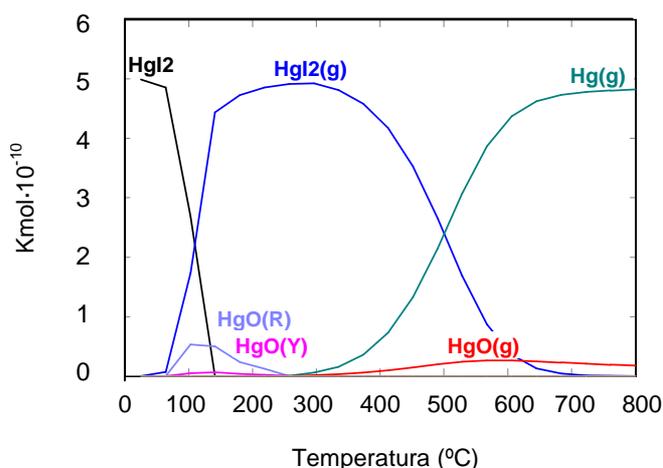


Figura 4.3. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgI_2

4.2.2. Bromuro de mercurio HgBr_2

Los resultados obtenidos de la desorción térmica del bromuro de mercurio, HgBr_2 indican que este compuesto se descompone térmicamente en una sola etapa a una temperatura inferior a 200°C. Las curvas de desorción presentan un pico máximo similar en los dos sólidos empleados como soporte ($110^\circ\text{C} \pm 9^\circ\text{C}$ en sílice, $95 \pm 8^\circ\text{C}$ en arena) (Figura 4.4), aunque el pico resultante es notablemente más ancho cuando el análisis se realizó en sílice.

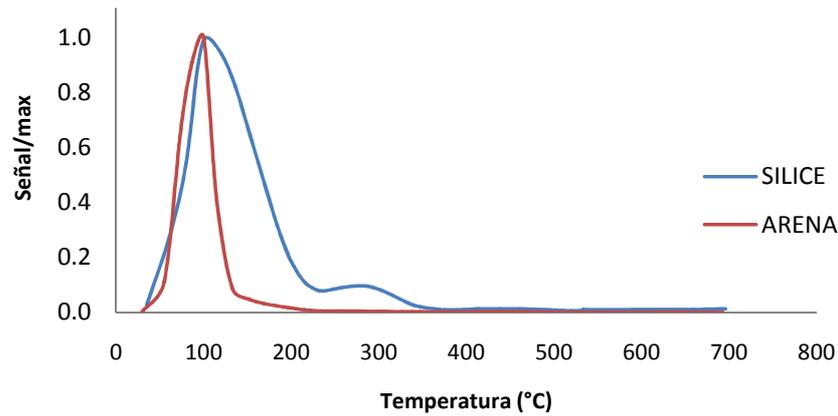


Figura 4.4. Perfil de desorción térmica del HgBr_2 sobre sílice y arena

La Figura 4.5 corresponde al diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgBr_2 . Este compuesto es estable hasta aproximadamente $70\text{-}80^\circ\text{C}$, temperatura a la que comienza a pasar a fase gas, hasta llegar a su descomposición total a una temperatura cercana a 180°C . El punto de inflexión está aproximadamente entre $120\text{-}150^\circ\text{C}$. Por tanto de nuevo este valor es similar al obtenido experimentalmente.

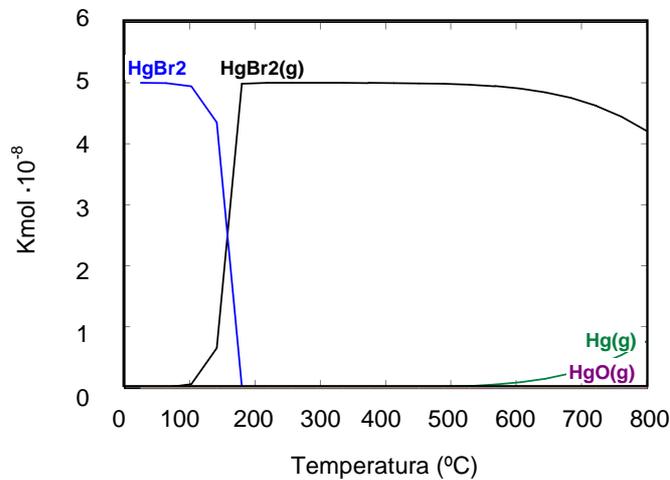


Figura 4.5. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgBr_2

4.2.3. Fluoruro de mercurio HgF_2

El HgF_2 , a diferencia de los dos compuestos halogenados anteriores, se descompone térmicamente en dos etapas, una primera etapa entre aproximadamente $120\text{--}350^\circ\text{C}$ con un pico máximo a $271\pm 3^\circ\text{C}$ (arena) y una segunda entre $350\text{--}500^\circ\text{C}$ con unas

temperaturas máximas de desorción de aproximadamente 451 ± 17 °C (Figura 4.6). El comportamiento de desorción es similar utilizando ambos soportes de sílice y arena, sin embargo la proporción de intensidades de ambos picos es diferente, cuando se emplea sílice como soporte la señal del primer pico es aproximadamente el 50% de la señal del segundo pico, mientras que cuando se utiliza arena como soporte inerte las intensidades de ambos picos son iguales. Estas ligeras diferencias pueden ser debidas al proceso de homogeneización durante la preparación de la muestra.

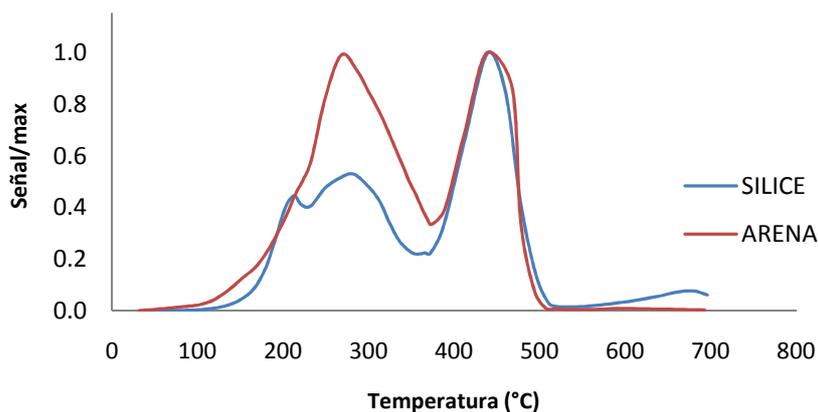


Figura 4.6. Perfil de desorción térmica del HgF_2 sobre sílice y arena

El diagrama de fases en equilibrio confirma que el fluoruro de mercurio (II) se descompone en el intervalo de 300-490°C siendo el punto de inflexión de la curva de descomposición a 400°C (Figura 4.7). Esta temperatura es aproximadamente la temperatura del segundo pico de desorción obtenido experimentalmente. Los resultados obtenidos sugieren que la temperatura final de descomposición del HgF_2 es aproximadamente 450°C siendo su descomposición lenta a partir de 200°C lo que llevó en las condiciones experimentales de este estudio a una primera etapa de desorción entre aproximadamente 200-300°C.

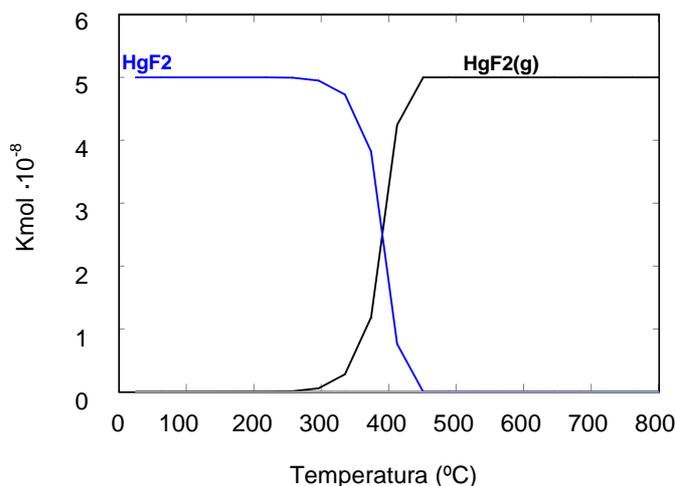


Figura 4.7. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgF_2

4.2.4. Cloruros de mercurio (I) y mercurio (II) Hg_2Cl_2 y HgCl_2

En la Figura 4.8 se muestran los termogramas correspondientes a la descomposición térmica de los cloruros de mercurio (I) y (II) sobre sílice. El Hg_2Cl_2 muestra un pico con un temperatura máxima de desorción a $139 \pm 2^\circ\text{C}$ mientras que el HgCl_2 se descompone térmicamente a una temperatura ligeramente superior con una temperatura máxima a $196 \pm 12^\circ\text{C}$.

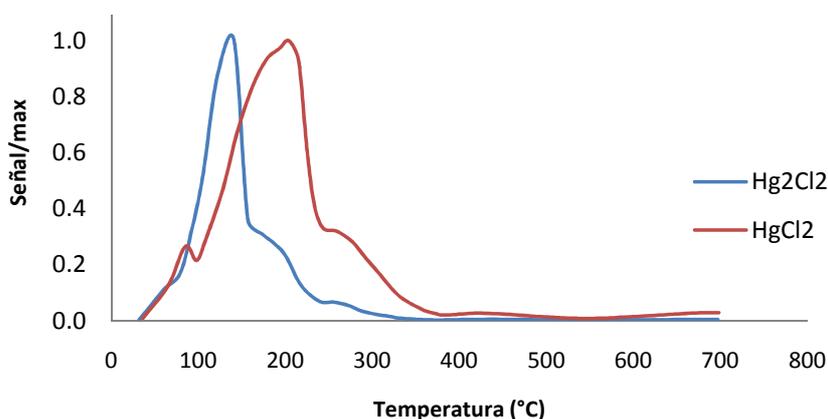


Figura 4.8. Perfiles de desorción térmica de Hg_2Cl_2 y HgCl_2 sobre sílice

Cuando los perfiles de temperatura obtenidos sobre soportes diferentes son comparados (Figura 4.9 y 4.10) se observa que, a diferencia del Hg_2Cl_2 (Figura 4.10), las curvas de desorción para el HgCl_2 son diferentes (Figura 4.9). Este compuesto preparado en arena se libera a una temperatura inferior ($95 \pm 7^\circ\text{C}$) que cuando se utiliza

sílice como soporte sólido ($196 \pm 12^\circ\text{C}$). Esta diferencia de comportamiento térmico en ambos soportes, arena y sílice, se puede deber a que este compuesto se descompone reaccionando con la sílice durante el proceso de desorción.

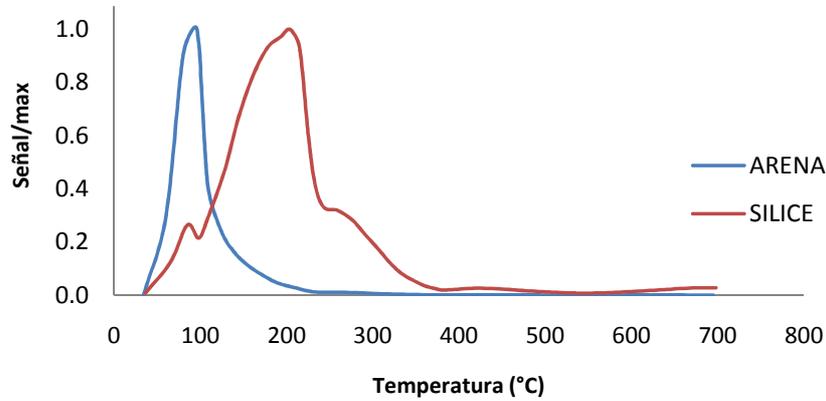


Figura 4.9. Perfiles de desorción térmica del cloruro de mercurio (II) HgCl_2 sobre sílice y arena
La temperatura de máxima descomposición para Hg_2Cl_2 fue aproximadamente $150 \pm 6^\circ\text{C}$ en arena y $139 \pm 2^\circ\text{C}$ en sílice (Figura 4.10).

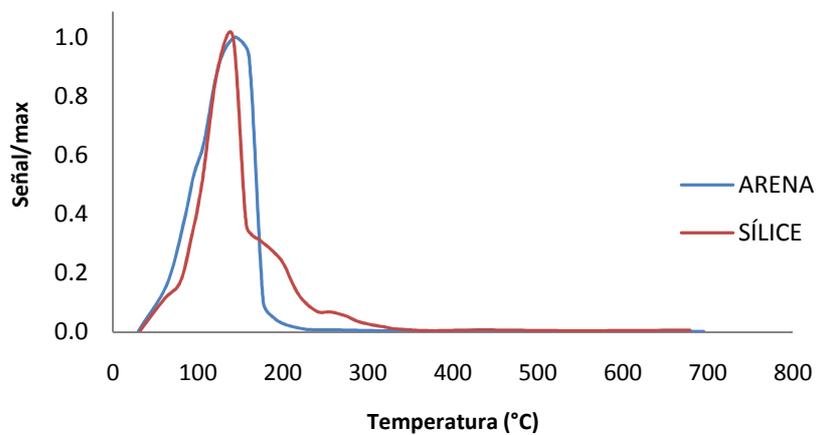
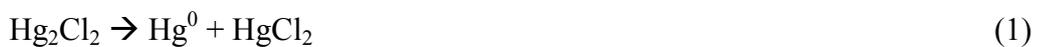


Figura 4.10. Perfiles de desorción térmica del Hg_2Cl_2 sobre sílice y arena

En trabajos anteriores [33] y utilizando sílice como soporte, se observó que la desorción térmica del HgCl_2 tenía lugar a 120°C mientras que la del Hg_2Cl_2 tenía lugar en dos etapas a través de las reacciones 1 y 2, y que correspondería a un perfil de temperatura con dos máximos a 80°C y 130°C , respectivamente.



Aunque en las condiciones experimentales de este trabajo no fue posible distinguir dos picos de descomposición para el Hg_2Cl_2 , en la Figura 4.8 se observa que el Hg_2Cl_2 en sílice presenta un hombro en torno a 200°C que podría corresponder con el pico de descomposición del HgCl_2 mediante la reacción (2). La desorción del HgCl_2 en arena (Figura 4.9) ocurrió rápidamente obteniéndose un pico bien definido y a temperaturas más bajas que el Hg_2Cl_2 (Figura 4.10).

Según el estudio termodinámico, el HgCl_2 permanece estable hasta una temperatura de 100°C , pasando completamente a fase gas a una temperatura entre 210 - 220°C . El punto de inflexión del diagrama de fases para este compuesto está aproximadamente a 180°C (Figura 4.11 (a)). Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos experimentalmente utilizando sílice como soporte.

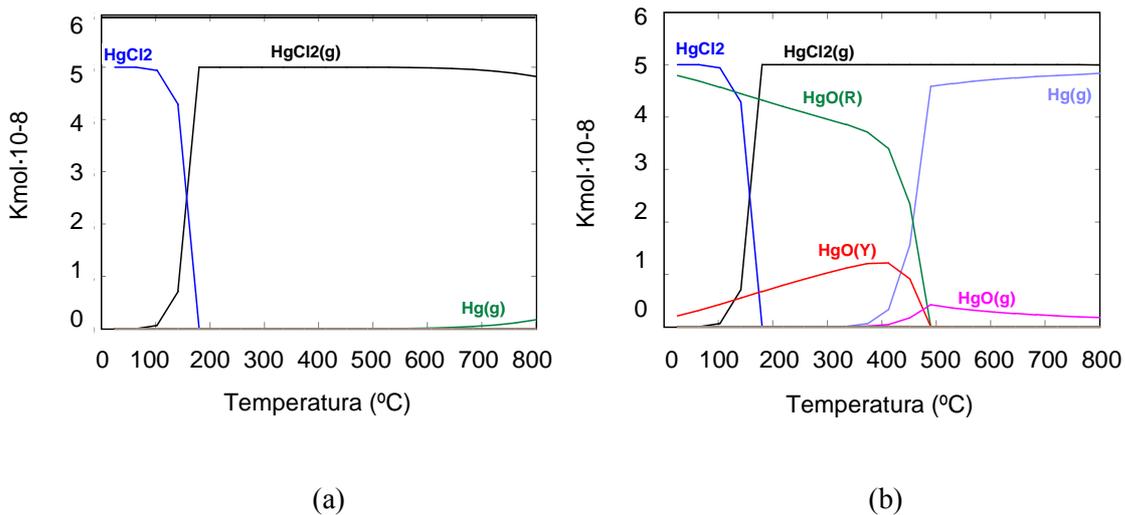


Figura 4.11. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgCl_2 (a) y Hg_2Cl_2 (b)

El diagrama de fases obtenido para el cloruro de mercurio (I), Figura 4.11 (b), muestra que es posible su descomposición en dos etapas según las ecuaciones 1 y 2 a través de la formación del HgCl_2 .

Comparando las curvas de desorción para los cinco compuestos halogenados de mercurio en sílice (Figura 4.12), HgI_2 , HgBr_2 , HgF_2 , HgCl_2 y Hg_2Cl_2 , se observa como estos compuestos, excepto el HgF_2 , se desorben a temperaturas inferiores a 200°C . El orden de las temperaturas de desorción de estos compuestos de mercurio es: $\text{HgI}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{HgF}_2$. Este orden coincide con el orden de electronegatividad de los halógenos $\text{I}(2.66) < \text{Br}(2.96) < \text{Cl}(3.16) < \text{F}(3.98)$. Por tanto, la temperatura de

desorción se incrementa con la electronegatividad. Estos resultados coinciden con los obtenidos en un estudio anterior en el que se empleó la misma técnica pero en condiciones de análisis (rampa de calentamiento, atmósfera, etc) diferentes [17].

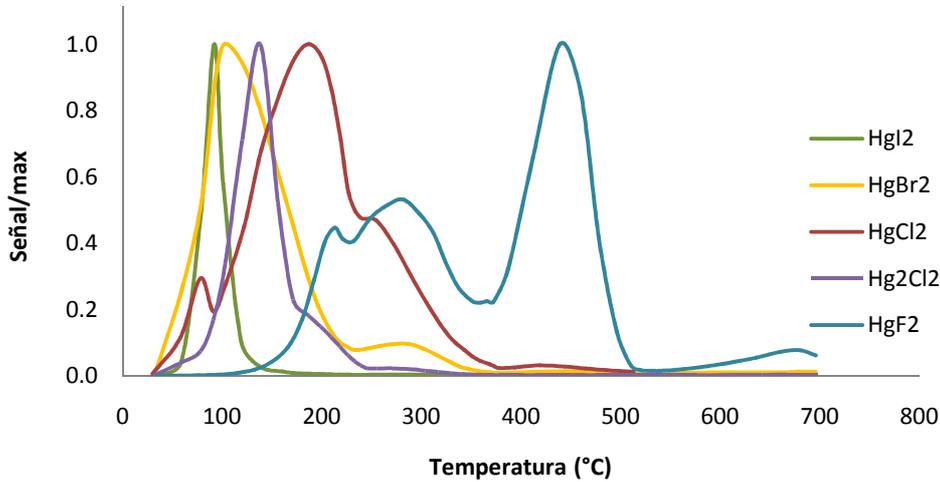


Figura 4.12. Perfiles de desorción térmica de compuestos halogenados de mercurio, HgI₂, HgBr₂, HgF₂ y HgCl₂ Hg₂Cl₂

4.2.5. Sulfuro de mercurio rojo o cinabrio, HgS.

La curva de descomposición del HgS rojo o cinabrio es idéntica en los dos soportes utilizados. Éste se libera en una sola etapa en el intervalo entre 200 – 350°C con una temperatura máxima de 305 ± 12 °C en sílice y 298 ± 8 °C en arena (Figura 4.13).

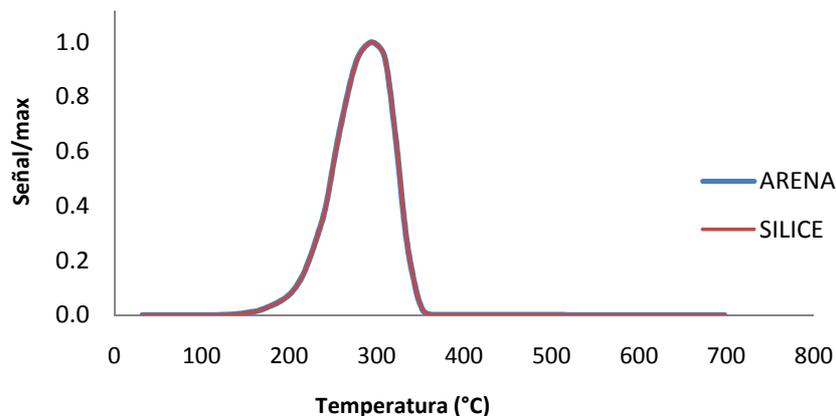


Figura 4.13. Perfil de desorción térmica del HgS rojo sobre sílice y arena

La desorción térmica del sulfuro de mercurio rojo o cinabrio ha sido estudiada en varias investigaciones [28, 33] mostrando resultados muy similares a los obtenidos en este trabajo. Las curvas de desorción del HgS rojo habitualmente muestran picos estrechos y pronunciados debido a la estructura cristalina de este compuesto, que está formada por infinitas cadenas espirales de Hg-S-Hg, cuya ruptura libera grandes cantidades de mercurio (Figura 4.14) [28].

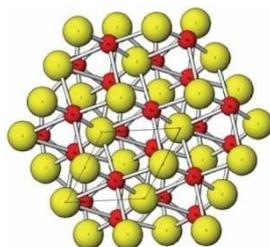


Figura 4.14. Estructura cristalina del HgS rojo

4.2.6. Óxido de mercurio HgO, HgO rojo y HgO amarillo

En la siguiente figura (Figura 4.15) se muestran los perfiles de temperatura para la desorción del óxido de mercurio (II), HgO, y sus dos formas, roja y amarilla. El comportamiento de las formas roja y amarilla del óxido de mercurio (II) es similar, aparecen dos picos que corresponden a una primera etapa entre 200-400 °C y una segunda etapa entre 400-530°C. La descomposición del HgO muestra de la misma manera dos picos, el primero con un máximo aproximadamente en 300 °C y uno más intenso a 540±30°C.

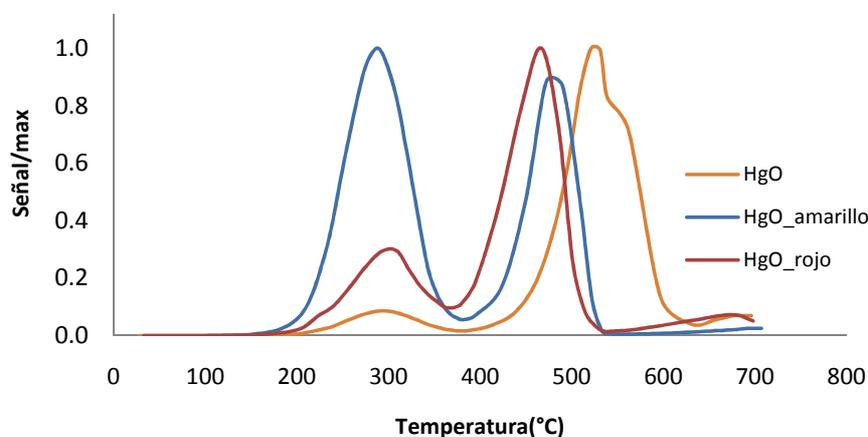


Figura 4.15. Perfiles de desorción térmica del HgO y sus formas roja y amarilla sobre sílice

En las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se comparan los perfiles obtenidos para estos tres compuestos en arena y sílice. Como se puede observar no se encontraron diferencias significativas entre los soportes utilizados. Cabe señalar que a medida que la máxima temperatura de descomposición se desplaza a temperaturas más altas el primer pico se hace más pequeño, y viceversa, hasta llegar al caso del HgO amarillo, el cual presenta dos picos igual de intensos aproximadamente a 300 y 470°C.

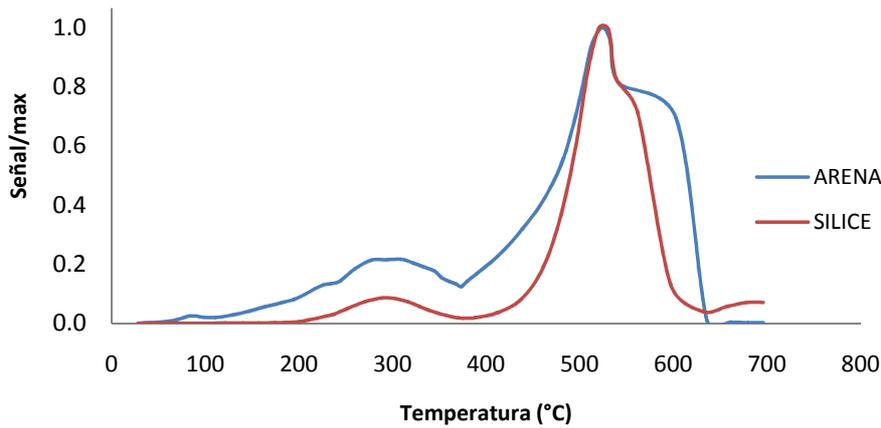


Figura 4.16. Perfil de desorción térmica del HgO sobre sílice y arena

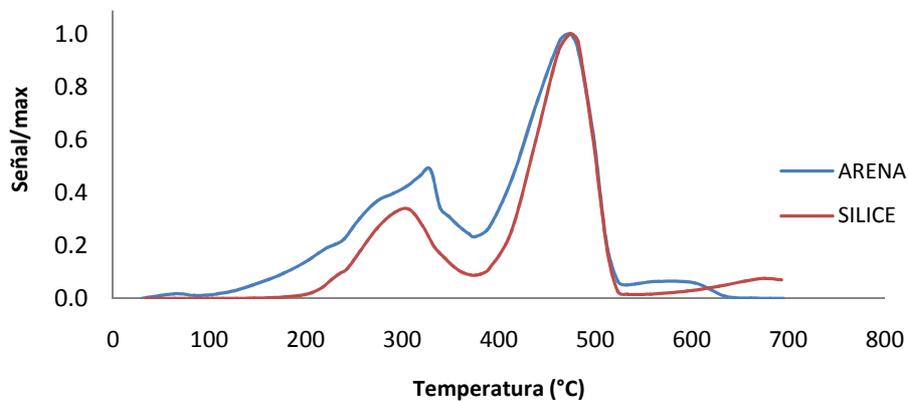


Figura 4.17. Perfil de desorción térmica del HgO rojo sobre sílice y arena

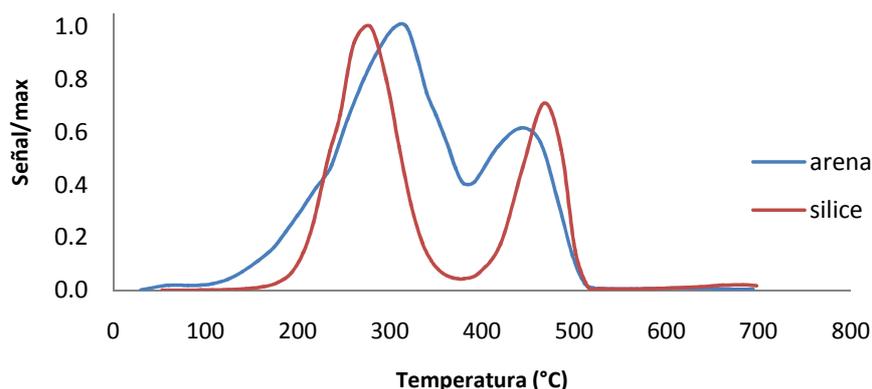


Figura 4.18. Perfil de desorción térmica del HgO amarillo sobre sílice y arena

Los resultados de equilibrio termodinámico obtenidos con el programa HSC muestran que el óxido de mercurio se descompone totalmente a temperaturas entre 400-530°C (Figura 4.19), temperaturas similares a las obtenidas experimentalmente (Figura 4.16). Mencionar que el óxido de mercurio rojo y amarillo tienen un tamaño del cristal diferente pero la misma estructura cristalina y de ahí que las temperaturas de descomposición sean similares para todos los compuestos de óxido de mercurio.

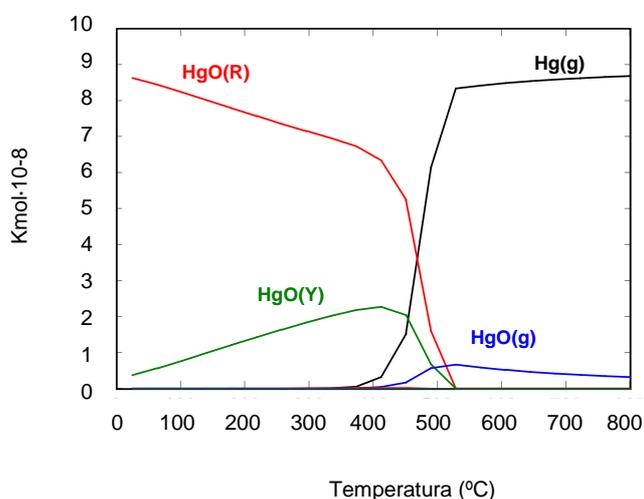


Figura 4.19. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgO

La descomposición térmica del óxido de mercurio (II) ha sido estudiada en otros trabajos de investigación llegando a resultados similares al de este trabajo. *M.A López et al.* [33] obtuvieron un máximo en el primer pico de 325°C y en el segundo pico de 500°C.

4.2.7. Sulfatos de mercurio (I) y (II) Hg_2SO_4 y HgSO_4 .

La Figura 4.20 muestra los perfiles de desorción térmica de los sulfatos de mercurio (I) y (II) en sílice. La curva para el Hg_2SO_4 indica que este compuesto se descompone en dos etapas, la primera etapa tiene lugar en el intervalo de temperaturas 200–400 °C con un máximo en $295 \pm 4^\circ\text{C}$ y la segunda entre 410–600°C con un pico máximo en $514 \pm 14^\circ\text{C}$. El perfil obtenido para el HgSO_4 indica, sin embargo, que este compuesto se descompone en una única etapa que tiene lugar entre 540–690°C, con un máximo en $630 \pm 20^\circ\text{C}$. Estos resultados son similares a los encontrados en estudios realizados previamente aunque en condiciones experimentales diferentes a las elegidas en el presente trabajo [30, 31].

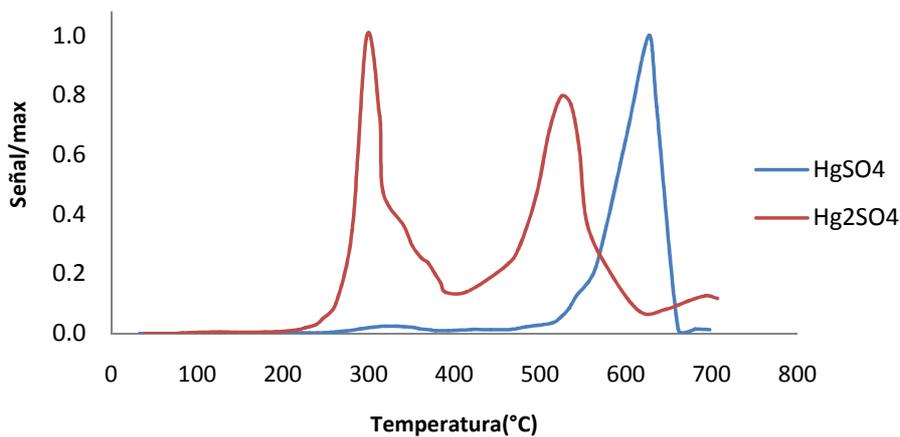


Figura 4.20. Perfiles de desorción térmica de Hg_2SO_4 y HgSO_4 sobre sílice

La curva de desorción del Hg_2SO_4 sugiere que su descomposición térmica tiene lugar a través de las reacciones 3, 4 y 5 y que concuerda con la presencia de dos picos intensos en su perfil. Las ecuaciones 4 y 5 describen la descomposición térmica de HgSO_4 ya que el producto intermedio $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ es inestable [31].



Los sulfatos de Hg (I) y Hg (II) preparados sobre arena siguen un comportamiento similar al mostrado cuando se emplea sílice en su preparación (Figuras 4.21 y 4.22). El

HgSO_4 se libera en una sola etapa con una temperatura máxima de 582°C mientras que el Hg_2SO_4 se descompone en dos etapas con un primer pico a $300\pm 6^\circ\text{C}$ y un segundo con un máximo a $487\pm 4^\circ\text{C}$.

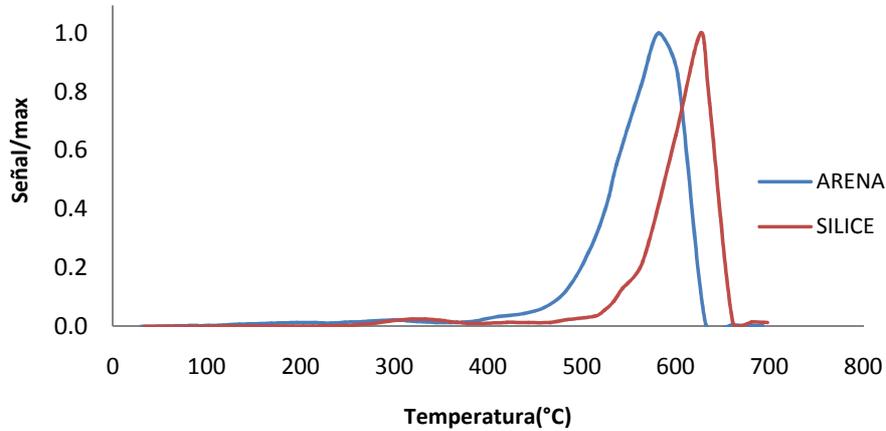


Figura 4.21. Perfil de desorción térmica del HgSO_4 sobre sílice y arena

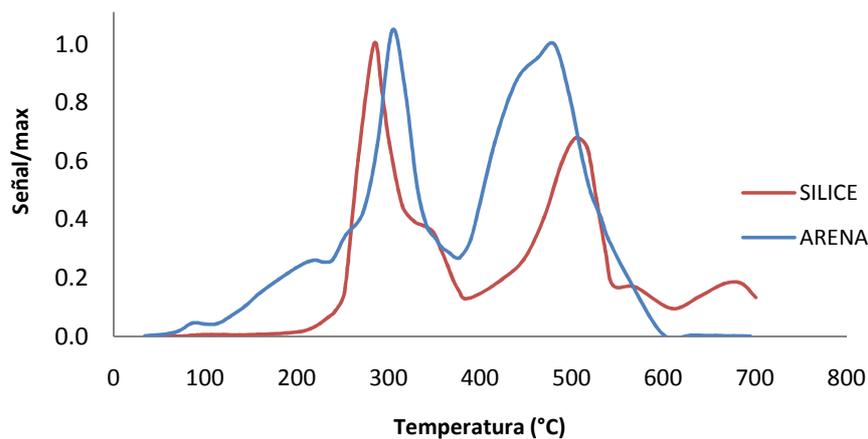


Figura 4.22. Perfil de desorción térmica del sulfato de mercurio (I) Hg_2SO_4 sobre sílice y arena

Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran las distintas especies químicas que pueden estar presentes cuando el HgSO_4 y Hg_2SO_4 se someten a un calentamiento en una atmósfera de aire de acuerdo al modelo termodinámico. El HgSO_4 comienza a ser inestable a 250°C , descomponiéndose completamente a 600°C . De acuerdo con los resultados teóricos, podría formarse la especie intermedia $\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO}$ que permanecería estable hasta 600°C (Figura 4.23).

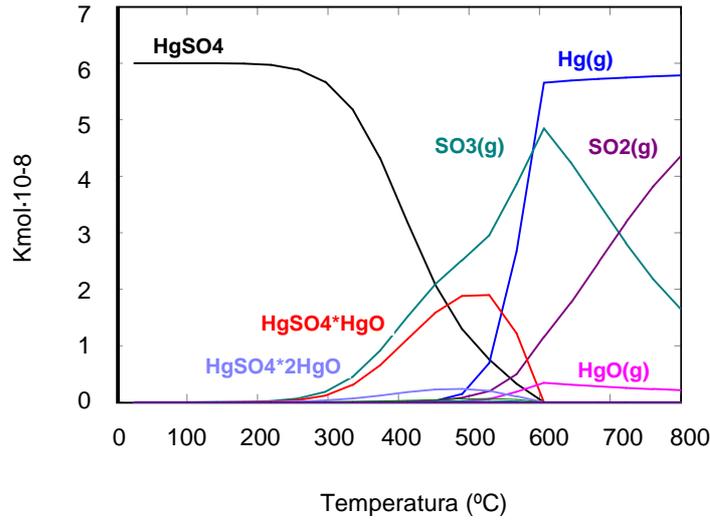


Figura 4.23. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto HgSO_4

En la Figura 4.24 se observa cómo durante el calentamiento del Hg_2SO_4 podría formarse el sulfato de mercurio (II), además de dos intermedios $\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO}$ y $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ que permanecerían estables hasta una temperatura de 600°C .

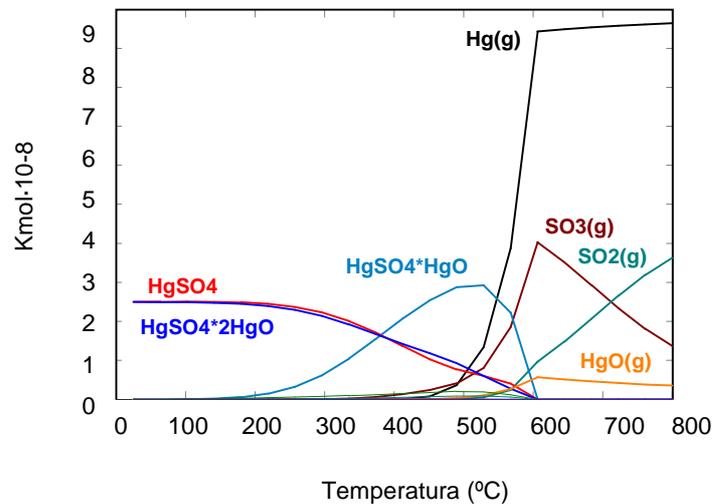


Figura 4.24. Diagrama de fases en equilibrio del compuesto Hg_2SO_4

Como resumen, la Tabla 4.2 recoge todas las temperaturas e intervalos de desorción térmica obtenidos experimentalmente para los once compuestos de mercurio puros estudiados en este trabajo (HgI_2 , HgBr_2 , HgF_2 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgS cinabrio, HgO , HgO rojo, HgO amarillo, Hg_2SO_4 y HgSO_4).

Aunque la temperatura de desorción característica de cada compuesto de mercurio puede variar dependiendo de la velocidad de calentamiento, flujo de gas portador,

atmósfera empleada, soporte sólido, dispositivo, etc [31, 33], en general podemos concluir que siguen el siguiente orden creciente: $\text{HgI}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{HgS} < \text{HgF}_2 < \text{HgO} < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgSO}_4$.

Tabla 4.2. Temperaturas de disociación térmica de compuestos de mercurio en sílice

Compuesto de mercurio	T máx (°C)	T inicial - T final (°C)
HgI_2	101±13	60-180
HgBr_2	110±9	60-220
Hg_2Cl_2	139±2	60-250
HgCl_2	196±12	90-350
HgS rojo	305±12	210-340
HgF_2	210±3; 451±17	120-350; 400-500
HgO	540±30	400-600
HgO rojo	310±1; 470±5	200-360; 370-530
HgO amarillo	284±7; 470±4	190-380; 320-540
Hg_2SO_4	295±4; 514±14	200-400; 410-600
HgSO_4	630±20	500-660

4.3. Perfiles de desorción térmica de mezclas de compuestos puros de mercurio.

Con el objetivo de evaluar la posible interacción e interferencia entre las distintas especies de mercurio presentes en una muestra sólida durante el proceso de desorción térmica, se han preparado cuatro mezclas en sílice y arena con los compuestos de mercurio más probables que pueden ser encontrados durante la combustión de carbón (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Mezclas de compuestos de mercurio preparadas

Mezcla	Relación	Soporte sólido	Conc ppm Hg
Cl_2Hg : HgS rojo	1: 1	arena	870
Cl_2Hg : HgS rojo	1: 1	sílice	1630
Cl_2Hg : HgSO_4	1: 1	arena	650
HgO: HgSO_4	1: 1	arena	594

Las Figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28 muestran los termogramas para cada uno de los compuestos puros y sus correspondientes mezclas. Como se pueden observar en la mayoría de los casos e independientemente del soporte utilizado, no existe interferencia

entre los compuestos de mercurio estudiados. Se debe destacar que cuando están presentes HgO y HgSO_4 la temperatura de desorción de ambos compuestos fue desplazada a temperaturas inferiores a 500°C (Figura 4.28). No obstante se puede concluir que en general la técnica de desorción térmica permite identificar los diferentes compuestos de mercurio que pudieran estar presentes en una muestra sólida de acuerdo a la temperatura de desorción característica de cada especie individual.

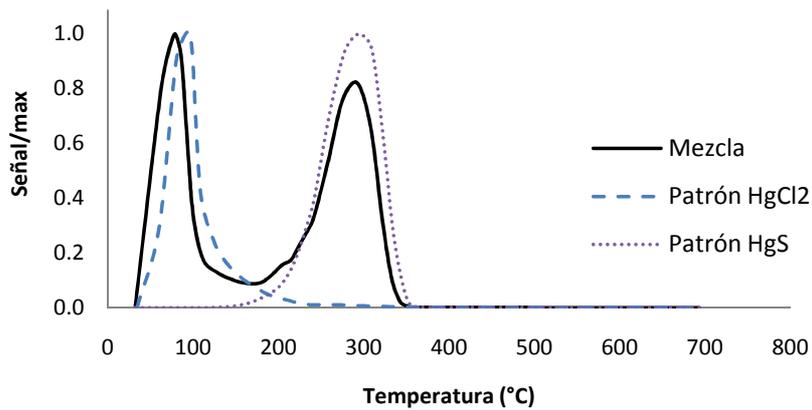


Figura 4.25. Perfil de desorción térmica de la mezcla HgCl_2 : HgS rojo sobre arena

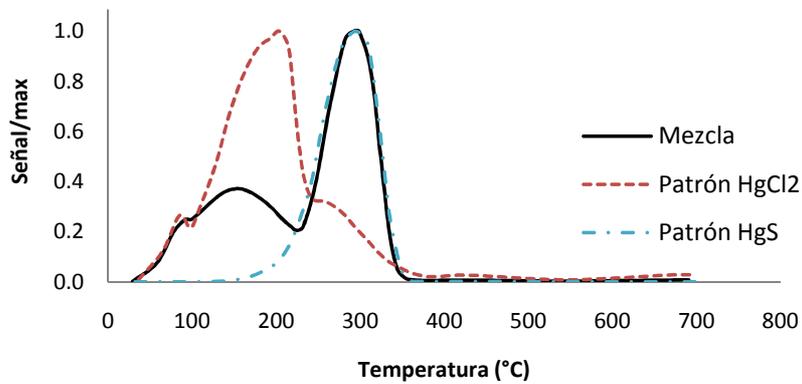


Figura 4.26. Perfil de desorción térmica de la mezcla HgCl_2 : HgS rojo sobre sílice

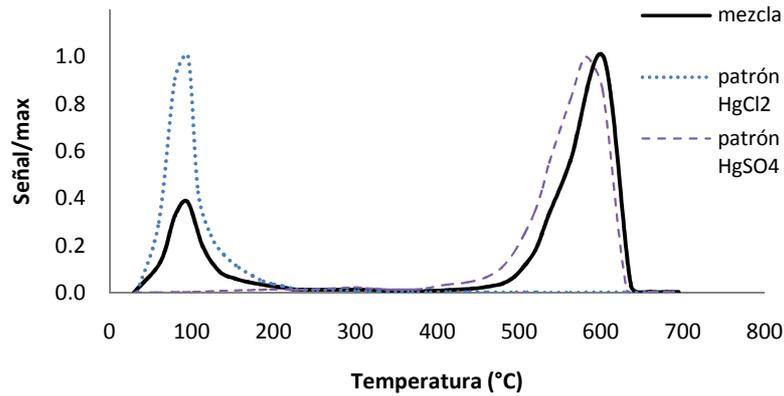


Figura 4.27. Perfil de desorción térmica de la mezcla $\text{HgCl}_2:\text{HgSO}_4$ (1:1) sobre arena

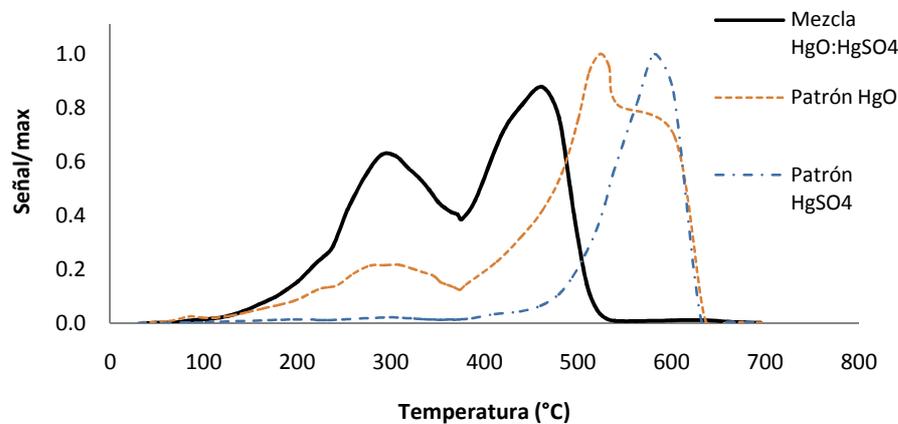


Figura 4.28. Perfil de desorción térmica de la mezcla $\text{HgCl}_2:\text{HgO}:\text{HgSO}_4$ (1:1:1)

4.4. Identificación de especies de mercurio en muestras procedentes de dos centrales térmicas.

En este estudio se han analizado cuatro muestras de cenizas volantes denominadas FA14, FA15, FA16 y FA17 procedentes de una central térmica de lecho fluidizado y una muestra de yeso, denominada CTT, procedente de una central térmica de carbón pulverizado (apartado 3.4).

La Figura 4.29 muestra el termograma obtenido para la muestra CTT. Según las temperaturas de descomposición obtenidas para los compuestos de mercurio estudiados (Tabla 4.2) el principal compuesto de mercurio presente en CTT sería sulfuro de mercurio (II), seguido de cloruro de mercurio (II). Aunque en mucha menor medida, no se podría descartar también la presencia de óxido de mercurio (II) y sulfato de mercurio (II).

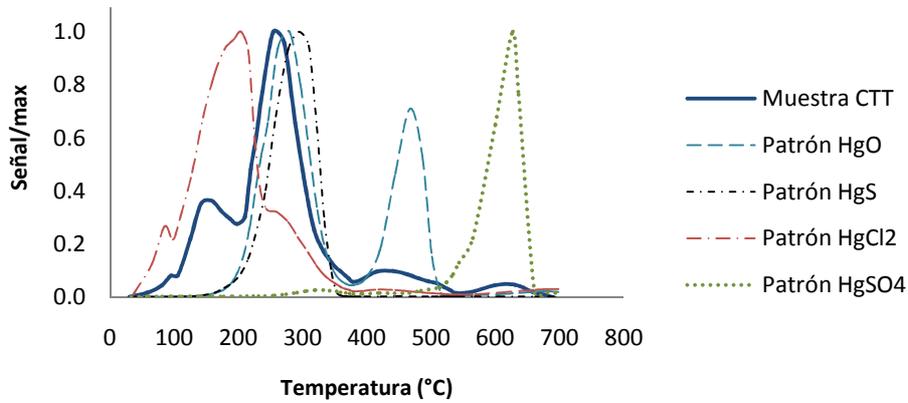


Figura 4.29. Perfil de desorción térmica de la muestra de yeso CTT

Como se indicó en el apartado 3.4 las muestras de cenizas volantes FA14, FA15, FA16 y FA17 fueron tomadas en cada una de las cuatro tolvas de una fila del precipitador electrostático de una planta de combustión. El contenido de mercurio de cada una de las cenizas aumenta a medida que nos movemos a la derecha del precipitador electrostático, es decir a medida que disminuye el tamaño de partícula y aumenta el área superficial de las cenizas (Tabla 3.5). Las curvas de desorción de mercurio (Figura 4.30) no sólo indican que la especie de mercurio presente en las cenizas volantes es la misma, sino que, como cabía esperar, la concentración de mercurio es mayor en las cenizas recogidas en las últimas tolvas. Debemos señalar que la técnica de desorción térmica no sólo permite un análisis cualitativo sino semicuantitativo. Las principales especies de mercurio que estarían presentes en estas cenizas volantes serían sulfuro de mercurio (II) y en menor medida cloruro de mercurio (II) y sulfato de mercurio (II).

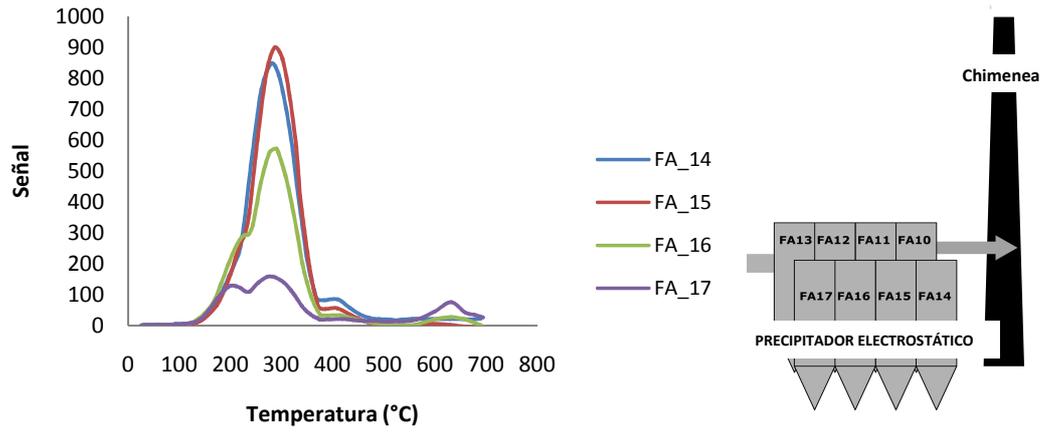


Figura 4.30. Comparación de los perfiles de desorción térmica de cuatro muestras de cenizas volantes procedentes del mismo precipitador electrostático.

5. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos mediante la técnica de desorción a temperatura programada de los distintos compuestos puros de mercurio y sub-productos procedentes de centrales térmicas de combustión de carbón se concluye que:

1. La técnica de desorción a temperatura programada permite diferenciar distintas especies de mercurio en muestras sólidas debido a que cada compuesto presenta una temperatura característica de descomposición.
2. La temperatura de desorción de los compuestos de mercurio estudiados sigue el siguiente orden creciente: $\text{HgI}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{HgS} < \text{HgF}_2 < \text{HgO} < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgSO}_4$.
3. La mayoría de los compuestos de mercurio se descomponen en una sola etapa con la excepción del Hg_2Cl_2 y Hg_2SO_4 que tiene lugar en dos etapas a través de la formación de la especie intermedia HgCl_2 y HgSO_4 , respectivamente.
4. El comportamiento térmico de la mayoría de los compuestos de mercurio estudiados no se ve afectada por el soporte utilizado (sílice precipitada o arena) durante la preparación de la muestra.
5. Las especies de mercurio estimadas a partir del estudio teórico basado en datos termodinámicos en equilibrio confirman los resultados experimentales.
6. No existe interferencia o interacción cuando varias especies de mercurio están presentes en un mismo sólido
7. Las principales especies de mercurio presentes en una muestra de yeso y cenizas volantes son sulfuro de mercurio (II) y cloruro de mercurio (II). Por tanto este método identifica y semicuantifica compuestos de mercurio de forma sencilla, rápida y sin necesidad de preparación previa de la muestra.

6. TRABAJO FUTURO

A partir de los resultados obtenidos en este estudio con muestras fundamentalmente inorgánicas se han planteado unos nuevos objetivos para continuar en el desarrollo de la identificación de especies de mercurio en todo tipo de muestras sólidas empleando la técnica de desorción a temperatura programada:

1. Identificar especies de mercurio en matrices carbonosas. La presencia de materia orgánica puede interferir en la señal recogida en el detector de mercurio, por tanto, es necesario un nuevo diseño experimental para evitar estas interferencias
2. Evaluar la influencia de diferentes rampas de calentamiento en la sensibilidad y selectividad de las curvas de desorción obtenidas con los compuestos puros de mercurio. El módulo comercial de pirolización (PYRO 915) tiene un número limitado de rampas de temperatura y una velocidad mínima de calentamiento, por tanto, un nuevo módulo de calentamiento será añadido al dispositivo experimental.

En la Figura 6.1 se muestra el diagrama del nuevo equipo experimental. Este dispositivo constará de un primer horno (Horno temperatura programada), en el cual se va a producir la desorción o descomposición de las especies de mercurio. En esta zona se introducirá la muestra en la navicilla de cuarzo y un gas portador inerte Ar o N₂. Esta unidad será controlada por un software que permitirá diseñar rampas de temperatura entre 25-700°C que no eran posibles por el software actual. Una vez que la especie de mercurio sea liberada del sólido sin haber sufrido ninguna transformación pasará a un

segundo horno (Horno convertidor) en el que por medio de un flujo determinado de oxidante (O_2 o aire) y a una temperatura fija de $800^\circ C$ se quemarán los compuestos orgánicos de la muestra y el mercurio oxidado se reducirá a Hg^0 , para ser determinado finalmente en el analizador de mercurio.

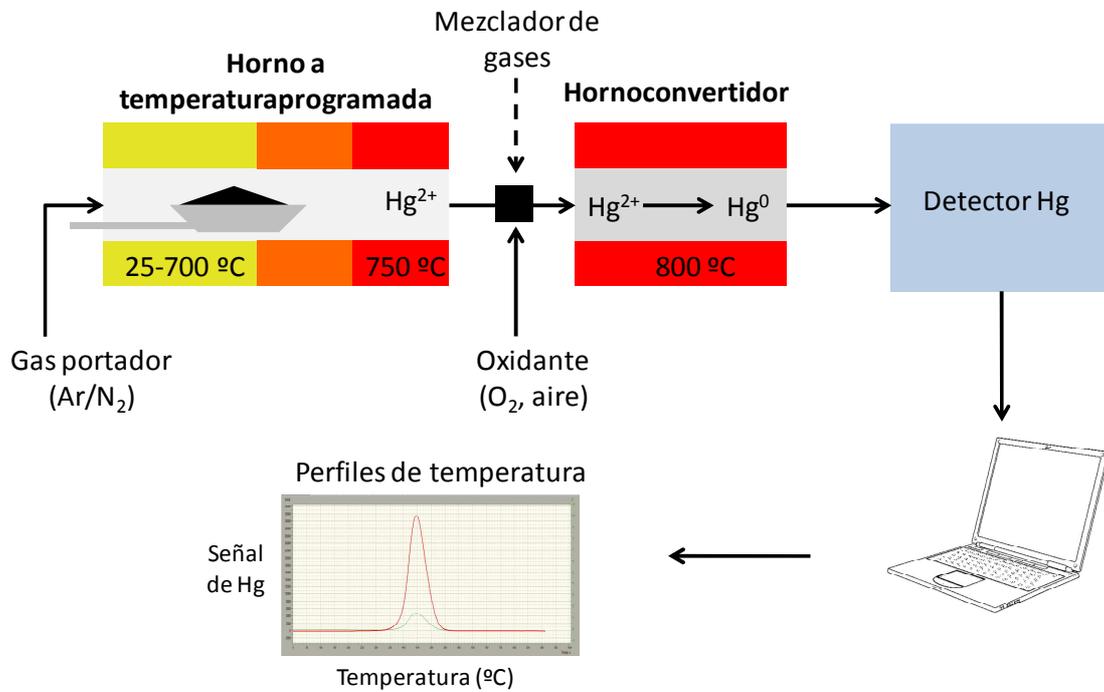


Figura 6.1. Esquema del nuevo dispositivo experimental

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] PNUMA, 2002. Global mercury assessment. Chemical Branch, UNEP, Geneva, Switzerland.
- [2] OMS, 1990. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 101: Methylmercury. Geneva; <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm>
- [3] European Commission 2001. Ambient Air Pollution by Mercury (Hg)-Position Paper; http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_mercury_toc.pdf
- [4] Clarkson T W, Magos L, Myers G J (2003). The Toxicology of Mercury — Current Exposures and Clinical Manifestations. N Engl J Med 349:1731-1737.
- [5] OMS, 2003. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Concise international chemical assessment document 50. www.who.int/ipcs/publications/.../cicad50.pdf
- [6] E-PRTR. Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>
- [7] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J et al (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Atmos Chem Phys 10:5951– 5964.
- [8] COM, 2005. Estrategia comunitaria sobre el mercurio, {SEC(2005) 101} <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0020:FIN:ES:PDF>
- [9] POG, 2010. Process Optimization Guidance for Reducing Mercury Emissions from Coal Combustion in Power Plants. Noviembre, 2010; <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/coal/UNEP%20Mercury%20POG%20FINAL%202010...pdf>

- [10] EPA, 2011. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from Coal- and Oil-fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial- Commercial-Institutional Steam Generating Units. (<http://www.epa.gov/mats/pdfs/20111216MATSFfinal.pdf>)
- [11] CCME, 2006. Canadian Council of Ministers of the Environment. *Canada-wide Standards for Mercury Emissions from Coal-fired Electric Power Generation Plants*. Octubre 2006. http://www.ccme.ca/assets/pdf/hg_epg_cws_w_annex.pdf
- [12] Yudovich Ya E, Ketris M P (2005). Mercury in coal: a review Part 1. *Geochemistry; Inter J Coal Geol* 62:107– 134.
- [13] Presto A A, Granite E J (2006). Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas. *Environ Sci Technol* 40(18):5601-5609.
- [14] Niksa S, Helble J J, Fujiwara N (2001). Kinetic Modeling of Homogeneous Mercury Oxidation: The Importance of NO and H₂O in Predicting Oxidation in Coal-Derived Systems. *Environ Sci Technol* 35:3701-3706.
- [15] Sliger R N, Kramlich J C, Marinov N M (2000). Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species *Fuel Process Technol* 65–66:423-438.
- [16] Rallo M, Lopez-Anton M A, Meij R, Perry R, Maroto-Valer M M (2010). Study of mercury in by-products from a Dutch co-combustion power station. *J Hazard Mater* 174:28–33.
- [17] Rallo M, Lopez-Anton M A, Perry R, Maroto-Valer M M (2010). Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition. *Fuel* 89:2157–2159.
- [18] Rubel A M, Hower J C, Mardon S M, Zimmerer M J (2006). Thermal stability of mercury captured by ash. *Fuel* 85:2509–2515.
- [19] Lopez-Anton M A, Abad-Valle P, Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona M R. Perry R, Maroto-Valer M M (2010). Determination of mercury species in fly ashes by temperature programmed desorption, *Proceedings of X Reunión del Grupo Español del carbon Girona, Spain*, ISBN: 978-84-8458-308-0, pp. 195–1968.

- [20] Barnett M O, Harris L A, Turner R R, Stevenson R J, Henson T J, Melton R C et al (1997). Formation of mercuric sulfide in soil. *Environ Sci Technol* 31:3037-3043.
- [21] Wallschläger D, Desai M V M, Spengler M, Wilken R.-D (1998). Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect. *J Environ Quality* 27:1034-1044.
- [22] Huggins F E, Huffman G P, Dunham G E, Senior C L (1999). XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons. *Energy Fuel* 13:114-121.
- [23] Huggins F E, Yap N, Huffman G P, Senior C L (2003). XAFS characterization of mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures. *Fuel Process Technol* 82:167–196.
- [24] Hutson N D, Attwood B C, Scheckel K G (2007). XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon. *Environ Sci Technol* 41:1747–1752.
- [25] Laumb J D, Benson S A, Olson E A (2004). X-ray photoelectron spectroscopy analysis of mercury sorbent surface chemistry. *Fuel Process Technol* 85:577–585.
- [26] Olson E S, Crocker C R, Benson S A, Pavlish J H, Holmes M J (2005). Surface compositions of carbon sorbents exposed to simulated low-rank coal flue gases. *J Air Waste Manage Assoc* 55:747–754.
- [27] Windmoller C C, Wilken R D, Jardim W D F (1996). Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Pollut* 89:399–416.
- [28] Biester H, Gosar M, Covelli S (2000). Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Environ Sci Technol* 34:3330–3336.
- [29] Ozaki M, Uddin Md A, Sasaoka E, Wu S (2008). Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas. *Fuel* 87:3610–3615.
- [30] Raposo C, Windmoller C C, Junior W A D (2003). Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Manage* 23:879–886.

- [31] Feng X, Lu J Y, Gregoire D C, Hao Y, Banic C M, Schroeder W H (2004). Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development. *Anal Bioanal Chem* 380:683–689.
- [32] Li J, Yuan Y, Perry R, Maroto-Valer M M (2007). Thermal desorption and speciation of mercury in fly ash. *Prepr Pap-Am Chem Soc, Div Fuel Chem* 52(2):511–512.
- [33] Lopez-Anton M A, Yuan Y, Perry R, Maroto-Valer M M (2010). Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel* 89:629–634.