



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

Departamento de Energía

Programa de Doctorado de Tecnología, Diversificación, Calidad y  
Ahorro Energético (Mención de calidad)

---

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL  
DE RESIDUOS SÓLIDOS DE CURTICIÓN.  
IMPLICACIONES MEDIOAMBIENTALES.**

---

TESIS DOCTORAL

**ROBERTO RODRÍGUEZ GIL**

2014





**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

Departamento de Energía

Programa de Doctorado de Tecnología, Diversificación, Calidad y  
Ahorro Energético (Mención de calidad)

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL  
DE RESIDUOS SÓLIDOS DE CURTICIÓN.  
IMPLICACIONES MEDIOAMBIENTALES.**

**COMPREHENSIVE USE OF TANNED SOLID  
WASTES. ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS.**



Instituto Nacional del Carbón

Tesis presentada por el Licenciado Roberto Rodríguez Gil para optar al grado de Doctor  
por la Universidad de Oviedo

Mayo 2014



***A mi familia***



# ÍNDICE

|   |     |
|---|-----|
| <i>Agradecimientos</i> .....  | I   |
| <i>Resumen</i> .....  | III |
| <i>Abstract</i> .....   | V   |
| <i>Lista de Figuras y Tablas</i> .....  | VII |
| <br>  |     |
| 1. INTRODUCCIÓN.....  | 1   |
| 1.1 LA INDUSTRIA DEL CURTIDO.....   | 3   |
| 1.1.1 Nacimiento del curtido de la piel.....  | 3   |
| 1.1.2 Estructura de la piel .....   | 5   |
| 1.1.3 Los fundamentos del curtido .....   | 6   |
| 1.1.4 El cuero en España .....  | 6   |
| 1.1.5 El cuero bovino.....  | 8   |
| 1.1.6 El sector del curtido.....  | 8   |
| 1.1.7 Proceso de fabricación de cuero .....   | 11  |
| 1.1.8 Materiales curtientes.....  | 16  |
| 1.1.9 Impacto ambiental de las tenerías.....  | 22  |
| 1.1.10 Contaminación por emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos..... | 23  |
| 1.1.10.1 Efluentes líquidos .....   | 24  |
| 1.1.10.2 Emisiones gaseosas .....   | 25  |
| 1.1.10.3 Residuos sólidos .....   | 25  |
| 1.2 APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA BIOMASA.....                                       | 27  |
| 1.2.1 Contexto energético mundial y español .....                                       | 27  |
| 1.2.1.1 La energía en el contexto mundial.....  | 27  |
| 1.2.1.2 Producción y consumo energético en España.....                                  | 28  |
| 1.2.1.3 Situación mundial de la biomasa.....  | 30  |
| 1.2.1.4 Situación actual y planes de desarrollo de la biomasa en España .....           | 30  |
| 1.2.2 Biomasa. Planteamiento del problema .....   | 31  |
| 1.2.2.1 Clasificación de la Biomasa .....   | 31  |
| 1.2.2.2 Biomasa como fuente de energía.....   | 33  |
| 1.2.3 Pirólisis.....  | 35  |
| 1.2.3.1 Fundamentos y fracciones generadas .....  | 35  |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| 1.2.3.2   | Reacciones durante la pirólisis .....   | 36 |
| 1.2.3.3   | Parámetros operacionales de la pirólisis.....   | 38 |
| 1.2.3.4   | Tipos de pirólisis .....  | 39 |
| 1.3       | TECNOLOGÍAS PARA LA RETENCIÓN DE CONTAMINANTES.....   | 40 |
| 1.3.1     | Carbón activado. Antecedentes históricos.....   | 41 |
| 1.3.2     | Características generales de los carbones activados.....                                    | 43 |
| 1.3.3     | Preparación de los carbones activados .....   | 44 |
| 1.3.3.1   | Materia prima .....   | 44 |
| 1.3.3.2   | Métodos de preparación .....  | 45 |
| 1.3.3.2.1 | Pirólisis .....   | 46 |
| 1.3.3.2.2 | Activación Química.....   | 46 |
| 1.3.3.2.3 | Activación Física .....   | 49 |
| 1.3.4     | Aplicaciones de los carbones activados .....  | 51 |
| 1.3.5     | La economía del carbón activado .....   | 51 |
| 2.        | PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DE LA TESIS.....  | 55 |
| 2.1       | PLANTEAMIENTO DE LA TESIS .....   | 57 |
| 2.2       | OBJETIVOS DE LA TESIS.....  | 59 |
| 3.        | PARTE EXPERIMENTAL.....   | 61 |
| 3.1       | CARACTERIZACIÓN .....   | 63 |
| 3.1.1     | Caracterización química .....   | 63 |
| 3.1.1.1   | Análisis previo de los residuos .....   | 63 |
| 3.1.1.2   | Análisis inmediato, elemental y poder calorífico .....                                      | 64 |
| 3.1.1.3   | Análisis térmico.....   | 65 |
| 3.1.1.4   | Cromatografía de gases .....  | 66 |
| 3.1.1.5   | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....  | 67 |
| 3.1.2     | Caracterización estructural .....   | 68 |
| 3.1.2.1   | Microscopía electrónica de barrido con detector EDX (SEM-EDX) .....                         | 68 |
| 3.1.3     | Caracterización porosa .....  | 69 |
| 3.1.3.1   | Adsorción física de gases y vapores: N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> y vapor de agua ..... | 69 |
| 3.1.3.2   | Porosimetría de Hg .....  | 72 |
| 3.1.3.3   | Densidades y volumen total de poro.....   | 73 |
| 3.1.4     | Análisis de la capacidad de adsorción .....   | 74 |
| 3.1.4.1   | Balanza de presión.....   | 74 |



|   |     |
|---|-----|
| 3.2 MATERIALES EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO: PIELES Y CUEROS ..  | 76  |
| ARTÍCULO I: <i>The Role of Crosslinking Treatment on the Pore Structure and Water Transmission of Biocollagenic Materials</i> .....   | 79  |
| 3.3 RESIDUOS DE CURTICIÓN.....  | 95  |
| 3.3.1 Origen y formación.....   | 95  |
| 3.3.2 Flujo de generación de residuos .....   | 95  |
| 3.3.3 Toma de muestras y preparación .....  | 96  |
| 3.3.4 Piel Deshidratada.....  | 97  |
| 3.3.5 Taninos vegetales .....   | 98  |
| 3.4 APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE RESIDUOS DE CURTICIÓN .....   | 98  |
| 3.4.1 Diseño y puesta a punto del sistema experimental.....   | 99  |
| 3.4.2 Pirólisis: Condiciones experimentales.....  | 100 |
| ARTÍCULO II: <i>Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study</i> .....                      | 101 |
| 3.4.3 Activación: Condiciones experimentales .....  | 113 |
| 3.4.4 Lavado de carbones activados .....  | 113 |
| 3.5 APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES .....   | 115 |
| 3.5.1 Adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs): Tolueno.....  | 115 |
| 3.5.2 Adsorción de gases en pre-combustión: CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> .....                                  | 119 |
| 3.5.3 Adsorción de mercurio en oxi-combustión .....   | 119 |
| 4. RETENCIÓN DE COMPUESTOS EN FASE GASEOSA .....  | 121 |
| 4.1 CAPTURA DE CO <sub>2</sub> Y PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> .....   | 124 |
| 4.2 SEPARACIÓN/CONCENTRACIÓN DE MEZCLAS CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....  | 127 |
| 4.3 ALMACENAMIENTO DE METANO.....   | 127 |
| ARTÍCULO III: <i>Influence of the pyrolysis step and the tanning process on KOH-activated carbons from biocollagenic wastes</i> ..... | 129 |
| 5. COLABORACIONES CON OTROS GRUPOS DE INVESTIGACIÓN .....   | 163 |
| 5.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs).....  | 165 |
| ARTÍCULO IV: <i>VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning</i> .....            | 169 |
| 5.2 RETENCIÓN DE MERCURIO .....   | 183 |

|  |     |
|--|-----|
| ARTÍCULO V: <i>Activated carbons from biocollagenic wastes of the leather industry for mercury capture in oxy-combustion</i> ..... | 187 |
| 6. PATENTE .....   | 229 |
| 7. CONCLUSIONES .....  | 253 |
| 8. COMUNICACIONES EN CONGRESOS .....   | 259 |
| 9. OTROS TRABAJOS RELACIONADOS CON LA TESIS .....  | 273 |
| 10. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA .....   | 277 |
| 10.1 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) .....   | 279 |
| 10.1.1 Espectros generales .....   | 279 |
| 10.1.1.1 Conclusiones parciales .....  | 284 |
| 10.1.2 Espectros de alta resolución de C1s, O1s y N1s .....  | 284 |
| 10.1.2.1. Materiales originales .....  | 284 |
| 10.1.2.1.1 Conclusiones parciales .....  | 287 |
| 10.1.2.2 Materiales pirolizados y carbones activados .....   | 287 |
| 10.1.2.2.1 Conclusiones parciales .....  | 290 |
| 10.1.2.3 Composición de cada grupo funcional .....   | 291 |
| 10.1.2.3.1 Conclusiones parciales .....  | 293 |
| 10.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA .....   | 293 |
| 10.2.1 Conclusiones parciales .....  | 295 |
| 11. BIBLIOGRAFÍA .....   | 297 |

## *Agradecimientos*

A los doctores Enrique Fuente Alonso y María Begoña Ruiz Bobes por todo su apoyo y ayuda en la realización de esta tesis, así como por su dedicación y confianza depositada en mí.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir su desarrollo en el Instituto Nacional del Carbón y, en especial, a los directores de este centro que han ido pasando durante el desarrollo de esta tesis, Doña Rosa María Menéndez López, Don Carlos Gutiérrez Blanco y Don Juan Manuel Diez Tascón.

Al Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2004-2007, del MEC, por su financiación a través del proyecto de estímulo a la transferencia de resultados de investigación (PETRI) “Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso” (MEC, PET2007\_0421\_02).

Al centro tecnológico AIICA por su colaboración imprescindible para la realización de este trabajo, en especial al Dr. Josep María Adzet y Matilde Santiago Lozano. A la empresa Miquel Farrés Rojas, por su apoyo económico en el proyecto PETRI, y el suministro de las muestras objeto de estudio.

A la Universidad de Girona por su apoyo incondicional en ciertas fases del trabajo, con especial mención a la doctora María José Martín Sánchez.

A mis compañeros de laboratorio, en especial a Rebeca, Nuria y Esteban por todo el apoyo y ayuda brindado en estos años, muchas gracias. A mis amigos y colegas Nacho, Eduardo, Alberto, Toño, Margarita, Noelia, Carmen, Nuria y Áurea por todos los buenos momentos pasados juntos. También quería agradecer a mis compañeros de fútbol sala, por hacerme pasar grandes tardes de fútbol todas las semanas.

Quería dedicar esta tesis a mis padres y hermanos. No creo que haya muchas oportunidades en la vida de poder devolver en parte todo el sacrificio y esfuerzo que han tenido que hacer para que yo pudiera tener una buena formación. Por ello, aquí tenéis el resultado de la cosecha, esto en parte es gracias a vosotros.

Por último, a mi mujer Carolina y mi hija Claudia, por su apoyo incondicional día tras día, su energía y alegría con los que he sido capaz de alcanzar esta meta.



## *Resumen*

Globalmente, el Sector del Curtido comprende una serie de actividades productivas que tienen por objeto la valorización y manipulación de pieles de animales sacrificados para el consumo humano, para proporcionar la materia prima adecuada a las industrias del calzado, confección, marroquinería, y tapicería. A pesar de utilizar un residuo de la industria cárnica, no podemos olvidar que la Industria del Curtido tiene un cierto impacto desde el punto de vista ambiental.

El objetivo final de esta tesis es obtener una metodología de aprovechamiento de residuos sólidos de curtición (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar), que permita obtener carbones activados con aplicaciones medioambientales en emisiones gaseosas, llevando a cabo asimismo, el estudio del posible aprovechamiento energético de las fracciones generadas durante la etapa de pirólisis del precursor.

La presente tesis forma parte de un proyecto PETRI: “Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso” (PET2007\_0421\_02), 2007-2009, cuya entidad financiadora es el MEC, y en el que participa la Universidad de Girona, el centro tecnológico AIICA (Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas) y la empresa Miguel Farrés Rojas SA, siendo estas dos últimas entidades parte integrante en el Sector del Curtido.

Inicialmente, se llevó a cabo una caracterización de diferentes pieles en etapas previas a su curtición y de varios cueros curtidos con diversos agentes curtientes (sales de cromo y taninos vegetales), con objeto de estudiar la influencia de la curtición en la porosidad y en la capacidad de adsorción de vapor de agua. A partir de los datos obtenidos de la adsorción de humedad por el cuero y la piel sin curtir, se puede obtener un conocimiento acerca de la naturaleza de las superficies, tanto para realizar la mejora del proceso de curtido llevando a cabo los ajustes pertinentes, como para conocer el grado de humedad necesario para un buen confort de una prenda.

Asimismo, se lleva a cabo la caracterización y análisis del poder calorífico de las fracciones obtenidas en la pirólisis de la mezcla de residuos sólidos de cuero: char, líquido condensable y gas. Destaca el elevado valor calorífico del char, adecuado para su uso como combustible sólido, incluso sin mezclar con carbón. Se desarrolló un modelo cinético de la pirólisis, mediante el uso de los parámetros cinéticos y teniendo en cuenta un modelo de reacciones independientes.

Para la obtención de carbones activados se procedió a la activación química con agentes alcalinos de los diferentes precursores: i) mezcla de residuos sólidos de curtición (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar) en las proporciones en que se generan en la propia industria, ii) piel desgrasada y deshidratada, iii) mezcla de taninos comerciales, y, iv) el material pirolizado o char obtenido para cada material. Tras una etapa final de lavado de los materiales, se obtuvieron carbones activados con un gran desarrollo textural, fundamentalmente microporoso, un carbono mayoritariamente de tipo grafitico, cierto contenido de enlaces simples C-O (-OH, C-O-C (alifático, éter), epóxido), carbonilo en éster y anhídridos, y nitrógeno de tipo pirrol/piridona, con pequeños contenidos de nitrógeno piridínico. Destaca la menor disminución de grupos

funcionales superficiales oxigenados en el carbón activado a partir del char de la mezcla de residuos de cuero.

Las características químicas de los materiales los hacen potencialmente aplicables a la adsorción de contaminantes gaseosos tales como COVs, CO<sub>2</sub> o Hg, la producción de hidrógeno, la separación/concentración de mezclas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> generadas en vertederos y digestiones anaerobias o el almacenamiento de metano. Finalmente, se llevó a cabo la comparación con carbones activados comerciales dando resultados muy prometedores para las citadas aplicaciones.

## *Abstract*

Tanning Industry comprises a series of productive activities aimed at the recovery and handling of skins wastes of slaughtered animals for human consumption, to provide adequate raw material for footwear, clothing, leather goods and upholstery industries. Despite using a waste of the meat industry, we can not forget that the tanning industry has some impact from the environmental point of view.

The final aim of this thesis is to obtain a methodology for the valorization of tanning solid waste into activated carbons with environmental applications on gaseous emissions, studying the energy use of the fractions generated during the pyrolysis of the precursor.

This thesis is part of a PETRI project: “Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso” (PET2007\_0421\_02), 2007-2009, with the financial support of MEC and participation of: University of Girona, the technological center AIICA (Research Association for the Leather Industries and Anexes) and the company Miquel Farrés Rojas SA, the last two entities being part in the Tanning Sector.

Initially, we carried out the characterization of different untanned skins and leathers tanned by various tanning agents (chromium salts and vegetable tannins), in order to study the influence of tanning process in the porosity of these materials and in the ability of water vapor adsorption. From the water vapour adsorption data obtained from the leather and untanned skin in various stages of relative humidity, it can obtain knowledge about the nature of the surfaces, thus to improve the tanning process by performing the relevant settings or to know the moisture needed for good comfort of a garment.

The characterization of the different fractions (pyrolyzed material or char, condensable liquid and gas) obtained from the pyrolysis of the leather solid wastes, was carried out. The calorific value of each fraction was also studied. It was obtained a high calorific value for the char, suitable for use as a solid fuel, even without mixed with coal. A kinetic model was developed for the pyrolysis process by using the kinetic parameters and taking into account a model of independent reactions.

Chemical activation with alkaline agents from different precursors was developed in order to obtain activated carbons. The precursors were: i) mixture of leather solid wastes (shavings, trimmings and buffing dust) in the proportions that are generated in the industry itself, ii) dehydrated and degreased skin, iii) mixture of commercial tannins, and iv) pyrolyzed material or char obtained from the pyrolysis of the materials mentioned above. Activated carbons with a high textural development, mainly microporous, were obtained after a final washing step of the activated materials. Activated carbons obtained have mainly graphitic carbon, with some content of single bonds with oxygen (-OH, C-O-C (aliphatic, ethers), epoxides) and carbonyl oxygen in ester and anhydrides, and nitrogen of pyrrole/pyridone, and to a lesser extent pyridine,

The chemical characteristics of the ACs make them potentially suitable for use in adsorption of gaseous contaminants (VOCs, CO<sub>2</sub>, Hg), hydrogen production, separation/concentration of natural gas from landfills and anaerobic digestion or methane storage. Finally, the comparison with commercial activated carbons was conducted, yielding very promising results in the application cited above.



## *Lista de Figuras y Tablas*

### **FIGURAS**

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Recreación del uso de pieles animales en la antigüedad.....   | 3  |
| <b>Figura 2.</b> Zapato conservado más antiguo del mundo.....  | 3  |
| <b>Figura 3.</b> Raspador. ....  | 4  |
| <b>Figura 4.</b> Estructura de la piel.....  | 5  |
| <b>Figura 5.</b> Mapa de Iberia, según Estrabón, con forma de piel de toro (buey).....   | 7  |
| <b>Figura 6.</b> Arqueta realizada en cuero bajo la técnica guadamecí. ....  | 7  |
| <b>Figura 7.</b> Obra realizada bajo la técnica Cordobán. ....   | 8  |
| <b>Figura 8.</b> Estructura simplificada de la cadena productiva del cuero y subproductos de la industria del curtido. ....                                | 9  |
| <b>Figura 9.</b> Piel de origen bovino. ....   | 11 |
| <b>Figura 10.</b> Esquema de producción de cuero curtido con sales de cromo o taninos vegetales. ....  | 11 |
| <b>Figura 11.</b> Cargas de los grupos reactivos de la piel en diferentes medios.....  | 13 |
| <b>Figura 12.</b> Bombo de curtición.....  | 14 |
| <b>Figura 13.</b> Estructura de dos clases de taninos: Hidrolizable (A) y Condensado (B)...  | 18 |
| <b>Figura 14.</b> Unión Tanino-Proteína cuero.....   | 19 |
| <b>Figura 15.</b> Árbol de quebracho.....  | 20 |
| <b>Figura 16.</b> Árbol de castaño. ....   | 21 |
| <b>Figura 17.</b> Árbol de mimosa.....   | 21 |
| <b>Figura 18.</b> Taninos comerciales más utilizados.....  | 22 |
| <b>Figura 19.</b> Balance de materia en un proceso de curtición convencional (curtición al cromo) de piel salada bovina (7). ....                          | 22 |
| <b>Figura 20.</b> Balance de materia en un proceso de curtición vegetal de piel salada bovina. ....  | 23 |
| <b>Figura 21.</b> Generación de residuos durante el curtido de la piel. ....   | 24 |
| <b>Figura 22.</b> Producción total de cuero curtido con taninos, y residuos sólidos de curtición vegetal (año 2009). [Datos suministrados por AIICA] ..... | 26 |
| <b>Figura 23.</b> Producción de energía primaria en España (año 2013).....   | 28 |
| <b>Figura 24.</b> Consumo de energía primaria en España por tipos (año 2013). ....   | 29 |
| <b>Figura 25.</b> Producción y consumo de energía primaria (miles de toneladas equivalentes de petróleo (ktep)). Fuente: MINETUR (SEE). ....               | 29 |
| <b>Figura 26.</b> Origen y tipos de biomasa.....   | 32 |
| <b>Figura 27.</b> Clasificación de los procesos de conversión de residuos biomásicos (17, 18). ....  | 34 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 28.</b> Fracciones generadas durante la pirólisis de biomasa. ....  | 35 |
| <b>Figura 29.</b> Distribución de productos de pirólisis con la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura. ....                        | 39 |
| <b>Figura 30.</b> Esquema de los diversos sistemas de tratamiento/eliminación de contaminantes: métodos biológicos (verde) y métodos químicos (naranja).....      | 40 |
| <b>Figura 31.</b> Representación esquemática de la estructura de un carbón activado.....  | 44 |
| <b>Figura 32.</b> Materias primas más utilizadas para la producción de carbón activado. ....  | 44 |
| <b>Figura 33.</b> Diagrama de procesos en la activación química. ....   | 47 |
| <b>Figura 34.</b> Reacciones involucradas con la parte mineral .....  | 49 |
| <b>Figura 35.</b> Diagrama de procesos en la activación física. ....  | 50 |
| <b>Figura 36.</b> Cuota de mercado según la aplicación (año 2012). ....   | 52 |
| <b>Figura 37.</b> Consumo mundial de carbón activado por países (año 2012) (122).....   | 53 |
| <b>Figura 38.</b> China: exportaciones de carbón activado a Japón. ....   | 54 |
| <b>Figura 39.</b> Esquema simple de la formación de residuos sólidos de curtición vegetal. ....   | 58 |
| <b>Figura 40.</b> Esquema-Plan de trabajo de la tesis doctoral.....   | 58 |
| <b>Figura 41.</b> Equipos automáticos para el análisis elemental y poder calorífico: LECO CHN-2000, LECO S-144DR y CALORÍMETROS IKA C4000 y GALLENKAMP. ..        | 65 |
| <b>Figura 42.</b> Termobalanza TGA Q5000IR.....   | 66 |
| <b>Figura 43.</b> Cromatógrafo Agilent 7890A con detector de espectrometría de masas Agilent MS 5975C.....  | 67 |
| <b>Figura 44.</b> Cromatógrafo HP 5890 series II con detector TCD.....  | 67 |
| <b>Figura 45.</b> Sistema de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: SPECS Phoibos HSA3500 100. ....   | 68 |
| <b>Figura 46.</b> Microscopios electrónicos de barrido DMS-942 y Quanta FEG 650. ....   | 68 |
| <b>Figura 47.</b> Isotermas de adsorción.....   | 70 |
| <b>Figura 48.</b> Dispositivo de adsorción de N <sub>2</sub> : Micromeritics ASAP 2420.....   | 71 |
| <b>Figura 49.</b> Equipo de adsorción de CO <sub>2</sub> : Quantachrome NOVA 4000e. ....  | 72 |
| <b>Figura 50.</b> Equipo de adsorción de vapor de agua: Hydrosorb HS-12-HT. ....  | 72 |
| <b>Figura 51.</b> Porosímetro de mercurio: Micromeritics Autopore IV.....   | 73 |
| <b>Figura 52.</b> Equipo para la determinación de la densidad real: Micromeritics AccuPyc 1330 Pycnometer. ....   | 74 |
| <b>Figura 53.</b> a) Balanza de suspensión magnética empleada, b) esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética..... | 75 |
| <b>Figura 54.</b> Fotos de las diferentes pieles y cueros: a) BCD, b) PS, c) CTL, d) VTL. ....  | 77 |
| <b>Figura 55.</b> Residuos de curtición. ....   | 95 |
| <b>Figura 56.</b> Flujo de generación de residuos.....  | 96 |
| <b>Figura 57.</b> Mezcla de residuos de cuero. ....   | 96 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 58.</b> Desmuestre mediante la técnica de cono y cuarteo.....  | 97  |
| <b>Figura 59.</b> Utilización de “rifles” para el desmuestre final. ....   | 97  |
| <b>Figura 60.</b> Biomaterial colagénico deshidratado. ....  | 98  |
| <b>Figura 61.</b> Dispositivo experimental para la pirólisis y activación. ....  | 99  |
| <b>Figura 62.</b> Medidas del horno tubular utilizado. ....  | 99  |
| <b>Figura 63.</b> Mezcla física agente activante-precursor carbonoso. ....   | 113 |
| <b>Figura 64.</b> Procedimiento de adición de HCl 5M para el lavado de la muestra. ....  | 114 |
| <b>Figura 65.</b> Dispensador volumétrico utilizado para el proceso de lavado.....   | 114 |
| <b>Figura 66.</b> Estructura química del tolueno en distintas representaciones.....  | 115 |
| <b>Figura 67.</b> Imagen y esquema del dispositivo experimental utilizado para desarrollar la experimentación con el tolueno. ....   | 116 |
| <b>Figura 68.</b> Dispositivo para la retención de mercurio. ....  | 120 |
| <b>Figura 69.</b> Procesos de captura de CO <sub>2</sub> de grandes fuentes estacionarias.....   | 125 |
| <b>Figura 70.</b> Esquemas de procesos de adsorción-desorción con sólidos. ....  | 126 |
| <b>Figura 71.</b> Emisiones antropogénicas de mercurio al aire en Europa, durante el año 2009, según datos del Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR).....  | 184 |
| <b>Figura 72.</b> Espectros generales de XPS de: a) BCT; b) BCTP; c) A; d) B. ....   | 280 |
| <b>Figura 73.</b> Espectros generales de XPS de: a) BCD; b) BCDP; c) C; d) D.....  | 281 |
| <b>Figura 74.</b> Espectros generales de XPS de: a) TM; b) TMP; c) E; d) F.....  | 281 |
| <b>Figura 75.</b> Composición superficial de las muestras por XPS (unidades: % en peso).283  |     |
| <b>Figura 76.</b> Taninos (a)) y enlace de los taninos a las fibras de colágeno (b)). ....   | 283 |
| <b>Figura 77.</b> Espectro de XPS del carbono, oxígeno y nitrógeno para: a) biomateriales y b) materiales pirolizados.....   | 284 |
| <b>Figura 78.</b> Espectros de alta resolución de XPS para carbono, oxígeno y nitrógeno, y la correspondiente deconvolución del ajuste para: a) BCT; b) BCTP; c) BCD; d) BCDP; e) TM; f) TMP. ....   | 286 |
| <b>Figura 79.</b> Espectros de alta resolución de XPS para carbono, oxígeno y nitrógeno, y la correspondiente deconvolución del ajuste para: a) BCT0.33; b) BCTP1; c) BCD0.26; d) BCDP1; e) TM0.43; f) TMP1. ....  | 289 |
| <b>Figura 80.</b> Composición de carbono (% en peso) y tipo de funcionalidad obtenido por XPS. Materiales obtenidos a partir de: a) Residuo de cuero; b) Biomaterial Colagénico Deshidratado; c) Mezcla de taninos.....  | 291 |
| <b>Figura 81.</b> Composición de oxígeno (% en peso) y tipo de funcionalidad obtenido por XPS. Materiales obtenidos a partir de: a) Residuo de cuero; b) Biomaterial Colagénico Deshidratado; c) Mezcla de taninos.....  | 292 |
| <b>Figura 82.</b> Composición de nitrógeno (% en peso) y tipo de funcionalidad obtenido por XPS. Materiales obtenidos a partir de: a) Residuo de cuero; b) Biomaterial Colagénico Deshidratado. (Negro: Estructuras tipo piridina; Blanco: Imina, amida, pirrol, piridona; Gris: Piridina N-Oxido, funcionalidades oxidadas). .... | 292 |

**Figura 83.** Isotermas de adsorción de vapor de agua a 25 °C para los carbones activados obtenidos por: a) activación directa; b) activación con etapa previa de pirólisis. .... 294

## TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabla 1.</b> Datos sector curtido ( <i>I</i> ). .....  | 9   |
| <b>Tabla 2.</b> Agentes curtientes. ....  | 17  |
| <b>Tabla 3.</b> Tipos de extractos curtientes (taninos) en relación con la parte del vegetal del que se obtiene. ....   | 20  |
| <b>Tabla 4.</b> Procesos que tienen lugar durante la pirólisis de la biomasa. ....  | 37  |
| <b>Tabla 5.</b> Principales parámetros y su efecto en la etapa de pirólisis (33, 35, 36). ....  | 38  |
| <b>Tabla 6.</b> Principales reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación química con hidróxidos alcalinos de materiales carbonosos. .... | 48  |
| <b>Tabla 7.</b> Reacciones de gasificación del material carbonizado. ....   | 50  |
| <b>Tabla 8.</b> Coste de las materias primas y precio del carbón activado. ....   | 54  |
| <b>Tabla 9.</b> Determinación de taninos combinados. ....   | 64  |
| <b>Tabla 10.</b> Condiciones operacionales en la termobalanza TGA Q5000 IR. ....  | 66  |
| <b>Tabla 11.</b> Métodos aplicados a las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> . ....  | 71  |
| <b>Tabla 12.</b> Principales propiedades del tolueno. ....  | 115 |
| <b>Tabla 13.</b> Notación simplificada de las muestras objeto de estudio. ....  | 279 |

# 1. INTRODUCCIÓN





### 1.1 LA INDUSTRIA DEL CURTIDO

#### 1.1.1 Nacimiento del curtido de la piel

La marroquinería en su forma más simple nació en la Prehistoria, ya que fue el principio del uso de las pieles en su forma más elemental. En la Prehistoria, los humanos estaban desprotegidos ante las adversidades climatológicas. Esto obligaba a que no pudiesen moverse a zonas más frías y en ciertas épocas debían estar prácticamente recogidos para evitar enfermar.

En los orígenes de nuestra historia, un cazador se cubrió, por primera vez, con la piel aún caliente del animal recién cazado, descubriendo la materia más aislante jamás hallada: **LA PIEL**. Así comenzaría su uso también en chozas, bolsos, calzados e incluso cuerdas.



**Figura 1.** Recreación del uso de pieles animales en la antigüedad.

En los primeros tiempos las pieles tenían un curtido muy básico. El uso de piedras y hueso ayudaba a la flexibilización de las pieles y su limpieza pero no aguantarían más que unos pocos meses.

La figura 2 muestra el zapato conservado más antiguo por ahora del mundo, encontrado en Armenia. Se cree que data en torno al 3500 a.C. (unos 5.500 años de antigüedad) y está hecho de una sola pieza de piel de vaca.



**Figura 2.** Zapato conservado más antiguo del mundo.

La primera herramienta que se inventó con el fin de curtir las pieles fue el **raspador**. Hasta ese momento, las pieles no tenían un tratamiento especial y no duraban más que

unos pocos meses. Con la nueva herramienta el cambio fue notorio y se mejoró tanto la calidad como la duración de las pieles curtidas.



**Figura 3.** Raspador.

Este raspador era enmangado por lo que no se agarraba con la mano la parte afilada. El enmangue en sí mismo fue un adelanto tecnológico que dio mayor precisión y resistencia a las herramientas.

El raspador es un útil prehistórico sobre lasca o sobre hoja que presenta en una extremidad un frente retocado regular, convexo, cortante y no abrupto cuyo tamaño podía variar desde los 5 cm hasta los 15 cm.

Este utensilio servía para poder desollar los animales y curtir las pieles aunque, su uso también se extendió a la obtención de carne de los huesos.

De esta forma comenzaba el duro trabajo del curtido de pieles en el Paleolítico Superior. Desde aquel momento los cambios han sido vertiginosos y la Industria de la Piel, con la colaboración y aportes de la Industria Química, fue incorporando paulatinamente nuevas tecnologías en los procesos industriales, lo que ha conducido a este sector a un crecimiento acelerado y permanente.

El origen de la industria del curtido se remonta a los tiempos más remotos. Los fenicios ya conocían perfectamente la elaboración de los cueros y su coloración. Los métodos empleados hoy en día tienen su origen en épocas remotas; con los años ha ido lográndose su perfeccionamiento y se ha podido abreviar el tiempo de curtido y mejorar las calidades.

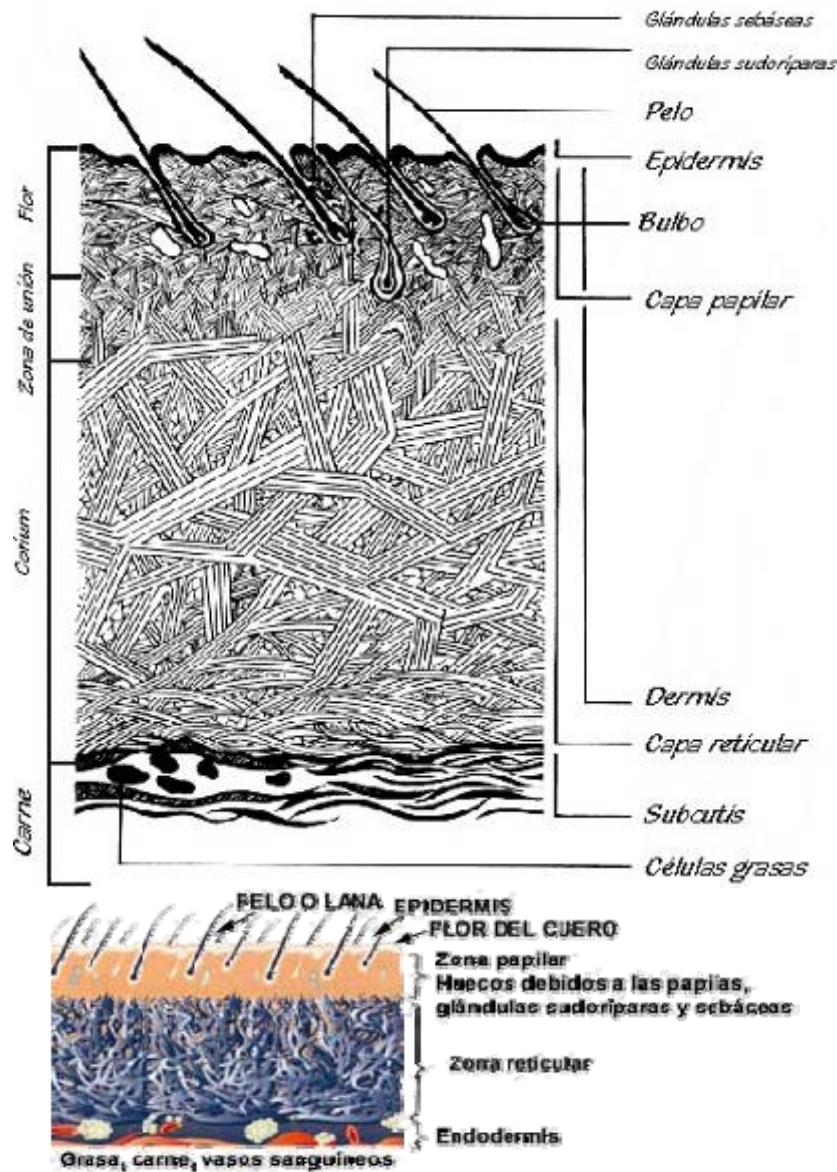
En Oriente ya se utilizaban las nueces de agallas y la corteza de roble para curtir las pieles de calidad fina. Los Árabes introdujeron el curtido con alumbre y sal común, y a mediados del siglo 20 se comenzaron a aplicar los procedimientos llamados al cromo.

Hoy en día la preparación de la piel para el curtido sigue basándose en la experiencia, tanto en los pequeños talleres que siguen trabajando artesanalmente como en las grandes fábricas. Las etapas o fases del trabajo son básicamente las mismas.



### 1.1.2 Estructura de la piel

La piel animal se compone de tres capas diferenciadas: la epidermis (capa exterior), el tejido conjuntivo (capa dermis) y el tejido subcutáneo. Durante el tratamiento de la piel la dermis debe separarse de las otras.



**Figura 4.** Estructura de la piel.

Observando al microscopio un corte transversal de una piel fresca de bovino es fácil diferenciar sus constituyentes: los pelos; una delgada capa externa, la epidermis, y una ancha capa media, la dermis, en esta capa que constituirá la piel pueden distinguirse a simple vista las dos capas que la forman: la capa superior, es la capa papilar, atravesada, por orificios capilares y salidas de las excreciones producidas por las glándulas sebáceas y sudoríparas. Cada piel posee un dibujo granular distinto, que le confiere su atractivo particular, esto se debe a que está limitada exteriormente por una membrana que cierra sus poros y cuyas sinuosidades constituyen la grana natural o flor del cuero.

Bajo la capa papilar se encuentra la capa reticular, compuesta, principalmente por un gran número de filamentos cruzados responsables de la resistencia y la solidez de la piel. En la piel bovina encontramos que la relación entre la capa papilar y reticular es de 1 a 3,5; es decir, se trata de una piel muy sólida.

La dermis contiene un 90 % de proteínas, en su mayor parte colágeno. Al preparar la piel se tiene en cuenta las propiedades de las moléculas de colágeno, que absorben fácilmente el agua y ligan las distintas sustancias del tratamiento. El conocimiento de los factores que intervienen en la transmisión de agua a través de la red fibrosa de colágeno de la piel y el cuero es esencial en la fabricación de materiales que ofrezcan mejores prestaciones y mantengan un nivel suficientemente alto de transpirabilidad y permeabilidad para asegurar la comodidad para el usuario. Por tanto, el estudio de la estructura y la conectividad de los poros en la piel y el cuero es básico, ya que influye en los procesos de transporte de calor y masa.

### **1.1.3 Los fundamentos del curtido**

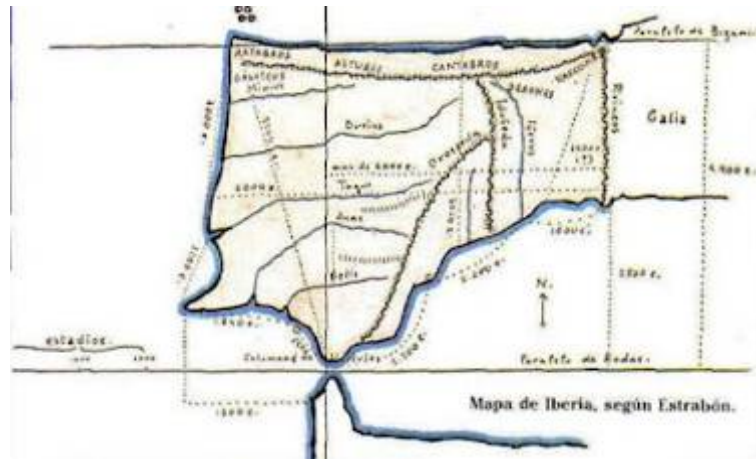
Esta piel así formada no puede conservarse durante un largo tiempo, pues sufre un proceso de putrefacción. Para evitarlo se la pone en contacto sus sustancias que, al ser absorbidas por las fibrillas de la dermis, se combinan con ellas, haciéndola insoluble e imputrescible. Esta operación se llama curtido y la piel así tratada recibe el nombre de cuero.

En la actualidad se admite que el proceso del curtido se verifica en dos fases: en la primera se produce el fenómeno físico de la absorción y penetración de la materia curtiente en los poros de la piel; en la segunda se realiza la combinación de ésta con las sustancias proteicas constitutivas de la piel, formando compuestos complejos que van progresando hacia las capas interiores de la misma, hasta que ésta quede completamente combinada.

La piel puede ser curtida conservando el pelo o sin él. En el primer caso suele tomar el nombre comercial de piel propiamente dicha y su industria constituye la peletería; en el segundo toma, por lo general, el nombre de cuero.

### **1.1.4 El cuero en España**

En España la piel y el cuero han tenido una influencia bastante notoria. Si buscamos referencias sobre estas, no se tardará mucho en encontrar más de alguna palabra que certifique esta relación.



**Figura 5.** Mapa de Iberia, según Estrabón, con forma de piel de toro (buey).

Es típico haber escuchado la frase de que España tiene la forma de la piel de un toro como decía Estrabón (siglo I a.C.) y cuyo mapa se muestra en la imagen superior.

Pero no hace falta buscar este tipo de similitudes para ver que en esta tierra la relación con la piel y el cuero está muy extendida y existe una larga tradición además de trabajo con estas materias.

Así que es fácil asociar palabras referentes al cuero con España como ocurre con el guadamecí, que es el cuero pintado o aquél labrado artísticamente. Andalucía es donde se puede ver el máximo exponente en este arte y destaca en ella Córdoba que obtuvo tanta fama que fue imitada tanto en Francia como en Italia.



**Figura 6.** Arqueta realizada en cuero bajo la técnica guadamecí.

Otra palabra que representa el uso del cuero en España es Cordobán que hace referencia como no puede ser de otra forma a la ciudad de Córdoba, y cuya técnica tenía la piel de cabra como materia prima. Incluso hoy en día según el diccionario de la Real Academia Española la palabra Cordobán significa Piel curtida de macho cabrío o de cabra.



**Figura 7.** Obra realizada bajo la técnica Cordobán.

La diferencia fundamental entre estas dos técnicas es que la primera tenía un fin más artístico y la segunda un objetivo más práctico ya que podía usarse para la creación de guantes, estuches o cofres.

A estas palabras que aluden principalmente a Córdoba hay que añadir la palabra marroquinería que tiene como máximo exponente a Ubrique y además tiene el privilegio de ser sinónimo de calidad tanto en los materiales como en el trabajo y en el producto final.

### **1.1.5 El cuero bovino**

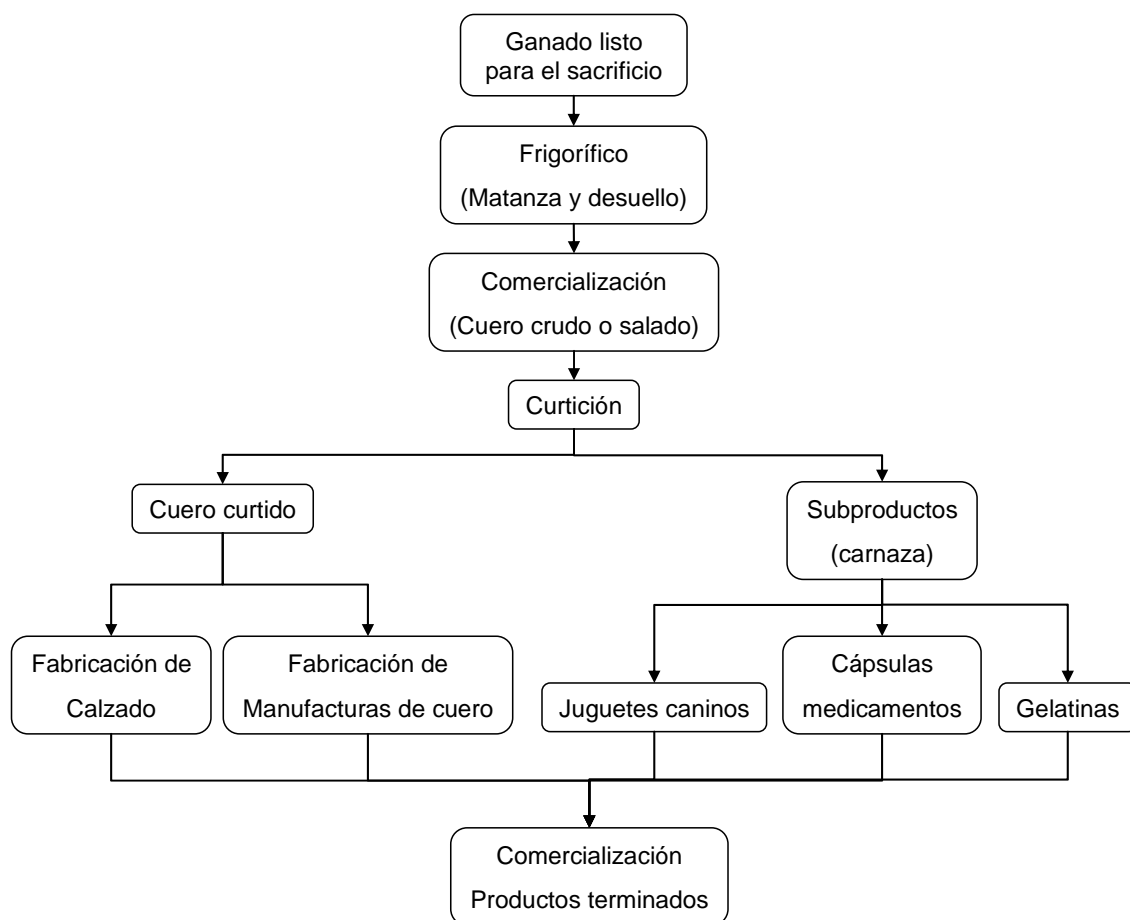
Los cueros de vacuno son, por lo general, de gran calidad. Se trata de cueros formados por un tejido resistente y elástico que proporcionan un acabado al tacto muy fino y elegante, con texturas suaves y de gran duración.

Este cuero da muy buen resultado y se puede usar para hacer unas confecciones de gran calidad. Aun así, debe tenerse en cuenta ciertos aspectos tales como que la piel de un animal joven es mejor que la de un animal de avanzada edad.

También hay que tener en cuenta la alimentación del animal y a qué se destina este. Es importante que el animal no haya sido alimentado para conseguir masa muscular y que tampoco se destine a realizar mucho trabajo físico ya que en estos casos el cuero que se consigue no llegará a la calidad recomendada.

### **1.1.6 El sector del curtido**

La industria del curtido utiliza la piel animal que se produce como subproducto de las industrias cárnica y láctea, y que, de no ser por el curtido, habría que eliminar por otros medios, como a través de vertederos o mediante incineración. El cuero es el principal producto del sector industrial del curtido. Se trata de un producto industrial intermedio, con aplicaciones en sectores subsidiarios de la industria de bienes de consumo. Las industrias del calzado, la ropa, los muebles, la automoción y la marroquinería son los destinos más importantes para la producción de los curtidores europeos.



**Figura 8.** Estructura simplificada de la cadena productiva del cuero y subproductos de la industria del curtido.

Los datos del año 2012 del Sector del Curtido Español se resumen a continuación.

**Tabla 1.** Datos sector curtido (1).

| ESTRUCTURA INDUSTRIAL ESPAÑOLA  |             | 2012            |              |
|---------------------------------|-------------|-----------------|--------------|
| EMPRESAS                        |             | 126             |              |
| EMPLEO                          |             | 3.105           |              |
| PRODUCCIÓN (miles euros)        |             | 726.457         |              |
| ESTRUCTURA INDUSTRIAL POR CC.AA | Nº EMPRESAS | Nº TRABAJADORES | % EMPRESAS   |
| CATALUÑA                        | 55          | 1.280           | 43,7         |
| COMUNIDAD VALENCIANA            | 31          | 560             | 24,6         |
| MADRID                          | 13          | 470             | 10,3         |
| MURCIA                          | 12          | 250             | 9,5          |
| RESTO CC.AA.                    | 15          | 545             | 11,9         |
| <b>TOTAL</b>                    | <b>126</b>  | <b>3.105</b>    | <b>100,0</b> |

En cuanto a la industria del curtido en España, que sufre una clara concentración de su actividad en determinadas comunidades autónomas, se ha visto una importante evolución tecnológica hasta la actualidad. Goza de un reconocido prestigio a nivel internacional, por su tradición, su saber hacer, la calidad de sus productos y la de su materia prima. A pesar de esto sufre la competencia creciente de los países emergentes, especialmente de extremo oriente pero también de la Europa del este.

El Sector está constituido por más de 125 empresas y da ocupación a más de 3000 trabajadores. El curtido bovino supone alrededor del 67 % del total de la producción del sector, seguido del ovino con y sin lana, que representa el 21 %, y el 12 %, que corresponde al resto de la curtición de piel caprina, porcina, conejo y reptil. La producción total sería de 24.036.000 m<sup>2</sup> y 3.271 Tn de suela.

La producción del sector, en base a datos del año 2012, sobrepasa los 725 millones de euros. El comercio exterior de Curtido Acabado en 2012 presenta un saldo favorable, con unas exportaciones de 399,7 millones de euros, (alrededor del 55 % de la producción), y unas importaciones de 346 millones de euros. Las cifras de exportación e importación incluyen los intercambios intracomunitarios. La UE en su conjunto es el principal destino de las exportaciones de curtido acabado español, absorbiendo en el año 2012 el 52.8 % de las mismas. Los principales países de destino del curtido acabado son Italia, Francia, Portugal, Hong-Kong, China, Marruecos, Turquía, Alemania, India y Reino Unido lo que certifica el prestigio y reconocimiento del curtido español, consecuencia de su alto contenido de diseño y moda, de la experiencia y conocimiento (know how) y de la calidad de sus pieles.

China sigue siendo el líder mundial en la producción de cuero curtido -debido entre otros a los bajos costes en mano de obra y falta de regulación ambiental en el proceso de curtido- seguido de Italia y la India.

La competencia de terceros países, los costes medioambientales, los precios y disponibilidad de materia prima, junto a los problemas propios de los países occidentales derivados de unos costes superiores, hacen que la industria como sector deba plantearse cómo afrontar los próximos años para asegurar la continuidad de la industria, apostando por la calidad, innovación, moda y diseño.

Una de las maneras de competir a nivel mundial consistiría en el apoyo a proyectos dirigidos a intentar disminuir el impacto medioambiental de las empresas de este sector desarrollando trabajos para minimizar la generación de residuos procedentes de la industria del curtido, y convertirlos en subproductos con un valor añadido que puedan tener aplicaciones incluso para las propias industrias de este sector.

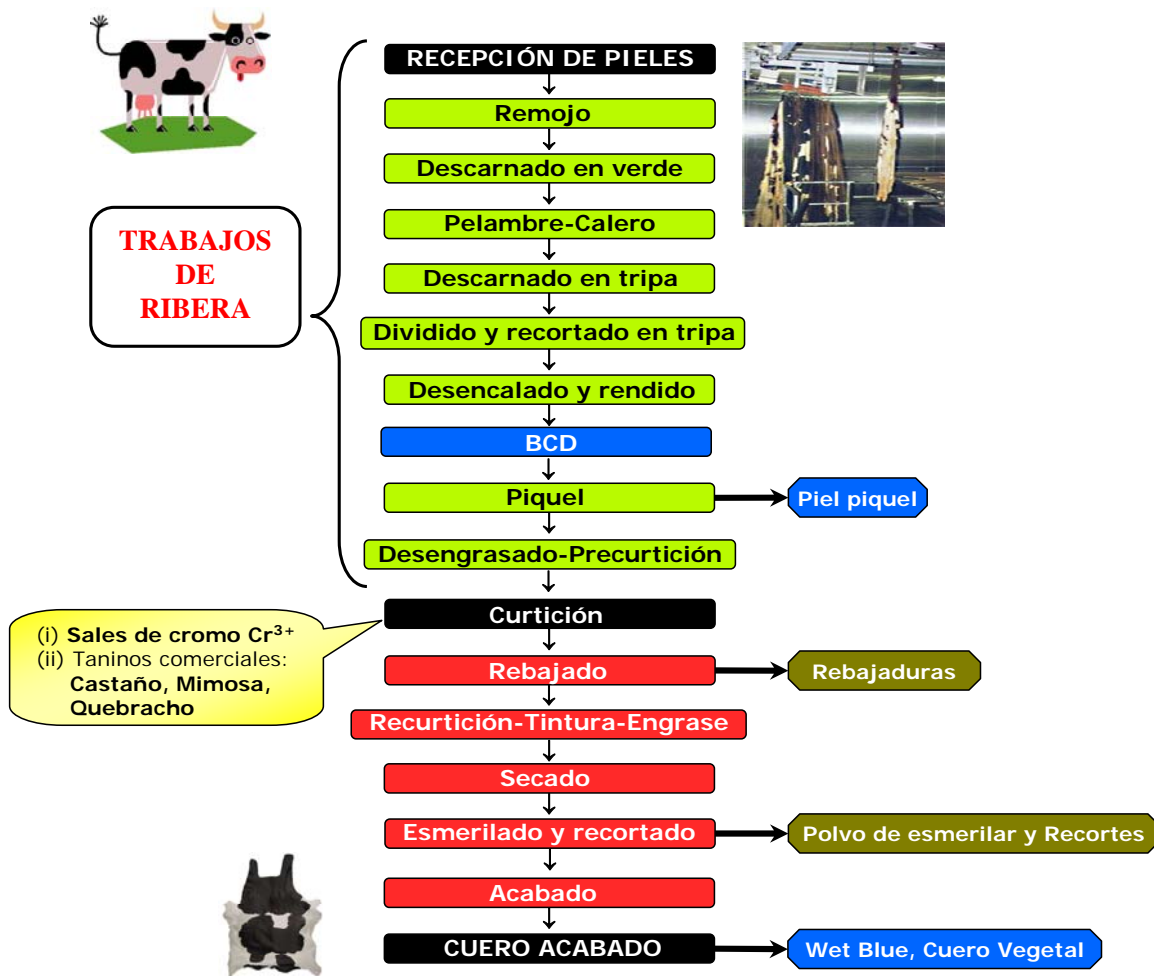
En la presente tesis nos centraremos en la valorización de residuos sólidos procedentes de operaciones mecánicas (rebajadura, recorte, esmerilado) posteriores al proceso de curtición por agentes vegetales (taninos) de piel de origen bovino, materia prima utilizada por la industria del curtido suministradora de los residuos estudiados en este trabajo.



**Figura 9.** Piel de origen bovino.

### 1.1.7 Proceso de fabricación de cuero

Las pieles desolladas de los animales (pieles en bruto) se someten a las siguientes operaciones (2):



**Figura 10.** Esquema de producción de cuero curtido con sales de cromo o taninos vegetales.

Fundamentalmente se utilizan en la industria del curtido dos tipos de curtición: vegetal y mineral. En el presente trabajo, la empresa cofinanciadora del proyecto (MEC, PET2007-0421-02) (3) Miquel Farrés, suministradora de todos los residuos utilizados, solamente emplea curtición vegetal, razón por la cual a partir de este momento todo lo que se comente sobre el proceso de fabricación se refiere solamente a este tipo de curtición.

La curtición es un proceso que pretende estabilizar las propiedades de la piel del animal sin que sufra cambios naturales de descomposición y putrefacción. El proceso de curtido de la piel protege al cuero contra algunos efectos ambientales, tales como degradación por microbios, el calor, el sudor o la humedad, etc.

La curtición mantiene las propiedades más deseadas de la piel: resistencia al desgaste, a la humedad, flexibilidad y aspecto exterior agradable al tacto y a la vista. Por otro lado, la piel tratada por curtición rara vez produce intolerancias de tipo alérgico. De ocurrir estas alergias suele ser a causa de los tintes que se usan en las pieles ya curtidas.

En la industria del curtido, las pieles en bruto se transforman en cuero por medio de una serie de operaciones mecánicas y químicas. El curtido suele ser realizado en tres fases distintas: preparación de la materia prima bruta para el curtido con agentes curtientes, curtición con agentes vegetales, y el post-curtido para dar color al cuero acabado.

### **Desuello**

En primer lugar, en el matadero, se quita la piel al animal. Es una etapa en la que hay que tener cuidado ya que un procedimiento inadecuado puede dar lugar a defectos en la piel (desgarros o roturas) perdiendo así gran parte de su valor.

### **Conservación de la piel en bruto**

Para conseguir que las pieles se encuentren en las mejores condiciones cuando lleguen a las tenerías, son necesarias una serie de operaciones de conservación o curado que las preserven de putrefacciones y degradaciones. La piel recién desollada contiene un 60 % de humedad, lo que supone una circunstancia favorable para que se produzca la degradación de la misma. Además, la piel posee unas partes que no sirven para obtener cuero (el hocico, la cola, etc.). El primer paso será eliminar todas estas partes recortándolas.

Para evitar la putrefacción de la piel durante el tiempo que transcurre entre el desuello del animal y la puesta en fabricación, una serie de métodos de conservación de la piel son aplicados: “secado”, “salado” o “refrigeración”.

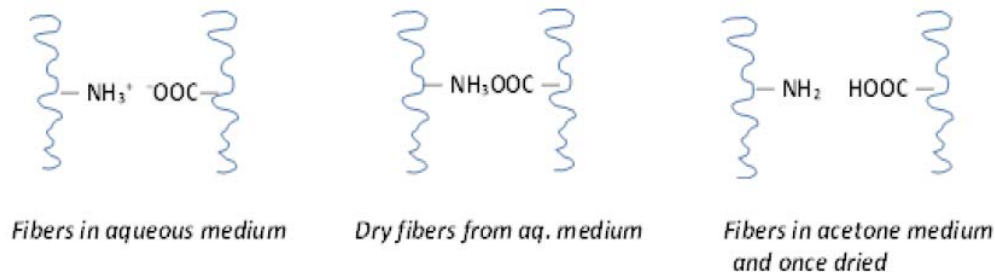
### **Trabajos de ribera**

Los trabajos de ribera engloban una serie de operaciones cuya finalidad es la limpieza de la piel, eliminando todo lo que no son fibras de colágeno (sal, proteínas solubles, epidermis, pelo, etc.). Las principales operaciones son:



- Remojo: tratamiento con agua de la piel en bruto que persigue la humectación y la limpieza de la piel de sangre, cascarrias, productos de conservación adicionados anteriormente, etc.
- Pelambre-calero: se realiza en el caso de no desear conservar el pelo. En el pelambre se elimina la epidermis y el pelo de la piel y en el calero se produce el aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno.
- Descarnar: consiste en limpiar el lado carne de la piel de restos de carne y grasa que puedan haber quedado en ella.
- Desencalado: consiste en la eliminación de los álcalis que contiene la piel en este punto para evitar posteriores problemas de absorción impidiendo una buena curtición.
- Rendido: tiene por objetivo el aflojamiento de la estructura del colágeno mediante la adición de enzimas proteolíticas, elimina los restos de epidermis y pelo que puedan quedar en la piel, así como buena parte de la grasa natural del animal.
- Si secamos una piel desencalada y rendida se obtiene un material translúcido con una estructura tipo maíz. Durante la operación de secado, las fibras se unen entre sí convirtiendo la piel en un material resistente y compacto y muy difícil de ser penetrado por una solución.

Si queremos obtener un material flexible, esponjoso y opaco que pueda absorber más fácilmente una solución, tenemos que ser conscientes de que las fibras deben permanecer separadas durante el proceso de secado. Una forma de hacerlo es cambiar la polaridad del medio en el que se encuentran las fibras desde agua a un disolvente orgánico menos polar como por ejemplo acetona.



**Figura 11.** Cargas de los grupos reactivos de la piel en diferentes medios.

En el secado de la piel en medio acuoso, los grupos están unidos entre sí por fuerzas electrostáticas (tal y como aparecen en la figura central). Mediante la reducción de la polaridad del medio de inmersión se descargan los grupos iónicos de las fibras. Si se retira después la acetona, los grupos reactivos no tienen carga eléctrica y durante la operación de secado no pueden unirse unas a otras, permaneciendo las fibras separadas, y obteniéndose una piel fibrosa, flexible, opaca, esponjosa y blanca que se denomina: **BCD** (Biomaterial Colagénico Deshidratado) (4). Mediante este proceso, la grasa es eliminada al mismo tiempo que el agua.

- Píquel: Consiste en incorporar ácido a la piel al mismo tiempo que se añade una sal neutra para impedir el hinchamiento. Las principales funciones de esta etapa son: (i) eliminar la cal residual retenida desde el apelambrado; (ii) interrumpir el efecto enzimático del rendido; (iii) preparar las pieles para la curtición; (iv)

preservar la piel frente a la acción de agentes degradantes (se pueden conservar durante meses); y (v) facilitar el desengrase. Se obtiene una piel piquelada (**PS**, Pickled Skin).

- **Desengrasado:** Esta etapa consiste en la eliminación de las grasas naturales que contiene la piel, ya que éstas impiden la absorción regular de los agentes curtientes y dificulta su reacción con el colágeno. El proceso se puede realizar mecánicamente por prensado o químicamente por adición de disolventes orgánicos.
- **Precurtición:** Las pieles piqueladas o muy desengrasadas se someten a un tratamiento con productos poco reactivos que pueden ser baños residuales o productos fenólicos sulfonados preparados ya para este objetivo o una mezcla de ambas cosas. Normalmente estas sustancias son las primeras que penetran en la piel, bloquean de forma reversible los grupos reactivos del colágeno y con ello favorecen la penetración de las moléculas realmente curtientes.

### **Curtición**

La curtición es el tratamiento de la piel piquelada con agentes curtientes para estabilizar las fibras de colágeno, hacerlas imputrescibles y conferir a la piel una resistencia a la temperatura superior a la que tiene en estado natural. El agente curtiente se combina, por lo menos en parte, irreversiblemente con el colágeno. La curtición puede realizarse con dos tipos de agentes: (i) de tipo orgánico (taninos vegetales) o (ii) inorgánico (sales de cromo, aluminio, zirconio, silicio, titanio, etc.), en función del uso que se le de posteriormente a la piel curtida.



**Figura 12.** Bombo de curtición.

La estabilidad de la proteína, que mencionamos anteriormente, viene dada por la formación de enlaces transversales, en los que participa el agente curtiente dando lugar a una reticulación de la estructura.

Como consecuencia de lo anterior, se nota una disminución de la capacidad de hinchamiento del colágeno, además de un aumento de la temperatura de contracción (TC) que es aquella en la que se inicia la gelatinización del colágeno.

Un cuero curtido debe cumplir las siguientes condiciones:

- a) Resistencia hidrotérmica, es decir, el cuero debe soportar una temperatura mayor que el colágeno crudo, utilizando agua en ebullición.
- b) El colágeno curtido en condiciones húmedas debe resistir el ataque de las enzimas.
- c) Debe tener una estabilidad química tal, que los cueros no sufran deterioro bajo condiciones de uso o almacenamiento.
- d) Debe retener las propiedades físicas de la estructura fibrosa de la piel natural.

### Post-curtición

Una vez que los cueros están curtidos, éstos se someten a una serie de operaciones que hacen variar considerablemente el aspecto final del cuero en propiedades tales como el tacto, la suavidad, la plenitud, el aspecto de la flor, y en general, todas las propiedades físicas medibles del cuero. Las operaciones se definen como:

- Ecurrir y rebajar: el cuero curtido se suele rebajar para igualar el grosor de una parte a la otra del mismo cuero, también de un cuero a otro. En esta operación se generan las **rebajaduras** como residuo sólido. Para facilitar las operaciones es necesario el escurrido del cuero. En esta operación se expulsa parte del agua que contiene el cuero, además de que queda completamente plano y sin arrugas, aumentando al máximo la superficie.
- Recurtición: en esta operación se introducen diferentes sustancias en el cuero ya curtido para modificar propiedades como el tacto, el relleno, la firmeza, la capacidad de teñido, la resistencia al sudor, etc.
- Tintura: Es un proceso que consiste en la aplicación al material curtido de un tratamiento con una disolución del colorante sintético, lo que proporciona a la piel el color deseado. El cuero, una vez teñido, debe ser resistente a la transpiración, migración, lavado, luz y limpieza en seco. Debido a que la piel no soporta temperaturas muy altas, nunca se obtendrán solidez de color tan altas como en textiles.
- Engrase: con el engrase se lubrican las fibras del cuero con el objeto de obtener un cuero que no rompa al secarlo y que presente la flexibilidad y tacto adecuados.

### Secado

- El secado se basa en una eliminación parcial del agua que contiene la piel. El curtidor para secar las pieles, inicialmente las colgaba al aire, y si era necesario acelerarlo debido a las condiciones ambientales, usaba aire caliente en diversos tipos de secadero. El secado es algo más que la simple eliminación de la humedad para permitir la utilización práctica del cuero, pues también contribuye a la producción de las reacciones químicas que intervienen en la fabricación del cuero, por lo que constituye uno de los pasos más importantes en la calidad del cuero. Durante la operación de secado y dependiendo del tipo de sistema que se utilice se producen migraciones de diversos productos, formación de enlaces, modificación del punto isoeléctrico, etc., es decir, que ocurren modificaciones importantes. Se pueden distinguir dos formas de secar el cuero: sin someterlo a tensión o bien estirándolo. El primer tipo de secado se puede realizar: i) en cámara y en túnel, ii) por bomba de calor, iii) al aire libre. Es importante

controlar la humedad final de los cueros para obtener el mayor rendimiento posible de superficie y retirar parte de su elasticidad, alcanzando una estabilidad de la forma y, obteniendo un cuero más armado.

### **Operaciones mecánicas:**

Existen una serie de operaciones mecánicas previas al acabado que pueden variar en orden y cantidad, según el artículo final deseado.

- **Recortar:** Se eliminan del cuero las partes arrugadas y con defectos, dándole mejor presentación. En esta operación se generan los **recortes** como residuo sólido.
- **Esmerilar:** Se esmerila el cuero, generalmente para disimular los defectos de la flor. Esta operación se realiza con una muela o con una máquina de esmerilar. En esta operación se genera el **polvo de esmerilar** como residuo sólido.

### **Acabado**

Por acabado se entiende un conjunto de operaciones basadas en el tratamiento superficial del cuero para darle el aspecto final con el cual es comercializado. Consiste en una serie de tratamientos con el fin de mejorar la apariencia de la superficie del cuero, uniformizar el color y el brillo y mejorar el tacto de la piel. El acabado proporciona resistencia a la lluvia, golpes, roces y a cualquier tipo de esfuerzos mecánicos externos, a la vez que da el aspecto deseable a la piel.

Dependiendo del aspecto que presente la superficie de la piel y el resultado que se quiera obtener, la aplicación del acabado será distinta. Si lo que se quiere es resaltar las características de la piel se aplican capas muy finas que dan brillo y textura. Otras veces lo que se quiere es corregir las imperfecciones de la piel para lo cual se hace necesaria la aplicación de capas mas gruesas.

- **Cilindrar:** es una operación mecánica que tiene como objetivo dar compacidad al cuero.

### **Pesado y empaquetado**

Es el último paso del proceso productivo que consiste en empaquetar y pesar la piel.

#### **1.1.8 Materiales curtientes**

Materias curtientes son aquellas sustancias que tienen la propiedad de que sus soluciones, al ser absorbidas por las pieles de los animales las transforman en cueros. Las buenas características del material curtiente, se determinan en el color que le va a transmitir a los cueros una vez finalizado el proceso de industrialización, la calidad resultante y la facilidad que tengan durante el curtido de formar ácidos, ya que su intervención es primordial en un buen acabado del trabajo.

En términos generales podemos dividir la curtición de acuerdo al tipo de curtiente. De acuerdo a ello, haremos la siguiente división:

**Tabla 2.** Agentes curtientes.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>PRODUCTOS INORGÁNICOS</b>      | Sales de Cromo<br>Sales de Aluminio<br>Sales de Hierro<br>Sales de Circonio<br>Polifosfatos<br>Sílice |
| <b>PRODUCTOS ORGÁNICOS</b>        | Curtientes vegetales (taninos)<br>Derivados Lignosulfónicos<br>Curtientes sintéticos                  |
| <b>OTROS CURTIENTES ORGÁNICOS</b> | Aldehídos<br>Parafinas sulfocloradas<br>Aceites<br>Resinas  |

Los agentes de curtido más usados son las sales de cromo trivalente y los curtientes vegetales (taninos).

El **sulfato básico de cromo** ( $\text{Cr}^{3+}$ ) es el agente de curtición más ampliamente utilizado para la conversión de las fibras de colágeno putrescibles en matriz de cuero no putrescible. Los cueros curtidos al cromo presentan una mejor resistencia mecánica, extraordinario comportamiento para el proceso de tintura y una mejor resistencia hidrotermal en comparación a la piel curtida con taninos vegetales. El curtido con sales de cromo representa el 80 % de la producción total de cuero en el mundo. El curtido mineral se aplica cuando se desea obtener cueros finos, muy flexibles, delgados y suaves.

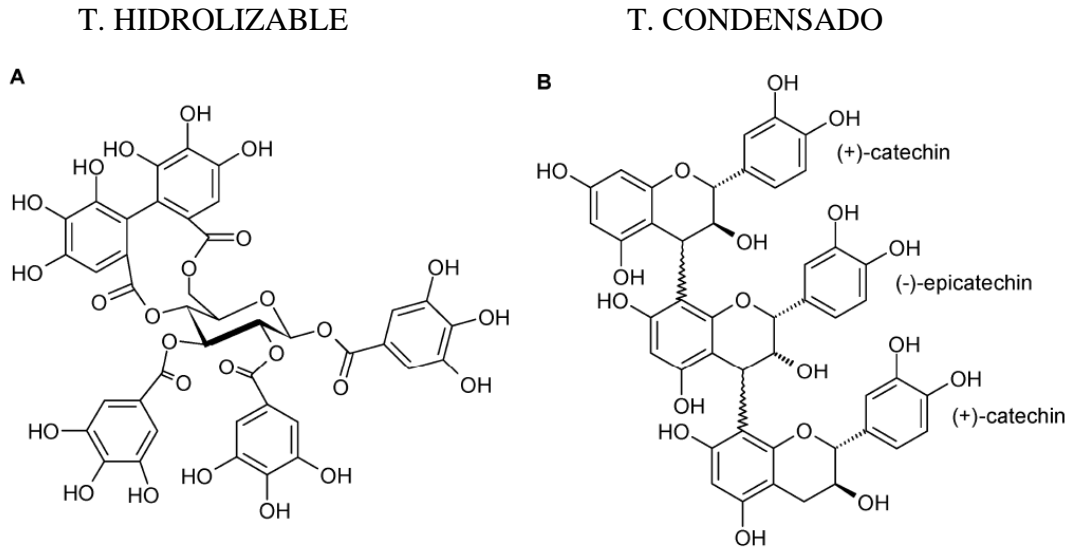
El **curtido vegetal** es tan antiguo como la historia del hombre y se remonta a la prehistoria. Surgió, como tantos otros avances, por la observación que puso en evidencia que si una piel cruda entraba en contacto con la corteza, madera u hojas de ciertas plantas, aquella se manchaba y esas partes aparentemente dañadas, resultaban favorecidas al quedar indemnes a la putrefacción. Con el tiempo comenzó el desarrollo de la industria del cuero basada en la utilización de taninos que eran producidos por una gran variedad de vegetales y que permitían su aplicación con relativa sencillez. Este sistema de curtido vegetal fue la norma en la producción de cueros curtidos hasta que se inició la industria del curtido al cromo. El curtido vegetal, se aplica en particular a las pieles de los bovinos destinadas a la producción de cueros para suelas de calzado.

Los taninos son compuestos de origen vegetal, de naturaleza polifenólica, hidrosolubles y con estructura química compleja. Químicamente son metabolitos secundarios de las plantas, fenólicos, no nitrogenados, solubles en agua y no en alcohol ni solventes orgánicos. La fórmula  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ , considerada en algunos libros como la del tanino común, es sólo aproximada, ya que son polímeros complejos. Hay dos categorías de taninos, clasificados basándose en su vía de biosíntesis y sus propiedades químicas: los taninos condensados y los taninos hidrolizables.

- Los taninos hidrolizables son polímeros heterogéneos formados por ácidos fenólicos, en particular ácido gálico, y azúcares simples. Son más pequeños que los taninos

condensados y son hidrolizados con más facilidad, sólo basta ácido diluido para lograrlo. La mayoría tiene una masa molecular entre 600 y 3000. Ej.: tanino de castaño.

- Los taninos condensados (a veces también llamados proantocianidinas) son polímeros de un flavonoide llamado antocianidina. Es común encontrarlos en la madera de las plantas leñosas. Ej.: taninos de mimosa y quebracho.

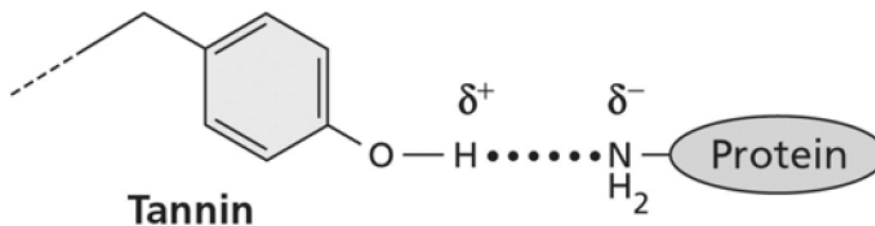


**Figura 13.** Estructura de dos clases de taninos: Hidrolizable (A) y Condensado (B).

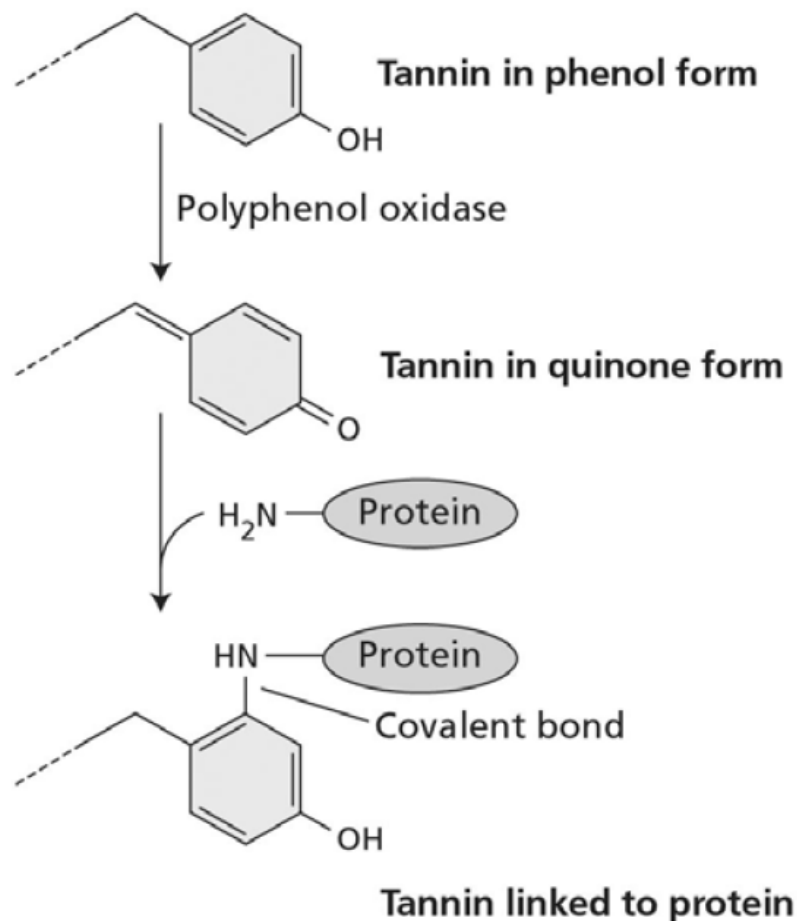
La curtición vegetal estabiliza la estructura del colágeno por formación de enlaces transversales entre fibras, mediante moléculas tánicas que posean varios grupos reactivos. Para que una sustancia pueda formar enlaces transversales entre las fibras de colágeno y por consiguiente, tenga propiedades curtientes, es condición indispensable que posea varios grupos reactivos y un cierto tamaño mínimo, que le permita unir varias fibras a la vez.

La combinación de las proteínas de la piel con los taninos se verifica por los grupos fenólicos de los taninos con los amino de las proteínas. Las formas de enlace entre los taninos y las proteínas son:

a) Enlaces de hidrógeno entre taninos y proteínas (5):



b) Enlace covalente a la proteína tras una oxidación (6):



**Figura 14.** Unión Tanino-Proteína cuero.

Los cueros fabricados mediante la curtición vegetal total se destinan a la industria de suelas, correas, talabartería, tapicería, equipajes, etc. por las características que les confiere este tipo de procesos. Por otro lado, también se producen por este sistema los cueros para artesanías, además de la recurtición del cuero curtido al cromo para capelladas y prendas de vestir, que también requiere la utilización de extractos curtientes vegetales.

Los **taninos** se extraen de las plantas con agua o con una mezcla de agua y alcohol, que luego se decanta y se deja evaporar a baja temperatura hasta obtener el producto final. Los taninos tienen un ligero olor característico, sabor amargo y astringente, y su color va desde el amarillo hasta el castaño oscuro. Expuestos al aire se tornan oscuros y pierden su efectividad para el curtido.

Los curtientes vegetales pueden ser naturales, sin ninguna clase de tratamientos, o se pueden colorear y tratar químicamente. Casi todas las plantas contienen curtientes, sin embargo, se aprovechan pocos tipos de plantas, sólo aquellas que permiten un alto rendimiento y una buena calidad de extracto. Los extractos curtientes industriales más importantes son los siguientes:

**Tabla 3.** Tipos de extractos curtientes (taninos) en relación con la parte del vegetal del que se obtiene.

|  Madera |  Corteza |  Hojas y tallos |  Frutos |
|--|---|---|--|
| Quebracho  | Pino  | Zumaque   | Mirobalano   |
| Castaño  | Mimosa  | Gambir  | Valonea  |
| Encina   | Mangle  | Catecú  |  |
| Tireza   |   |   |  |

Nos centraremos en el estudio de tres taninos comerciales: Quebracho, Castaño y Mimosa, que constituyen la casi totalidad del comercio internacional de taninos.

**a) Madera de Quebracho.**

El quebracho colorado, principal variedad de esta especie, se encuentra sólo o agrupado en las selvas vírgenes. Hay otras variedades, como la Yaco y Empedrado, cuya existencia es abundante, pero que contienen bajos porcentajes de taninos.

El buen extracto de quebracho colorado se elabora únicamente del duramen del árbol, ya que la corteza solamente puede llegar a contener 3 a 4% de sustancias curtientes. Contiene alrededor de 65% a 70% de tanino cuando es de buena calidad, con un 6-10% de materiales insolubles.



**Figura 15.** Árbol de quebracho.

**b) Madera de Castaño.**

Esta especie está muy extendida en el territorio europeo y también en América del Norte, pero las mayores formaciones de bosques naturales están en Europa, principalmente en Francia, Italia y la antigua Yugoslavia.



El promedio de sustancia curtiente de esta especie, se puede estimar en un 7 a 10%, con un contenido de humedad, como promedio, del 14,5% en Europa. En América del Norte, el porcentaje de tanino que produce el curtiente de esta madera oscila en un 7% para la región norte y un 10% en los bosques del sur.

Las raíces son las que tienen mayor proporción de materia curtiente, pudiendo llegar a un 18 o 20% con una humedad promedio del 14-15%.

Por el alto precio de la mano de obra, el tanino de castaño es un extracto caro.



**Figura 16.** Árbol de castaño.

### **c) Corteza de Mimosa.**

Esta corteza se extrae solamente de tres especies que por sus características y zonas donde se desarrollan se conocen como negra, verde y dorada. Es originaria de Australia, pero se reproduce bien en otros países del mundo donde el clima, suelo y promedio de lluvia son similares, como Sudáfrica y Brasil.

A estas especies se les extrae la corteza aproximadamente a los 8 años, que es la época en que contiene mayor proporción de materia curtiente, que puede llegar a un 30% con una humedad del 14,5%, habiendo zonas privilegiadas en las que llegan a tener un 40% de curtiente. El extracto es de muy buena penetración y se utiliza en la recurtición de cueros de capelladas, así como en la producción de cueros pesados.

Por su color se asemeja mucho al quebracho colorado.



**Figura 17.** Árbol de mimosa.

Los taninos comerciales con los que trabajamos se muestran en la siguiente figura:

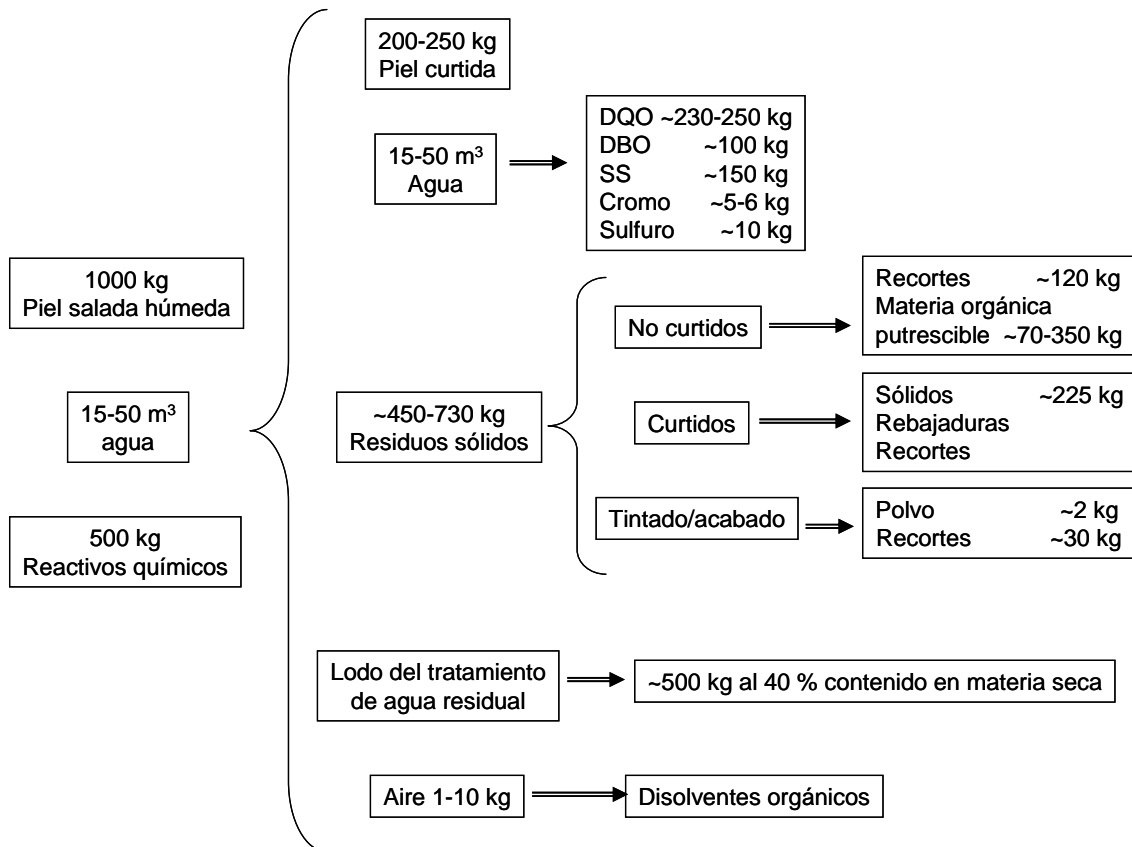


Figura 18. Taninos comerciales más utilizados.

### 1.1.9 Impacto ambiental de las tenerías

Los residuos de las tenerías pueden causar efectos negativos sobre el medio ambiente. Así, las emisiones gaseosas, efluentes líquidos o la disposición de los residuos sólidos degradan la calidad ambiental y ocasionan muchas veces daños irreversibles. También son conocidos los efectos sobre la salud del contacto directo con los productos químicos utilizados en el proceso de curtición.

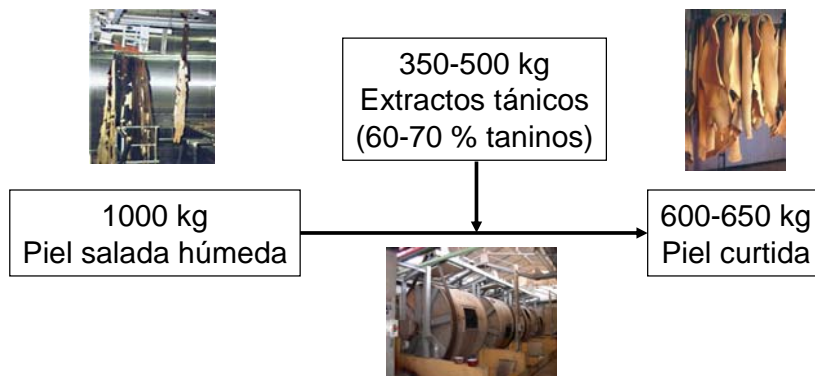
Un balance típico de materia, junto con la generación de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos en la curtición de piel bovina con sales de cromo, se muestra en la figura 19.



DBO: Demanda Biológica de Oxígeno.  
 DQO: Demanda Química de Oxígeno.  
 SS. Sólidos en suspensión.

Figura 19. Balance de materia en un proceso de curtición convencional (curtición al cromo) de piel salada bovina (7).

En el caso de la obtención de cuero para suelas mediante curtición vegetal (figura 20), se utilizan alrededor de 350-500 kg de extractos curtientes tánicos por tonelada de cuero crudo. Estos extractos contienen típicamente un 60-70 % de taninos, consistiendo el resto en gomas, azúcares, ácidos orgánicos, sales minerales y materia insoluble. Los cueros para suelas son comúnmente muy pesados, ya que se "rellenan" con taninos vegetales. Típicamente, a partir de una tonelada de cuero crudo se puede producir aproximadamente 600-650 kg de cuero para suela, frente a aproximadamente 200-250 kg de cuero curtido al cromo (8).



**Figura 20.** Balance de materia en un proceso de curtición vegetal de piel salada bovina.

### 1.1.10 Contaminación por emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos

La industria del curtido genera una enorme cantidad de residuos sólidos y líquidos durante el proceso de fabricación del cuero (9-12). Asimismo, es responsable también de la generación de importantes emisiones gaseosas contaminantes (figura 21).



SD: Sales disueltas.

COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles.

**Figura 21.** Generación de residuos durante el curtido de la piel.

La descomposición de la materia orgánica, la emisión de sulfuro de las aguas residuales (especialmente del pelambre), las emisiones de amoníaco y **vapores de disolventes (COVs)** que provienen del desencalado y de la etapa de acabado, así como las carnazas y grasas del descarnado, causan el característico mal olor de una tenería. Por ello, la localización de este tipo de industria es motivo de controversias en muchas regiones del país y del mundo.

### 1.1.10.1 Efluentes líquidos

En relación con los efluentes líquidos, cabe destacar que desde siempre el proceso de curtición estuvo relacionado con la contaminación de las aguas, debido a que emplea grandes cantidades en todas sus etapas. Las aguas residuales se van cargando con proteínas solubles liberadas por los cueros y con remanentes químicos de los productos utilizados, que afectan el medio ambiente de distinta forma:

- Proteínas y diferentes clases de sustancias orgánicas (como los taninos sintéticos y vegetales): DBO, DQO.
- Sulfuros:  $H_2S$  a pH bajo.
- El Cromo:  $Cr^{6+}$  por oxidación (graves problemas para la salud humana).
- Los Cloruros y Sulfatos: salinización de aguas superficiales.

- El Nitrógeno: crecimiento de plantas acuáticas y presencia de nitratos en el agua potable.
- Fosfatos: No es tóxico pero estimula el crecimiento de plantas acuáticas y algas.
- Color. Proveniente de los taninos y tintes, perjudica la actividad fotosintética de las plantas acuáticas y provoca su muerte.
- Sólidos sedimentables. Ocasionalmente ocasionan la formación de bancos de lodos que producen olores desagradables.

Los efluentes que contienen alta carga orgánica, sulfuros y cromo (en el caso de la curtición con sales de cromo) merecen atención prioritaria dentro de un programa de minimización de la contaminación en tenerías, debido a su alta carga contaminante.

### **1.1.10.2 Emisiones gaseosas**

En las tenerías las emisiones gaseosas pueden clasificarse en dos grupos: olores y vapores de disolventes provenientes de las operaciones de acabado. Los malos olores provienen de un pobre control de los procesos anteriores a la operación de curtido, por: un control deficiente de la limpieza de equipos y recipientes, de los canales de drenaje, pozos de sedimentación y residuos acumulados en algún lugar, producto de la descomposición orgánica. La disminución de los malos olores es solo cuestión de un buen mantenimiento operacional, más que de la tecnología en uso. Por otro lado, los vapores de disolventes usados en la etapa de acabado de cueros dependen del tipo de producto químico empleado y de las medidas implementadas para reducir su emisión.

Existe el riesgo de que algunos residuos dentro de la industria sean nocivos para la salud de los trabajadores, tal es el caso de aquellos que contienen sulfuros, potenciales formadores de gas sulfhídrico que muchas veces ha provocado desmayos y accidentes fatales durante la limpieza de canaletas y tanques recolectores de efluentes. Los gases o vapores de disolventes (COVs) de la etapa de acabado (pinturas y lacas) son también nocivos para la salud de los trabajadores que operan en esta área, si son inhalados por largos periodos de tiempo. Es necesaria una buena ventilación.

Las tenerías también emiten contaminantes al aire como por ejemplo CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> debido al uso de calderas y generadores.

### **1.1.10.3 Residuos sólidos**

Los residuos sólidos se generan principalmente en las etapas de descarnado, recorte de pieles, raspado y lijado de los cueros. Los residuos del descarnado son principalmente grasas y tejidos biodegradables.

Por otro lado, los residuos sólidos de otras etapas del proceso son, principalmente, cuero curtido en la forma de rebajaduras, recortes y polvo. Estos residuos se van acumulando junto a las máquinas de corte, raspado y lijado y son almacenados generalmente en tambores metálicos. Los desechos sólidos son retirados semanalmente por empresas contratistas que los envían a los vertederos municipales o son vendidos a empresas que producen cuero conglomerado.

[Cuero conglomerado: material formado por partículas de cuero unidas entre sí con colofonia y que se puede utilizar como tela o papel para las cubiertas de los libros].

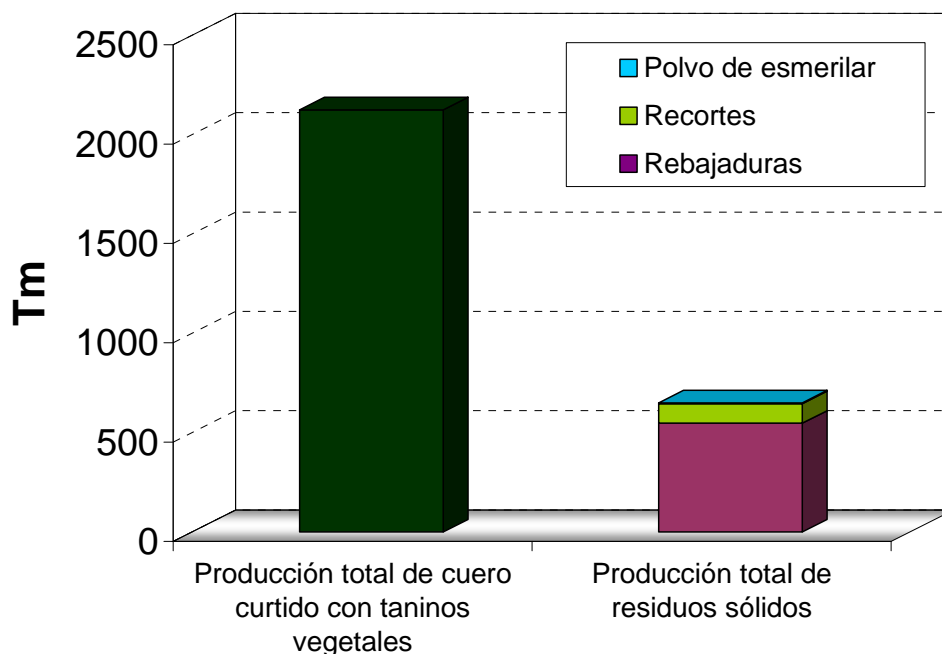
Se estima que cerca del 60% en peso de la piel bruta se elimina como residuo en la industria de curtido. Además, cerca del 15% del peso total de la piel se descarga en las aguas residuales principalmente en forma de grasas, pelo degradado y fibras. Estos últimos son los responsables del lodo generado en aquellas empresas que poseen una planta de tratamiento de residuos líquidos. Los lodos, previamente secados, también se envían a vertederos.

Los residuos sólidos, tal como hemos visto anteriormente, provienen principalmente de dos fuentes: de los sólidos suspendidos y sedimentables presentes en las descargas de líquidos y de los restos de pieles y cueros recortados del proceso.

Los primeros tienden a sedimentar y depositarse en los cursos acuáticos donde se descargan o en las cañerías de desagüe, creando condiciones anaeróbicas de biodegradación con el consiguiente consumo excesivo del oxígeno disuelto en el agua y la formación de compuestos de muy mal olor.

Los restos de pieles y cuero son enviados a sitios de disposición final, donde por ser altamente degradables también provocan olores molestos. Además contienen sustancias químicas tóxicas que se pueden infiltrar en la tierra o en las aguas subterráneas.

A continuación comentaremos específicamente el caso de los residuos sólidos de curtición vegetal (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar) por ser los materiales utilizados en la presente tesis. En la actualidad, los residuos sólidos de curtición vegetal, presentan una cierta problemática debida fundamentalmente a la marcada concentración geográfica del sector curtido/calzado y, por otra parte, al gran volumen de residuos generados, figura 22.



**Figura 22.** Producción total de cuero curtido con taninos, y residuos sólidos de curtición vegetal (año 2009). [Datos suministrados por AIICA]

Estos residuos se incorporan a vertederos y algunos de ellos se incineran de forma incontrolada dando como resultado un notable impacto ambiental como consecuencia de la degradación de la piel y la liberación de compuestos contaminantes.

Con objeto de intentar aprovechar dichos residuos sólidos, como medio más eficaz de procurar su eliminación controlada, se presentan una serie de alternativas:

- Adición a pastas cerámicas.
- Aprovechamiento energético de las fracciones generadas en la pirólisis, o combustión controlada en lecho fluidizado, con recuperación de cromo en el caso de curtición con sales de cromo.
- Preparación de materiales adsorbentes, carbones activados.

Por otra parte, se conocen algunas aplicaciones de estos residuos como las siguientes:

- Aglomeración de piel desfibrada para cartón, insonorizaciones y aislamientos.
- Preparación de abonos.
- Preparación de piensos.

Sin embargo, la obtención de aglomerados de piel solo absorbe una pequeña parte de los residuos generados y la preparación de piensos y abonos con residuos curtidos con cromo es totalmente inadecuada desde el punto de vista de la salud.

## **1.2 APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA BIOMASA**

### **1.2.1 Contexto energético mundial y español**

#### **1.2.1.1 La energía en el contexto mundial**

El modelo energético a nivel mundial se caracteriza por un crecimiento elevado de la demanda energética, impulsado por la expansión económica de los países en desarrollo, lo que ha motivado un incremento de las emisiones de CO<sub>2</sub> debido al uso creciente de combustibles fósiles para su suministro.

Los países en desarrollo o en transición hacia el mismo, están experimentando una expansión económica que ha dado lugar, debido al incremento asociado de la demanda de energía y a leyes menos restrictivas en los aspectos medioambientales, a crecimientos de sus consumos energéticos en sus distintos sectores productivos muy superiores a los de los países ya desarrollados.

En relación a la demanda energética mundial, las economías emergentes, en particular China, India y Oriente Medio, provocarán un aumento de alrededor de un tercio en la utilización mundial de energía. Actualmente, China es el principal país consumidor de energía en la zona asiática hasta que la India tome su relevo a partir de 2020 como principal artífice del aumento de la demanda. Del mismo modo, el Sudeste Asiático está emergiendo como uno de los centros de expansión de la demanda. A principios de 2020, China estará a punto de convertirse en el mayor importador de petróleo, mientras que la India pasará a ser el mayor importador de carbón. En cuanto a Estados Unidos, seguirá avanzando paulatinamente hacia el autoabastecimiento, hasta cubrir todas sus

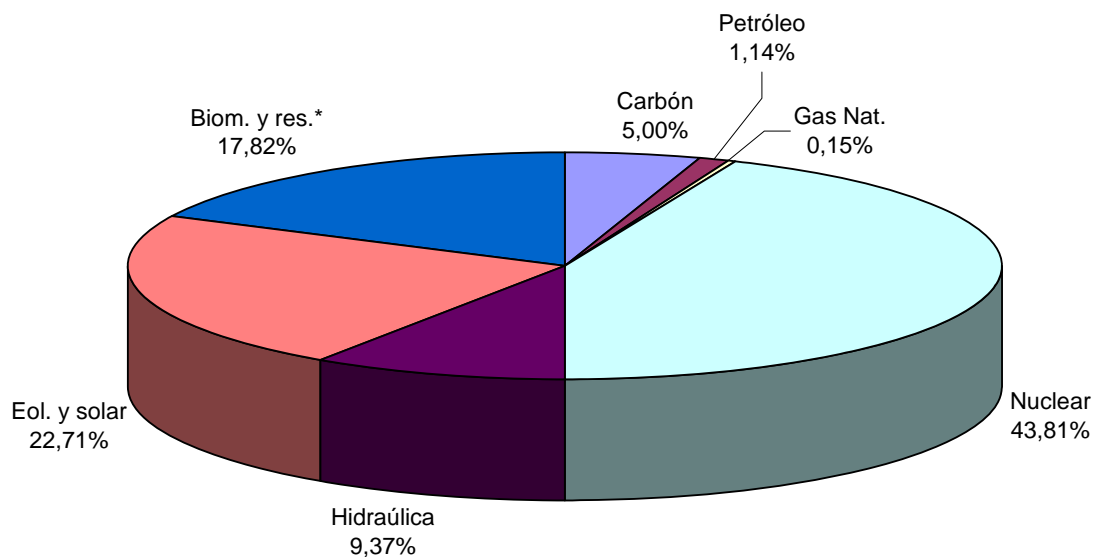
necesidades energéticas con recursos nacionales alrededor de 2035. Considerados conjuntamente, todos esos cambios representan una reorientación del comercio de la energía de la cuenca atlántica a la región Asia-Pacífico (13).

### 1.2.1.2 Producción y consumo energético en España

El auge del petróleo y del gas no convencionales, así como de las energías renovables está transformando nuestra concepción de la distribución de los recursos energéticos mundiales.

Una fuente de energía primaria es toda forma de energía disponible en la naturaleza antes de ser convertida o transformada. Consiste en la energía contenida en los combustibles crudos, la energía solar, la eólica, la geotérmica y otras formas de energía que constituyen una entrada al sistema. Si no es utilizable directamente, debe ser transformada en una fuente de energía secundaria (electricidad, calor, etc.).

En España, el Ministerio de Industria, Energía y Turismo ha publicado en el Boletín Estadístico del Ministerio, varias estadísticas e informes en relación a la energía primaria y emisiones de gases en España (capítulo IV) (14). En la siguiente figura se observa el escenario de producción de energía primaria en España:



**Figura 23.** Producción de energía primaria en España (año 2013).

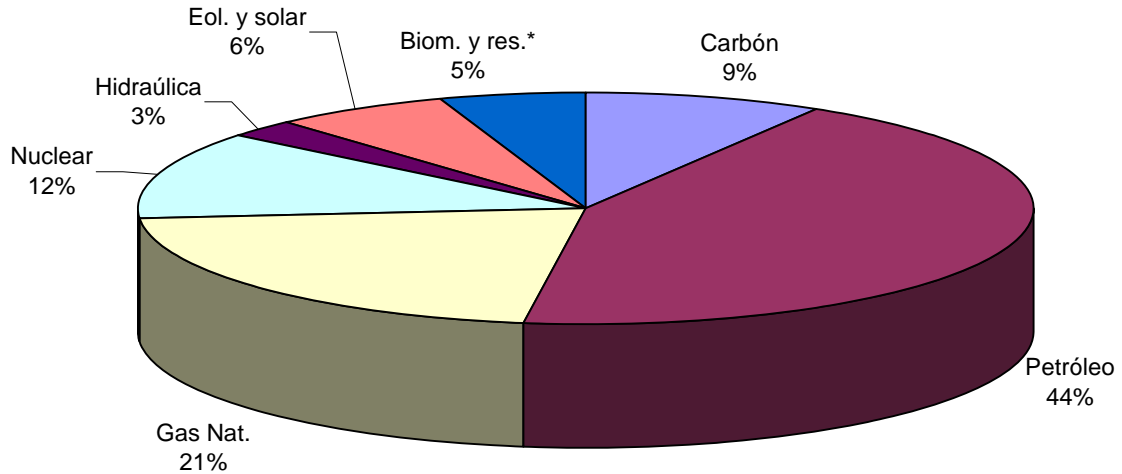
Fuente: MINETUR (SEE).

\* Incluye biocarburantes y residuos no renovables.

Es de destacar la producción de energía primaria cercana al 50 % procedente de fuentes de energía renovable, Figura 23.

En la figura siguiente podemos observar el consumo en España de energía primaria por tipos; destaca el elevado consumo en petróleo y gas natural que suponen más del 60 %, frente al 14 % del consumo procedente de energías renovables.



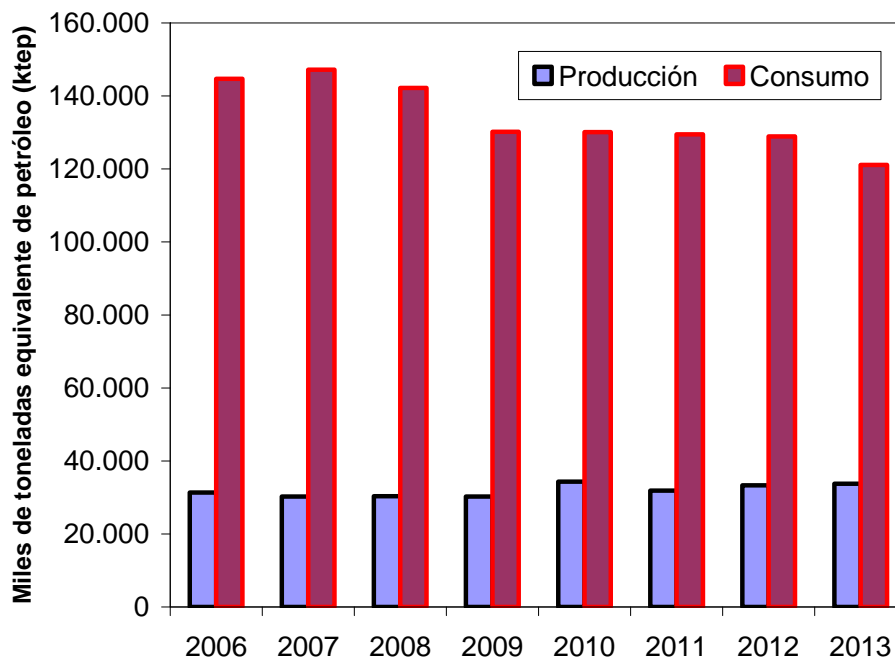


**Figura 24.** Consumo de energía primaria en España por tipos (año 2013).

Fuente: MINETUR (SEE).

\* Incluye biocarburantes y residuos renovables y no renovables.

Es de destacar la divergencia entre la distribución de producción y consumo, con un claro balance positivo hacia el consumo de combustibles fósiles (gas, petróleo y carbón) lo que nos indica que es necesario importar una importante cantidad de energía. La figura 25, representa claramente el balance negativo entre producción y consumo energético en España para el periodo 2006-2013. En concreto en España, los principales países proveedores de petróleo son Arabia Saudí, México, Nigeria o Rusia, mientras que los proveedores de gas natural son Argelia, Nigeria, Noruega o Catar (14).



**Figura 25.** Producción y consumo de energía primaria (miles de toneladas equivalentes de petróleo (ktep)). Fuente: MINETUR (SEE).

### **1.2.1.3 Situación mundial de la biomasa**

El Plan de Energías Renovables 2011-2020 de España resume claramente la situación de la biomasa en el mundo diciendo lo siguiente: “La Agencia Internacional de la Energía”, en su publicación “World Energy Outlook 2008” se hacía eco del Fondo de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) exponiendo que “algunos países pobres obtienen el 90% de su energía de la leña y otros biocombustibles”. Esta fuente de energía supone un tercio del consumo energético en África, Asia y Latinoamérica, siendo la principal fuente de energía en los hogares de 2.000 millones de personas. El problema de este uso de biomasa, en ocasiones de supervivencia, es su falta de desarrollo tecnológico y de eficiencia energética, situándose fuera de una planificación sostenible de su aprovechamiento, lo que conlleva la deforestación de grandes áreas con su consecuente grave impacto ambiental asociado.

De los 13,2 Gha de superficie mundial, más del 10% (1,5 Gha) se utilizan actualmente para cultivos y un 25% (3,54 Gha) para pastos de ganadería y otras producciones animales. Anualmente, alrededor de 7 u 8 Mha forestales se convierten en agrícolas.

Las previsiones establecidas, entre otros, por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático, establecen que antes de 2100 la cuota de participación de la biomasa en la producción mundial de energía debería estar entre el 25 y el 46%.

### **1.2.1.4 Situación actual y planes de desarrollo de la biomasa en España**

La Directiva 2009/28/CE estableció, como objetivo obligatorio, alcanzar una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía de la UE en 2020; y como objetivo vinculante, alcanzar un mínimo del 10%, para todos los Estados miembros, con relación al porcentaje de biocombustibles sobre el conjunto de los combustibles de transporte (gasóleo y gasolina) consumidos en 2020, condicionado a que la producción de éstos fuera sostenible. También requirió de los Estados miembros la redacción de Planes de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER). El plan español fue enviado a la Comisión el 30 de junio de 2010, paralelamente a la elaboración del Plan de Energías Renovables PER 2011-2020. El borrador de éste y de su informe de sostenibilidad ambiental se presentó a información pública a finales de 2011.

En 2010 el grado de autoabastecimiento energético en España era del orden del 25%, en crecimiento constante desde 2005 gracias al impulso de las energías renovables, en el marco del Plan de Energías Renovables 2005-2010 (15). Pero esta dependencia del 75% es muy superior a la media europea (55%), y está motivada por una estructura de consumo basada en los combustibles fósiles, importados en su mayoría.

Con respecto a los objetivos del PER 2005-2011, la contribución global de las energías renovables al consumo total de energía primaria ascendió al 11,5% del total, lo que sobre los objetivos finales (12%) supuso un cumplimiento del 96%. En cambio, al inicio del nuevo periodo 2011-2020, con la subida de las exigencias para energías renovables en general, y para biomasa en concreto, se está muy lejos del cumplimiento del objetivo final del 20%.

En función de los diferentes escenarios planteados en el PER 2011-2020 (con un consumo previsto de 142.611 ktep en energía primaria en España para el año 2020), el consumo procedente de energías renovables debería ser de 27.878 ktep, lo que supone incrementar dicho consumo en un 86% desde los 14.962 ktep del año 2011. En España, actualmente la biomasa tiene una aportación significativa de un 31,8% dentro del total de energías renovables. Es por tanto, una fuente de energía renovable clave en el cumplimiento de los objetivos energéticos que se han fijado tanto en Europa como en España.

En concreto, la información más actualizada y verificable sobre la situación de la biomasa como fuente de energía renovable en España se desarrolla en el Plan de Energías Renovables 2011-2020 al año 2010 que textualmente dice: “En la actualidad la mayor parte de los 3.655 ktep de consumo térmico final de biomasa en España proviene del sector forestal, utilizándose en sector doméstico, mediante sistemas tradicionales poco eficientes (uso de leñas) y en industrias forestales para consumo térmico o cogeneración. Existe una potencia eléctrica instalada de 533 MW abastecida con residuos de industrias agroforestales y restos de cultivos agrícolas principalmente”.

Para el caso de la biomasa, el PER 2011-2020 establece una serie de objetivos que se resumen a continuación: i) el consumo de biomasa térmica alcanzaría los 4.203 ktep en 2020, mayoritariamente en industria (pasta y papel, minerales no metálicos, alimentación y aportaciones de industrias de la madera, corcho y muebles); ii) el consumo de biomasa eléctrica tendría lugar en centrales de generación con biomasa (se prevé la construcción de 35 centrales de 15 MW con un incremento de potencia instalada de 518 MW, que puedan llegar a producir 3.110.000 MW/h anuales), y en centrales de cogeneración asociadas a la producción térmica fundamentalmente, en industrias de pasta y papel, de madera, corcho y muebles, fábricas de pellets e industria agroalimentaria, con un incremento de potencia de 299 MW para 2020.

### **1.2.2 Biomasa. Planteamiento del problema**

Los recursos naturales son la fuente principal de riqueza de todos los países en el mundo, considerándose como renovables y no renovables. Los recursos naturales renovables son aquellos que tienen la facultad de reproducirse sea natural ó artificialmente como la flora, bosques, formaciones vegetales y la fauna, considerándose dentro de este grupo los recursos regenerables como el agua y los suelos agrícolas. Los recursos naturales no renovables son los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural), las minas y vetas de minerales.

Debido a la gran demanda de combustibles fósiles que existe actualmente, el ser humano busca una fuente de energía alternativa para satisfacer sus necesidades básicas, para lo cual ha recurrido a las fuentes alternativas de energía llamadas Energías Renovables, dentro de las cuales se encuentra la biomasa.

#### **1.2.2.1 Clasificación de la Biomasa**

Por biomasa se entiende el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma.

La biomasa como materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, tiene carácter de energía renovable porque su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético. Las plantas, y los animales a través de ellas, almacenan energía gracias a la fotosíntesis, que tiene lugar en presencia de la luz solar en combinación con agua, sales minerales y dióxido de carbono. Por tanto, podríamos clasificar la biomasa en un primer término en: vegetal y animal. Ambas biomásas se pueden clasificar a su vez en dos grandes grupos de acuerdo con su origen geográfico: terrestre y marina (Figura 26).

Cualquier proceso que utilice biomasa para obtener productos destinados al consumo humano genera biomasa residual. Las explotaciones agrícolas, forestales o ganaderas, industrias de productos vegetales o animales y núcleos urbanos son generadores de biomasa residual, Figura 26. La utilización de dicha biomasa residual es atractiva pero limitada; en general, en el tratamiento de estos materiales es más importante el efecto ambiental que implica su gestión que su valorización energética. A pesar de ello, las instalaciones que aprovechan la energía de sus propios residuos tales como granjas, industrias papeleras, serrerías o depuradoras urbanas, pueden ser autosuficientes (16).

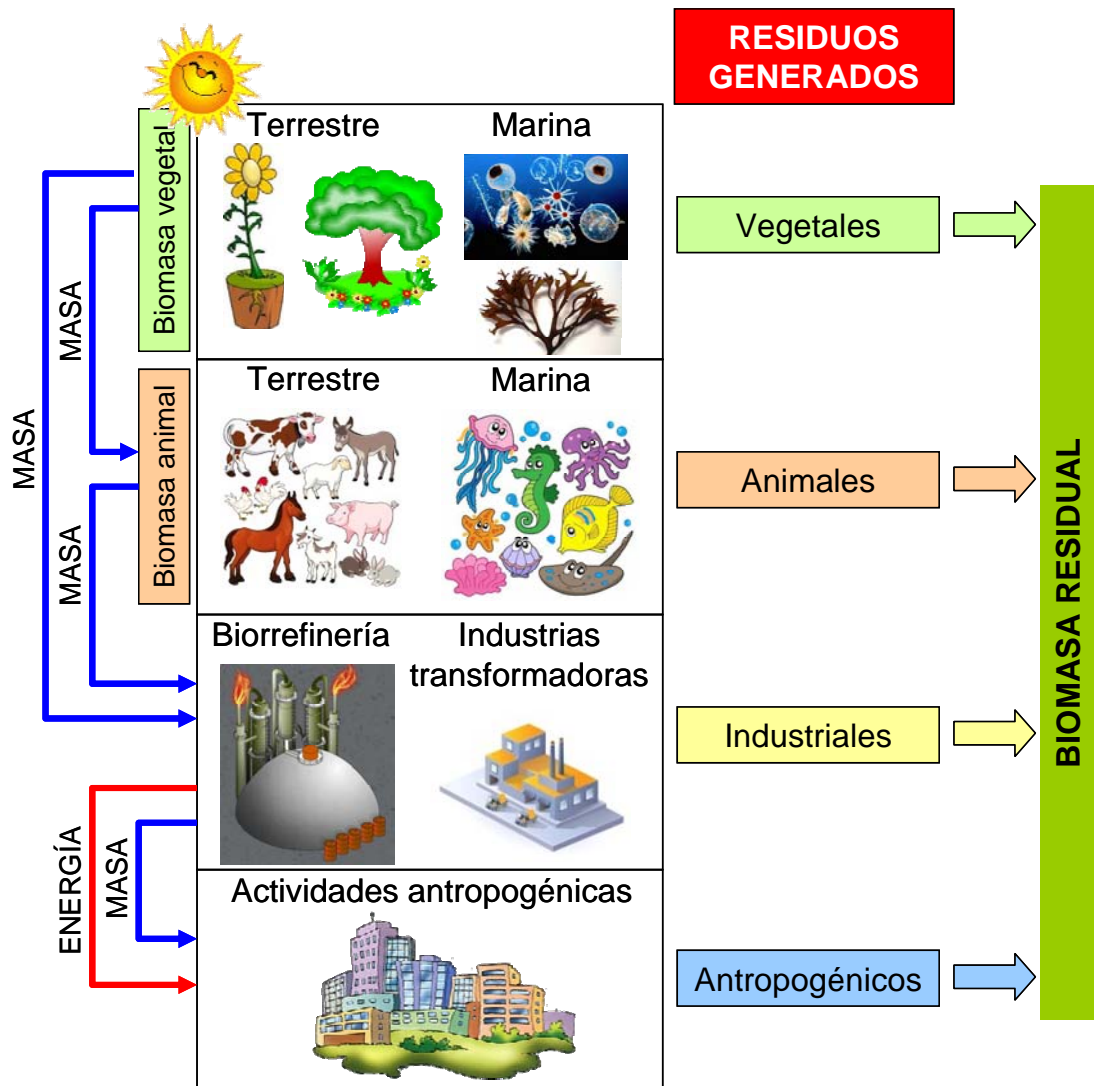


Figura 26. Origen y tipos de biomasa.

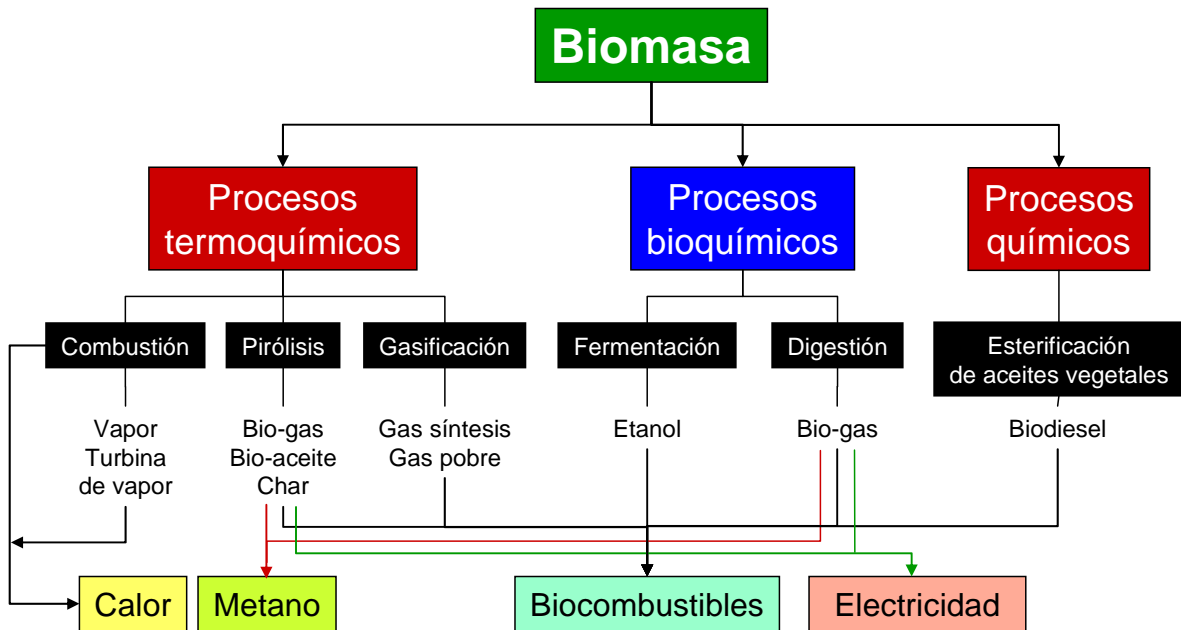
Dentro de cada grupo mostrado en la figura 26, se engloban las siguientes fuentes de generación de residuos biomásicos:

- Biomasa vegetal (parte de la biomasa vegetal sirve de alimento a una parte de la biomasa animal):
  - Terrestre: incluye los cultivos energéticos tanto agrícolas como forestales, los cultivos silvícolas, la biomasa forestal natural, etc.
  - Marina: comprende el fitoplancton, macroalgas y microalgas.
  
- Biomasa animal:
  - Terrestre: comprende los animales vertebrados e invertebrados, tanto en estado salvaje como explotados industrialmente.
  - Marina: estaría formada por el zooplancton así como por el resto de fauna marina.
  
- La actividad industrial (utiliza tanto la biomasa animal como la vegetal):
  - Biorrefinerías: comprende el conjunto de tecnologías que utilizan biomasa como materia prima, combinando procesos biológicos, térmicos y químicos y aprovechando las sinergias existentes entre las distintas tecnologías, dando como resultado un abanico completo de productos enfocados fundamentalmente a la producción de biocombustibles y energía, y todas ellas integradas en una misma plataforma.
  - Industrias transformadoras: utilizan biomasa como materia prima. Hace referencia principalmente a la industria alimentaria, textil, de construcción, etc.
  
- Actividades antropogénicas: Generados como consecuencia de la actividad humana en los núcleos de población o zonas de influencia: RSU (residuos sólidos urbanos) y ARU (aguas residuales urbanas). Se tratan con varias técnicas: eliminación por vertedero, reciclaje, compostaje o incineración con recuperación de energía.

Los residuos sólidos de curtición vegetal que se estudian en la presente tesis se engloban dentro de los residuos biomásicos industriales, que utilizan biomasa animal (piel animal de la industria cárnica) como materia prima.

### **1.2.2.2 Biomasa como fuente de energía**

Los procesos de valorización energética de la biomasa transforman el residuo biomásico en un producto útil (calor, electricidad o biocombustible), tal y como se refleja en la Figura 27.



**Figura 27.** Clasificación de los procesos de conversión de residuos biomásicos (17, 18).

Los principales procesos de obtención de energía a partir de biomasa residual son por tanto:

1. Procesos termoquímicos: Se trata de someter a la biomasa a temperaturas elevadas. Así, en función de la cantidad de oxígeno presente, se tiene:

- Combustión directa de la biomasa con aire: al quemar la biomasa, se obtiene calor para producir vapor que mueva una turbina que arrastra un alternador que produce electricidad. También se aprovecha para calefacción. La biomasa debe ser baja en humedad.
- Pirólisis: Consiste en un calentamiento sin la presencia de oxígeno. La materia orgánica se descompone, obteniendo productos finales más energéticos.
- Gasificación: Oxigenación parcial o hidrogenación, que permite la obtención de hidrocarburos.

2. Procesos bioquímicos: Ciertos microorganismos actúan sobre la biomasa transformándola:

- Fermentación alcohólica (aerobia): Es el proceso de transformación de la glucosa en etanol por la acción de los microorganismos. El resultado es el bioalcohol, un combustible para vehículos. En Brasil, uno de cada tres vehículos funciona con etanol extraído de la caña de azúcar.
- Fermentación anaerobia (digestión): Consiste en fermentar en ausencia de oxígeno y durante largo tiempo la biomasa. Origina productos gaseosos (biogás), que son principalmente metano y dióxido de carbono. Este biogás se suele emplear en granjas para activar motores de combustión o calefacción.

3. Procesos químicos: consisten en la transformación de los ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales en una mezcla de hidrocarburos mediante procesos

químicos no biológicos para crear un producto llamado Biodiesel, que sirve de combustible. Como materia prima se emplean, principalmente cereales, trigo, soja, maíz, ...

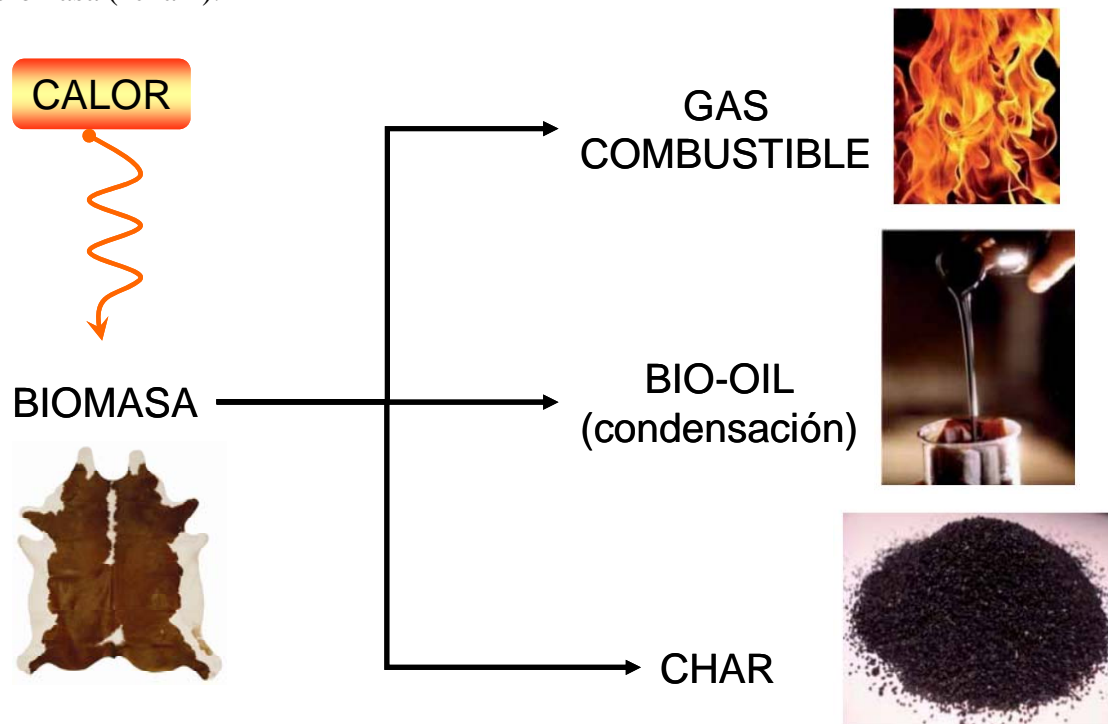
En el siguiente apartado, vamos a centrarnos en el proceso de pirólisis, objeto de estudio dentro del proyecto PETRI ya mencionado.

### 1.2.3 Pirólisis

#### 1.2.3.1 Fundamentos y fracciones generadas

Es un proceso térmico que, en ciertas circunstancias, puede ser interesante para procesar algunos residuos y recuperar productos. En este proceso térmico la transmisión de calor puede ser por un método tradicional en horno (conducción y convección) o por microondas. Este último quedaría fuera de la temática de la tesis por lo que no se considera.

La pirólisis se puede definir como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactivo que contenga oxígeno (aire, agua, dióxido de carbono). En este proceso se destruyen las sustancias orgánicas mediante calentamiento en atmósfera libre de oxígeno, descomponiéndose la biomasa en volátiles los cuales son retirados de la zona caliente por el gas de arrastre. Algunos volátiles se pueden condensar y recuperar como productos líquidos (alquitranes y aceites) y los no condensables se recuperan como productos gaseosos (gas de síntesis). También queda un sólido carbonoso después de que los volátiles abandonan la matriz de la partícula de biomasa (“char”).



**Figura 28.** Fracciones generadas durante la pirólisis de biomasa.

La composición de cada una de estas fracciones se detalla a continuación:

- Un gas compuesto principalmente por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , o  $C_2H_6$ . Estos gases pueden ser utilizados tras un tratamiento adecuado (lavado, filtración, etc.) como: i) combustible para autoabastecer el proceso, ii) para la producción de electricidad o potencia motriz en equipos de conversión secundaria, como los motores de combustión interna, turbinas de gas o calderas (19, 20). Otra aplicación muy estudiada es la producción de gas de síntesis ( $H_2+CO$ ) utilizada en la industria principalmente para la obtención de hidrógeno, síntesis de amoníaco, metanol, combustibles líquidos o con un uso directo como combustible para la generación de electricidad (21).
- El líquido condensable de la pirólisis está formado por agua y por compuestos orgánicos de muy diversa naturaleza. Se suele denominar Bio-oil (Bio-aceite). El producto líquido de la pirólisis puede ser utilizado directamente como combustible en calderas (22), motores (23) y turbinas (24), puede ser sometido a tratamientos secundarios para mejorar sus propiedades y así utilizarlo como combustible en aplicaciones de transporte (20, 25), o puede ser usado como materia prima para la obtención de productos químicos, tales como fertilizantes, insecticidas o fungicidas (20), adhesivos, aromatizantes alimenticios, aditivos para combustibles (26), síntesis de resinas (27), agentes espumantes (25), agentes para el control de emisión de  $SO_x$  y  $NO_x$ , productos para la industria farmacéutica, etc.. Además tiene la ventaja de que al ser líquido, puede ser almacenado y transportado, por lo que se puede utilizar en lugares alejados de la planta de producción.
- Un sólido pirolizado o char. Contiene la materia inorgánica (que tras su combustión dará las cenizas), los sólidos orgánicos que no se llegaron a transformar, y en mayor medida, un residuo carbonoso generado de la descomposición térmica de los componentes orgánicos. Es un residuo carbonoso que puede ser utilizado como combustible en procesos de combustión y/o gasificación, acondicionador del suelo enriqueciéndolo y a su vez secuestrando  $CO_2$  (Bio-char, (28)), o para la producción de carbón activado.

### 1.2.3.2 Reacciones durante la pirólisis

La descomposición térmica de la muestra para obtener las citadas fracciones (sólido, líquido condensable y gas) se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas además de procesos de transferencia de materia y calor (ver Tabla 4), lo que hace que resulte muy difícil establecer un mecanismo de pirólisis claro y conciso.

Se pueden considerar dos etapas fundamentales dentro del proceso global: pirólisis primaria y pirólisis secundaria.

- La pirólisis primaria comprende la descomposición térmica de la biomasa a temperatura menor de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Se han propuesto distintos mecanismos que describen la cinética química de la descomposición: uni-componentes mediante reacciones paralelas



que dan lugar al char, líquido y gas (29), y multi-componentes, con presencia de productos intermedios (30).

- La pirólisis secundaria (> 400 °C), además de las reacciones de descomposición secundaria en la matriz sólida, comprende las reacciones secundarias entre los volátiles liberados. Estas últimas reacciones pueden clasificarse en homogéneas y heterogéneas, e incluyen procesos como el craqueo (térmico y/o catalítico), la oxidación parcial, y reacciones de repolimerización y condensación (31). Esta última etapa, que se lleva a cabo a elevadas temperaturas, transforma los productos primarios en compuestos con mayor contenido en carbono y valor en el mercado.

Se puede considerar que la pirólisis comienza en torno a los 250 °C, llegando a ser prácticamente completa en torno a los 500 °C. La pirólisis también puede aparecer como paso previo a la gasificación y la combustión.

Los pasos generales del proceso de pirólisis se muestran en la tabla 4 (32):

**Tabla 4.** Procesos que tienen lugar durante la pirólisis de la biomasa.

| PASOS<br>GENERALES | PROCESO  |
|--------------------|--|
| 1                  | Transferencia de calor para incrementar la temperatura de la biomasa.  |
| 2                  | Inicio de las reacciones de pirólisis primaria para obtener volátiles y la formación de sólidos.   |
| 3                  | Flujo de volátiles calientes hacia los sólidos más fríos y transferencia de calor entre los volátiles calientes y las partículas de biomasa sin pirolizar.   |
| 4                  | Condensación de algunos volátiles en las partículas más frías de la biomasa, seguidas por reacciones secundarias, pueden producir alquitrán.   |
| 5                  | Desarrollo simultáneo y competición de reacciones de pirólisis secundarias auto-catalíticas y reacciones de pirólisis primarias.   |
| 6                  | Descomposición térmica y reformado, reacciones de desplazamiento con vapor de agua, recombinación de radicales y deshidratación, los cuales son función de la presión, temperatura y tiempo de residencia del proceso. |

Durante la pirólisis el oxígeno y el hidrógeno presentes en el material de partida se eliminan en forma gaseosa por descomposición pirolítica. Los átomos de carbono libres se agrupan formando anillos aromáticos que dan lugar a unidades estructurales básicas. También se forman productos de descomposición intermedios, de aspecto similar al alquitrán, que se depositan en los espacios intersticiales entre unidades adyacentes (33).

El producto sólido resultante de la pirólisis es un material con una estructura parcialmente ordenada, poco activo respecto a la capacidad de adsorción, con un alto contenido en carbono elemental y un bajo contenido en materia volátil.

La pirólisis juega un papel fundamental en el proceso de producción de carbones activados/adsorbentes, dado que en esta etapa es cuando se desarrolla la estructura porosa inicial básica como consecuencia de la evolución de la materia orgánica. La porosidad es, sin embargo, insuficiente para que el producto sea considerado activo respecto a la adsorción y es durante el curso de la activación, cuando el sistema de poros se desarrolla en toda su extensión partiendo de la estructura conseguida durante la etapa de pirólisis (34).

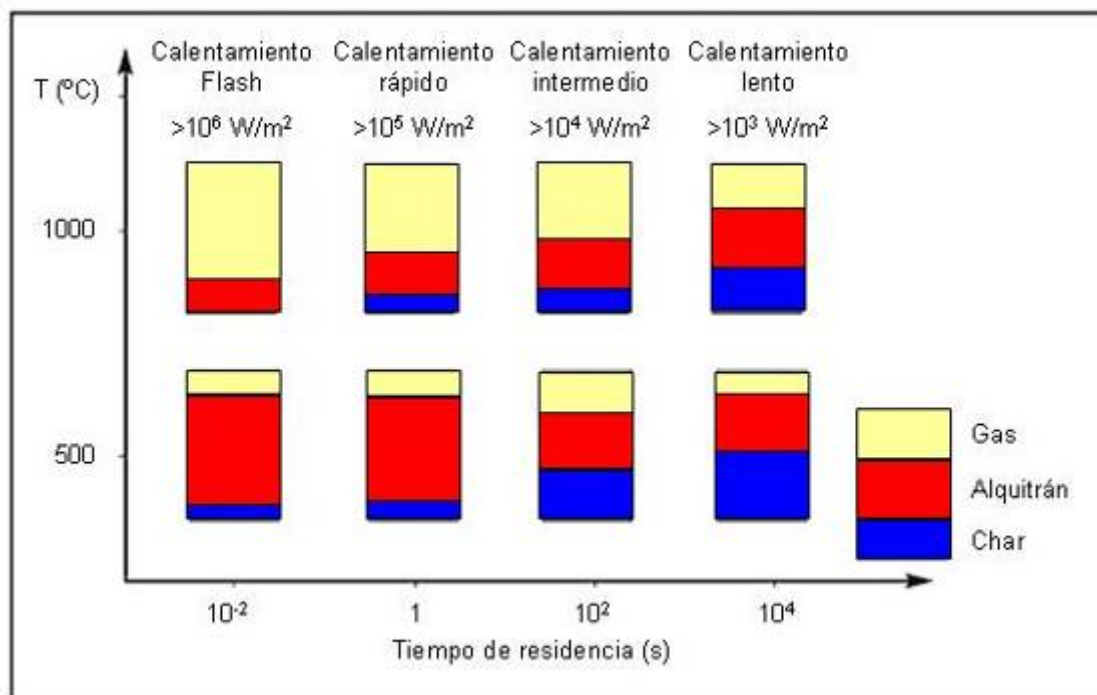
### 1.2.3.3 Parámetros operacionales de la pirólisis

Los parámetros críticos durante la etapa de pirólisis son básicamente cuatro: velocidad de calentamiento, temperatura, tiempo de residencia y atmósfera (32). La tabla 5 resume estos parámetros y el efecto que causan sobre el producto final.

**Tabla 5.** Principales parámetros y su efecto en la etapa de pirólisis (33, 35, 36).

| PARÁMETRO                  | EFEECTO   |
|----------------------------|---|
| Velocidad de calentamiento | Un aumento rápido de la temperatura favorece la formación de poros de gran tamaño por volatilización de gran cantidad de materia orgánica en poco tiempo  |
| Temperatura final          | Necesidad de aportar a las moléculas cantidades de energía suficientes para romper los enlaces más débiles y permitir la migración de los productos de descomposición más estables.   |
| Tiempo de residencia       | Tiene que ser suficientemente grande para permitir la descomposición de los componentes de la materia orgánica, pero no demasiado elevado para evitar la formación de cristales.  |
| Atmósfera                  | La eliminación rápida de los gases formados durante la pirólisis por arrastre debido a la introducción de un gas inerte provoca un aumento de la reactividad, dando lugar a una disminución de la cantidad de producto formado. |

En la siguiente figura se muestra de forma esquemática cómo varía la distribución de las fracciones generadas en la pirólisis (char, alquitrán o aceites y gas) con la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura. El intercambio de energía o flujo de calor se expresa en vatios por metro cuadrado ( $W/m^2$ ).



**Figura 29.** Distribución de productos de pirólisis con la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura.

#### 1.2.3.4 Tipos de pirólisis

La influencia de las condiciones de operación es muy grande y condiciona los propios productos de la pirólisis (Figura 29), de modo que ésta se puede clasificar en:

- Pirólisis lenta o carbonización. Se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, en torno a 400 °C, velocidades de calentamiento bajas y utilizando largos tiempos de residencia del sólido que pueden ir desde quince minutos hasta incluso días. En este proceso se maximiza el rendimiento del producto sólido.
- Pirólisis convencional. Tiene lugar a temperaturas moderadas, de 500 a 600 °C, a bajas velocidades de calentamiento de la muestra y a tiempos de residencia del sólido que varían entre 5 y 30 minutos. Los rendimientos de los tres productos son bastante similares en este tipo de pirólisis.
- Pirólisis rápida o "flash" a temperaturas moderadas. Se maximiza el rendimiento de líquido. Se realiza a temperaturas alrededor de 500 °C, con velocidades de calentamiento de la muestra muy altas (1000 °C/s) y con tiempos de residencia de los vapores en el horno entre 0,5 y 2 s.
- Pirólisis rápida o "flash" a altas temperaturas. Se maximiza el rendimiento del gas. Se opera a temperaturas mayores de 700 °C, y también con altas velocidades de calentamiento de la muestra y tiempos de residencia del gas cortos similares a los de la pirólisis rápida para la obtención de líquido.

Destacar en este punto que la pirólisis ha sido ampliamente aplicada en residuos orgánicos tales como residuos sólidos urbanos (37), residuos de agricultura (38),

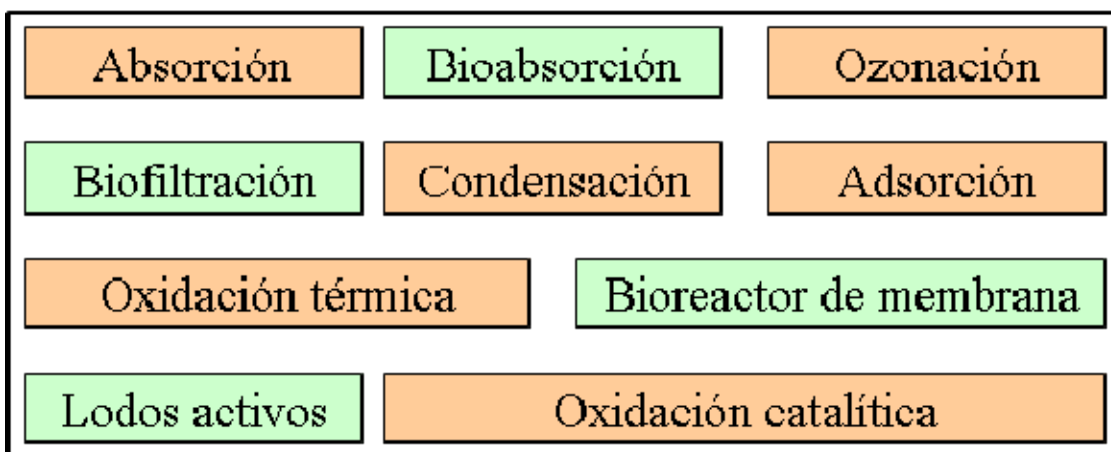
desechos de neumáticos (39), bio-lodos (40), residuos plásticos (39), carbón y biomasa (41), etc.

### 1.3 TECNOLOGÍAS PARA LA RETENCIÓN DE CONTAMINANTES

En los últimos años la estrategia para disminuir la contaminación medioambiental consiste, entre otros, en evitar la generación de contaminantes en las industrias y núcleos urbanos. Se persigue tanto la mejora de las tecnologías existentes, por ejemplo la búsqueda de adsorbentes más eficientes y fáciles de regenerar, como el desarrollo de técnicas atractivas y prometedoras.

Tecnológicamente hablando, existen diversas soluciones a la eliminación de contaminantes. La utilización de uno u otro método depende de la propia naturaleza de los contaminantes, sus niveles de concentración y las condiciones de temperatura, presión y caudal a tratar (42, 43).

En la figura 30 se presentan los distintos sistemas empleados.



**Figura 30.** Esquema de los diversos sistemas de tratamiento/eliminación de contaminantes: métodos biológicos (verde) y métodos químicos (naranja).

Nos centraremos en las tecnologías de tratamiento de emisiones gaseosas debido a que en la presente tesis se han aplicado los materiales adsorbentes obtenidos a partir de residuos sólidos de curtición en la retención de contaminantes orgánicos volátiles (COVs), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o Hg, todos ellos en forma gaseosa, y causantes de graves problemas medioambientales (malos olores, efecto invernadero o elevada toxicidad).

De entre estos sistemas mencionados en la Figura 30, los más empleados para el control de las emisiones gaseosas son: oxidación térmica o catalítica, absorción (scrubbers), bioabsorción, biofiltración y adsorción con carbón activado (44, 45).

La adsorción es un fenómeno superficial que se puede definir como la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido, es decir la concentración de una sustancia sobre la superficie del sólido.

Las características del sistema de adsorción dependen de las características químicas del compuesto que se quiere eliminar, o recuperar, de las características físicas de la corriente de entrada (temperatura, presión y caudal volumétrico) y de las características físicas y químicas del adsorbente.

Desde el punto de vista de la composición química del adsorbente, éstos se pueden clasificar en inorgánicos y materiales carbonosos. En la actualidad, se han estudiado distintos tipos de adsorbentes inorgánicos, como las zeolitas, alúminas o sílice. Entre los materiales carbonosos, el más importante es el carbón activado. El uso de carbones activados solventa, entre otras cosas, el problema de las eficiencias limitadas para la eliminación de COVs a bajas concentraciones (46, 47), o el alto consumo de energía, la degradación, la corta vida útil y los costes elevados de los disolventes en tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> (48-50). Asimismo, es el adsorbente más utilizado en aplicaciones de retención de mercurio. Esta tecnología de retención de contaminantes se encuadra dentro de las definidas como gas/sólido, basadas en la adsorción física y/o la transformación catalítica de los diferentes vapores en la superficie de un sólido granular y con una superficie específica elevada (500-1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). En el caso de adsorción física, el carbón activado simplemente retiene a los contaminantes (ej. COVs, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> o Hg), confinándolos y permitiendo su gestión como si de sólidos se tratara una vez que el carbón activado se haya agotado. En el caso de la transformación catalítica, el carbón activado actúa como catalizador de una reacción química en la que estarían implicados uno o más de los contaminantes (p.ej., oxidación de H<sub>2</sub>S a S elemental).

Si la regeneración (reutilización) del carbón activado es factible, los compuestos retenidos se eliminarían en un proceso que habitualmente conllevaría un tratamiento térmico a temperaturas de 700 a 900 °C.

### 1.3.1 Carbón activado. Antecedentes históricos

El uso de los materiales de carbón se pierde en la historia, de forma que es prácticamente imposible determinar con exactitud cuando el hombre comenzó a utilizarlos. Lo cierto es que antes del uso de lo que en la actualidad denominamos carbones activos, es decir carbones con una estructura porosa altamente desarrollada, ya se empleó como adsorbente el carbón vegetal, o simplemente maderas parcialmente desvolatilizadas o quemadas.

Los primeros usos de estos primitivos carbones activados, generalmente preparados a partir de madera carbonizada (carbón vegetal), parecen haber tenido aplicaciones médicas, así, en Tebas (Grecia) se halló un papiro que data del año 1550 a.C. en el que se describe el uso de carbón vegetal como adsorbente para determinadas prácticas médicas. Con posterioridad, en el año 400 a.C., Hipócrates recomienda filtrar el agua con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores y para prevenir enfermedades. En relación al tratamiento del agua con carbón activado, se sabe que en los barcos fenicios, año 450 a.C., se almacenaba el agua para beber en barriles con la madera

parcialmente carbonizada por su cara interna. Esta práctica se continuó hasta el siglo XVIII como medio para prolongar el suministro de agua en los viajes transoceánicos.

La primera aplicación documentada del uso de carbón activado en fase gas no tiene lugar hasta el año 1793, cuando el Dr. D. M. Kehl utiliza el carbón vegetal para mitigar los olores emanados por la gangrena. El mismo doctor también recomienda filtrar el agua con carbón vegetal.

La primera aplicación industrial del carbón activado tuvo lugar en 1794, en Inglaterra, utilizándose como agente decolorante en la industria del azúcar. Esta aplicación permaneció en secreto durante 18 años hasta que en 1812 apareció la primera patente. En 1854 tiene lugar la primera aplicación a gran escala del carbón activado en fase gas, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas. En 1872 aparecen las primeras máscaras con filtros de carbón activado utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio.

El término adsorción no fue utilizado hasta 1881 por Kayser para describir como los carbonizados atrapan los gases. Aproximadamente por estas fechas R. Von Ostrejko, considerado el inventor del carbón activado, desarrolla varios métodos para producir carbón activado tal y como se conoce en nuestros días, más allá de simples carbonizados de materiales orgánicos o del carbón vegetal. Así, en 1901 patentó dos métodos diferentes para producir carbón activado. El primero consistía en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metales; lo cual resultó la base de lo que hoy en día es la activación química. En el segundo, proponía una gasificación suave de materiales, previamente carbonizados, con vapor de agua o  $\text{CO}_2$ , es decir, una activación física, o más correctamente térmica.

La Primera Guerra Mundial, y el uso de agentes químicos durante esta contienda, trajeron como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar filtros de carbón activado para máscaras de gas. Sin duda este acontecimiento fue el punto de partida para el desarrollo de la industria del carbón activado, y de un buen número de carbones activados usados no sólo en la adsorción de gases tóxicos sino en la potabilización de agua. A partir de este momento, tuvo lugar el desarrollo de multitud de carbones activados para aplicaciones más diversas: depuración de gases y aguas, aplicaciones médicas, soporte de catalizadores, etc.

Desde los años 30 se usó este adsorbente para eliminar el sabor y olor del agua, y desde entonces hasta nuestros días el carbón activado se ha utilizado de manera extensiva en muchas industrias, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos como tintes o disolventes de las aguas o purificar el aire, así como en las plantas potabilizadoras, donde se usan los lechos de carbón activado para la depuración del agua de suministro urbano.

En la actualidad está ampliamente implantado el empleo de carbón activado en diversos campos de la industria tales como la industria de los azúcares, la industria química, la industria farmacéutica, etc. y además, se está incrementando su uso cada vez más en el tratamiento de aguas residuales, potables y en procesos industriales, ya que, el carbón activado, es la sustancia adsorbente por excelencia. Esta elevada capacidad de adsorción de diversas sustancias, junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del medio

tratado y la posibilidad de, una vez agotado, ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz y barato en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto insustituible.

### 1.3.2 Características generales de los carbones activados

El término *carbón activo* o *carbón activado* se aplica a una serie de materiales carbonosos preparados artificialmente cuya principal característica es su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica (51-53). Los productos comerciales presentan valores de área superficial específica entre 500 y 2000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Estas características hacen que sean utilizados industrialmente como adsorbentes para la separación de gases y líquidos en procesos para purificar, decolorar, desodorar, desclorar, filtrar, eliminar, concentrar, etc.

El término genérico de activación se aplica a los procesos utilizados en la obtención de un material altamente poroso a partir de un material de porosidad poco desarrollada.

Mediante la oportuna elección del material de partida y el control adecuado del proceso de activación, se pueden obtener una gran variedad de carbones activos.

Los carbones activados están constituidos por especies aromáticas policondensadas en las que el carbono es el componente mayoritario aunque también están presentes otros elementos. Los grupos funcionales oxigenados, fundamentalmente grupos carboxílicos, quinonas, lactonas, grupos fenólicos, etc (54), son los más abundantes y los más ampliamente estudiados. Algunos autores han propuesto que los grupos funcionales oxigenados se encuentran en la entrada de los microporos y en la superficie externa de los carbones (55), si bien, estudios recientes demuestran que éstos se encuentran también distribuidos en toda la superficie de los microporos (56). Adicionalmente, los carbones activados pueden contener otros heteroátomos en un porcentaje mucho menor, tales como nitrógeno, hidrógeno, azufre, etc. así como especies inorgánicas -cenizas.

Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa (57).

La porosidad de los carbones activados resulta de la disposición aleatoria y entrecruzamiento de las especies macromoleculares anteriormente mencionadas, algunas de las cuales tienen un carácter pseudografítico, mientras que otras son amorfas. La Figura 31 muestra una representación esquemática de la estructura de un carbón activado. Dicha configuración es una estructura muy desordenada que presenta un elevado volumen de poros formado por los espacios de dimensiones moleculares (microporos) existentes entre las macromoléculas carbonosas. Estos microporos pueden considerarse, localmente al menos, como poros en forma de rendija (51, 53).

Aunque generalmente, más del 90% de la superficie específica de estos materiales corresponde a los microporos (poros de tamaño hasta 2 nm), los mesoporos (de 2 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm) son extraordinariamente importantes en estos materiales al facilitar el acceso de las especies al interior de los microporos (51-53, 58).



**Figura 31.** Representación esquemática de la estructura de un carbón activado.

### 1.3.3 Preparación de los carbones activados

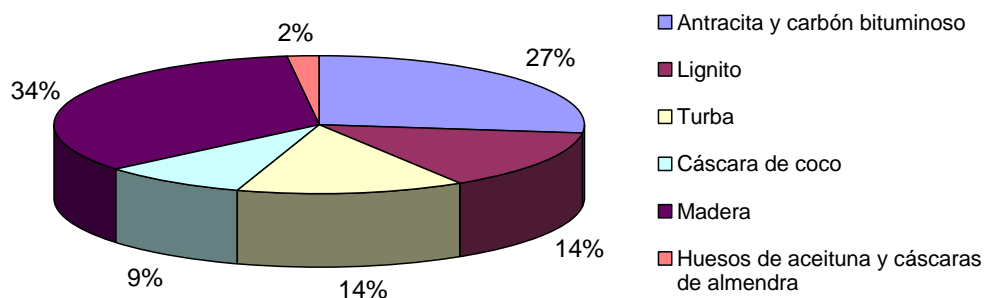
#### 1.3.3.1 Materia prima

El área superficial específica y las dimensiones de los poros de los carbones activados están determinadas tanto por la naturaleza del material utilizado como precursor como por el método empleado en su preparación (59). Como precursores se utiliza una gran variedad de materiales, todos ellos con un alto contenido en carbono, tales como carbón mineral, turba, breas, coques, madera (serrín, virutas), huesos de frutas (aceitunas, melocotones, cerezas, ...), cáscaras de frutos (almendras, avellanas, cocos, nueces, ...), etc.

La selección de la materia prima se basa en criterios como:

- Posibilidad de obtener un buen carbón activado.
- Bajo contenido en materia mineral.
- Disponibilidad y coste.
- Fácil activación,...

El reparto del mercado de carbones activados en función de la materia prima de partida se muestra en la figura 32 (60):



**Figura 32.** Materias primas más utilizadas para la producción de carbón activado.



Atendiendo al tipo de precursor, dos familias de materias primas son usadas como precursores para la producción de carbones activados, la derivada de carbón y la derivada de biomasa (61-63). Aunque la principal fuente de carbones activados son los combustibles fósiles y la madera, unos materiales que han demostrado ser muy efectivos para la obtención de carbones activados son los llamados genéricamente subproductos agrícolas o más concretamente materiales derivados del procesamiento de alimentos en la industria conservera (cáscaras de frutos y huesos de muchas frutas). La cáscara de coco ocupa un lugar preferente entre las materias primas utilizadas en la preparación de carbones activados tanto por su aplicación consolidada como por la calidad de los carbones obtenidos a partir de ella (64).

La presión económica, ha forzado al mercado a abrirse a otro tipo de precursores como son los residuos. Así, se han analizado residuos de diferentes tipos tales como: residuos de la industria del petróleo (60, 65-67), neumáticos (60, 68-71), residuos sólidos urbanos (72-74), residuos de la industria del papel (75-78), residuos de poliuretano (79), o lodos biológicos procedentes de estaciones depuradoras (80), cenizas volantes de biomasa forestal (81), residuos de la obtención industrial de Agar-Agar (82), residuos sólidos de curtición vegetal (83, 84), etc.

En la literatura hay poca información disponible sobre el uso de los residuos de cuero como precursores de carbón activado, centrándose muchos de ellos en el uso de residuos sólidos de curtición con sales de cromo como precursores (11, 85-92). En la presente tesis, utilizamos la mezcla de residuos sólidos de curtición vegetal (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar), mezclados en las proporciones en las cuáles se generan en la propia industria, como precursor de los carbones activados. Hay varios estudios sobre activación física de residuos de cuero con  $\text{CO}_2$  (85, 88, 90, 92) o vapor de agua (93), y sobre activación química usando  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a partir de residuos de rebajaduras de cuero (85), o usando  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  a partir de residuos de cuero en un horno convencional eléctrico (93) o en un dispositivo de calentamiento por microondas (94). Destaca, entre estos estudios los carbones activados preparados por Kantarli y Yanik (2010) que estudiaron la activación física y química de rebajaduras de cuero al cromo y vegetales, usando para ello  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agentes activantes, y llevando a cabo la aplicación de los carbones activados obtenidos para la adsorción de azul de metileno, fenol y Cr (VI) a partir de soluciones acuosas (85). Obtuvieron carbones activados con un área superficial específica -  $S_{\text{BET}}$  de  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

En la actualidad el aprovechamiento de la biomasa está adquiriendo una gran importancia y en este contexto existen numerosos trabajos que analizan la preparación de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos. En el caso de utilizar este tipo de materiales como precursores, la mayoría de los procesos se refieren a una activación química (59, 78, 95, 96).

### 1.3.3.2 Métodos de preparación

Los procesos de fabricación de carbones activados son básicamente de dos tipos: *activación física* (también llamada *térmica*) y *activación química*.

La activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas, a temperatura elevada y con un rendimiento bajo en carbón activado; la activación química tiene lugar en una sola etapa, a temperatura más baja y con un rendimiento superior del producto final.

### ***1.3.3.2.1 Pirólisis***

En la presente tesis se planteó una etapa de *pirólisis* del precursor, previa a la activación química, con el objeto de llevar a cabo un aprovechamiento energético de las diferentes fracciones generadas: char, líquido condensable y gas, que es una parte importante del proyecto PETRI anteriormente citado.

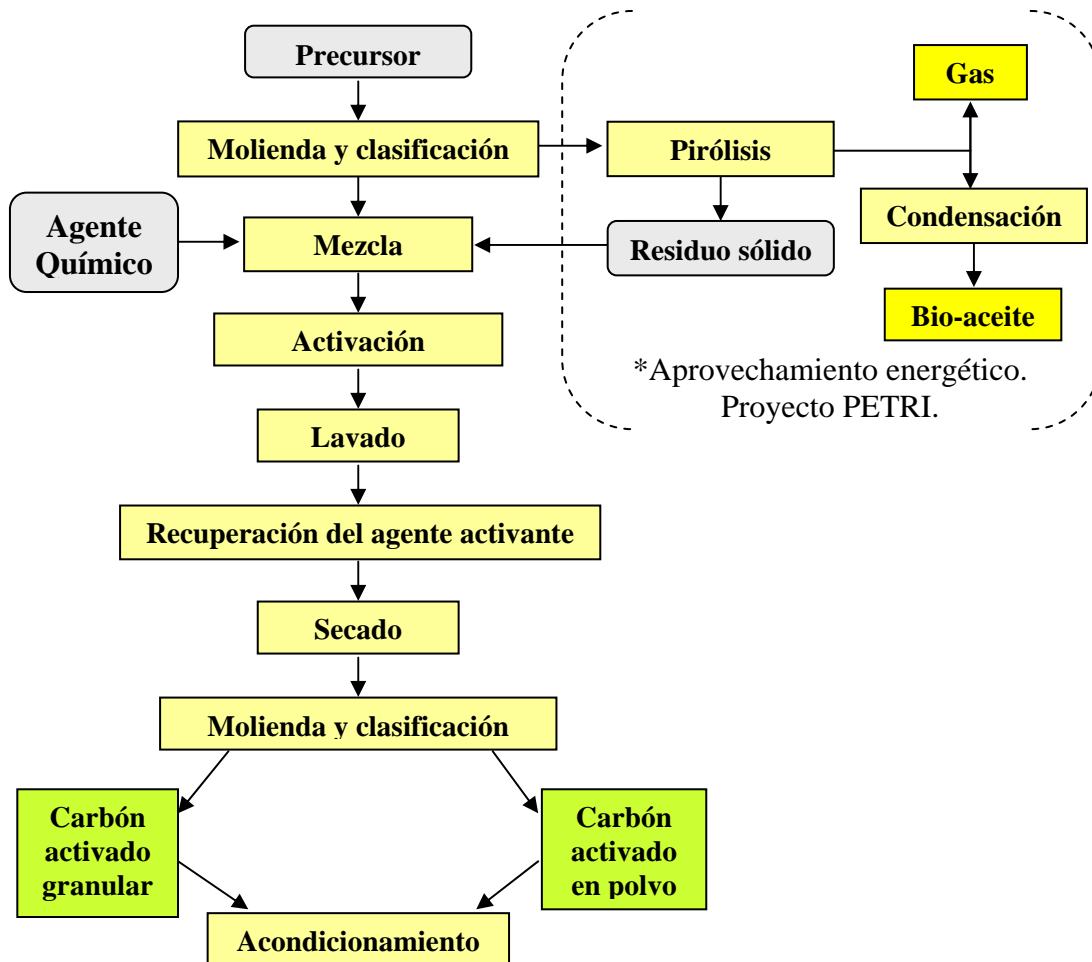
El proceso de pirólisis ya ha sido ampliamente explicado en el apartado 1.2.3.

### ***1.3.3.2.2 Activación Química***

Se trata de un proceso en el que carbonización y activación tienen lugar en una única etapa (33). El método de activación química consiste en poner en contacto el precursor carbonoso con un compuesto químico determinado, conocido como agente activante, y someter el material impregnado a un tratamiento térmico (400-700 °C) (34, 51, 53, 97, 98), produciendo un cambio significativo en la estructura y un desarrollo de la porosidad muy importante. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia volátil y alquitranes aumentando así el rendimiento en carbono. El material resultante tras la activación se somete a una etapa posterior de lavado para eliminar el exceso de agente activante.

La activación química ha demostrado ser un método eficaz para la obtención de carbones con una elevada área superficial y distribución estrecha de microporos.

Un esquema general del proceso de activación química se presenta en la figura 33, donde se puede ver todas las etapas necesarias para producir un carbón activado a partir de un precursor.



**Figura 33.** Diagrama de procesos en la activación química.

El precursor se impregna con el agente activante que degrada el material orgánico. La mezcla agente activante y precursor puede realizarse por impregnación o en seco, en estado sólido (mezcla física). En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada del agente activante que se mezcla con el material inicial.

Los agentes activantes más utilizados son:  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$  y  $NaOH$  aunque también se utiliza  $K_2S$ ,  $H_2SO_4$ , y diferentes carbonatos y cloruros (99-105). La mayoría de estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, aumentando así el rendimiento en la obtención de carbón activado.

El uso de hidróxidos alcalinos ( $KOH$ ,  $NaOH$ ) como agentes activantes en la preparación de carbones activados es similar a los anteriores activantes citados ( $ZnCl_2$  ó  $H_3PO_4$ ). La bibliografía recoge un amplio número de trabajos relacionados con la activación química con hidróxidos (51, 53, 98, 99, 102, 103, 106-109). La activación química con  $KOH$  o  $NaOH$  es un método ampliamente usado y eficaz para la producción de carbón activado con una distribución de tamaño de poro estrecha y una porosidad bien desarrollada, lo que mejora la capacidad de adsorción del adsorbente obtenido (110, 111). Además, el  $K_2CO_3$  - material no perjudicial y adecuado para su uso como aditivo

alimentario - ha encontrado ser un agente activante muy eficaz en la preparación de carbón activado (112, 113).

### Reacciones entre el agente activante y la fracción carbonosa

El efecto de los hidróxidos en la activación de materiales carbonosos se rige principalmente por la formación de sodio o potasio, hidrógeno y carbonatos. Los mecanismos descritos en la literatura sobre activación química mediante hidróxidos son equivalentes tanto para NaOH como para KOH (103, 107-109).

En la Tabla 6 se presentan las principales reacciones que tienen lugar entre el hidróxido y los átomos de carbono presentes en el material de partida.

**Tabla 6.** Principales reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación química con hidróxidos alcalinos de materiales carbonosos.

| REACCIÓN CON LA MATERIA ORGÁNICA                 | OBSERVACIONES  |
|--|--|
| $2KOH + 2C \rightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3$ (2) | Reacción principal. Tiene lugar a partir de 730 °C para reacciones con NaOH y a partir de 630 °C para KOH  |
| $2KOH \rightarrow K_2O + H_2O$                   | Posibles reacciones secundarias de descomposición del NaOH y reducción del carbono simultáneamente.<br>(1) La formación de carbonatos es una reacción competitiva con la reacción principal (2), también se forman por la pirólisis previa del material. |
| $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$                  |  |
| $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$               |  |
| $K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3$ (1)            |  |
| $K_2O + H_2 \rightarrow 2K + H_2O$               |  |
| $K_2O + C \rightarrow 2K + CO$                   |  |
| $K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$              |  |

En su mayoría, todas estas reacciones son reversibles. Cabe destacar la reacción (1) de descomposición del  $K_2CO_3$ , que tendría lugar cerca de los 900 °C (114). Por otro lado, también se origina  $CO_2$ , lo cual puede producir una cierta activación física del material carbonoso. Este consumo de material carbonoso debido a las reacciones expuestas origina parte del desarrollo de la porosidad.

### Reacciones entre el agente activante y la fracción mineral

La materia mineral de una muestra puede ser clasificada en: sales y óxidos.

- Sales: fluoruros, cloruros, sulfuros, sulfatos, fosfatos, carbonatos, silicatos, etc.
- Óxidos: distintos óxidos de Al, Ca, Mg, Fe, K, Si, etc., entre los cuáles, uno de los más difíciles de eliminar es la sílice ( $SiO_2$ ).

Durante la activación química alcalina los metales correspondientes de estas sales y óxidos son capaces de intercambiarse con el potasio aportado por el activante alcalino, puesto que en las condiciones de trabajo ocurre una fusión alcalina que origina una

disolución iónica, tal y como se puede observar en la Figura 34. Así, parte de estos compuestos que eran insolubles incluso tras un lavado ácido, se convierten en una nueva familia de compuestos inorgánicos solubles en medio acuoso ácido.

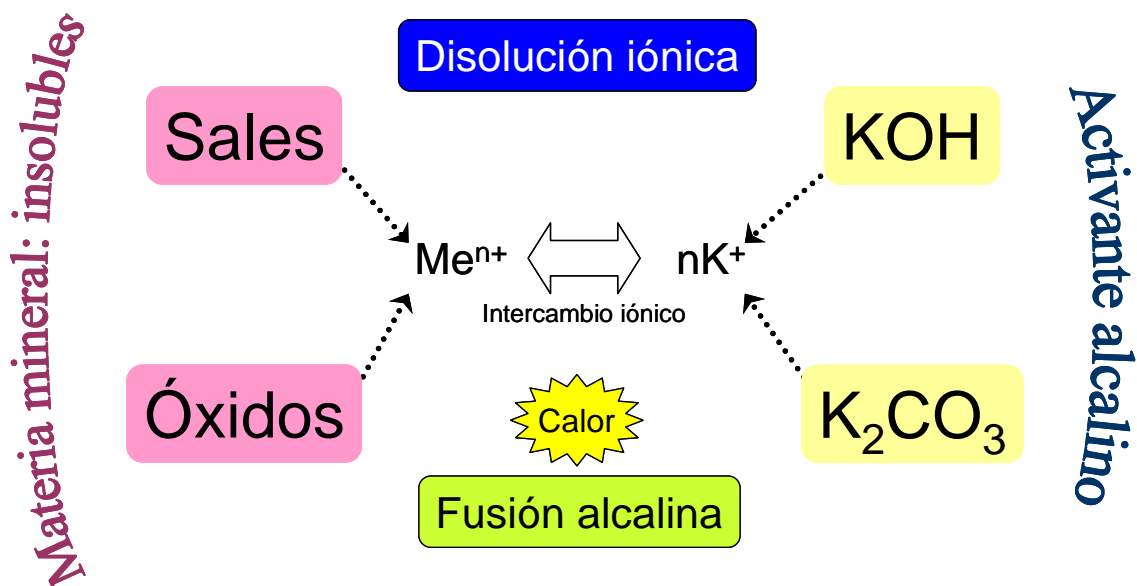


Figura 34. Reacciones involucradas con la parte mineral

### Producción de carbones activados

Finalmente, tras la activación, el material se enfría en una atmósfera inerte y se lava con ácido y agua destilada para eliminar el agente activante presente en exceso, diferentes productos de reacción y parte de la materia inorgánica que formaba el material de partida. De esta manera, se obtienen carbones activados con áreas superficiales muy elevadas (51, 53).

La activación con hidróxidos, como se muestra en los trabajos previamente citados de la bibliografía, permite un desarrollo de porosidad variable dependiendo de las condiciones experimentales seleccionadas. De este modo se pueden obtener, cambiando las condiciones de preparación, carbones activados con un desarrollo de porosidad importante (micro-mesoporos) (99, 102), siendo destacable que no se han encontrado en la bibliografía resultados comparables a éstos empleando como agentes activantes  $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$ .

En ambos procedimientos de activación, el área superficial específica del carbón activado obtenido depende de la pérdida de peso del material durante la etapa de activación, alcanzando, generalmente, un valor máximo cuando se produce una pérdida de peso entre el 30 y el 70% (51, 53).

#### 1.3.3.2.3 Activación Física

La activación física es un procedimiento de preparación de carbones activados muy estudiado en la bibliografía en el que se han empleado precursores muy diversos:

materiales lignocelulósicos, carbones minerales, materiales de origen polimérico, breas, etc. (51, 53). Dependiendo del precursor empleado y de la aplicación final se selecciona el agente activante.

El método, básicamente, consiste en dos etapas:

a) carbonización de la materia prima; etapa en la que se eliminan productos volátiles del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria y

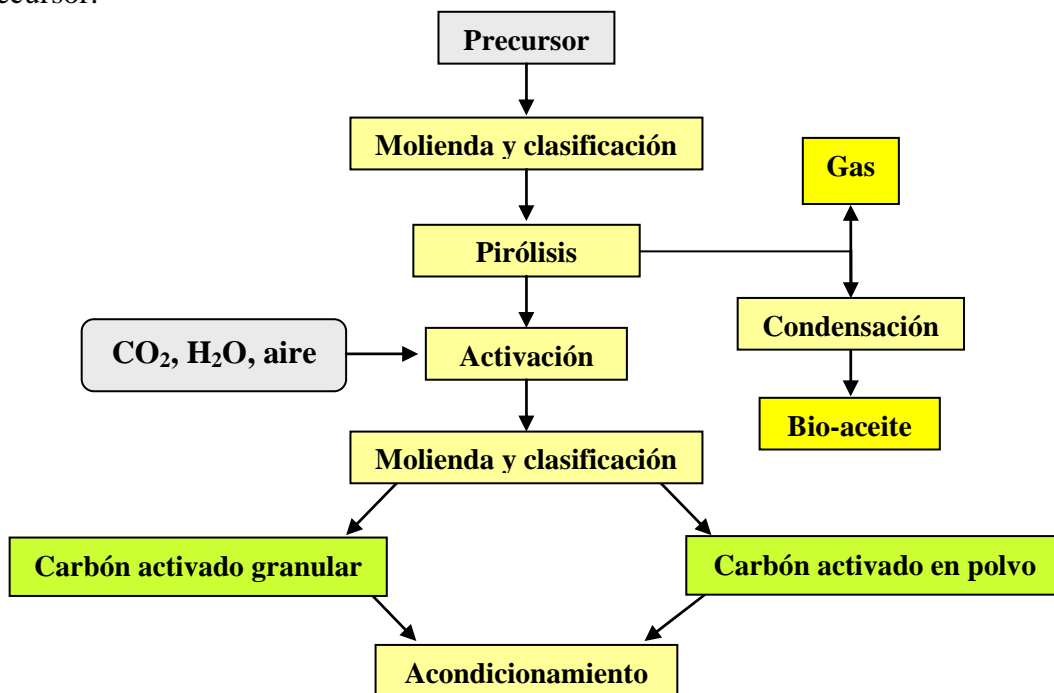
b) activación del producto carbonizado, mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000 °C), bajo la acción de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o alguna mezcla de estos gases (59, 115) (35, 116-118). En esta etapa se eliminan selectivamente los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentando, por tanto, el volumen de poros y el área superficial específica. La gasificación del carbonizado con vapor de agua y dióxido de carbono tiene lugar conforme a las siguientes reacciones:

**Tabla 7.** Reacciones de gasificación del material carbonizado.

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| $C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$ | -29 Kcal |
| $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$      | -39 Kcal |

Como las reacciones son endotérmicas el proceso de activación se controla fácilmente con un aporte exterior de energía.

Un esquema general del proceso de activación física se presenta en la figura 35, donde se puede ver todas las etapas necesarias para producir un carbón activado a partir de un precursor:



**Figura 35.** Diagrama de procesos en la activación física.

### 1.3.4 Aplicaciones de los carbones activados

Las aplicaciones más destacadas de los carbones activados se muestran a continuación:

- Eliminación de impurezas que le dan color, olor y sabor al agua potable.
- Tratamiento en intoxicaciones agudas.
- Respiradores y máscaras.
- Purificación de aire y gases.
- Eliminación de olores en lugares cerrados: cocinas, bodegas, refrigeradores, etc.
- Adsorbente de etileno para evitar la maduración prematura de frutas y verduras.
- Recuperación de oro.
- Tratamiento de agua en procesos industriales.
- Tratamiento terciario de aguas residuales.
- Decoloración de azúcares, mieles, caramelos...
- Decoloración de licores, jugos, vinagres...
- Tratamiento de llagas, quemaduras, o heridas, con apósitos de carbón activado impregnado con plata.
- etc.

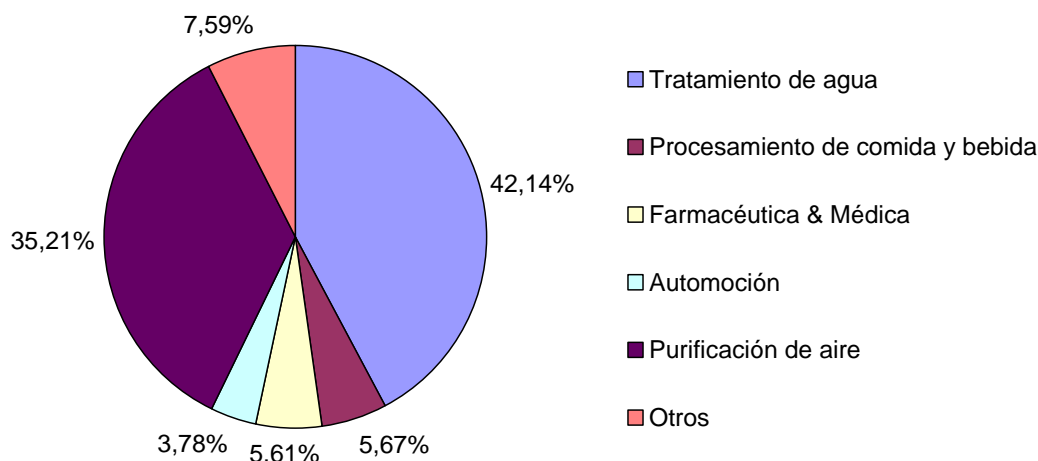
### 1.3.5 La economía del carbón activado

#### Estado actual del mercado

La incertidumbre regulatoria, los aranceles comerciales, fusiones y adquisiciones, y la escasez de materias primas han sido las características del mercado en los últimos cinco años en la industria de carbón activado. Una de las principales razones detrás de todo esto es la emergente demanda en Norte América de carbón activado en polvo en aplicaciones de control de mercurio, el cual creció a un ritmo espectacular del 101 % por año entre 2007 y 2012, en comparación con una tasa promedio de crecimiento global para todas las aplicaciones de un 13 % por año.

Las aplicaciones en fase líquida dominan el consumo de carbón activado global, que representó más del 58 % de cuota de mercado mundial en 2012. Sin embargo, se espera que la aplicación de fase gaseosa pase a ser el mercado de las aplicaciones de más rápido crecimiento a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) de más del 13 % desde 2013 hasta 2019 en términos de ingresos.

El tratamiento de agua dominó la demanda de carbón activado en el 2012 y se espera que sea uno de los principales factores que impulse el crecimiento. Se espera que el consumo de carbón activado en la industria de tratamiento de agua crezca a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) del 10,2 % desde 2013 hasta 2019. La depuración del aire fue el segundo mayor segmento de mercado en el 2012.



**Figura 36.** Cuota de mercado según la aplicación (año 2012).

Fuente: ICIS, Carbon Resources LLC, Cabot Corporation, Primary Interviews, Transparency Market Research.

El carbón activado en polvo es el segmento de mayor progreso, creciendo a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) de más del 13,7 % desde 2013 hasta 2019 en términos de ingresos. Sin embargo, el carbón activado granular se prevé que representará más del 32 % de la cuota del mercado mundial en 2019.

La principal razón para el impulso del mercado de carbones activados es la implementación de la legislación de control del mercurio (Mercury and Air Toxics Standard (MATS), Diciembre 2011) y las regulaciones nacionales en torno al agua potable emitidas por la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (EPA), así como otros reglamentos regionales de purificación del aire y el agua. En octubre de 2013, un nuevo tratado de la ONU sobre el control del mercurio ha sido firmado por representantes de 140 países en la ciudad de Kumamoto (Japón), con lo que se espera un potencial de consumo de carbón activado aún mayor. Los sistemas de inyección de carbón activado son la tecnología de control dominante para abordar las emisiones de mercurio en el año 2013 (119).

### Precio del carbón activado

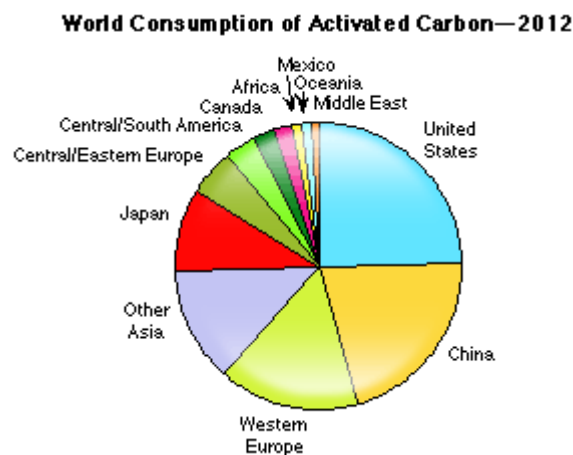
En los primeros años de la década del 2000, el aumento en el precio del carbón activado estuvo limitado por el exceso de producción a nivel mundial, a lo que contribuyó especialmente el aumento de producción en China. El precio del carbón activado se reactiva en el año 2007 debido a un aumento en los costes de producción, como consecuencia de diversos factores que ejercen presión al alza sobre el precio, entre otros, el aumento del precio de la energía y el transporte.

El mercado global de carbones activados se evaluó en USD 1.913,2 millones en 2012 y se espera alcance USD 4.180,5 millones en 2019, creciendo a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) de 11,9 % desde 2013 a 2019. En términos de volúmenes, la demanda de carbón activado en 2012 fue de 1,2 millones de toneladas y se espera crezca a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) de 10,2 % desde 2013 a 2019 (120).



Por tanto, la demanda de carbón activado a nivel mundial se estima en 1,9 millones de toneladas métricas en 2016 (121). Esta alta tasa de crecimiento será atribuible a varios factores, aunque los cambios regulatorios en los EE.UU. será el mayor de los motores de crecimiento. El mercado de carbón activado de China también aumentará rápidamente ya que el XII Plan Quinquenal del país (2011-2015) tiene por objeto mejorar el agua y la calidad del aire en la nación. La expansión de la producción de aceites comestibles, bebidas y edulcorantes estimulará el crecimiento en gran parte del resto del mundo, pero la demanda global aumentará más lentamente que en los EE.UU. y China.

El principal consumidor a nivel mundial de carbón activado en el año 2012 fue la región Asia/Pacífico (China, Japón, India) con cerca del 41 % del mercado mundial, seguido por Norte América con cerca del 27 %.



**Figura 37.** Consumo mundial de carbón activado por países (año 2012) (122).

El panorama en cuanto a empresas productoras de carbón activado también está cambiando. Casi dos tercios de la capacidad total de producción de carbón activado están en manos de 16 empresas, destacando como países productores EE.UU. y China. Calgon Carbon Corporation es el líder en el mercado mundial de carbón activado. Otras empresas con una cuota alta de mercado son: Carbon Resources LLC., Haycarb PLC, Jacobi Carbones AB, Meadwestvaco Corporation, Cabot Norit Activated Carbon, y Siemens Water Technologies Corp.

Los carbones activados tienen un alto precio que va desde 0,8 €/kg a 10 €/kg (62, 123). Los carbones activados para una aplicación en particular pueden requerir características texturales y morfológicas especiales, con lo que su coste puede ser aún más caro. Según un estudio reciente de Stavropoulos y Zabaniotou (2009) el coste de los carbones activados en función del precursor y tipo de activación sería (124):

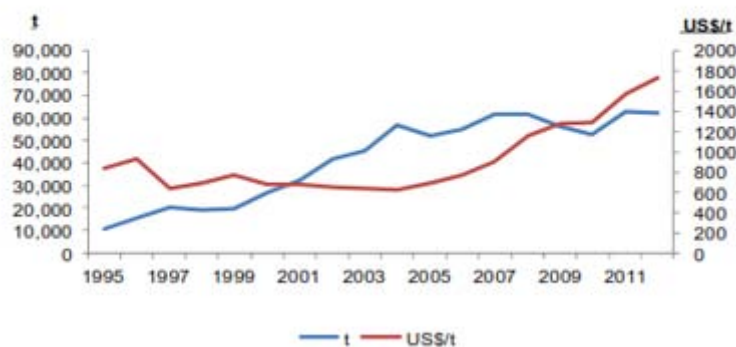
**Tabla 8.** Coste de las materias primas y precio del carbón activado.

| Materia prima     | Poder calorífico Kcal/kg | Coste materia prima \$/kg | Precio producto \$/kg (activación física) | Precio producto \$/kg (activación química) |
|-------------------|--------------------------|---------------------------|---|--|
| Gasóleo           | 10250                    | 1,26                      | –   | –  |
| Madera            | 4541                     | 0,808                     | 1,54                                      | 1,54                                       |
| Neumáticos usados | 8760                     | 1,558                     | 0,96                                      | 1,34                                       |
| Coque de Petróleo | 7833                     | 1,394                     | 1,92                                      | 5,76                                       |
| Negro de Carbón   | 8202                     | 1,459                     | 0,96                                      | 0,96                                       |
| Carbón Vegetal    | 6667                     | 1,186                     | 1,72                                      | 3,84                                       |
| Lignito           | 4156                     | 0,739                     | 1,54                                      | 4,22                                       |

Los precios de carbón activado aumentaron constantemente durante el periodo 2007-2012 y se mantuvieron altos durante el 2013. Durante el año 2012 los precios de carbón activado lograron niveles récord. El aumento inicial coincidió con la imposición casi simultánea de los impuestos para la importación por parte del gobierno de EE.UU. y el levantamiento de incentivos a la exportación por parte del gobierno chino, así como otra serie de factores identificados por Roskill en su informe (125). En el siguiente período de cinco años, 2014-2019, se espera ver cómo los precios suben de nuevo. El informe Roskill examina las futuras tendencias de la oferta y la demanda para ver si esos máximos continuarán (125).

Muchas de las fuentes principales de demanda de carbón activado son una respuesta a la legislación. Así, en vista a los próximos aumentos en la demanda, los productores han anunciado el inicio de una serie de nuevos proyectos.

China: Exports of activated carbon to Japan compared to average value of exports, 1995 to 2012 (t and US\$/t)



**Figura 38.** China: exportaciones de carbón activado a Japón.

Finalmente, se espera que los rápidos avances en el ámbito del mercado de carbón reactivado abra una nueva ventana de crecimiento para los fabricantes, así como a los usuarios finales. El uso de carbón reactivado por instalaciones industriales y municipales reducirá la huella de carbono y ahorrará dinero.

## **2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DE LA TESIS**





## 2.1 PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

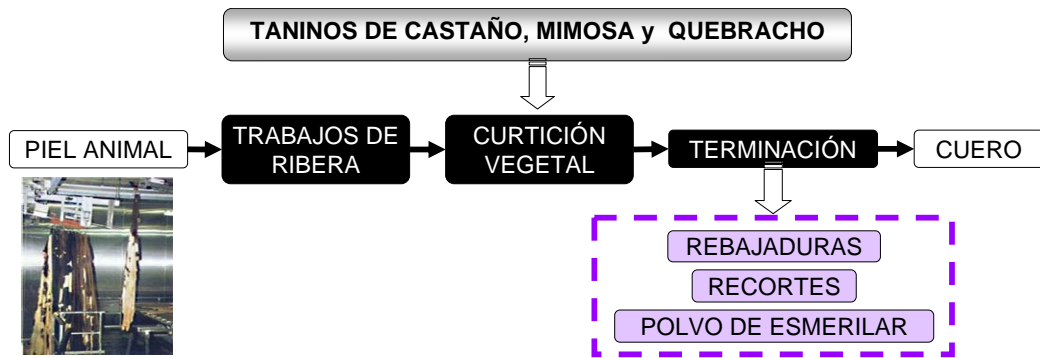
Esta tesis doctoral forma parte de un **proyecto nacional PETRI** cuyo título es: “Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso” (**PET2007-0421-02**), 2007-2009, cuya entidad financiadora ha sido el MEC, siendo Enrique Fuente Alonso el investigador principal del proyecto (3), y en el que ha participado el Grupo de investigación de Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA) de la Universidad de Girona, el centro tecnológico Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA) y la empresa cofinanciadora Miguel Farrés Rojas SA, siendo estas dos últimas entidades parte integrante en el Sector del Curtido. En la presente tesis, tal y como a continuación se va a ver, los residuos de curtición vegetal, una vez se ha hecho la toma de muestras representativa, su molienda y homogeneización, se utilizan para la obtención de materiales adsorbentes, producto final sobre el que se estudia su posible aplicación en la adsorción de contaminantes atmosféricos y gases de interés (VOC's, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Hg).

La tesis incluye cinco grandes bloques de actuación:

- i) Caracterización de diferentes tipos de pieles y cueros.
- ii) Caracterización de residuos sólidos de la industria de curtición vegetal.
- iii) Valorización energética de residuos de curtición vegetal mediante pirólisis. Estudio y modelo cinético.
- iv) Obtención de carbones activados a partir de residuos sólidos de curtición vegetal por activación química con diferentes agentes alcalinos.
- v) Aplicaciones medioambientales de los carbones activados: captura de CO<sub>2</sub>, producción de H<sub>2</sub>, almacenamiento de CH<sub>4</sub>, eliminación de VOCs, retención de Hg.

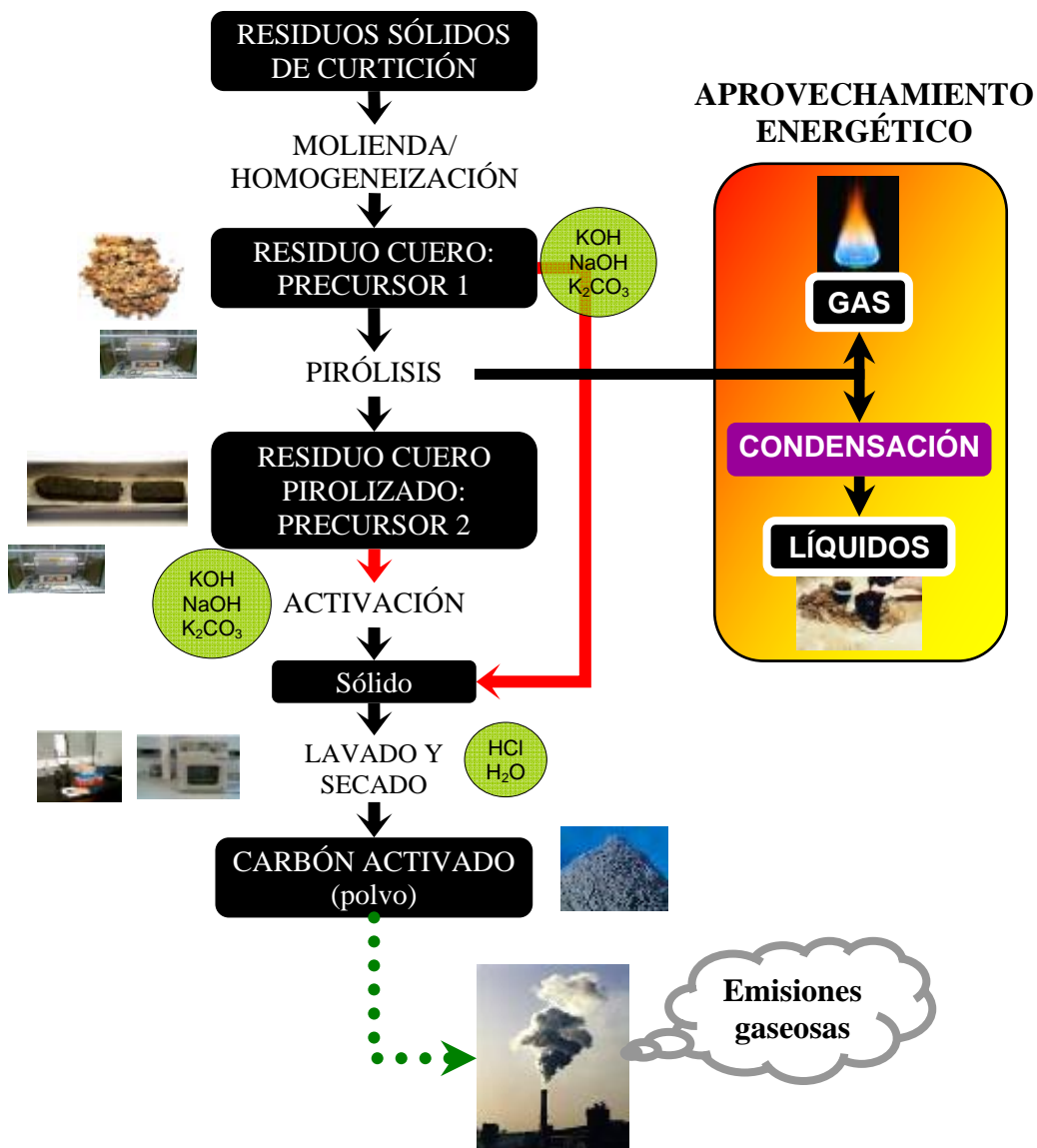
En este punto es necesario destacar una serie de colaboraciones con otros grupos de investigación. La primera surge del proyecto Petri, anteriormente mencionado, con el grupo LEQUIA de la Universidad de Girona, con objeto de llevar a cabo el estudio de los carbones activados obtenidos en la retención de VOCs. La segunda colaboración se realiza con el Grupo de Contaminación por Metales (CMG) del Instituto Nacional del Carbón, para la aplicación de los carbones activados preparados en la retención de Hg, y se englobaría dentro del **proyecto de investigación nacional CTM2011-22921**, del Plan Nacional de I+D+i: “Desarrollo de nuevos sistemas para la limpieza de gases con captura de mercurio como una mejora a los nuevos procesos de producción de energía con captura de CO<sub>2</sub>”, cuya investigadora principal es M. Rosa Martínez Tarazona (126).

En la figura 39 se puede ver un esquema general de la formación de residuos sólidos de cuero durante el procesado de piel animal en una tenería.



**Figura 39.** Esquema simple de la formación de residuos sólidos de curtición vegetal.

En la figura 40 se muestra el esquema-Plan de trabajo de la tesis desde el procesado de los residuos sólidos de cuero hasta la obtención de carbones activados para su aplicación medioambiental.



**Figura 40.** Esquema-Plan de trabajo de la tesis doctoral.

## 2.2 OBJETIVOS DE LA TESIS

### Objetivo principal

El objetivo principal que se planteó en la presente tesis es facilitar a la empresa cofinanciadora del proyecto Petri una metodología de aprovechamiento de residuos sólidos de curtición; dicha metodología permitirá obtener carbones activados para aplicaciones medioambientales y poder tratar sus propias emisiones gaseosas.

### Objetivos concretos

- Caracterización y estudio de la porosidad y adsorción de vapor de agua por parte de diferentes tipos de pieles: una piel bovina desgrasada y deshidratada con acetona (biomaterial colagénico deshidratado), y una piel piquelada, y varios cueros: uno curtido con sales minerales de cromo y otro con taninos vegetales. Este estudio puede ser de gran valor para mejorar el proceso de curtido, y otros procesos relacionados, tales como el engrasado y teñido, realizando los ajustes pertinentes para obtener mejores propiedades funcionales del cuero final. Asimismo, será básico para estudiar la transpirabilidad o permeabilidad del cuero final que aseguran su comodidad.
- Caracterización de residuos sólidos de curtición vegetal. En concreto: rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar, y la mezcla derivada de los tres anteriores en las proporciones en que se generan en la propia industria. Esta mezcla será el bioprecursor de partida en esta tesis a partir del cual se realizarán los estudios de: i) aprovechamiento energético de las fracciones generadas en su pirólisis, y ii) obtención de carbones activados.
- Determinar las condiciones de pirólisis de los residuos de curtición que reporten la máxima valorización energética del proceso, condicionada a la obtención de un sólido pirolizado o char adecuado para su posterior activación. A continuación se refieren las condiciones experimentales que se estudiarán:
  - Parámetros del proceso térmico: velocidad de calentamiento, temperatura final, tiempo de recocido, flujo de gas inerte.
  - Caracterización y valorización energética de las fracciones generadas (char, líquido condensable y gas).
  - Estudio y modelizado cinético de la descomposición térmica.
- Determinar las condiciones experimentales óptimas de la activación química con álcalis y su posterior tratamiento de lavado con ácido y/o agua, para obtener carbones activados capaces de ser aplicados en la retención de contaminantes en emisiones gaseosas. A continuación se resumen las condiciones experimentales que se estudiarán:
  - Activación química del bioprecursor, o activación química del char.
  - Parámetros del proceso termoquímico de la activación: Temperatura de activación, tipo y relación en peso del agente alcalino (KOH, NaOH,  $K_2CO_3$ ).
  - Tratamiento de lavado con ácido (HCl 5M) y/o agua: el proceso de separación del sólido se hará mediante centrifugación, controlando el pH de las aguas de lavado.

- Evaluar la eficiencia de los carbones activados obtenidos en la retención de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Se ha escogido el tolueno como compuesto representativo de los COVs.
- Evaluar la eficiencia de los carbones activados obtenidos en la retención de gases en condiciones de pre-combustión. Se estudiará la separación/purificación de mezclas de gases  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  para la obtención de hidrógeno o metano, respectivamente, así como el almacenaje de metano.
- Evaluar la eficiencia de los carbones activados obtenidos en la retención de mercurio en condiciones de oxi-combustión.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL





## 3.1 CARACTERIZACIÓN

### 3.1.1 Caracterización química

#### 3.1.1.1 Análisis previo de los residuos

Lo primero que se debe de hacer en todo estudio es conocer el material con el que se está trabajando. Para ello, se realizó un análisis previo en profundidad de los tres tipos de residuos sólidos.

Previamente al análisis, se lleva a cabo un tratamiento que consistió en un secado de las muestras durante cuatro días (contienen inicialmente más del 50 % humedad), bien extendidas, así como el triturado de las rebajaduras y los recortes en un molino. El polvo de piel se deshace (viene apelmazado en bloques) y se homogeneiza. La muestra triturada se homogeneiza en un contenedor rectangular por agitación manual. Se han utilizado dos molinos de cuchillas para moler cuero: Giuliani SLBM 150, con red metálica de 5 mm de diámetro y Plasmak MRV22-300B, con red metálica de 10 mm de diámetro. Las caracterizaciones que se han llevado a cabo son las siguientes:

Determinaciones:

- Grasas (IUC-4 / ISO4048)
  - Materias orgánicas e inorgánicas lavables (IUC-6)
  - Sustancia piel (IUC 10) (proteínas)
  - Sustancias orgánicas combinadas, sustancia cuero, índice de curtición y taninos combinados.
  - pH e índice de diferencia de pH del extracto acuoso de un cuero (IUC-11 / ISO4045)
  - De las cenizas: Mg, Al, Na, K, Fe
  - De los lavables: Sulfatos y cloruros
- 
- Grasas: La determinación del contenido en grasa del cuero se realiza por extracción aprovechando la solubilidad de los lípidos en los disolventes de baja polaridad. Para conseguir una mayor eficacia, la extracción se realiza en caliente y en continuo en un extractor Söxhlet. La grasa extraída se recoge en un matraz tarado, que tras el pertinente secado y enfriado en desecador se pesa para calcular el porcentaje de grasa.
  - Materias orgánicas e inorgánicas lavables: Por pérdida por lavado se entienden las cantidades de aquellas sustancias que, bajo determinadas condiciones, pueden eliminarse del cuero por tratamiento del mismo con agua. Se trata sobre todo de taninos y no taninos orgánicos, así como de sales minerales.
  - Sustancias orgánicas combinadas, sustancia cuero, índice de curtición y taninos combinados: No se dispone de ningún método de análisis para determinar el contenido de sustancias orgánicas combinadas del cuero. Estas sustancias se definen como “las materias que quedan en el cuero después de la extracción de las solubles en agua, y que no son ni sustancia piel, ni grasa extraíble, ni cenizas insolubles”. Se denomina sustancia cuero a la suma de la sustancia piel (IUC-10) y los taninos combinados con el cuero. El índice de curtición se define como la relación entre el porcentaje de taninos combinados y el porcentaje de sustancia piel. Los taninos

combinados se calculan restando de 100 las siguientes determinaciones de composición del cuero, expresados en porcentaje sobre peso seco y desengrasado:

**Tabla 9.** Determinación de taninos combinados.

| DETERMINACIÓN                   | NORMA  | RESULTADO              |
|---------------------------------|--------|------------------------|
| Sustancia piel                  | IUC-10 | A                      |
| Cenizas inorgánicas no lavables | IUC-7  | B                      |
| Materias lavables inorgánicas   | IUC-6  | C                      |
| Materias lavables orgánicas     | IUC-6  | D                      |
| <b>Taninos combinados</b>       |        | <b>100 - (A+B+C+D)</b> |
|                                 |        | <b>100 %</b>           |

- pH e índice de diferencia de pH del extracto acuoso de un cuero: El cuero terminado contiene siempre ciertas cantidades de ácidos (raramente álcalis), que determinan el pH de su extracto acuoso.

### 3.1.1.2 Análisis inmediato, elemental y poder calorífico

El análisis elemental consiste en la determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre total. La humedad, cenizas y materia volátil forman parte del análisis inmediato. El conjunto de estos equipos sigue las Normas UNE establecidas para este tipo de análisis.

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras se llevó a cabo en un equipo automático LECO CHN-2000. El sistema dispone de un horno donde tiene lugar la combustión de la muestra en atmósfera de oxígeno a 950°C. Una parte alícuota de los gases de combustión (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub>) se arrastran con helio y se hacen pasar en primer lugar por un detector de IR sólo sensible a las moléculas de H<sub>2</sub>O, a continuación por otro detector de IR sólo sensible a las moléculas de CO<sub>2</sub> y finalmente la corriente de gas se hace pasar por un detector de conductividad térmica capaz de detectar el nitrógeno previa reducción de los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>.

La determinación del contenido en azufre se llevó a cabo en un equipo automático LECO Sulphur Determination S-144-DR con una temperatura máxima de trabajo de 1.500°C y donde tiene lugar la combustión de la muestra a 1.350°C en corriente de oxígeno; es necesaria una temperatura elevada que asegure la combustión del azufre en todas sus formas presentes en las muestras. Los gases de combustión se arrastran con oxígeno que actúa también de gas portador y se hacen pasar por un detector de IR selectivo que cuantifica el contenido de SO<sub>2</sub>.



**Figura 41.** Equipos automáticos para el análisis elemental y poder calorífico: LECO CHN-2000, LECO S-144DR y CALORÍMETROS IKA C4000 y GALLENKAMP.

La determinación de la humedad consistió en el cálculo de la pérdida de peso en estufa a 105 °C durante 1 hora (Norma UNE 32004). A semejanza de las cenizas del carbón que son el residuo de la incineración al aire del mismo, y proceden de los compuestos inorgánicos presentes inicialmente en la materia carbonosa y en las materias minerales asociadas (Norma UNE 32004), el residuo de la calcinación de la muestra, en una mufla a 815 °C durante 1 hora en presencia de oxígeno, se denominará cenizas del residuo del cuero.

El contenido en materia volátil de las muestras se determinó de acuerdo a la norma UNE 32019, mientras que la determinación del poder calorífico superior fue llevada a cabo en un calorímetro adiabático IKA C4000.

### 3.1.1.3 Análisis térmico

El análisis térmico se define como un conjunto de métodos basados en la medida de la variación de una propiedad física o química de una sustancia en función de la temperatura. Uno de esos métodos lo constituye el análisis termogravimétrico, también conocido con el nombre de termogravimetría (TGA, *thermogravimetry analysis*) y el método derivativo correspondiente (DTG, *derivative thermogravimetry*). En TGA se miden los cambios de masa que experimenta la muestra en función de la temperatura o del tiempo, ya sean estos debidos a transformaciones físicas o químicas; otra manera de representar los datos es DTG donde se muestra la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura ( $dm/dt$ ). Entre sus aplicaciones están la caracterización de la estabilidad térmica de un material, la determinación de la estequiometría de una reacción o estudios cinéticos de sus transformaciones.

La representación del cambio de peso frente a la temperatura (o el tiempo) constituye la curva termogravimétrica o curva TG. Por convenio, el peso se representa en ordenadas, decreciendo hacia abajo, y la temperatura en abscisas, aumentando de izquierda a derecha.

El análisis térmico diferencial DTA (*differential thermal analysis*), que mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte, nos aporta información acerca de la naturaleza energética de los cambios sufridos por la muestra, es decir, si el proceso que ha tenido lugar es exotérmico o endotérmico.

Existen diversos factores que influyen en los experimentos termogravimétricos, que podemos dividir en instrumentales y en aquellos debidos a las características de la propia muestra sometida a estudio. Dentro del primer grupo, algunas de las variables a

tener en cuenta son la velocidad de calentamiento del horno, la naturaleza y el flujo de gas empleado, la geometría y composición de la navecilla de la muestra, etc., muchas de las cuales son constante cuando los experimentos se realizan en la misma termobalanza. En el segundo se incluyen variables tales como la naturaleza y cantidad de muestra, tamaño de partícula, grado de empaquetamiento de la muestra, solubilidad y difusividad de los gases que se desprenden a través de la muestra, conductividad térmica...

El equipo instrumental empleado en el análisis térmico es una termobalanza de TA Instruments (TGA Q5000IR), acoplada a un espectrómetro de masas (Thermostar Pfeiffer Vacuum) con detección de iones múltiples (MID). Las condiciones de operación se muestran en la tabla 10, siendo el peso de muestra usada del orden de mg.

**Tabla 10.** Condiciones operacionales en la termobalanza TGA Q5000 IR.

| Modelo de termobalanza | Flujo (ml min <sup>-1</sup> )              | Gas                        | Rampa de Temperatura (°C min <sup>-1</sup> ) | Navecilla  |
|------------------------|--|----------------------------|--|------------|
| TGA-Q5000 IR           | 10 (cabeza de la balanza- N <sub>2</sub> ) | N <sub>2</sub> (pirólisis) | 5  | Platino HT |
|                        | 90 (en la muestra)                         | Aire (oxidación)           |  |            |



**Figura 42.** Termobalanza TGA Q5000IR.

#### 3.1.1.4 Cromatografía de gases

Antes del análisis cromatográfico de la fracción condensable de la pirólisis, se eliminó la humedad de dicha fracción. La fracción acuosa se separó de la fracción orgánica por decantación. La fracción acuosa (principalmente agua) no se analizó. La fracción orgánica, una vez disuelta en diclorometano, se secó, usando sulfato de sodio anhidro y después se filtró. La solución filtrada se evaporó a temperatura ambiente hasta cerca de sequedad y después se analizó por CG- MS.

El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo Agilent 7890A equipado con un espectrómetro de masas Agilent MS 5975C. La separación se llevó a cabo en una columna capilar HP - 5MS (5 % fenil-metilpolisiloxano) (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm). El programa de temperatura es el siguiente: se selecciona 50 °C como temperatura inicial, la cual se mantiene durante 10 min, se sigue con una rampa de 4 °C/min hasta 250 °C, y finalmente se mantiene a dicha temperatura durante un periodo de 10 min. La muestra se analizó mediante la inyección de 0,3 µl en modo Splitless. Los picos fueron identificados por comparación con las bibliotecas NIST08, Wiley 7n y Wiley 275 .



**Figura 43.** Cromatógrafo Agilent 7890A con detector de espectrometría de masas Agilent MS 5975C.

El análisis cromatográfico de la fracción gaseosa se realizó en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas de relleno (tamiz molecular y Porapack N). La cuantificación se llevó a cabo por comparación con patrones de composición conocida. Cada muestra se inyectó al menos tres veces, empleando volúmenes que fueron de 10 a 250  $\mu\text{l}$ .



**Figura 44.** Cromatógrafo HP 5890 series II con detector TCD.

### 3.1.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Cuando se hace incidir un haz de rayos X de energía apropiada sobre la superficie de un sólido sometido a vacío se extraen electrones de sus átomos debido al efecto fotoeléctrico. La energía cinética medida para uno de estos electrones es igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente, que es conocida, y la energía de enlace del electrón al átomo, que entonces puede determinarse por diferencia. Como la magnitud de la energía de enlace de los electrones es característica de la capa electrónica y del elemento a que pertenecen, los espectros XPS permiten identificar los elementos presentes en el sólido, excepto H y He, concretamente en su superficie (< 10 nm). Asimismo, la energía de enlace de los electrones esta modulada por el entorno químico de los átomos a los que pertenecen, con lo que la técnica también proporciona información, por ejemplo, sobre el estado de oxidación del elemento, los grupos funcionales de los que forma parte o fases cristalinas presentes en las muestras objeto de estudio.

La concentración superficial obtenida mediante el espectro general y los estados energéticos de alta resolución de los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno se estimaron a partir de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las mediciones de XPS se realizaron en un espectrómetro SPECS Phoibos HSA3500 100 con una fuente de rayos X de Mg  $K\alpha$  (1253,6 eV, 175 W), trabajando a una presión de  $10^{-7}$  Pa. Los

electrones foto-excitados se analizaron en el modo de energía de paso constante, usando una energía de paso de 80 eV para el espectro general y 10 eV para los espectros de alta resolución. Se utilizó el software CasaXPS para el procesamiento de los datos. Todos los espectros analizados fueron sometidos a deconvoluciones de tipo mixto Gaussiana-Lorentziana (GL (30)) mediante minimización del error cuadrático medio y ajuste tipo Shirley de la línea base.



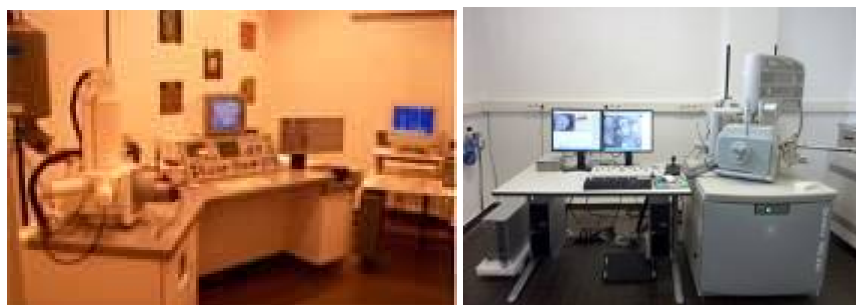
**Figura 45.** Sistema de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: SPECS Phoibos HSA3500 100.

### 3.1.2 Caracterización estructural

#### 3.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido con detector EDX (SEM-EDX)

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos: Disponen de un cañón que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada (en el microscopio óptico se usa luz en lugar de electrones). Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Se han visualizado materiales tanto en un instrumento DMS-942, (Zeiss, Germany) equipado con un detector EDX (Link-Isis II, Oxford, UK), como en un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Quanta FEG 650, que dispone de un detector S/TEM y lleva acoplado un analizador de energía dispersiva de Rayos X (Ametek-EDAX. Detector: Apollo X).



**Figura 46.** Microscopios electrónicos de barrido DMS-942 y Quanta FEG 650.



Las pieles y cueros han sido metalizados para aumentar la conductividad del material y así evitar la acumulación de carga eléctrica sobre la superficie con objeto de poder realizar las fotografías de SEM.

### 3.1.3 Caracterización porosa

#### 3.1.3.1 Adsorción física de gases y vapores: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y vapor de agua

Está muy extendido el uso de medidas de adsorción física de gases en la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poros de una gran variedad de materiales sólidos.

La adsorción física ha sido definida como el enriquecimiento (adsorción) o empobrecimiento (desorción) de uno o más componentes en una capa interfacial (58).

La adsorción física o fisisorción, que debe distinguirse de la quimisorción, es un fenómeno general y ocurre siempre que un gas se pone en contacto con un sólido. El material realmente adsorbido por el sólido o adsorbente, se denomina adsorbato, dejando el término adsorbible para el material en fase gas capaz de ser adsorbido.

La porosidad es una característica de gran interés en materiales adsorbentes. Los poros de los adsorbentes se clasifican en tres grupos, según la IUPAC, en base al proceso que tiene lugar en cada uno de ellos y al tamaño de poro. En función del tamaño:

- microporos: poros con un ancho menor de 2 nm,
- mesoporos: poros con un ancho comprendido entre 2 y 50 nm,
- macroporos: poros con un ancho superior a 50 nm.

La adsorción física a partir de la cual se podrá obtener información sobre área superficial, porosidad, distribuciones de porosidad, etc., de los materiales adsorbentes se suele realizar mediante técnicas gravimétricas y volumétricas. En las primeras se cuantifica la porosidad, determinando, a cada presión relativa, el aumento de peso sufrido por el adsorbente como consecuencia de la adsorción. En las técnicas volumétricas, se introduce una cantidad de gas a una presión determinada y mediante la medida de la disminución de la presión, se determina la cantidad adsorbida.

La determinación experimental de la isoterma de adsorción consiste en medir la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio del gas a temperatura constante y a distintos valores de presión parcial del adsorbato. El número de moles de gas adsorbido viene dado por la siguiente expresión:

$$n = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T, \text{gas}, \text{sólido}}$$

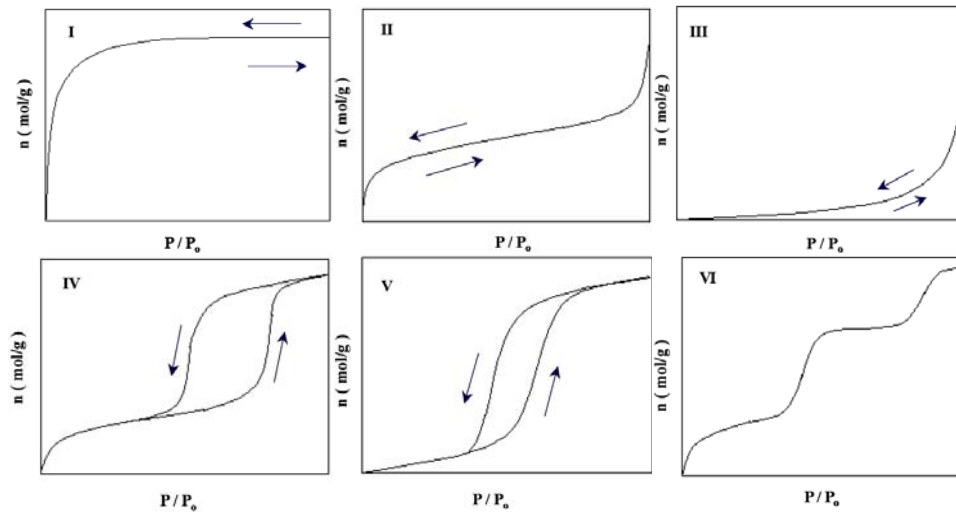
n= cantidad de gas adsorbido,

P<sub>0</sub>= presión de saturación del adsorbible puro a la T<sup>a</sup> de saturación de la medida,

P= presión del gas,

T= Temperatura.

Se suelen distinguir 6 tipos de isothermas de adsorción acorde a la clasificación BDDT (127)



**Figura 47.** Isothermas de adsorción.

- La isoterma tipo I: Es típica de sólidos microporosos (por ej., carbones activados) y de sistemas en los que ocurre una quimisorción gas/metál. Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil. Es poco común. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar en los mesoporos. La parte inicial corresponde a una adsorción en monocapa-multicapa de forma similar a las isothermas de tipo II.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. Presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en los mesoporos. Es muy poco frecuente.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy homogénea. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

Las formas de los ciclos de histéresis a menudo han sido asignados a estructuras de poro específicos. La forma de los bucles en las isothermas de nitrógeno se ajusta de acuerdo a nomenclatura de la IUPAC (128).

Los métodos empleados para la determinación de las propiedades porosas (área superficial, volumen y anchura de microporos y distribución de tamaños de poro)

fueron: (i) método Brunauer, Emmet y Teller, *BET*, que se basa en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa sobre el sólido y teniendo en cuenta el área que ocupa una de esas moléculas adsorbidas ( $0.162 \text{ nm}^2$  para la molécula de  $\text{N}_2$ ), es posible conocer el área superficial de la muestra analizada (129); (ii) método Dubinin-Radushkevich, *DR*, basado en la teoría de Polanyi (130), que se utiliza para determinar el volumen de microporos presentes en una muestra; y, (iii) método *DFT* (Density Functional Theory), que permite calcular la distribución de volúmenes de poro. En la Tabla 11 se resumen los distintos métodos aplicados a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , así como los parámetros texturales obtenidos en cada uno de los casos:  $S_{\text{BET}}$ , área superficial específica;  $V_{\text{DUB-CO}_2}$ , volumen de microporos accesible al  $\text{CO}_2$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $d_{\text{poro}} < 0.7 \text{ nm}$ ); PSD, distribución de tamaños de poro;  $L_0$ , tamaño de microporo, obtenido mediante la ecuación de Stoeckli y Ballerini.

**Tabla 11.** Métodos aplicados a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

| ADSORBATO     | MÉTODO APLICADO | PARÁMETRO TEXTURAL    |
|---------------|-----------------|-----------------------|
| $\text{N}_2$  | BET             | $S_{\text{BET}}$      |
|               | DFT             | PSD                   |
| $\text{CO}_2$ | DR              | $V_{\text{DUB-CO}_2}$ |
|               | SB              | $L_0$                 |

Las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2420 donde las muestras se han desgasificado previamente a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 18 horas. Las isothermas se utilizaron para calcular el área superficial específica BET,  $S_{\text{BET}}$  y el volumen total de poro,  $V_{\text{TOT}}$ , a una presión relativa de 0,95. Las distribuciones de tamaño de poro, la microporosidad y la mesoporosidad, se obtuvieron mediante la aplicación del modelo de la teoría funcional de la densidad (DFT) a los datos de adsorción de  $\text{N}_2$ , suponiendo una geometría de los poros en forma de rendija.



**Figura 48.** Dispositivo de adsorción de  $\text{N}_2$ : Micromeritics ASAP 2420.

La isoterma de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , abarca la microporosidad que no es accesible al  $\text{N}_2$ , es decir, los ultramicroporos ( $d_{\text{poro}} < 0.7 \text{ nm}$ ). A pesar de que ambos adsorbatos poseen dimensiones moleculares similares ( $0.33$  y  $0.36 \text{ nm}$  de diámetro cinético para el  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente), la mayor temperatura de adsorción del  $\text{CO}_2$  con respecto a la molécula de  $\text{N}_2$ , hace que el proceso de difusión se vea favorecido cubriendo, por tanto, el rango de microporosidad inaccesible para el nitrógeno.

La ultra-microporosidad se estimó a partir de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C en un instrumento Quantachrome NOVA 4000e (Quantachrome Instruments) utilizando 1,023 g cm<sup>-3</sup> como la densidad de CO<sub>2</sub> adsorbido y 0,36 como factor de afinidad  $\beta$ . Las isotermas de CO<sub>2</sub> se utilizaron para calcular el volumen de microporos ( $W_0$ ) y la energía característica ( $E_0$ ) aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich, y el tamaño de microporo ( $L_0$ ) mediante la ecuación de Stoeckli y Ballerini.



**Figura 49.** Equipo de adsorción de CO<sub>2</sub>: Quantachrome NOVA 4000e.

Además, se ha empleado la adsorción de **vapor de agua** como técnica complementaria para la caracterización de la química superficial de las muestras, ya que la adsorción de vapor de agua, nos dará información sobre la permeabilidad, mojabilidad o transpirabilidad de pieles y cueros. Asimismo, su uso en carbones activados podría darnos cierta información sobre los mismos, ya que, entre otras cosas, la adsorción de vapor de agua a bajas presiones relativas, se encuentra fuertemente influenciada por su química superficial.

Las isotermas de adsorción de vapor de agua de las muestras se determinaron a 25 °C para la actividad de agua ( $a_w$ ) de 0 a 1. La actividad de agua se evaluó por medio de un instrumento Hydrosorb HS-12-HT (Quantachrome Instruments). El contenido de vapor de agua en equilibrio se expresó como gramos de vapor de agua por g de sólido seco.



**Figura 50.** Equipo de adsorción de vapor de agua: Hydrosorb HS-12-HT.

### 3.1.3.2 Porosimetría de Hg

La porosimetría de mercurio permite conocer el volumen y distribución de los poros (macroporos y mesoporos) del material mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión en el entramado poroso del sólido. Esta presión puede relacionarse a su vez con el tamaño del poro que se está llenando de mercurio y así obtener una distribución de tamaño de poros en el intervalo de macro y mesoporos, lo que se hace a través de la ecuación de Washburn (131).

$$r = -\frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (\text{Ec. 1})$$

En esta ecuación P es la presión total aplicada al mercurio,  $\sigma$  es la tensión superficial del mercurio en el poro,  $\theta$  el ángulo de contacto del mercurio con las paredes del poro y r el radio del poro. El mercurio es un líquido que no moja la superficie de los poros, con un ángulo de contacto de aproximadamente 140°, aunque puede oscilar entre 135° y 150° dependiendo del sólido. Los valores más recomendados para las medidas a temperatura ambiente son:  $\sigma = 480 \text{ mN m}^{-1}$  y  $\theta = 140^\circ$ .

El equipo que se ha utilizado es un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV que alcanza una presión de  $2.320 \text{ kg cm}^{-2}$ , con lo que permite conocer el volumen de mercurio penetrado en los poros con un diámetro igual o superior a 5,5 nm. Las muestras (pieles y cueros en la presente tesis) previamente se han desgasificado a 50 °C toda la noche. El equipo se completa con un sistema informático para procesar los datos.



**Figura 51.** Porosímetro de mercurio: Micromeritics Autopore IV.

### 3.1.3.3 Densidades y volumen total de poro

La densidad real o densidad de helio de un sólido se define como la relación entre la masa y el volumen del sólido libre de los poros. Su valor se determina a partir del volumen de una muestra de peso conocido. Para su determinación se utilizó helio como líquido picnométrico debido a su pequeño tamaño y carácter inerte. Esta es una técnica rápida, limpia y no destructiva, ampliamente usada para todo tipo de sólidos.

La medida de la densidad real se realiza sobre 0,2-0,4 g de muestra desgasificada durante 12 horas a 120 °C. Los ensayos de la muestra se realizaron mediante picnometría de helio en un equipo Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 Pycnometer (Figura 52).

La densidad aparente de un sólido se define como la relación entre la masa y el volumen del sólido incluyendo los poros. La densidad aparente se puede determinar por diferentes técnicas aunque la más empleada se basa en el uso de mercurio como fluido picnométrico a presión atmosférica, siendo el principal problema determinar la presión

mínima que permite llenar los huecos interparticulares. Esta técnica está detallada en el apartado 3.1.3.2.

La diferencia entre los valores recíprocos de las densidades aparente y real es el volumen total de poros por unidad de masa. Si la densidad real y aparente se determina por picnometría de helio y mercurio, respectivamente, el volumen total de poros,  $V_T$ , incluirá todos los huecos con dimensiones comprendidas entre  $0,42$  y  $14,7 \times 10^3$  nm.

$$V_T = \left( \frac{1}{\rho_{aparente}} - \frac{1}{\rho_{real}} \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

La porosidad,  $\varepsilon$ , es la relación del volumen total de poros al volumen aparente de la partícula (excluyendo espacios interparticulares).

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$



**Figura 52.** Equipo para la determinación de la densidad real: Micromeritics AccuPyc 1330 Pycnometer.

### 3.1.4 Análisis de la capacidad de adsorción

#### 3.1.4.1 Balanza de presión

Las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$  a presión se determinaron en una balanza de suspensión magnética mediante experimentos de adsorción estáticos. En dichos experimentos la entrada de gas se realiza a pulsos y, tras el tiempo necesario para alcanzar el criterio de equilibrio establecido (variable en función de la muestra), se toma un punto de medida. Esto supone un punto de equilibrio que formará parte de la isoterma final. Este protocolo experimental se repite hasta obtener la isoterma completa, donde se representa la capacidad máxima de adsorción que presenta la muestra para cada presión, y a la temperatura seleccionada en el experimento.

Previamente a la determinación de las isothermas, las muestras se desgasificaron a  $120^\circ\text{C}$  a vacío ( $\sim 10^{-7}$  kPa) durante 240 min. Asimismo, se determinó la isoterma de adsorción de He, el cual se considera como gas no adsorbible en la muestra, para la

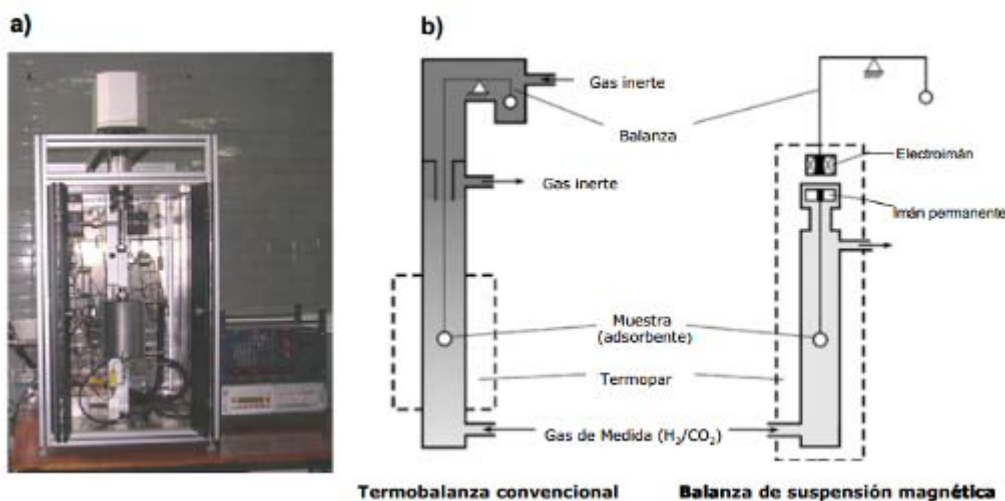
corrección del empuje derivado de la variación de la densidad del gas por efecto de la presión. Así, la cantidad adsorbida se determina mediante la siguiente expresión:

$$m(P,T) = \Delta m(P,T) + (V_{SC} + V)\rho(P,T) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $\Delta m$  es la lectura de la balanza,  $\rho$  es la densidad del gas que rodea la muestra,  $V$  es el volumen desplazado por efecto del empuje y  $V_{SC}$  es el volumen de los componentes de la balanza (se obtiene mediante calibración). Asumiendo que al valor de  $V$  contribuye únicamente el adsorbente y no el gas adsorbido,  $m$  proporciona la cantidad de gas adsorbida en exceso.

El dispositivo experimental utilizado en este trabajo para la determinación de las isothermas a presión, es una balanza Rubotherm-VTI, cuyas condiciones de operación son: presión máxima de 90 bar, temperaturas entre 0 y 100 °C, masa de muestra máxima 8 g, sensibilidad de 1  $\mu\text{g}$ , y un vacío de  $10^{-6}$  mbar (Figura 53 a).

La balanza de suspensión magnética presenta una diferencia fundamental con respecto a la termobalanza convencional, ya que el mecanismo de la balanza está completamente aislado de la muestra. La balanza, en la parte superior del equipo, tiene suspendido de uno de sus brazos un electroimán, mientras la muestra cuelga de un hilo unido a un imán permanente (figura 53 b). Así, las medidas de las variaciones de masa de la muestra en estudio se registran mediante cambios en el campo magnético. De este modo, mientras la muestra está sometida a las condiciones de operación, el mecanismo de la balanza se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica (132).



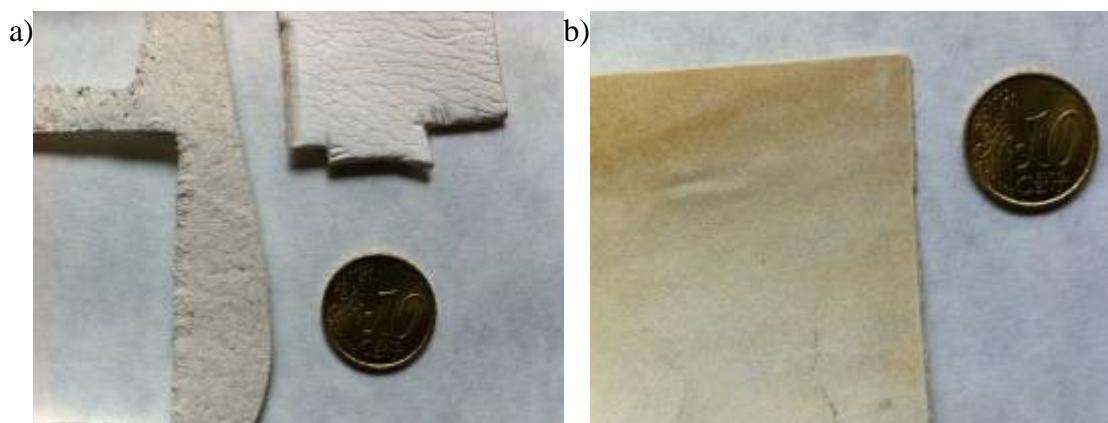
**Figura 53.** a) Balanza de suspensión magnética empleada, b) esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética.

Con este equipo se elimina una de las principales desventajas que presenta la técnica gravimétrica convencional, gracias a la separación física existente entre la balanza y el resto de componentes, y se incrementa la resolución de la pesada ( $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ). La figura 53 a) muestra una imagen de la balanza de suspensión magnética utilizada en este trabajo para la realización de isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, a presión de hasta 30, 80 y 40 bar, respectivamente, y temperatura de 25 °C. La figura 53 b) representa un

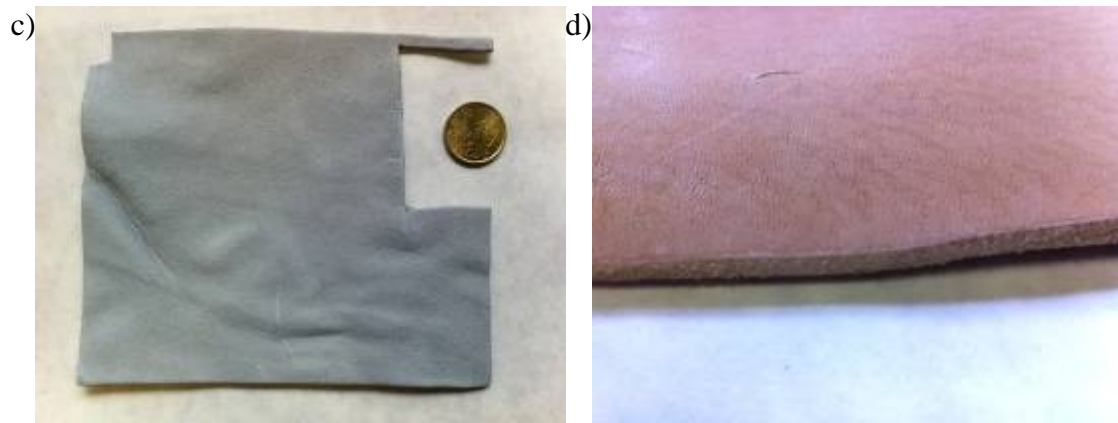
esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética.

### 3.2 MATERIALES EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO: PIELES Y CUEROS

Los materiales sólidos utilizados para este estudio fueron dos pieles sin curtir: una piel desgrasada y deshidratada (Biomaterial Colagénico Deshidratado, BCD), y una piel piquelada (PS); y dos cueros curtidos: un cuero curtido al cromo (Wet Blue, CTL), y un cuero curtido con taninos vegetales (VTL). BCD es una piel desencalada y rendida que ha sido tratada con acetona con el fin de desengrasarla y deshidratarla para su conservación (4); PS es una piel que ha sido tratada con soluciones salinas y ácidos en el mismo baño para prepararla para la operación de curtido o para su conservación. VTL es una piel curtida con taninos vegetales: mimosa (*Acacia dealbata*), quebracho (*Schinopsis balansae y lorentzii*), y el castaño (*Castanea sativa*). CTL es una piel que ha sido curtida con sales de cromo. La piel piquelada, el cuero wet-blue, y la piel curtida con taninos vegetales fueron utilizados como muestras de cuero semielaborado y están disponibles en el mercado. La piel desgrasada y deshidratada es una muestra experimental. Todos los materiales son de origen bovino. Las muestras que llegaron al laboratorio en forma de tiras o como una gran pieza se convierten en el tamaño apropiado para los diferentes análisis. Para los análisis por porosimetría de mercurio, adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adsorción de vapor de agua a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y microscopía electrónica de barrido, pequeños trozos de piel y cuero con medidas máximas de hasta  $1 \times 1 \times 0,2\text{ cm}$  fueron usados. Previamente al análisis de las muestras, se desgasificaron a vacío a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante toda la noche hasta peso constante, a fin de eliminar cualquier humedad adsorbida y/o gases. Se eligió una temperatura baja para no desnaturalizar la proteína de la piel, y evitar así la contracción de la misma.







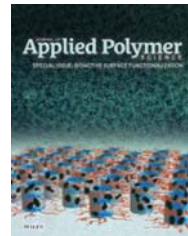
**Figura 54.** Fotos de las diferentes pieles y cueros: a) BCD, b) PS, c) CTL, d) VTL.



## ARTÍCULO I

### *The Role of Crosslinking Treatment on the Pore Structure and Water Transmission of Biocollagenic Materials*

R.R. Gil, B. Ruiz, M.S. Lozano, E. Fuente. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 2013, 1812-1822.





### Resumen

La característica más destacada de la piel animal es el enriquecimiento en compuestos no colagénicos en la capa papilar (glándulas sudoríparas, células de grasa, la elastina (alrededor de las papilas), y fibras musculares localizadas debajo de la piel superficial). En la industria del cuero, después de que todos estos compuestos son eliminados en la etapa de ribera, se obtiene una estructura fibrosa muy abierta de colágeno, dando a la superficie flor del cuero (exterior de la piel que consiste de los poros, arrugas y otras características las cuales constituyen la textura natural del cuero) su suavidad característica.

Muchas de las propiedades de la piel tales como visco-elasticidad, plasticidad, transpiración y resistencia al agua están relacionadas con su porosidad (el volumen, el tamaño y la conectividad entre los poros y espacios interfibrilares), con un tamaño de poro que varía entre 7 Å y 150 micras. La estructura y la conectividad de los poros en la piel tienen influencia en los procesos de transporte de calor y de masa asociados tanto con la función de termorregulación del organismo como a la reticulación de la red de colágeno en la etapa de curtido. Se cree que la estructura de poros de la matriz de la piel se puede utilizar para controlar la adsorción, los fenómenos de difusión, el flujo de fluido, y la conductividad térmica, así que su estudio es de suma importancia para la comprensión de los procesos de difusión y/o adsorción a través de la piel tanto en aplicaciones biológicas como industriales.

El cuero es un material único que posee una matriz tridimensional fibrosa de colágeno con una excelente porosidad, lo que da lugar a sus excelentes propiedades físico-químicas y mecánicas: capacidad de respirar a través de su red porosa, readaptarse a las fluctuaciones de volumen o gran resistencia a la fatiga por flexión.

La cantidad de humedad que una piel o un cuero es capaz de adsorber o perder, es determinada por la temperatura, humedad relativa, los grupos funcionales de la superficie, grado de porosidad y el tamaño de los poros y espacios interfibrilares. Asimismo, la humedad, y por tanto la transpirabilidad y permeabilidad de un cuero, es de gran importancia debido a que afecta a la durabilidad y comodidad del artículo final. A partir de los datos obtenidos de un estudio de la adsorción de humedad por el cuero y la piel sin curtir en diversas etapas de humedad relativa, se puede obtener un conocimiento acerca de la naturaleza de las superficies. Estos conceptos pueden ser de gran valor para mejorar el proceso de curtido, u otros procesos relacionados, tales como el engrase y teñido, realizando los ajustes pertinentes para obtener mejores propiedades funcionales del cuero final.

Los materiales sólidos utilizados para este artículo fueron: i) dos pieles estabilizadas o conservadas, aunque no curtidas: una piel deshidratada y desgrasada (Biomaterial Colagénico Deshidratado - BCD), y una piel piquelada (PS); y ii) dos cueros curtidos: un cuero curtido al cromo (Wet Blue - CTL), y un cuero curtido con taninos vegetales (VTL). La piel piquelada, y los cueros curtidos con cromo y taninos vegetales fueron utilizados como muestras de cuero semi-procesado, y están disponibles en el mercado. La piel deshidratada y desgrasada es una muestra experimental.

La caracterización del espacio poroso o interfibrilar dentro de la matriz de colágeno se realizó por porosimetría de intrusión de mercurio y adsorción de nitrógeno a -196 °C. El

rango de medición de la porosimetría de mercurio es más amplio (6 nm – 360 micras) que el de la adsorción de nitrógeno (0,3 a 300 nm). Los poros más pequeños que se encuentran fuera del rango de la porosimetría de mercurio se determinan por adsorción de nitrógeno. La información sobre la porosidad de la piel y el cuero obtenida por estas técnicas experimentales muestra cómo se complementan entre sí. Además de estas técnicas, las isotermas de adsorción de vapor de agua puede darnos información acerca de la transpirabilidad y la permeabilidad de la piel y el cuero, la capacidad de adsorción en relación con la porosidad, contenido inorgánico y la química superficial de los materiales biocolagénicos. El presente estudio también emplea otra técnica, la microscopía electrónica de barrido, la cual es muy útil para el examen y la caracterización de las superficies de todo tipo de materiales.

En la literatura, se han llevado a cabo varios estudios sobre la estructura porosa de la piel y el cuero, además de la adsorción y la transmisión de vapor de agua en el cuero. Es de destacar los estudios realizados por N.N. Fathima y col. en relación a: i) la influencia del proceso de contracción sobre la estructura porosa de la piel y el cuero por medio de la porosimetría de intrusión de mercurio, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido, ii) los efectos de las etapas del proceso de curtido sobre la distribución de tamaños de poros, y iii) la de reticulación en la estructura de hidratación del colágeno.

### Conclusiones

- La porosimetría de intrusión de mercurio, adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  y la microscopía electrónica de barrido se proponen como técnicas adecuadas para la caracterización de la porosidad de pieles y cueros, mostrando cómo los diferentes tratamientos realizados sobre la piel para su estabilización, conservado o curtido provocan cambios en su estructura porosa, siendo materiales esencialmente macroporosos.
- La adsorción de vapor de agua proporciona información acerca de los grupos funcionales superficiales y la transmisión de agua de las muestras. Los datos obtenidos indicaron que la piel desengrasada y deshidratada tiene la adsorción de vapor de agua más alta a humedad relativa baja (menos del 60 %) debido a los sitios activos (sitios hidrófilos en las proteínas) y su distribución de tamaños de poro bimodal. Las pieles curtidas presentaron casi la misma capacidad de adsorción en esta región, mientras que la piel piquelada tiene la menor adsorción debido a su baja porosidad. La piel piquelada, con gran contenido de materia higroscópica y delicuescente, destaca por su elevada adsorción por encima de un 60 % de humedad relativa. El cuero curtido al cromo, que presenta un aumento del tamaño de los poros, mantiene un alto nivel de transmisión de vapor de agua, mientras que el cuero curtido con taninos vegetales que destaca por una distribución de tamaño de poro más amplia, con presencia de una cierta cantidad de volumen de mesoporos y macroporos de tamaño de poro pequeño, es el material con la adsorción más baja a la máxima humedad relativa. Por tanto, el cuero vegetal es adecuado para aplicaciones como suelas de zapatos. Así, se propone la isoterma de adsorción de vapor de agua como una técnica adecuada para el estudio de transpirabilidad y permeabilidad en pieles y cueros.

## The Role of Crosslinking Treatment on the Pore Structure and Water Transmission of Biocollagenic Materials

Roberto Rodríguez Gil,<sup>1</sup> Begoña Ruiz,<sup>1</sup> Matilde Santiago Lozano,<sup>2</sup> Enrique Fuente<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain

<sup>2</sup>Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), Avda. Pla de la Massa, s/n, 08700 Igualada, Barcelona, Spain

Correspondence to: E. Fuente (E-mail: enriquef@incar.csic.es)

**ABSTRACT:** The knowledge of the factors involved in the water transmission through collagen fibrous network of skin and leather is essential in the manufacture of materials that will give improved service and maintain a sufficiently high level of breathability and permeability to assure comfort to the wearer. The study of the structure and connectivity of the pores in the skin and leather is essential since it influences the heat and mass transport processes. This research study focuses on the porous structure and water vapor permeability of animal skin after it has been subjected to different treatments, such as pickling or tanning with chromium salts, or vegetable tannins. The obtained data indicated that surface groups, inorganic matter, and pore size distribution have influence on the water transmission. Water vapor adsorption isotherms showed pickled skin to have a greater adsorption capacity at a higher relative humidity, whereas vegetable-tanned leather was found to be the sample with the lowest adsorption at higher relative humidity probably due to its greater density, lower accessibility of the functional groups, and wider distribution of pore sizes than the other materials. © 2013 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 130: 1812–1822, 2013

**KEYWORDS:** biomaterials; crosslinking; porous materials; proteins; structure-property relations

Received 5 December 2012; accepted 3 April 2013; Published online 6 May 2013

DOI: 10.1002/app.39365

### INTRODUCTION

The most characteristic feature of animal hide is the enrichment of non-collagenous compounds in the papillary layer, so-named because of the presence of hair papillas. This layer contains sweat glands, fat cells, elastin (around the papillas), and muscle fibers located beneath the hide surface that carry out both mechanical and biological functions. In the leather industry, after these compounds have been removed in the beamhouse a very open collagen fibrous structure remains, giving the grain leather surface (the outside of the hide or skin consisting of the pores, wrinkles, and other characteristics which constitute the natural texture of the leather) its characteristic soft feel. Each fiber is composed of elemental fibers and these are made up of groups of collagen fibrils. The structure of the fibrous network is characterized by continual branching. Each elemental fiber branches into two parts and each of these joins with another to form a new elemental fiber strand. It is the branching of the collagen structure that gives the corium layer its woven appearance and the leather its characteristic strength. In making leather, the orientation and thickness of the collagen fiber is of the utmost importance. The structure and connectivity of the pores in the skin influence the heat and mass transport processes associated

with both the thermoregulatory function of the organ and the crosslinking of the collagen network in the tanning stage. It is thought that the pore structure of the skin matrix can be used to control adsorption, diffusion phenomena, fluid flow, and thermal conductivity, and its study is very important for understanding the processes of diffusion and/or adsorption through skin in both biological and industrial applications<sup>1–4</sup>.

It is an arduous task for the tanner to convert raw hides and skins into leather, which has a three-dimensional matrix with excellent porosity. Many of the properties of leather such as visco-elasticity, plasticity, breathability, and resistance to water are related with its porosity (volume, size, and connectivity between pores and interfibrillar spaces), and a pore size ranging between 7 Å and 150 µm. Leather is a unique material with an ability to breathe through its porous network and readjust to volume fluctuations. Some of its properties are believed to arise from the nature of its collagen fibrous network. For example, the great resistance to flexural fatigue exhibited by leather may be attributed to the ability of individual collagen fibers to reorient themselves under stress. It can be noted the study carried out by Catalina<sup>5</sup> where tanning wastes from leather processing are valorized to tailor-made collagen biopolymers with diverse

© 2013 Wiley Periodicals, Inc.

shapes (fibers, gels, films, and sponges), which can have important and promising applications in the fields of cosmetics, medicine, or veterinary.

It has been recognized that the transport of moisture under conditions of transient humidity is a key property that influences the dynamic comfort of a leather garment due to the breathability and permeability properties of leather. The amount of moisture that leather adsorbs or loses is determined by temperature, relative humidity, functional surface groups, degree of porosity and the size of the pores, and interfibrillar spaces. Moisture is of great importance because the amount of moisture affects the durability of leather, and in articles such as shoes, gloves, and other garments, the comfort of the wearer. A high moisture content accelerates deterioration and promotes the action of mildew. On the other hand, a small amount of moisture is necessary to keep leather properly lubricated and prevent cracking. From the data obtained from a study of moisture adsorption by leather and untanned hide at various stages of relative humidity, knowledge about the nature, and magnitude of the surfaces may be obtained. Such concepts may be of great value for improving the tanning process, and other related processes such as fat liquoring and dyeing, performing appropriate adjustments to get better functional properties of the final leather.

The characterization of the porous or interfibrillar space inside the collagen matrix was performed by mercury intrusion porosimetry and nitrogen adsorption.<sup>6,7</sup> Mercury intrusion porosimetry is a commonly used method for the characterization of porous materials and is widely used in industry.<sup>3,6–13</sup> This technique allows the characterization of the porosity of different kinds of materials in order to determine the distribution of porosity over the macropore (pore sizes higher than 50 nm) and mesopore (pores of 2–50 nm) range in addition to other important parameters such as total porosity, total volume of mercury intrusion, bulk density, skeletal density, etc. Mercury porosimetry is a very popular technique because it is relatively straightforward to use and also because it can be used to study a wide range of pore sizes between 360  $\mu\text{m}$  to 6 nm. The measurement range of high-pressure mercury porosimetry is wider than that of nitrogen adsorption (0.3–300 nm). The smallest pores that are outside the range of mercury porosimetry were determined by nitrogen adsorption. Many parameters that describe the pore structure of a sample, for example, pore volume, specific surface area, and pore size distribution can be determined by nitrogen adsorption at 77 K. The information on the porosity of skin and leather gained by these different experimental techniques shows that they complement each other. Furthermore, water vapor adsorption isotherms gave us information of the breathability and permeability of the skin and leather, relating the adsorption capacity with the porosity, inorganic content, and surface chemistry of the biocollagenic materials. This study also employs another technique, scanning electron microscopy which is very useful for the examining and characterizing the surfaces of all kinds of materials.

In the literature, several studies have been carried out on the porous structure of skin and leather,<sup>3,14</sup> in addition to adsorption and transmission of water vapor in leather.<sup>4,15–18</sup> Worthy of special mention are the studies carried out by Fathima et al.

regarding the influence of shrinkage on the porous structure of skin and leather by means of mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption, and scanning electron microscopy,<sup>6,7</sup> the effects of tanning process steps upon pore size distribution,<sup>19</sup> and of crosslinking on the hydration structure of collagen.<sup>20</sup>

## MATERIALS AND METHODS

The solid materials used for this research were two pre-tanned skins: a dehydrated and degreased skin (Biomaterial Collagenic Dehydrated, BCD), and a pickled skin (PS); and two tanned skins: a chromium-tanned leather (Wet Blue, CTL), and a vegetable-tanned leather (VTL). BCD was a delimed and bated skin that had been treated with acetone in order to degrease and dehydrate it for conservation; PS was a skin that had been treated with saline solutions and acids in the same bath to prepare it for the tanning operation or for preservation. A sample of skin tanned with vegetable tannins [mimosa (*Acacia dealbata*), quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *balansae*), and chestnut (*Castanea sativa*)] was also examined (VTL). Wet-blue leather was a skin that had been tanned with chromium salts (CTL). Pickled skin, wet-blue leather, and skin tanned with vegetable tannins were used as samples of semi-processed leather and they are available on the market. Dehydrated skin was an experimental sample. All the materials were of bovine origin.

The samples that arrived in the form of strips or as one large piece were converted into the appropriate size for the different analyses. In order to obtain a representative sample of the precursor for chemical analysis they were ground to a very fine particle size. For the mercury porosimetry, nitrogen adsorption at  $-196^\circ\text{C}$ , water-vapor sorption at  $25^\circ\text{C}$ , and scanning electron microscopy experiments, small pieces of skin with maximum measurements of up to  $1 \times 1 \times 0.2$  cm were used. Prior to their analysis the samples were degassed under vacuum at  $50^\circ\text{C}$  overnight up to constant weight so as to remove any adsorbed moisture and/or gases. A low temperature was chosen so as not to denature the protein of the skin, and prevent the shrinkage of the skin. The porosity measurements have to be done on dried sample because the porosity has to be empty for filling with nitrogen (nitrogen isotherm at  $-196^\circ\text{C}$ ), mercury (Mercury Intrusion Porosimetry), or water-vapor (water-vapor sorption at  $25^\circ\text{C}$ ).

### Chemical Characterization

A proximate and ultimate analysis of the samples was conducted following the procedures usually applied to coals. The ash content was determined according to norm UNE 32004. The ultimate analysis was carried out on a LECO CHN-2000 and LECO Sulphur Determination S-144-DR instrument. The oxygen content was calculated by difference.

### Textural Characterization

**Mercury Porosimetry.** Mercury porosimetry was carried out on a Micromeritics AutoPore IV 9500 Series apparatus, which provided a maximum operating pressure of 227 MPa. The mercury porosimetry was conducted as follows: the sample was weighed in a penetrometer, degassed and then filled with distilled mercury at a low pressure. The mercury was then subjected to different pressures and the corresponding volumes of the



intruded mercury in the samples were determined. The pore diameter was calculated from the pressure values, the surface tension of the mercury and the wetting angle using the Washburn equation,<sup>21</sup> assuming a mercury surface tension of 480 N m<sup>-122</sup> and a mercury contact angle of 140°. The following parameters were calculated: bulk and skeletal densities ( $\rho_b$  and  $\rho_s$ , respectively), the specific total pore volume corresponding to the intruded volume of mercury at maximum pressure ( $V_T$ ), the porosity ( $\epsilon$ ), and the pore size distribution.

From the skeletal ( $\rho_s$ ) and bulk ( $\rho_b$ ) densities the total pore volume ( $V_T$ ) was calculated from:

$$V_T = (1/\rho_b - 1/\rho_s)$$

and the open porosity,  $\epsilon$ , from:

$$\epsilon = (1 - \rho_b/\rho_s) \times 100$$

**Nitrogen Adsorption Isotherms.** Nitrogen adsorption isotherms were performed at -196°C in a Micromeritics ASAP 2420 automatic apparatus. The isotherms were used to calculate the specific surface area  $S_{BET}$ , parameter C, the volume of the monolayer and total pore volume,  $V_{TOT}$  at a relative pressure of 0.95. The pore size distributions, i.e., microporosity and mesoporosity, were obtained by applying the density functional theory (DFT) model to the N<sub>2</sub> adsorption data, assuming slit-shaped pore geometry.<sup>23</sup>

**SEM-EDX.** The materials were examined using a Scanning Electron Microscope (ZEISS Model DMS-942) equipped with an Energy-Dispersive X-Ray analyzing system (Link-Isis II). Iridium was present because the samples had been metalized for examination by SEM-EDX so as to avoid the accumulation of electric charge on the surface and to make the samples electrically conductive.

**Water-Vapor Sorption Isotherm at 25°C.** The moisture adsorption isotherms of the samples were determined at 25°C for water activity ( $a_w$ ) from 0 to 1. Water activity was evaluated by means of a Hydrosorb HS-12-HT model instrument (Quantachrome Instruments). The equilibrium moisture content was expressed as grams per g of dry solid.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Chemical Characterization

Figure 1 shows the results of the proximate and ultimate analysis of the samples. The results of the chemical analysis of these materials reveal a low ash content; being wet blue-CTL the material with highest value in mineral matter (ash: 9.15%), which is attributed to chemical reagents used in the process of tanning; the dehydrated skin has the lowest ash content, 1.23%. All of the samples contain a high carbon content in the range of 40–50% and a substantial nitrogen content with values up to 18% (17.89 for BCD). Similar results for the chemical composition of tannery wastes of vegetable-tanned leather and chromium-tanned leather have been reported by Cem Kantarli et al.,<sup>24</sup> Yilmaz et al.,<sup>25</sup> Oliveira.<sup>26</sup>

The vegetable-tanned leather shows a lower nitrogen content (8.33%) and a higher oxygen content (29.58%) than the other materials because of the large amount of vegetable tannins

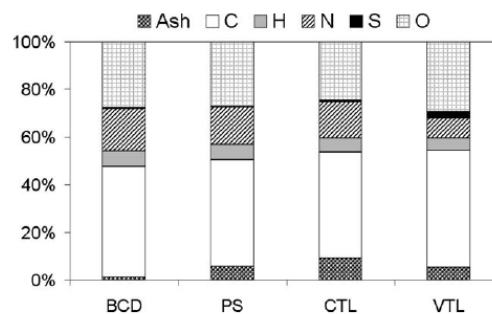


Figure 1. Proximate and ultimate analysis of the samples (units: wt %, db).

needed for the tanning process (Figure 1). In the leather obtained at the end of the process, vegetable tannins are present in concentrations of around 30%.

The chemical composition of these materials makes them suitable bioprecursors for obtaining activated carbons. Several studies on the physical activation of tanned leather wastes with CO<sub>2</sub><sup>24–28</sup> or steam,<sup>29</sup> and on the chemical activation of leather shaving wastes<sup>24,30</sup> and leather buffing dust wastes<sup>31</sup> are reported in the literature. Gil has published several works related to the chemical activation of vegetable-tanned leather solid wastes by means of alkaline hydroxides and carbonates.<sup>32–36</sup> Furthermore, the high nitrogen content of these materials makes them very useful for producing activated carbons that can be employed in H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> adsorption<sup>37</sup> or CO<sub>2</sub> capture.<sup>38,39</sup>

### Textural Characterization

**Mercury Intrusion Porosimetry.** Table I shows the results of the textural characterization of the samples by mercury porosimetry. The total intrusion volume, total surface area, median pore diameter (volume), median pore diameter (area), average pore diameter (4V/A), bulk density at 0.0045 MPa, bulk density at 0.1013 MPa, skeletal density at 227 MPa, and porosity were determined by mercury porosimetry.

The results vary widely for the different samples. The materials present a total pore volume of mercury intrusion of between 0.7 and 1 mL g<sup>-1</sup>, except for pickled skin which has the lowest value (0.14). This is attributed to the reduction or blockage of porosity resulting from the chemical treatment to which the pickled skin was subjected. Such preservation treatment protects the skin against external agents. The porosity values—17% for pickled skin and 50–61% for the other samples—confirm the above findings. The bulk density value recorded at a pressure of 0.0045 MPa for pickled skin, 1.19 mL g<sup>-1</sup>, was twice as high as that of the other samples, i.e., around 0.6 mL g<sup>-1</sup>. All the results suggest that the chemical treatment to which the pickled skin was subjected reduced its porosity.

There are numerous studies in the literature on the pore structure of different materials. Fathima et al.<sup>7</sup> have studied the influence of crosslinking agents on the pore structure of skin. They also studied the effect of thermal shrinkage on the pore structure of native skin and chromium and vegetable treated

Table I. The Intrusion Data From the Mercury Porosimetry Technique

|  | Dehydrated skin | Pickled skin | Wet blue leather | Skin tanned with vegetable tannins |
|--|-----------------|--------------|------------------|------------------------------------|
| Total intrusion volume, $V_{T_i}$ (mL/g)       | 0.992           | 0.141        | 0.671            | 0.682                              |
| Total surface area (m <sup>2</sup> /g)         | 10.1            | 5.6          | 3.7              | 20.9                               |
| Median pore diameter (Volume) (nm)             | 3251.5          | 1431.9       | 8585.4           | 691.1                              |
| Median pore diameter (Area) (nm)               | 26.0            | 10.4         | 34.2             | 33.8                               |
| Average pore diameter (4V/A) (nm)              | 392.0           | 100.4        | 727.8            | 130.6                              |
| Bulk density at 0.0045 MPa, $\rho_B$ , (g/mL)  | 0.60            | 1.19         | 0.74             | 0.75                               |
| Bulk density at 0.1013 MPa, $\rho_B$ , (g/mL)  | 0.63            | 1.23         | 0.82             | 0.81                               |
| Skeletal density at 227 MPa, $\rho_B$ , (g/mL) | 1.46            | 1.43         | 1.46             | 1.55                               |
| Porosity, $v_i$ , (%)                          | 59.2            | 16.8         | 49.5             | 51.4                               |

skin. They observed that the percentage reduction in porosity was greater in the vegetable skin than in the chromium treated sample.

The cumulative pore volume and the pore volume size distribution obtained by mercury porosimetry for each sample are presented in Figure 2. The cumulative pore volume represents the total volume contained in pore sizes of that diameter or less. The pore volume size distribution curve represents the pore volume in function of pore size, commonly is given as percentage

or a derivative, and highlights the differences in the pore sizes of the samples.

The mercury porosimetry measurements show a significant macroporosity development in the case of the dehydrated skin. The macropore volume development in this sample was more than seven times greater than that of the pickled skin as can be seen in the cumulative pore volume in Figure 2. The latter was subjected to chemical treatment to reduce its porosity for purposes of preservation. In contrast, wet-blue leather (the skin

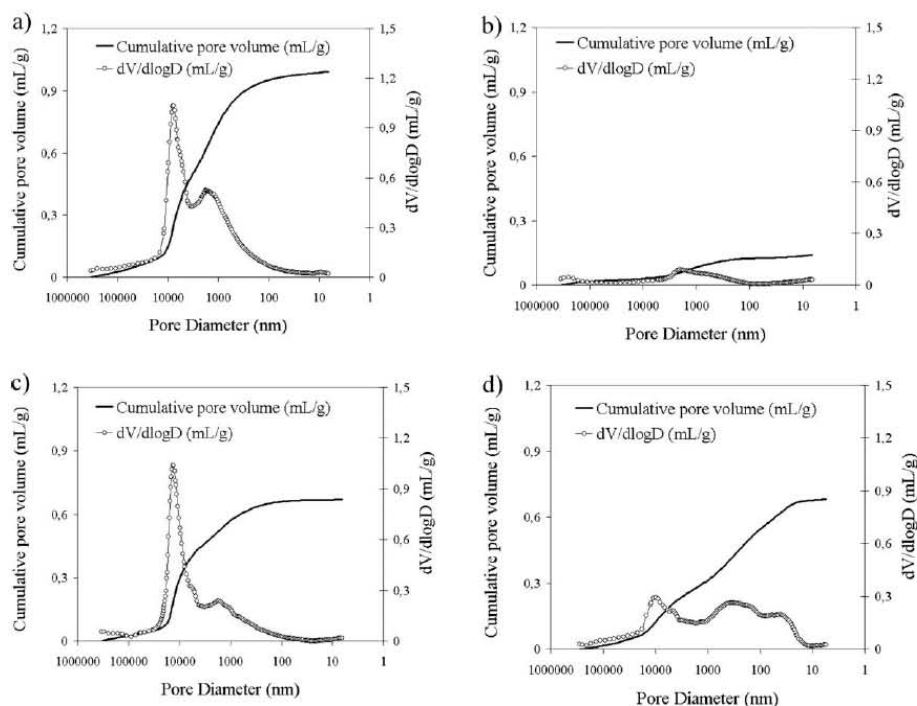


Figure 2. Cumulative pore volume and pore volume size distribution by mercury porosimetry for the samples of this research: (a) dehydrated skin, (b) pickled skin, (c) wet blue leather, and (d) skin tanned with vegetable tannins.

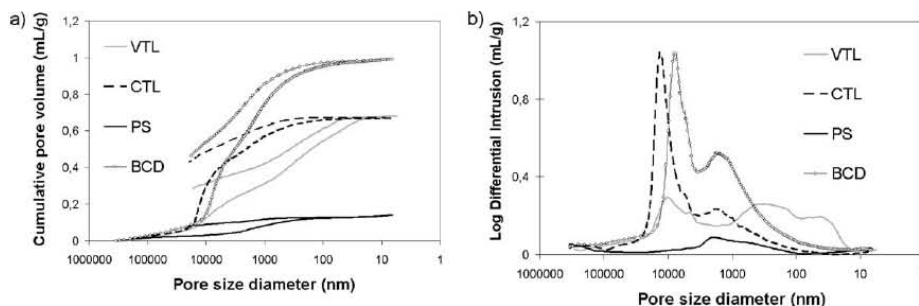


Figure 3. (a) Mercury intrusion and extrusion curves. (b) Pore size distribution by mercury intrusion porosimetry.

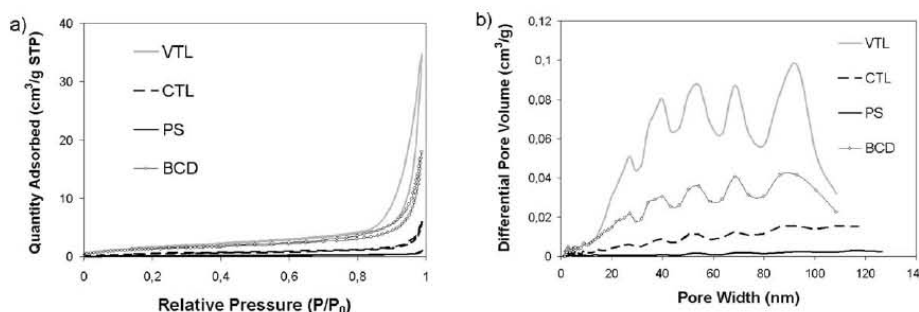


Figure 4. (a) Nitrogen adsorption isotherms at  $-196^{\circ}\text{C}$ . (b) Pore size distribution by DFT.

tanned with chromium salts) and the skin tanned with vegetable tannins showed a moderate macroporous development. It is evident from these results that in general the development of macroporosity also depends on the tanning agent. There are numerous studies on the macropore volume development of different materials. Ruiz et al.<sup>10</sup> studied the effect of oxidation on macropore volume development in carbonized coals. Fathima et al. studied the porosity of native and shrunken samples of skin by means of the cumulative intrusion volume of mercury. It can be seen from their results that the cumulative intrusion of mercury is greater in the case of native skin than in that of the shrunken samples.<sup>7</sup>

**Table II.** Equivalent Specific Surface Area-BET, Parameter  $C_{\text{BET}}$ , Monolayer volume ( $Q_m$ ), Total Pore Volume at  $P/P_0: 0.99$  and  $P/P_0: 0.95$ , and Mesopore Volume of the Materials

|   | BCD   | PS    | CTL   | VTL   |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Surface area-BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )    | 4.9   | 0.7   | 1.8   | 6.5   |
| $C_{\text{BET}}$                              | 32.0  | 5.6   | 18.2  | 22.5  |
| $Q_m$ ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )          | 1.13  | 0.16  | 0.42  | 1.48  |
| $V_t, P/P_0: 0.95$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | 0.011 | 0.001 | 0.003 | 0.017 |
| $V_t, P/P_0: 0.99$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | 0.030 | 0.002 | 0.010 | 0.057 |
| $V_{\text{mes}}^a$ (2–50 nm)                  | 0.016 | 0.001 | 0.005 | 0.031 |

<sup>a</sup>Data from DFT.

The pore volume size distribution highlights the differences in the pore sizes of the samples (Figure 2). Dehydrated skin and wet blue leather show bimodal volume pore size distributions with two maximum peaks at 7500–1500 nm and 13,000–1700 nm, respectively. The skin tanned with vegetable tannins shows a wide distribution pore size with three maxima at approximately 10,000, 300, and 40 nm and it is the only material that presents narrower pores between 100 and 10 nm. Finally, pickled skin exhibits the lowest volume mercury intrusion with a maximum at 2000 nm on the pore size distribution curve. The chemical treatment to which this sample was subjected seems to have eliminated macropores or interfibrillar spaces larger than 5 microns.

Figure 3 shows the mercury intrusion and extrusion curves [Figure 3(a)] and pore size distributions [Figure 3(b)] for all the samples with comparative purposes.

Figure 3(a) demonstrates BCD is the sample with a highest intrusion values whereas PS is the material with lowest intrusion values. All the samples showed a hysteresis loop due to the penetration of mercury into pores and interfibrillar spaces where it remains trapped. Figure 3(b) shows the different pore size distributions of the materials: bimodal (BCD and CTL), wide distribution (VTL) and low volume mercury intrusion (PS).

**Nitrogen Adsorption Isotherm at  $-196^{\circ}\text{C}$ .** Nitrogen adsorption analysis confirms and complements the results obtained by mercury porosimetry (Figure 4). The nitrogen isotherms are of

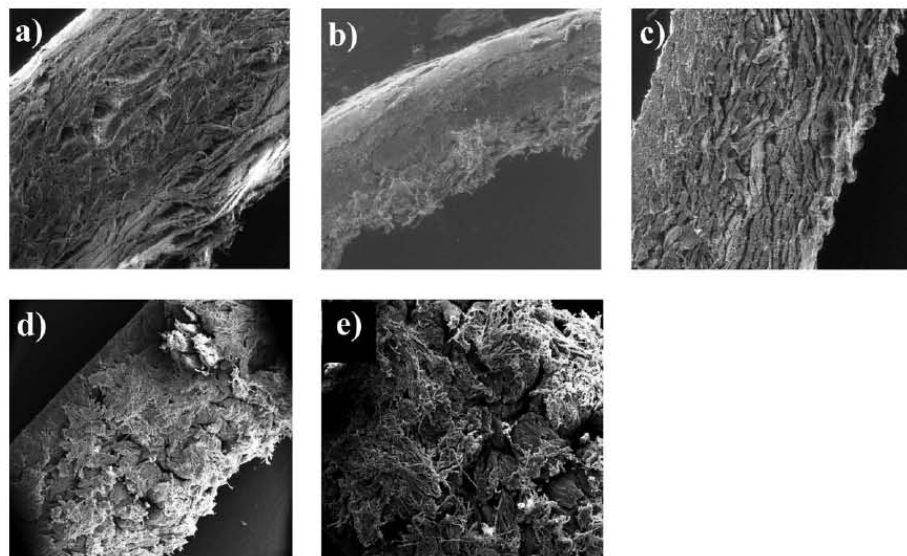


Figure 5. SEM cross-section micrographs of the materials: (a) BCD (100 $\times$ ); (b) PS (100 $\times$ ); (c) CTL (100 $\times$ ); (d) VTL (50 $\times$ ); (e) VTL (100 $\times$ ).

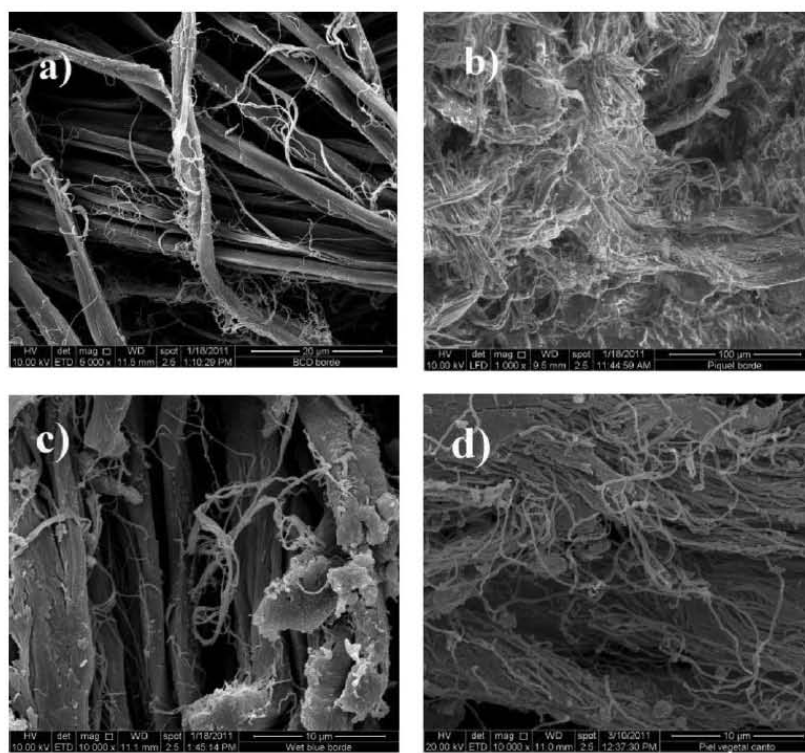


Figure 6. SEM cross-section micrographs of the materials: (a) BCD (5000 $\times$ ); (b) PS (1000 $\times$ ); (c) CTL (10,000 $\times$ ); (d) VTL (10,000 $\times$ ).

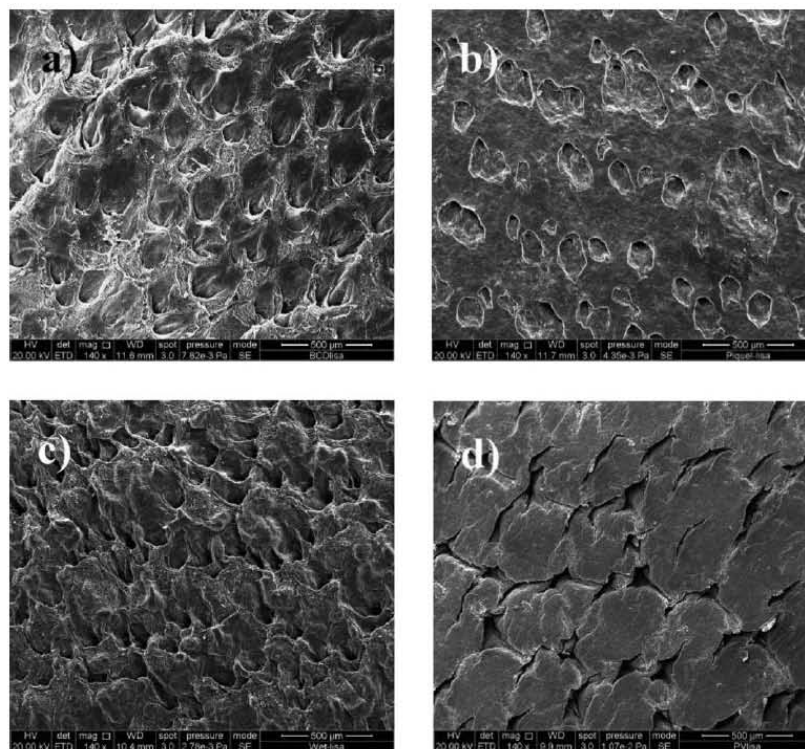


Figure 7. SEM micrographs of the grain surface of the materials (140×): (a) BCD; (b) PS; (c) CTL; (d) VTL.

type III which is typical of non-porous or macroporous solids. This type of isotherm is convex to the  $P/P_0$  axis over its entire range and indicates that the attractive adsorbate–adsorbent interactions are relatively weak and that the adsorbate–adsorbate interactions play an important role. Hysteresis loop of type H3 for VTL and BCD is observed, indicating a condensation phenomenon. This hysteresis loop does not exhibit any limiting adsorption at high  $P/P_0$  and is normally observed with aggregates of plate-like particles that give rise to slit-shaped pores.<sup>40,41</sup> The desorption branch contains also a steep region associated with a (forced) closure of the hysteresis loop, which was attributed to the so-called tensile strength effect. VTL presents the highest values for the equivalent specific surface area-BET ( $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and the total pore volume at  $P/P_0: 0.95$  ( $V_t: 0.017 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), as seen in Table II.

The parameter  $C_{\text{BET}}$  provides an indication of the strength of the adsorbent–adsorbate interactions but cannot be used to quantitatively calculate the enthalpy of adsorption. The decrease in  $C_{\text{BET}}$  value indicates that the net heat of adsorption in the case of the skin matrix decreases on tanning. The heat of nitrogen adsorption is probably influenced by changes in the surface and by the level of hydrophobicity.

Information about structural changes in the samples can be obtained by analyzing the pore size distributions of the native and tanned samples [Figures 3(b) and 4(b)]. All the materials have mainly meso and macroporosity. VTL has a higher mesoporosity and macroporosity of small pore size than the other materials, as can also be observed by mercury porosimetry. The mesoporosity and macroporosity of small pore size decrease in the following order: VTL > BCD > CTL > PS, with PS showing almost negligible amounts. CTL presents the largest pore size as can be observed by mercury porosimetry, whereas PS shows no significant porosity in any of the porosity ranges.

SEM-EDX. Figure 5 shows SEM cross-section micrographs of the samples at several magnifications. The dehydrated collagenic biomaterial presents a compact and dense fibrous structure, where the spaces between fibers have been caused by dehydration and degreasing with acetone [Figure 5(a)]. The spaces are suitable for subsequent treatments such as pickling, tanning, etc., for which the solutions need to penetrate into the fibrous structure. The micrograph of the pickled skin [Figure 5(b)] shows that the spaces seem like they were filled with the acid and salts added to the skin matrix to prepare it for the tanning process.

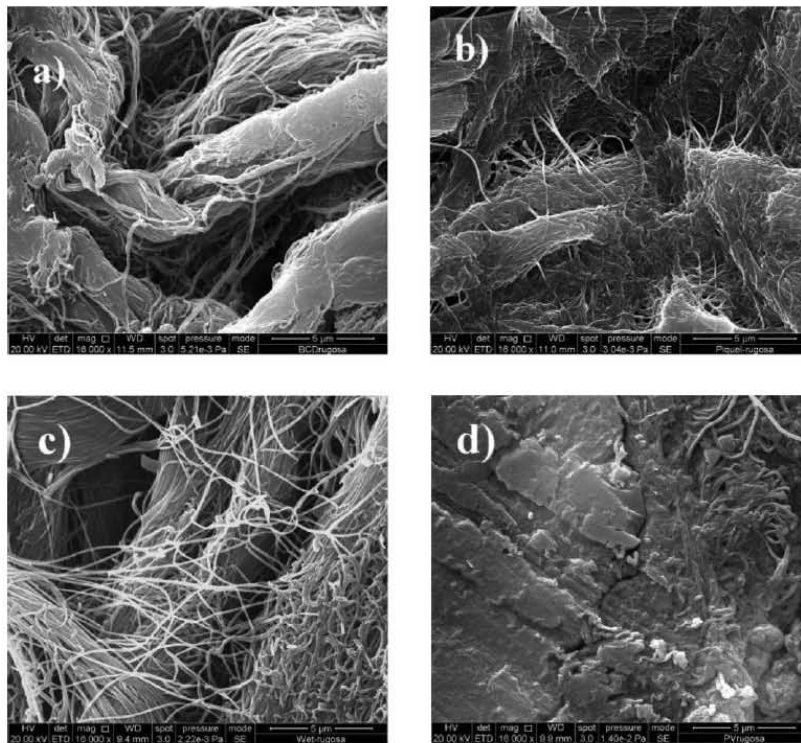


Figure 8. SEM micrographs of the internal surface of the materials (16,000 $\times$ ): (a) BCD; (b) PS; (c) CTL; (d) VTL.

Vegetable tanning results in the filling up of void spaces<sup>42</sup> accompanied by the formation of hydrogen bonds and the coating of fibers [Figure 5(d,e)], whereas chrome tanning is a non-filling type of tanning process, leading to coordinate covalent crosslinking, where the fibrous structure does not show much compaction [Figure 5(c)],<sup>43,44</sup> so the density of vegetable-tanned leather will be higher than other tanned skins.

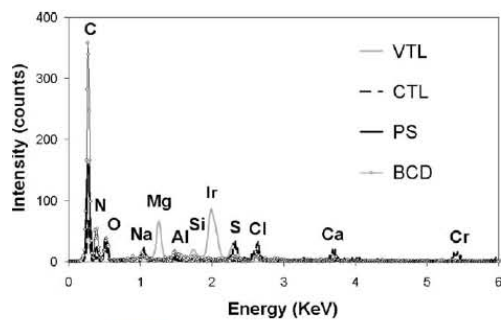


Figure 9. EDX spectra of the skin materials.

Figure 6 shows the micrographs of the materials taken at higher magnification in order to relate the results from the study of mercury intrusion volume and nitrogen adsorption with the porosity or interfibrillar spaces of the samples under study. BCD shows the elemental fibers that constitute the collagen network, together with the fibrils that constitute the elemental fibers [Figure 6(a)]. It can be seen that PS does not have any significant porosity [Figure 6(b)]. BCD is the material with the largest porosity [Figure 6(a)]. The void spaces in VTL are filled by tannins which are also coating the fibers [Figure 6(d)]. CTL is illustrative of a non-filling type of tanning process with larger spaces between the fibers than in the case of VTL [Figure 6(c)].

Figure 7 shows the grain surface of the different materials. The tanned materials of bovine origin present a similar pore shape. These pores are a consequence of the removal of surface hairs from their roots due to the stages of dehairing, liming, deliming, and bating.

Figure 8 contains micrographs of the internal surfaces of the materials. BCD shows spaces between the fibers caused by dehydration and degreasing with acetone, resulting in a high porosity [Figure 8(a)]. Figure 8(b) also shows the low porosity of PS probably because the gaps are filled by the acid and salts added in the pickling process. VTL reflects a lower porosity than CTL

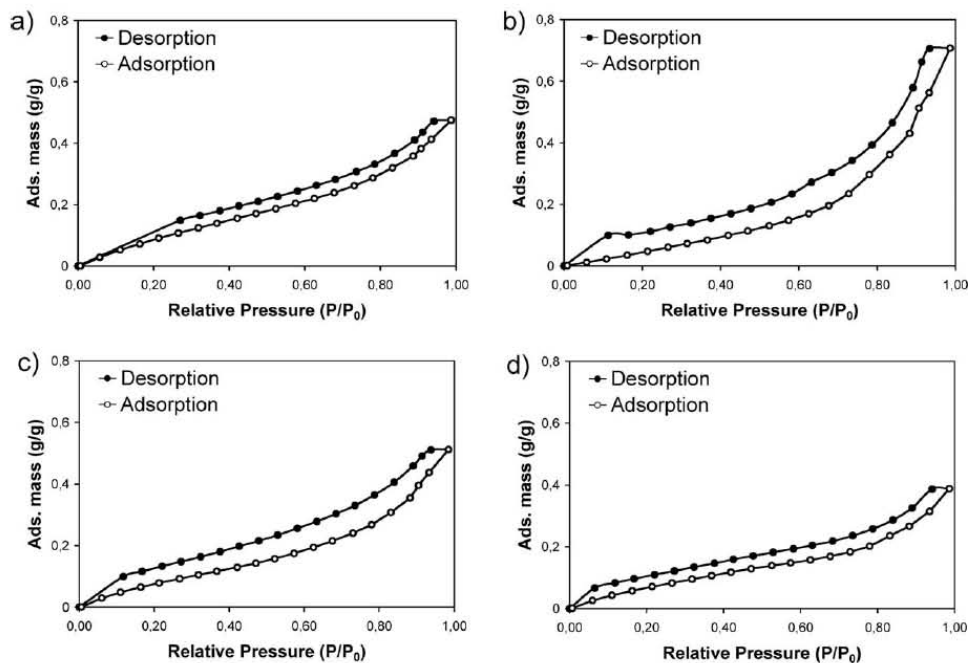


Figure 10. Water vapor adsorption isotherms of the materials: (a) BCD; (b) PS; (c) CTL; (d) VTL.

because the void spaces are filled and the fibers are coated by vegetable tannins.

Figure 9 shows the EDX spectra of the samples. It can be seen that structural carbon, nitrogen, and oxygen are present in all the samples. Sulphur is present probably in the form of sulfates such as magnesium sulfate which is used in vegetable-tanned leather production as a co-adjuvant (the addition of magnesium sulfate makes the leather softer, promotes the fixation of tannin to the skin, and increases the weight). The materials may also contain small amounts of sulfide, calcium hydroxide, sodium chloride, potassium chloride, carbonates, etc, due to the chemical agents employed in the tanning process. Heavy metals are absent in the tanned leathers except in the case of CTL which contains chromium, originating from the tanning agent.

**Water Vapor Adsorption Isotherm at 25°C.** A knowledge and understanding of sorption isotherms is essential in science and technology for the design and optimization of drying equipment and packages, for predicting quality, stability, shelf-life, and for calculating moisture changes that may occur during storage. Several preservation processes have been developed in order to prolong the shelf-life of products. These involve reducing the availability of water to micro-organisms and preventing certain chemical reactions. The shape of an isotherm can reflect the way water is bound to the system. Weaker water molecule interactions generate greater water activity. The product then

becomes more unstable. Water activity depends on the composition, temperature, and physical state of the compounds.

It is well known (Bull in 1944,<sup>45</sup> and Dole and McLaren in 1947<sup>46</sup> that water is related to collagen in four different processes, which are dependent upon vapor pressure (relative humidity) (Kozlov and Burdygina in 1988<sup>47</sup>. A specific amount of water is necessary for the molecular stability of the tropocollagen structure. The role that water plays in ensuring stability is demonstrated in the region from <1% to 25% of relative humidity. This water, bound by high-energy sorption centers, occurs inside the collagen triple helix and plays a stabilizing role through intramolecular hydrogen bonds that form a monomolecular layer. From approximately 25% to 60% of relative humidity, the water is absorbed onto hydrophilic sites in proteins. This water, which is directly bound to the protein (both inside and outside helical fragments) by H-bonds and is considered as structural water, also contributes substantially to the stabilization of the collagen helical structure. The amount of water present in the collagen probably corresponds with the amount contained in the so-called monomolecular layer. From 60% to 90% water is absorbed on polymolecular layers or entrapped in the material by capillary, Van der Waals forces, etc. The monomolecular layer is transformed into a polymolecular layer, which covers the triple helix structure. Above 90% R.H. (near saturation) free water exists in the structure. Water molecules in this region are much less strongly bound than in the previously

mentioned regions. This fraction of water is available for the growth of mold or the dissolution of soluble solutes.

Furthermore, the tensile properties of collagen are dependent of moisture content. Water sorption is also intimately involved in dimensional changes and the swelling of the material.

Figure 10 shows the water vapor adsorption/desorption isotherms at 25°C of the samples. The isotherms are composed of adsorption (down) and desorption branch (up). Hysteresis loops are present in all the samples probably because the adsorbate penetrates pores with narrow entrances where it remains trapped, i.e., factors that could involve the ink bottle theory, the molecular shrinkage theory, the capillary condensation, or the swelling fatigue theory. The first adsorption region ranges from a relative pressure of 0–0.2. It can be seen that the sample with the highest adsorption in the first region is BCD [Figure 10(a)] while the sample with the lowest adsorption is PS [Figure 10(b)]. This is because of the greater accessibility of the pore structure (high porosity and surface area-BET) and the presence of functional groups on the surface of the material (BCD), that facilitate the formation of H-bonds between the functional groups of the aminoacids of the collagen (–OH, –COOH, –CO–NH, and NH<sub>2</sub>) and the water. The second region ranges from a relative pressure of 0.2–0.6 and is considered as structural water. The third region ( $P/P_0$ : 0.6–0.9) is characterized by the high amount of water vapor adsorbed by PS [Figure 10(b)] followed by CTL [Figure 10(c)]. BCD and VTL also adsorb water vapor in this region but to a lesser extent. The last region ( $P/P_0$ : > 0.9) shows a similar adsorption trend to the third region. The water adsorbed in these regions is more available and therefore the samples with a higher degree of adsorption (PS) are more permeable and unstable, favoring the growth of mold, and the dissolution of soluble solutes. The high adsorption of PS in these regions is ascribed to the presence of salts and acids (hygroscopic and deliquescent materials) used in the pickling process. VTL is the material with the lowest adsorption at higher relative humidity probably due to its greater density, lower accessibility of the functional groups and wider distribution of pore sizes than the other materials, and therefore is the most suitable for applications such as shoe soles [Figure 10(d)].

## CONCLUSIONS

The mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption at –196°C and scanning electron microscopy are proposed as suitable techniques for the characterization of the porosity of these kinds of materials and they have shown how different skin treatments cause changes to the porous structure, being essentially macroporous materials.

Water vapor adsorption provides information about the functional surface groups and water transmission of the samples. The obtained data indicated that degreased and dehydrated skin has the highest water vapor adsorption at low relative humidity (<60%) because of the active sites (hydrophilic sites in proteins) and its bimodal pore size distribution. Tanned skins presented nearly the same adsorption in this region, while pickled skin had the least adsorption due to its low porosity. Pickled Skin, with great content of hygroscopic and deliquescent matter,

noted for its high adsorption from 60% of relative humidity. Chromium Tanned Leathers, which presented an increase in pore size, kept a high level of water vapor transmission necessary to make the wearer comfortable, while Vegetable Tanned Leather emphasized by a wider pore size distribution with presence of a certain amount of mesopore volume and macropores of small pore size, being the material with lowest adsorption at higher relative humidity and suitable for shoe soles. Thus, we propose the water vapor adsorption isotherm as a suitable technique for the study of breathability and permeability in skins and leathers.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Miquel Farrés Rojas S.A. for providing financial support through the PETRI project (MICINN, PET2007\_0421\_02).

## REFERENCES

1. Strombert, R. R.; Swerdlow, M. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **1955**, *50*, 336.
2. Carter, T. J.; Kanagy, J. R. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **1954**, *49*, 23.
3. Kanagy, J. R. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **1963**, *58*, 524.
4. Kanagy, J. R.; Vickers, R. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **1950**, *45*, 211.
5. Catalina, M.; Cot, J.; Balu, A. M.; Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R. *Green Chem.* **2012**, *14*, 308.
6. Fathima, N. N.; Dhathathreyan, A.; Ramasami, T. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 899.
7. Fathima, N. N.; Dhathathreyan, A.; Ramasami, T. *Colloids Surf. B* **2007**, *57*, 118.
8. Moscou, L.; Lub, S. *Powder Technol.* **1981**, *29*, 45.
9. Ruiz, B.; Parra, J. B.; Pajares, J. A.; Pis, J. J. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2001**, *58–59*, 873.
10. Ruiz, B.; Parra, J. B.; Pajares, J. A.; Pis, J. J. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2006**, *75*, 27.
11. Spitzer, Z. *Powder Technol.* **1981**, *29*, 177.
12. Westermarck, S.; Juppó, A. M.; Kervinen, L.; Yliruusi, J. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1998**, *46*, 61.
13. Whittemore, O. J. *Powder Technol.* **1981**, *29*, 167.
14. Kanagy, J. R. In *Biophysical Properties of the Skin*; Elden, H. R., Ed.; Wiley: New York, **1971**; pp 373–391.
15. Green, R. W. *Trans. R. Soc. N. Z.* **1948**, *77*, 24.
16. Gulbinienė, A.; Jankauskaitė, V.; Alisauskaitė, R. *Mater. Sci.* **2003**, *9*, 275.
17. Kanagy, J. R. *J. Res. Natl Bur. Stand.* **1947**, *38*, 119.
18. Kanagy, J. R. *J. Res. Natl Bur. Stand.* **1950**, *44*, 31.
19. Fathima, N. N.; Pradeep Kumar, M.; Raghava Rao, J.; Nair, B. U. *Thermochim. Acta* **2010**, *501*, 98.
20. Fathima, N. N.; Baias, M.; Blumich, B.; Ramasami, T. *Int. J. Biol. Macromol.* **2010**, *47*, 590.
21. Washburn, E. W. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 273.



22. Ritter, H. L.; Drake, L. C. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1945**, *17*, 782.
23. Jagiello, J.; Thommes, M. *Carbon* **2004**, *42*, 1227.
24. Kantarli, I. C.; Yanik, J. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *179*, 348.
25. Yilmaz, O.; Cem Kantarli, I.; Yuksel, M.; Saglam, M.; Yanik, J. *Resour. Conserv. Recycl.* **2007**, *49*, 436.
26. Oliveira, L. C. A.; Coura, C. V. Z.; Guimaraes, I. R.; Gonçalves, M. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1094.
27. Martinez-Sanchez, M. A.; Orgiles-Barcelo, C.; Martin-Martinez, J. M.; Rodriguez-Reinoso, F. In *Pyrolysis and Gasification*; Ferrero, G. L., Maniatis, K., Buekens, A., Bridgewater, A. V., Eds.; Elsevier: New York, **1989**; pp 439–443.
28. Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Costa, L. C. M. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3710.
29. Putshak'a, J. D.; Akpabio, I. O. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2010**, *105*, 313.
30. Gil, R. R.; Girón, R. P.; Ruiz, B.; Lozano, M. S.; Martín, M. J.; Fuente, E. In *Book of Abstracts, RECIMAT'09. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy*, Madrid, **2009**; p 25.
31. Sekaran, G.; Shanmugasundaram, K. A.; Mariappan, M. *J. Hazard. Mater.* **1998**, *63*, 53.
32. Gil, R. R.; Girón, R. P.; Lozano, M. S.; Canals Batlle, C.; Anfruns, A.; Martín, M. J.; Ruiz, B.; Fuente, E. In *Book of Abstracts, X Reunión del Grupo Español del Carbón*, Girona, **2010**; pp 127–128.
33. Gil, R. R.; Girón, R. P.; Lozano, M. S.; Fuente, E.; Ruiz, B. In *Book of Abstracts, XI Reunión del GEC*, Badajoz, **2011**; pp 197–198.
34. Gil, R. R.; Girón, R. P.; Lozano, M. S.; Ruiz, B.; Fuente, E. In *Book of Abstracts, XI Reunión del GEC*, Badajoz, **2011**; pp 195–196.
35. Gil, R. R.; Girón, R. P.; Lozano, M. S.; Ruiz, B.; Fuente, E. In *Book of Abstracts, 37th Reunión Ibérica de Adsorción*, Sevilla, **2012**; pp 51–52.
36. Gil, R. R.; Girón, R. P.; Ruiz, B.; Lozano, M. S.; Martín, M. J.; Fuente, E.; Castell, J. C.; Adzet, J. M. A. In *Book of Abstracts, XXXI IULTCS Congress*, Valencia, **2011**; p E35.
37. Bagreev, A.; Bashkova, S.; Bandosz, T. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 1257.
38. Pevida, C.; Plaza, M. G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J. *J. Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7165.
39. Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shami, A. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010**, *89*, 143.
40. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
41. Boer, J. H. D. In *The Structure and Properties of Porous Materials*; Everett, D. H.; Stone, F. S., Eds.; Butterworths: London, **1958**; pp 68–94.
42. Haslam, E. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* **1997**, *81*, 45.
43. Chandrasekaran, B.; Rao, J. R.; Sreeran, K. J.; Nair, B. U.; Ramasami, T. *J. Sci. Ind. Res.* **1999**, *58*, 1.
44. Fathima, N. N.; Rao, J. R.; Nair, B. U. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* **2003**, *87*, 227.
45. Bull, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1499.
46. Dole, M.; McLaren, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 651.
47. Kozlov, P. V.; Burdygina, G. I. *Polymer* **1983**, *24*, 651.



### 3.3 RESIDUOS DE CURTICIÓN

#### 3.3.1 Origen y formación

Los residuos sólidos que se han utilizado en el proyecto PETRI anteriormente citado, han sido suministrados por la empresa Miquel Farrés Rojas S.A., y provienen de las siguientes etapas del proceso de curtición con taninos vegetales (ver figura 10):

- Ecurrir y rebajar: el cuero curtido se suele rebajar para igualar el grosor de una parte a otra del mismo cuero, también de un cuero a otro. En esta operación se generan las **rebajaduras**.
- Recortar: Se eliminan del cuero las partes arrugadas y con defectos, dándole mejor presentación. En esta operación se generan los **recortes**.
- Esmerilar: Se esmerila el cuero, generalmente para disimular los defectos de la flor. En esta operación se genera el **polvo**.

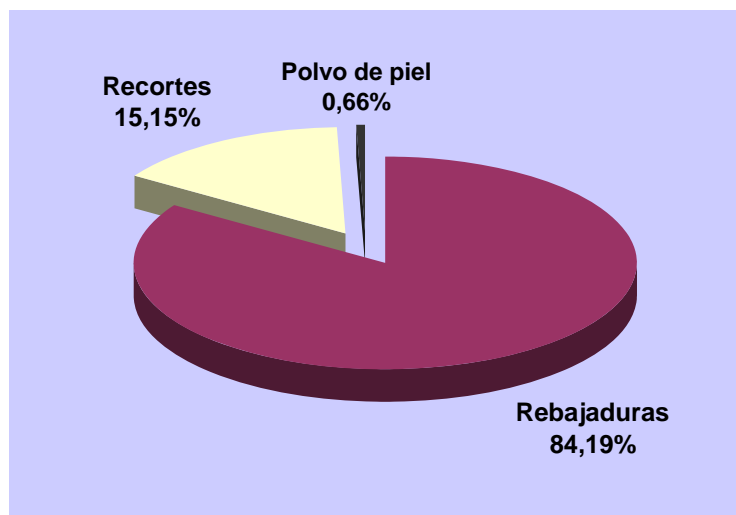
Las rebajaduras y los recortes han sido triturados para facilitar el manejo de los mismos, mientras que el polvo de esmerilar simplemente se desmenuza. A continuación se muestran las fotos de los residuos finales con los que trabajamos:



**Figura 55.** Residuos de curtición.

#### 3.3.2 Flujo de generación de residuos

Las empresas de curtición generan los tres tipos de residuos en distinta magnitud. Como se aprecia de la figura 56, la generación de residuos (proporción en peso) entre los tres tipos es muy diferente.



**Figura 56.** Flujo de generación de residuos.

Para manejar estos residuos, se trabajó con una mezcla de los tres tipos en las proporciones en que se generan durante el proceso de curtición. Así, se trabajó con una mezcla de rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar, que previamente a los trabajos se muele y homogeniza.



**Figura 57.** Mezcla de residuos de cuero.

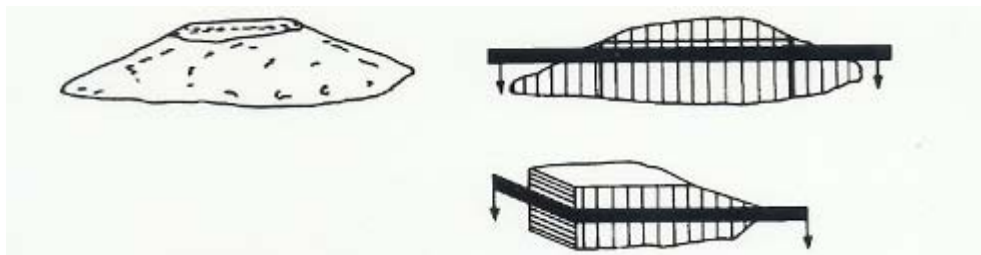
### 3.3.3 Toma de muestras y preparación

Ya se ha visto que existen tres tipos de residuos sólidos con los que se va a tener que trabajar: rebajaduras, recortes y polvo de piel. Las tomas de muestras se realizaron en la empresa cofinanciadora del proyecto por personal de la empresa en colaboración con personal de AIICA a lo largo de los cuatro primeros meses del proyecto citado, periodo que consideramos lo suficientemente amplio como para obtener muestras lo suficientemente representativas de la empresa.

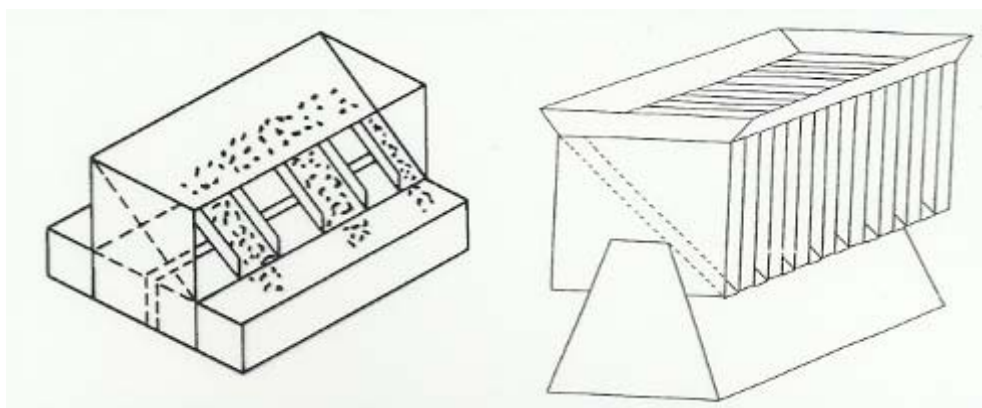
Como se trata de residuos diversos (rebajaduras, recortes y polvo de piel) es necesario homogeneizar el total de la muestra sólida a tratar. Para ello se desfibran las rebajaduras y los recortes con unos molinos de cuchillas para moler cuero: Giuliani SLBM 150, con red metálica de 5 mm de diámetro; y Plasmak MRV22-300B, con red metálica de 10 mm de diámetro. Reseñar que en el caso de las rebajaduras es necesario secarlas

previamente con lo que se podría plantear en esta etapa el posible aprovechamiento energético del vapor generado.

Una vez molidas las muestras, se procede a su mezclado, homogenización y división mediante las técnicas de cuarteado y división con un divisor de canales paralelos (“rifle”), Figuras 58 y 59.



**Figura 58.** Desmuestra mediante la técnica de cono y cuarteo.



**Figura 59.** Utilización de “rifles” para el desmuestra final.

Para obtener una muestra representativa del total de la muestra, primero se mezclan los residuos en las proporciones indicadas en el apartado anterior, se forma un cono con la mezcla, se divide en cuatro partes iguales, se descartan tres partes y se recoge una de ellas. Este procedimiento se repite las veces que sea necesario hasta obtener una cantidad suficiente para la posterior división con “rifle”. La muestra final del cuarteo, se divide con el “rifle” tantas veces como se necesite, hasta obtener aproximadamente 2 Kg., cantidad mínima necesaria para comenzar con los trabajos de investigación.

La muestra final obtenida según este procedimiento se le ha denominado LW (Leather Waste) en la publicación 2 y BCT (Biomaterial: Collagen & Tannin) en las publicaciones 3, 4 y 5.

### 3.3.4 Piel Deshidratada

Algunos tipos de pieles tienen un elevado contenido de grasas, que deben ser eliminadas en las etapas anteriores al curtido final para evitar su migración en la piel y que originen diferencias de aspecto en el curtido final. El proceso de desengrase utiliza habitualmente una alta cantidad de tensoactivos, siendo responsable de consumos elevados de agua en este tipo de operación.

En estos últimos años se ha investigado en un método alternativo que utilizaría disolventes (acetona) en lugar de agua, evitando la producción de aguas residuales y pudiendo dicho disolvente ser reutilizado (4). Este proceso ha dado lugar a un nuevo tipo de material que denominamos biomaterial colagénico deshidratado (BCD) en el cual las estructuras fibrosas colagénicas de la piel original, al no utilizar un medio polar (agua) se conservan, dando lugar a que el producto final presente una estructura esponjosa, que como veremos más adelante en su análisis elemental y cenizas está prácticamente exenta de materia inorgánica y posee un alto contenido en nitrógeno (del orden de un 20%), características que hacen de este material un precursor muy interesante para la obtención de carbones activados y sus aplicaciones medioambientales.

Este material podrá ser utilizado como blanco de referencia al no estar curtido.



**Figura 60.** Biomaterial colagénico deshidratado.

### 3.3.5 Taninos vegetales

Los residuos del curtido vegetal de las pieles con taninos de origen vegetal contienen al final más de un 25 % en peso de dichos taninos. Dicha concentración es razón más que suficiente para el estudio y caracterización de los taninos por diferentes técnicas.

En la zona de Cataluña emplean habitualmente tres tipos de taninos vegetales comerciales: castaño, mimosa y quebracho. Su origen y procedencia ya han sido explicados anteriormente. La mezcla de taninos utilizada se realiza en las proporciones aproximadas en las cuáles se utilizan en la industria de curtición vegetal: Castaño: 15 %, Quebracho: 25 % y Mimosa 60 %. Esta mezcla de taninos es denominada como TM.

## 3.4 APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE RESIDUOS DE CURTICIÓN

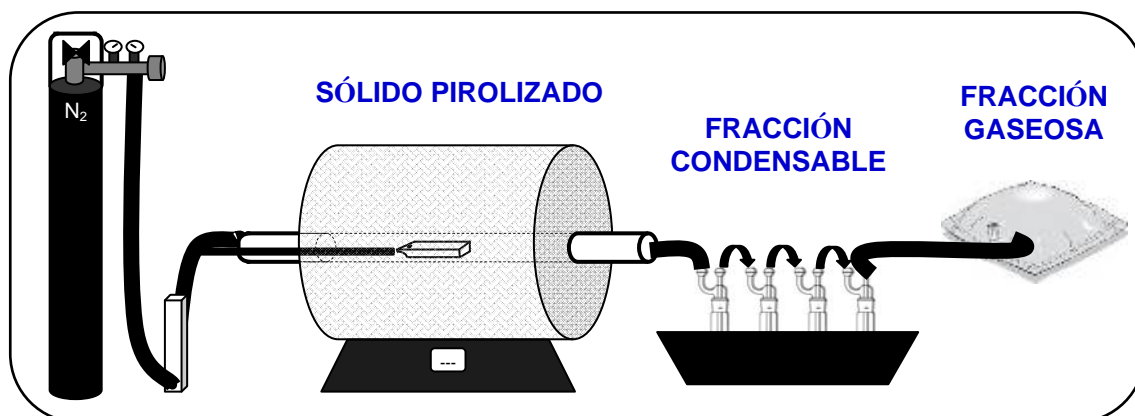
Previamente a la preparación de carbones activados, se llevó a cabo la caracterización y estudio energético de las fracciones generadas (char, líquido condensable y gas) durante

la etapa de pirólisis de los residuos de curtición, siendo esto uno de los objetivos del proyecto PETRI.

Para la preparación de carbones activados se han barajado dos opciones: i) pirólisis previa del material de partida, seguida de activación química del material pirolizado o char, y ii) activación química del precursor sin etapa previa de pirólisis.

### 3.4.1 Diseño y puesta a punto del sistema experimental

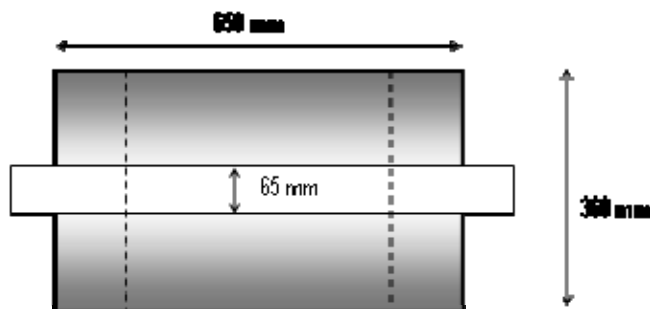
De forma esquemática, el dispositivo experimental considerado para la pirólisis y activación de los materiales, incluye un horno horizontal eléctrico donde se introducen los residuos sólidos de curtición secos, el control de entrada de gases y los dispositivos de captura de la fase condensable (condensadores refrigerados) y gaseosa (bolsas de Tedlar):



**Figura 61.** Dispositivo experimental para la pirólisis y activación.

#### *Horno/cámara de reacción*

El horno tubular horizontal utilizado para las experiencias es un horno Carbolite CTF 12/65/550. Idealmente, la diferencia del perfil de temperatura entre cualquier punto situado en la zona central estará en el rango de  $\pm 10$  °C de la temperatura seleccionada. Las pruebas preliminares de puesta a punto del sistema contemplaron el estudio del perfil de temperaturas en el interior de la cámara de reacción (tubo cerámico), mediante el uso de termopares, comprobándose que se cumple dicho rango de  $\pm 10$  °C.



**Figura 62.** Medidas del horno tubular utilizado.

Dado el potencial corrosivo de algunos de los componentes de las mezclas que van a ser tratadas térmicamente (KOH, NaOH), se utilizaron recipientes cerámicos especiales (navecillas de alúmina recocida Alsint) resistentes a fusiones alcalinas.

### *Entrada/salida de gases*

La cámara de reacción (tubo cerámico central) se sellará con cierres metálicos que garanticen la estanqueidad del sistema. Los flujos se controlarán mediante medidores de flujo másico para alcanzar el flujo de gas inerte (N<sub>2</sub>) total deseado.

### **3.4.2 Pirólisis: Condiciones experimentales**

Previa a la activación con agentes alcalinos, se procede a la pirólisis del material de partida (residuo cuero). Se parte de una cantidad de 10g del material pesados sobre una navecilla de alúmina Alsint, para realizar cada uno de los ensayos necesarios para la optimización de las condiciones de pirólisis.

En este proceso el material se somete a elevadas temperaturas en ausencia de aire, para eliminar las sustancias volátiles y obtener un residuo carbonoso que será el que se someta a activación química, necesaria para poder desarrollar la textura porosa.

Las variables, así como los rangos estudiados que a continuación se resumen, se han seleccionado en base a la experiencia previa adquirida en la preparación de adsorbentes/catalizadores a partir de lodos de depuradora (105, 133).

- Temperatura final de calentamiento: 650, 750 y 850 °C.
- Tiempo de recocido: 30, 60 y 120 min.
- Velocidad de calentamiento: 5, 10 y 15 °C min<sup>-1</sup>.
- Tipo de gas inerte: N<sub>2</sub>.
- Flujo de gas N<sub>2</sub>: 150, 250 y 500 mL min<sup>-1</sup>.



## ARTÍCULO II

*Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study*

R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E. Fuente.  
*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 2012,  
129-136.





### Resumen

Aunque la industria del curtido es importante para el medio ambiente como usuario principal de residuos de la industria cárnica, también se percibe como un consumidor de recursos y, por tanto, un productor de contaminantes. El procesamiento industrial de pieles genera grandes cantidades de residuos sólidos y líquidos (cueros y pieles, grasas, rebajaduras, recortes, polvo de esmerilar, efluentes de proceso, lodos, etc.). La manera más común para gestionar los residuos sólidos es depositarlos en los vertederos o llevando a cabo su incineración.

La pirólisis de residuos sólidos, es una de las posibles rutas alternativas para su tratamiento y valorización. El proceso de pirólisis consiste en calentar el material carbonoso, en este caso residuos de cuero, en una atmósfera inerte, dando lugar a la generación de diferentes fracciones: gas, líquido condensable y residuo sólido carbonoso (char), las cuáles han sido estudiadas en detalle en este trabajo. El gas puede ser utilizado como combustible, y el líquido condensable puede ser utilizado ya sea como combustible o como materia prima para productos químicos. El residuo carbonoso puede también ser quemado como combustible o eliminarse de manera segura. Además, estos residuos sólidos también son adecuados para la producción de carbón activado, que es uno de los objetivos del proyecto Petri (PET2007\_0421\_02) del que este estudio forma parte.

El objetivo del presente artículo es llevar a cabo la caracterización y la optimización del proceso de pirólisis de la mezcla de residuos sólidos biocolagénicos (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar) por medio del análisis térmico en una termobalanza y los resultados de los experimentos de pirólisis llevadas a cabo, a escala mayor, en un horno eléctrico convencional. Estos residuos se mezclaron en la misma proporción en la que habían sido generados en la industria del cuero, con el fin de simular una muestra real. Los parámetros óptimos de pirólisis se seleccionaron teniendo en cuenta los usos energéticos de las diferentes fracciones (char, líquido condensable y gas) y la necesidad de obtener un material sólido carbonoso adecuado (char) para la preparación de carbones activados teniendo en cuenta el contenido en carbono y el rendimiento sólido de la pirólisis.

La optimización del proceso de pirólisis incluye, entre otras cosas, la integración energética del proceso. Para ello, se realizó un análisis cinético por termogravimetría de la descomposición térmica de la mezcla de residuos de cuero a diferentes velocidades de calentamiento con el fin de obtener un modelo cinético aplicable a este tipo de materiales. La pirólisis de cuero es un proceso complejo debido a la diferencia en composición química de los componentes del material. Por lo tanto, ningún modelo cinético puede universalmente explicar el mecanismo de descomposición térmica para todo tipo de cueros. La aproximación usada en el presente trabajo para el cálculo de la energía de activación está basada en la ecuación de Arrhenius, ampliamente utilizada por otros investigadores. Los parámetros para el estudio de la cinética de reacción fueron determinados por el procedimiento aplicado por Karaosmanoglu y col. (134)

### Conclusiones

- El material carbonizado o char obtenido en la pirólisis de residuos sólidos de cuero curtido con taninos vegetales se encontró que es especialmente adecuado para su uso como combustible sólido, incluso sin mezclar con el carbón, debido a su elevado poder calorífico y relativamente bajo contenido de cenizas.
- El char obtenido tiene unas características adecuadas para ser utilizado como precursor en la obtención de carbones activados.
- La fracción condensable tiene una naturaleza predominantemente fenólica y contiene cantidades significativas de compuestos de nitrógeno (nitrilos, 2,5-diketopiperazines, etc.), alcanos, alquenos, ácidos y ésteres ((ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), etc.).
- Además del uso de la fracción condensable como combustible, el aceite de pirólisis se puede utilizar también para aplicaciones tales como la preparación de productos químicos.
- La fase gaseosa tiene un alto contenido de monóxido de carbono y dióxido de carbono, y un cierto contenido en metano e hidrógeno. Un mayor contenido de gas de síntesis se obtiene a temperaturas más elevadas.
- Se elabora un modelo cinético del comportamiento térmico durante la descomposición pirolítica de los residuos sólidos de curtido vegetal, a partir de los parámetros cinéticos obtenidos (factor pre-exponencial (A), la energía de activación (E) y el orden de reacción (n)) teniendo en cuenta un modelo de reacciones independientes.
- El aumento de la velocidad de calentamiento durante la pirólisis provocó un pequeño desplazamiento a temperaturas más altas de los procesos de descomposición, pero no afectó significativamente a cualquiera de los parámetros cinéticos o a la pérdida de peso en cualquiera de las etapas.



## Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study

R.R. Gil<sup>a</sup>, R.P. Girón<sup>a</sup>, M.S. Lozano<sup>b</sup>, B. Ruiz<sup>a</sup>, E. Fuente<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), Avda. Pla de la Massa, s/n, 08700 Igualada, Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 February 2012

Accepted 27 August 2012

Available online 2 September 2012

#### Keywords:

Leather solid waste

Vegetable tanning

Pyrolysis

Thermogravimetry

Kinetic parameters

### ABSTRACT

Three solid wastes generated from the vegetable tanning of bovine skin in the Leather Industry (shavings, trimmings and buffing dust) were mixed together in the same proportions in which they were produced and the mixture was then used as a pyrolysis precursor for this research study. The optimal pyrolysis conditions for obtaining energy from the generated fractions (char, tar and gas fraction), and the preparation of activated carbons from the carbonaceous material (char), were established. The final conditions were chosen from two different points of view, the thermogravimetric results (TG/DTG) obtained at different heating rates (2–20 °C/min) and an optimization of the pyrolysis parameters by means of experiments carried out in a conventional furnace. The pyrolysis conditions finally selected were: heating rate (5 °C/min), final temperature (750 °C), and time at final temperature (60 min) and inert gas flow (N<sub>2</sub> 150 ml/min). The carbonaceous material (char) obtained exhibits good properties as a solid fuel due to its high calorific value and relatively low ash content. It also shows suitable characteristics as a precursor for the preparation of activated carbons. The condensable fraction has a predominantly phenolic nature and contains significant amounts of nitrogen compounds (nitriles, diketopiperazines, etc.), alkanes, alkenes, acids and esters, derived from the decomposition of tannins and collagen, with possible industrial applications in the preparation of chemical products. The gaseous phase is rich in carbon monoxide and carbon dioxide, and also contains a certain amount of methane and hydrogen. The syngas content increases with the pyrolysis temperature. A kinetic study of the pyrolysis was carried out using a model of independent reactions. The variation in the heating rate produced a slight shift to higher temperatures of the decomposition peaks, although this did not significantly affect either the kinetic parameters of the degradation processes or the percentage weight losses.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The tanning industry can be considered to be one of the first industries to use and recycle secondary raw materials. Hide from animals from slaughterhouses, i.e. waste from the meat industry, is processed in tanneries and turned into leather. Although the tanning industry is environmentally important as a principal user of meat industry waste, this industry is also perceived as a consumer of resources and therefore a producer of pollutants. The leather-making process generates substantial quantities of solid and liquid wastes (hides and skins, fats, shavings and trimmings, buffing dust, process effluents, sludge, etc.). The most common way to manage solid wastes is by disposing them on landfill sites.

Pyrolysis, one of the possible routes for treatment of solid wastes from the tanning industry has been widely applied to organic

wastes, such as municipal solid wastes [1], agricultural wastes [2], scrap tyres [3], biosludges [4], plastic wastes [3], coal or biomass [5], etc. The pyrolysis process involves heating the carbonaceous material in an inert atmosphere. The products of pyrolysis are gas, oil and carbonaceous solid residue (char). The gas can be used as a fuel and the oil can either be used as a fuel or as raw material for chemicals. The carbonaceous residue can be burnt as fuel or safely disposed of. Pyrolysis allows the stabilization of the residues for their subsequent deposition in landfills. This process has the advantage that it concentrates heavy metals present in the final solid residue (except mercury and cadmium) thereby reducing the risk of leaching, since the heavy metals are fixed within the carbonaceous matrix, unlike the metals in ashes from incineration. In addition, these residues are also suitable for production of activated carbon [6–8], which is one of the aims of the research project (PETRI) of which this study forms a part and where the production of pyrolyzed materials from vegetable-tanned leather solid wastes, under different conditions, is necessary to prepare and subsequently study of the adsorbents obtained.

\* Corresponding author. Tel.: +34 985 11 89 76; fax: +34 985 29 76 62.  
E-mail address: [enriquef@incar.csic.es](mailto:enriquef@incar.csic.es) (E. Fuente).

**Table 1**

Proximate and ultimate analysis of the bioprecursor (LW) and the different chars, and product yields of the experiments (wt.%).

|               | Moisture | Ash  | C    | H   | N   | S <sub>t</sub> | Product yields |        |                  |
|---------------|----------|------|------|-----|-----|----------------|----------------|--------|------------------|
|               |          |      |      |     |     |                | Char           | Liquid | Gas <sup>a</sup> |
| Leather waste | 7.8      | 2.6  | 48.2 | 5.8 | 7.5 | 1.9            | –              | –      | –                |
| 650/5/60/150  | 3.6      | 12.1 | 78.6 | 1.7 | 6.4 | 1.0            | 37.5           | 41.2   | 21.3             |
| 750/5/60/150  | 3.3      | 12.8 | 80.2 | 1.0 | 6.1 | 1.0            | 35.7           | 39.2   | 25.1             |
| 850/5/60/150  | 4.4      | 12.9 | 79.6 | 0.7 | 5.8 | 1.0            | 34.7           | 37.2   | 28.1             |
| 750/5/60/250  | 5.9      | 12.5 | 76.1 | 1.0 | 5.7 | 1.0            | 35.6           | 39.1   | 25.3             |
| 750/5/60/500  | 4.2      | 12.5 | 73.2 | 1.0 | 5.8 | 1.0            | 35.4           | 39.0   | 25.6             |
| 750/5/30/150  | 4.0      | 12.4 | 78.3 | 1.1 | 6.0 | 1.1            | 35.4           | 39.7   | 24.9             |
| 750/5/120/150 | 5.4      | 12.4 | 76.9 | 1.0 | 6.0 | 1.0            | 35.0           | 39.0   | 26.0             |
| 750/10/60/150 | 5.9      | 12.7 | 78.1 | 1.0 | 5.8 | 1.1            | 34.5           | 40.1   | 25.4             |
| 750/15/60/150 | 5.1      | 13.0 | 78.7 | 1.0 | 5.5 | 1.1            | 33.9           | 40.5   | 25.6             |

<sup>a</sup> Calculated from mass balance.

The literature related to the pyrolysis of tannery wastes is limited. Muralidhara et al. evaluated the technical performance and cost effectiveness of a low temperature pyrolysis process which uses dry leather tanning wastes to provide energy and chrome tanning liquor for its reuse in the tanneries [9]. Caballero et al. studied the kinetics of the global primary thermal decomposition of chromium tanned leather employing TG-DTG in strict pyrolysis conditions and different proportions of oxygen [10]. Font et al. studied the pyrolytic products evolved from the thermal degradation of chromium tanned wastes using a Pyroprobe 1000 connected to a secondary reactor and a small furnace [11]. Yilmaz et al. investigated the production of useful materials from different kinds of leather waste (chromium- and vegetable tanned shavings, and buffing dust). These wastes were pyrolyzed at temperatures of 450 and 600 °C [12]. Oliveira et al. used wet blue leather waste to obtain two types of materials: black carbon by controlled pyrolysis and a chromium-containing activated carbon by activation with a CO<sub>2</sub> stream [13]. Marcilla et al. studied the analytical pyrolysis of tanned-leather using a Pyroprobe device, to compare the effects of different organic and inorganic tanning agents [14,15]. Marcilla et al. also evaluated the pyrolysis of chromium-tanned wastes and a commercial collagen to study the effect of the tanning process [16].

Until now, no research has been carried out on the pyrolysis of a mixture of the three most abundant solid wastes from vegetable tanning in the Leather Industry: shavings, trimmings and buffing dust. The aim of the present study is to conduct the characterization and optimization of the pyrolysis process of this mixture of biocollagenic solid wastes by means of thermal analysis in a thermobalance and the results of the pyrolysis experiments carried out, on a larger scale, in a conventional furnace. These wastes were mixed in the same proportions in which they had been generated in the tanning process in the Leather Industry, in order to simulate a real sample. The optimal parameters of pyrolysis were selected taking into account the energy uses of the different fractions (char, tar and gas) and the need to obtain a suitable carbonaceous solid material (char) for the preparation of activated carbons taking into account the carbon content of the char and the solid yield of the pyrolysis.

Furthermore, optimization of the pyrolysis process includes, among other things, integrating energy from the process. A kinetic analysis of the thermal decomposition of vegetable tanned leather at different heating rates was performed in order to obtain a kinetic model applicable to this kind of biocollagenic material. TG analysis is generally considered to be one of the best techniques for studying the formal kinetics of thermal decomposition of a wide variety of materials, such as coal, biomass and waste fuels [5], biomass [17–19], tannery wastes [10], etc. It was therefore chosen as the principal tool of analysis for this study.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The precursor for this study was obtained by shredding, until the material was below 1 mm in size. The three types of solid wastes from bovine skin (shavings, trimmings and buffing dust) from vegetable tanning (a process which utilizes Chestnut, Mimosa and Quebracho tannins), were mixed and homogenized in the same proportions in which they are generated in the Leather Industry (84, 15 and 1%, respectively). The mixture is referred to as leather waste (LW).

### 2.2. Methods

**Experimental scheme.** Schematically, the experimental arrangement employed for the carbonization of the material, included a horizontal tubular furnace (Carbolite CTF 12/65/550), a mass flow controller (N<sub>2</sub> or Ar) and devices for capturing the condensable (a series of cooled condensers) and gaseous phases (Tedlar sample bags), Fig. 1. Approximately 10 g of LW were used for each of the experiments.

The optimal pyrolysis conditions were selected from the experiments carried out in the thermobalance. These experiments were conducted using sample quantities in terms of milligrams rather than the grams used for pyrolysis in an electrical furnace, which might give rise to deviations (diffusional problems, etc.). Thus, a series of experiments were carried out in an electrical furnace for comparative purposes. The results obtained from the pyrolysis at different conditions are presented in Table 1. The pyrolysis conditions are summarized as follows: final temperature (°C)/heating rate (°C/min)/time at final temperature (min)/flow of inert gas (N<sub>2</sub>) (ml/min).

**Chemical characterization.** The proximate and ultimate analysis of the samples was conducted following the procedures applied to coals. The ash content was determined according to norm UNE 32004 and the volatile matter (V.M.) content according to norm UNE 32019. The ultimate analysis was carried out on a LECO CHN-2000 and a LECO Sulphur Determination S-144-DR instrument, and the oxygen content was calculated by difference.

**Heating values.** The higher heating values (HHV) were determined using an adiabatic IKA-calorimeter C4000.

**Thermogravimetric analysis.** The experiments were carried out on a TA Instruments thermobalance (TGA-Q5000IR). Pyrolysis was performed under a nitrogen atmosphere with a sample mass of approximately 10–20 mg, which was heated up to 800 °C at a heating rate of 2, 5, 10, 15 or 20 °C/min. The experiments were performed under a carrier gas flow (N<sub>2</sub>) of 10 ml/min in the balance and 90 ml/min in the sample.

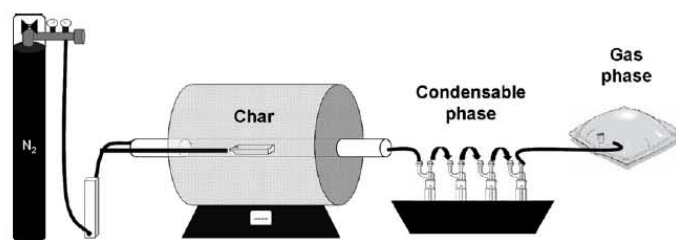


Fig. 1. Experimental setup for the pyrolysis and collection of char and condensable and gaseous fractions.

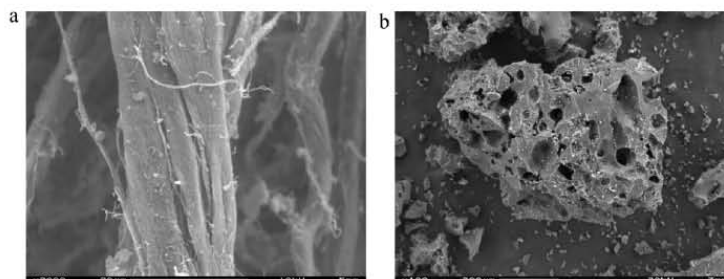


Fig. 2. SEM micrograph of the bioprecursor (LW, (a)) and char (b) at the selected final conditions of pyrolysis (magnification 2000 $\times$  and 100 $\times$ , respectively).

**SEM-EDX.** The micrographs of the bioprecursor (LW) and the char were examined using a scanning electron microscope (ZEISS Model DMS-942) equipped with an energy-dispersive X-ray analyzing system (Link-Isis II).

**Chromatographic analysis.** Prior to analysis, the moisture of the condensable fraction was removed. The aqueous fraction was separated from the organic fraction by decantation. The aqueous fraction (mostly water) was not analyzed since it was outside the scope of this paper. The organic fraction, once dissolved in dichloromethane, was dried, using anhydrous sodium sulfate and then filtered. The filtered solution was evaporated at room temperature to near-dryness and then analyzed by CG-MS. The analysis was carried out on an Agilent 7890A chromatograph equipped with an Agilent-MS 5975C mass spectrometer. The separation was conducted on a HP-5MS capillary column (5% phenyl-methylpolysiloxane) (30 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu$ m), at an initial temperature of 50  $^{\circ}$ C which was maintained for 10 min, followed by a ramp of 4  $^{\circ}$ C/min up to 250  $^{\circ}$ C with an additional 10 min at the final temperature. The sample was analyzed by injecting 0.3  $\mu$ l (splitless). The peaks were identified by comparison with libraries NIST08, Wiley 7n and Wiley 275.

The chromatographic analysis of the gaseous fraction was performed on a Hewlett-Packard 5890 chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and two packed columns (molecular sieve and Porapak N). Quantification was carried out by comparison with established composition patterns. Each sample was injected at least three times, employing volumes ranging from 10 to 250  $\mu$ l.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. SEM-EDX of the bioprecursor (LW)

The fibrous structure of the leather wastes (LW) is shown in Fig. 2a). The collagen structure of the original skin was maintained during the tanning to ensure the stability of the skin. EDX spectra show that the bioprecursor materials have no heavy metals in their

structure. Sulfur and oxygen are present in the LW, possibly in the form of sulfates. They may also contain carbon, sodium, magnesium, chloride, potassium or calcium due to the chemical agents employed in the tanning process of LW (sodium and magnesium salts, sulfurs, sulfates, calcium hydroxide, etc.).

#### 3.2. Thermal analysis in a thermobalance

Fig. 3 shows the mass loss (%) and the derivative of the mass loss (%/ $^{\circ}$ C) curves obtained during the pyrolysis of LW under an inert atmosphere ( $N_2$ ) at different heating rates (2, 5, 10, 15 and 20  $^{\circ}$ C/min).

The pyrolysis process can be divided into four stages (Fig. 3) for a heating rate of 2  $^{\circ}$ C/min: stage (1) 110–180  $^{\circ}$ C, stage (2) 180–430  $^{\circ}$ C, stage (3) 430–480  $^{\circ}$ C and the final stage (4) 480–800  $^{\circ}$ C. The heating rate (temperature scan rate) had a pronounced effect on the temperature range of the stages of the reaction. A rise in the heating rate appeared to increase the initial and final temperatures of

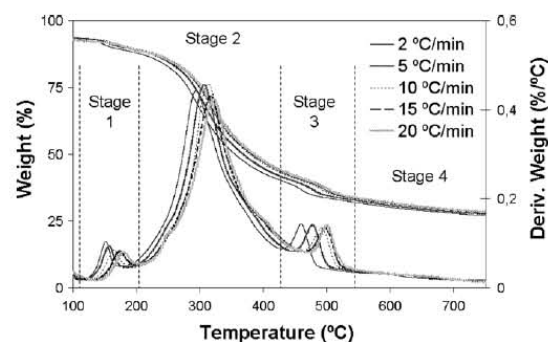


Fig. 3. TG and DTG of the pyrolysis of the bioprecursor material (LW) at different heating rates.

each stage, possibly due to heat transfer limitations. It should also be noted that the temperatures that figure in this paper might not have been the actual temperature of the sample, but rather the temperatures of the purge gas flowing over the sample near the sample holder (generally typical of thermogravimetric instruments). High heating rates and large mass loading tend to deflect the measured temperature from the actual sample temperature [20]. With an increase in heating rate, a longer time may be required for the purge gas to reach the temperature of the furnace or the sample because of heat transfer limitations. However, as expected, the heating rate did not affect the total weight loss at any stage.

With respect to the evolved gases, the following points should be noted: up to 100 °C, LW displays a small weight loss as a consequence of the loss of water. From 100 °C, the pyrolysis process begins with the emission of gases such as H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc., up to the final temperature of pyrolysis. Other hydrocarbons (series C5 and C6), sulfur gases (SO<sub>2</sub>), nitrogenated gases (NH<sub>3</sub>) or toluene are also detected. This composition is similar to the data obtained by Marcilla et al. from the flash pyrolysis of collagen [16], who also obtained a high acetonitrile content, and those obtained by Font et al., with a similar composition of the evolved gases from the pyrolysis of chromium-tanned leather [11]. The bioprecursor LW exhibits extensive decomposition between 200 and 500 °C, Fig. 3. In this stage, there is intensive modification of the structure (Fig. 2b) and composition of the materials (Table 1) with the obtaining of the char, which is accompanied by the formation of condensable compounds and the emission of gases. The temperature value where the maximum decomposition rate takes place is in the 290–320 °C range (stage 2), Fig. 3. Vegetable tanned leather, which shows the weakest bonding (hydrogen bridge bonds and dipolar bonds) between the tanning agent and the collagen protein compared to other tanning products, also exhibits the lowest thermal decomposition temperature [15]. From 500 °C up to the final temperature of the experiment, the material undergoes a slow decomposition, probably due to certain slow processes such as the restructuring of the char, the desorption of some volatiles previously retained by the char, etc. [10]. Because of the slow rate of weight loss, the last stage (stage 4) has been represented as the passive pyrolysis zone. Marcilla et al. emphasize that around 13% of the final residue comes from the tanning agent [15]. At the same time LW retains its thermal stability possibly due to the stabilizing effect of the tannins upon the structure of the collagen in the skin.

Differences in the percentage weights can be seen in the thermograms at different heating rates: 10% at 310 °C, which is the maximum average temperature of decomposition or 1.5% at 750 °C. If a plateau at the selected final temperature in pyrolysis (approx. 60 min) is adjusted, these differences will be only slight and the influence of the heating rate will be minimal.

On the basis of these data and decomposition temperatures, the pyrolysis temperature and heating rate could be fitted at 750 °C and 5 °C/min, respectively, where the bioprecursor has been adequately pyrolyzed and the deviation in weight losses are minimal at different heating rates (Fig. 3), there being an increase in temperature fast enough to cause degradation. A suitable carbonaceous material for the preparation of activated carbons by chemical activation, in terms of carbon content and solid yield, could be obtained in these conditions.

### 3.3. Pyrolysis in an electrical furnace

When selecting the best conditions for pyrolysis two factors should be considered: (i) the need to obtain an optimal condensable and gaseous fraction for energy purposes, (ii) the need to obtain enough carbon and solid yield to prepare activated carbon from the char. It is known that the higher the percentage of carbon and solid yield in the pyrolysis process, the higher the final percentage

of activated carbon. Also, the lower the weight yield, the greater the generation of condensable and gaseous compounds. A compromise solution, in view of the values presented in Table 1 would be 750/5/60/150, where the percentage of carbon obtained is quite high, and the yields of condensable and gaseous fractions for energy use are acceptable.

In light of the thermal analysis in the thermobalance, and the results of the experiments carried out in the tubular furnace, the following pyrolysis conditions were chosen: final temperature: 750 °C; heating rate: 5 °C/min; time at final temperature: 60 min; flow of inert gas (N<sub>2</sub>): 150 ml/min.

In these optimal pyrolysis conditions, the gaseous fraction is collected in two range of temperatures: from 25 °C to 550 °C (the temperature at which the main thermal processes of decomposition have been completed) and from 550 °C to 750 °C (the final temperature of the pyrolysis processes). The condensable fraction was collected until completion of the process.

The product distributions from the pyrolysis of the leather wastes at the optimal conditions selected were as follows (units: wt.%): solid (char): 35.7%, condensable liquid: 39.2% (aqueous: 27.4% and oil: 11.8%), gas: 25.1%. The gas percentage was calculated from the mass balance. The different yields obtained are in accordance with those reported by Yilmaz et al. (solid: 43.8%, liquid: 32.4% (aqueous fraction: 23.5%, oil fraction: 8.9%) and gas: 23.6%, from the pyrolysis of vegetable-tanned shavings at 600 °C [12], Marcilla et al. (solid: 34%; liquid: 53.5%, gas: 12.1%, in flash pyrolysis (500 °C) from collagen) [16] and Font et al. (solid yield of 37.8%, from chromium-tanned shavings) [11].

### 3.4. Characterization of the different fractions

#### 3.4.1. Char

**3.4.1.1. Chemical characterization.** The chemical composition and the H/C and H/O atomic ratios of the char obtained from the leather waste are shown in Tables 1 and 2. As expected, the pyrolysis step produces an increase in carbon content, a decrease in volatile matter and an increase in the ash concentration. If the volatile matter (V.M.) contents of the bioprecursor (LW: 69%) and the char (LWP: 11%) are compared, it can be seen that a large amount of V.M. is given off under the pyrolysis conditions used (higher than 50%), making these condensable liquid and gaseous fractions possible alternative fuels. The relatively high concentration of volatile matter present in the char indicates that the material has not been totally pyrolyzed. This might have been due to the final temperature and/or the short reaction time employed. Other authors have found similar values for the volatile matter content in char obtained from the pyrolysis of biomass [21]. The ultimate analysis also shows a decrease in other elements, especially in hydrogen and oxygen. The significant decrease in the concentration of O (from about 34% in the bioprecursor to about 4% in the pyrolyzed material), and in H, N and S with carbonization (Tables 1 and 2), is in accordance with the high values of V.M. that is given off and the weight loss as can be seen in the TG curves. Despite the decrease in nitrogen content, the carbonaceous residue still contains a significant amount of nitrogen (LWP: 6.1%) for subsequent applications such as the obtaining of activated carbon. The nitrogenated functionalities of these adsorbents would be able to interact with the different pollutants, like dyes, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, etc. [22–26].

**3.4.1.2. SEM-EDX.** Fig. 2b shows the SEM micrograph of the char (LWP). It can be seen that the fibrous structure of the starting materials has been destroyed during pyrolysis. The micrograph of the carbonaceous material shows that LW passes through a fluid phase in the pyrolysis step with the formation of large vacuoles as a consequence of the flow of volatile matter through the pyrolyzed material.



**Table 2**

Chemical composition and high heating values of the bioprecursor (LW), char and the condensable fraction. Pyrolysis conditions: 5 °C/min-750 °C (60 min); 150 ml/min N<sub>2</sub>.

|                   | C    | H   | N<br>(wt.%, dry basis) | S   | O <sup>a</sup> | H/C | H/O | HHV<br>(MJ/kg) |
|-------------------|------|-----|------------------------|-----|----------------|-----|-----|----------------|
| Leather waste     | 48.2 | 5.8 | 7.5                    | 1.9 | 33.2           | 1.4 | 2.8 | 20.5           |
| Char              | 80.2 | 1.0 | 6.1                    | 1.0 | 3.5            | 0.2 | 4.5 | 28.4           |
| Condensable phase | 43.2 | 8.7 | 5.4                    | 3.2 | 39.5           | 2.4 | 3.5 | 20.0           |

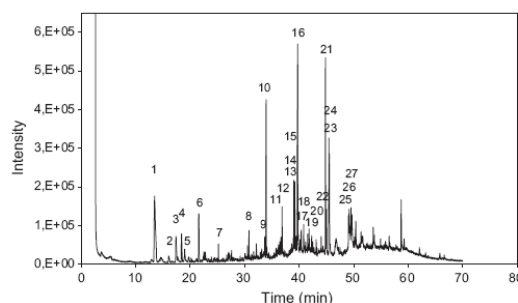
<sup>a</sup> Determined by difference.

3.4.2. Condensable fraction

3.4.2.1. Chemical characterization and chromatographic analysis.

Table 2 presents the ultimate analysis and the H/C and H/O atomic ratios of the oil obtained from the pyrolysis of LW. The oil presents a higher oxygen content and H/C atomic ratio than the initial precursor. This suggests that a large number of oxygenated functional groups must have evolved during pyrolysis. In the GC–MS chromatographic analysis of the condensable phase, it was observed that this fraction has a predominantly phenolic nature, with the appearance of significant quantities of nitrogen compounds (nitriles, 2,5-diketopiperazines (DKP), etc.), alkanes, alkenes, acids and esters (FAME, etc.) (Table 3 and Fig. 4). The formation of DKP from the pyrolysis of collagen has been reported by Fabbri et al. [27]. Several peaks were detected after a retention time of 50 min derived from column bleed (Retention time: 50.4 and 53.6 min). Contamination from a common plasticizer was also detected at around 58.7 min.

A classification into groups could be as follows: (a) compounds containing N or N and O; (b) compounds containing O; (c) compounds containing C and H; (d) phenols and its derivatives; (e) aromatics. It can be seen that the majority group is (a), Table 4, with the formation of nitriles and nitro-ketones (e.g. DKP). The following groups, with lower contents, are: (c) (alkanes and alkenes) and (d) (phenols and their derivatives). This is due to the decomposition



**Fig. 4.** GC–MS chromatogram of the pyrolysis oil obtained from LW using an electrical furnace (see Table 3 for peak identification).

of the leather components, which are mainly made up of collagen (fibrous protein), with the tanning agent content being around 30% (vegetable tannins are polyphenolic compounds) [15]. Several works in the bibliography study the composition of the pyrolytic oil from vegetable-tanned leather or collagen. Marcilla et al. obtained principally heterocyclic aromatic compounds, including pyrrol and pyridine derivatives, phenols from the pyrolysis of vegetable-tanned leather [15], and heterocyclic aromatic compounds and N or N/O compounds from collagen [15,16]. The condensable fraction from the pyrolysis of biomass of similar origin, such as meat and bone meal [28]. This tar is composed of more than 60% nitrogenated aliphatic compounds, 15% alkanes and alkenes, 10% oxygenated aliphatic compounds, and about 8% of phenols. It can be seen that the nitrogenated compound content is higher, and the phenolic content is lower owing to the fact that this biomass has undergone no tanning process with vegetable tannins.

The main applications of this pyrolytic oil will be very varied: taking into account the phenolic content, it could be used in the preparation of synthetic resins, dyes, medicines, pesticides, synthetic tanning agents, flavoring agents, lubricating oils and solvents; nitriles could be applied in the field of organic synthesis, because of the different types of compounds that could be obtained from them; alkanes from nonane to hexadecane are found in most of the diesel and plane fuel, while alkanes from hexadecane onwards are the most important components of fuel oil and lubricating oil; DKP have been purpose synthesized as potential drug candidates due to their biological activity; and finally, fatty acid methyl esters (FAME) could be used indirectly in a wide range of food, pharmaceutical, cosmetic and industrial applications.

**Table 3**

Composition of the pyrolytic oil obtained in the electrical furnace by GC–MS.

| Peak | Percentage quantified area | Retention time | Compound   |
|------|----------------------------|----------------|--|
| 1    | 13.0                       | 13.5           | Phenol <sup>b</sup>  |
| 2    | 0.9                        | 16.0           | 1-Hexanol, 2-ethyl- <sup>c</sup>                           |
| 3    | 2.5                        | 17.4           | Phenol, 2-methyl- <sup>a</sup>                             |
| 4    | 2.6                        | 18.4           | Phenol, 4-methyl- <sup>b</sup>                             |
| 5    | 1.2                        | 19.0           | 2,5-pyrrolidinedione, 1-methyl- <sup>c</sup>               |
| 6    | 3.2                        | 21.6           | 1H-pyrrole-2-carbonitrile <sup>c</sup>                     |
| 7    | 0.7                        | 25.2           | Benzenepropanenitrile <sup>d</sup>                         |
| 8    | 0.9                        | 30.8           | Tetradecane <sup>a</sup>                                   |
| 9    | 0.7                        | 33.7           | Pentadecane <sup>a</sup>                                   |
| 10   | 5.3                        | 33.9           | Pentadecane <sup>a</sup>                                   |
| 11   | 0.8                        | 36.4           | Hexadecane <sup>a</sup>                                    |
| 12   | 1.5                        | 36.9           | Hexadecane <sup>a</sup>                                    |
| 13   | 3.2                        | 39.0           | Heptadecane <sup>a</sup>                                   |
| 14   | 4.1                        | 39.2           | Heptadecane <sup>a</sup>                                   |
| 15   | 3.9                        | 39.6           | Heptadecane <sup>a</sup>                                   |
| 16   | 8.5                        | 39.7           | Diketodipyrrole [origin: Hyp-Hyp] <sup>a</sup>             |
| 17   | 1.2                        | 40.4           | Pro-Ala DKP <sup>b</sup>                                   |
| 18   | 1.3                        | 40.8           | Pro-Gly DKP <sup>a</sup>                                   |
| 19   | 0.9                        | 41.8           | Phenanthrene or Anthracene <sup>b</sup>                    |
| 20   | 1.0                        | 43.1           | Pro-Arg-(CN <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) DKP <sup>b</sup> |
| 21   | 9.4                        | 44.8           | Hexadecanenitrile <sup>a</sup>                             |
| 22   | 1.9                        | 45.0           | Benzene, (1-methyl)dodecyl)- <sup>d</sup>                  |
| 23   | 3.9                        | 45.5           | Hexadecanoic acid, methyl ester <sup>a</sup>               |
| 24   | 3.8                        | 45.6           | Pro-Pro DKP <sup>b</sup>                                   |
| 25   | 1.8                        | 49.1           | Oleanitrile cis/trans <sup>b</sup>                         |
| 26   | 5.0                        | 49.2           | Oleanitrile cis/trans <sup>b</sup>                         |
| 27   | 1.8                        | 49.5           | Octadecenoic acid, methyl ester <sup>a</sup>               |

Identification quality.

<sup>a</sup> ≥95%.

<sup>b</sup> 90–95%.

<sup>c</sup> 80–90%.

<sup>d</sup> 50–80%.

**Table 4**

Classification of compounds identified in the pyrolytic oil.

| Percentage quantified area (%)        |      |
|---------------------------------------|------|
| (a) Compounds containing N or N and O | 37.1 |
| (b) Compounds containing O            | 6.6  |
| (c) Compounds containing C and H      | 20.4 |
| (d) Phenols and its derivatives       | 18.1 |
| (e) Aromatics                         | 2.8  |

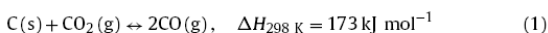
**Table 5**  
Chemical composition and high heating value of the gaseous fraction. Pyrolysis conditions: 5 °C/min-750 °C (60 min); 150 ml/min N<sub>2</sub>.

| Gas phase (vol, %) | H <sub>2</sub>                | CO                            | CH <sub>4</sub>                 | CO <sub>2</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | H <sub>2</sub> S   | HHV (MJ/kg) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------|--------------------|-------------|
| 25–550 °C          | 4.0                           | 20.6                          | 11.5                            | 56.2                              | 0.7  | 2.2                           | 2.5                | 7.84        |
|                    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | H <sub>2</sub> +CO            | H <sub>2</sub> /CO |             |
|                    | 0.7                           | 0.6                           | 0.3                             | 0.2                               | 0.3  | 24.6                          | 0.2                |             |
| Gas phase (vol, %) | H <sub>2</sub>                | CO                            | CH <sub>4</sub>                 | CO <sub>2</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | H <sub>2</sub> S   | HHV (MJ/kg) |
| 550–750 °C         | 16.6                          | 20.8                          | 6.2                             | 8.9                               | 2.0  | 0.1                           | 1.0                | 7.54        |
|                    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | H <sub>2</sub> +CO            | H <sub>2</sub> /CO |             |
|                    | nd                            | nd                            | nd                              | nd                                | 21.0   | 37.4                          | 0.8                |             |

3.4.3. Gaseous fractions

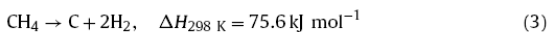
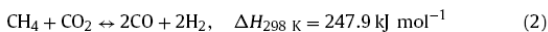
3.4.3.1. Chemical characterization and chromatographic analysis. The main gases produced at the working temperatures chosen were H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and isoC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, Table 5.

The formation of the gaseous components is a consequence of tar cracking, the decomposition of char at high temperatures and the reactions (homogeneous and heterogeneous) between the species formed during pyrolysis. The high concentrations of CO<sub>2</sub> and CO in the pyrolysis gases are mainly due to the high degree of deoxygenation produced during the pyrolysis experiments (decarbonylation and decarboxylation reactions). This behavior is in accordance with the decrease in oxygen content of the char observed in the ultimate analysis (Table 2). A gas rich in CO<sub>2</sub> is obtained at 550 °C, the temperature at which the main pyrolytic decomposition processes have been completed. The strong decrease in CO<sub>2</sub> with temperature (750 °C) in the pyrolysis gases could be related to the carbon gasification reaction (reaction (1)), which in turn, leads to an increase in CO production.



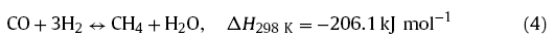
The hydrogen and carbon monoxide concentrations (syngas) rise with the increase in pyrolysis temperature, whereas hydrocarbons such as CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are produced at low temperature and their concentrations decrease as the temperature increases (750 °C). In contrast, although the concentration of light olefins (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) is very low at 550 °C (0.72%) it increases by more than three times at 750 °C. This may be due to the formation of ethylene at the expense of ethane at high temperature via a dehydrogenation reaction (see C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ratio in Table 5). As can be seen from Table 5, both the total concentration of CO+H<sub>2</sub> (syngas) and the H<sub>2</sub>/CO ratio increase with the rise in the pyrolysis temperature, reaching values of 37 vol.% and 0.8, respectively at 750 °C.

The dry-reforming of hydrocarbons with CO<sub>2</sub> or methane decomposition are other possible reactions leading to H<sub>2</sub> and CO production (reactions (2) and (3)):



Hydrogen is also produced by the dehydrogenation reactions in char and oil, such as aromatization, condensation, and alkene formation.

Nevertheless, the homogeneous methane reaction (reaction (4)) could have a negative effect on H<sub>2</sub> and CO production:



3.4.4. Heating values

The higher heating values (HHV) for the char, oil and gas obtained from the conventional pyrolysis of leather waste are presented in Tables 2 and 5. It can be seen that the heating values of the char are the highest, followed by those of oil, whereas the heating values of the gases are the lowest. Despite having greater ash content, the char shows higher heating values than those obtained by Yilmaz et al. [12] using a sample made up of vegetable shavings.

The heating values of the pyrolysis products of LW were also compared with those of fossil fuels. The char obtained in this work shows heating values similar to those of anthracite, bituminous coal or coke (24–35 MJ/kg), and higher than those of lignite (15 MJ/kg) [29–32], while the oils have heating values slightly lower than methanol or ethanol (23–30 MJ/kg), and lower than those of fuel oil, gasoline or diesel (44–46 MJ/kg) [30]. The heating values of the pyrolysis gases are lower than those of other gaseous fuels, such as natural gas (56 MJ/kg) but they are similar to those of blast furnace gas (2.74 MJ/kg) [33].

3.4.4.1. Kinetic parameters. Leather pyrolysis is a complex process due to differences in the chemical composition of the components within the material. Hence, no single kinetic model can universally explain the mechanism of thermal decomposition for all types of leather. The approach used in the present work for the calculation of activation energy was based on the Arrhenius equation which is widely used by researchers [17–19,34]. Parameters for the reaction kinetics (Table 6) were determined using the procedure applied by Karasmanoglu et al. [19].

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (5)$$

where *x* is the sample weight, *k* the reaction constant (obtained by Arrhenius equation) and *n* the order of the reaction.

3.5. Effect of heating rate

As can be seen from Table 6, variation in the heating rate did not significantly affect in the degradation of the leather waste under nitrogen conditions. The average values for the activation energy (*E*, units: kJ mol<sup>-1</sup>), the preexponential factor (ln(*A*), units: log(min<sup>-1</sup>)) and the reaction order (*n*) for the three main steps are: 79 kJ mol<sup>-1</sup>, ln(*A*)=20 (log(min<sup>-1</sup>)) and *n*=0.8 for the first step; 77 kJ mol<sup>-1</sup>, ln(*A*)= 14 (log(min<sup>-1</sup>)) and *n*=0.4 for the second step,

**Table 6**  
Kinetic parameters during pyrolysis of LW and the corresponding deviations.

|         | ln(A/min <sup>-1</sup> ) | E (kJ mol <sup>-1</sup> ) | n         | R <sup>2</sup> |
|---------|--------------------------|---------------------------|-----------|----------------|
| Stage 1 |                          |                           |           |                |
| 2       | 18 ± 3                   | 74 ± 20                   | 0.7 ± 0.1 | 0.90           |
| 5       | 21 ± 2                   | 81 ± 18                   | 0.9 ± 0.1 | 0.92           |
| 10      | 21 ± 2                   | 82 ± 18                   | 0.9 ± 0.1 | 0.92           |
| 15      | 20 ± 2                   | 78 ± 16                   | 0.8 ± 0.1 | 0.93           |
| 20      | 21 ± 2                   | 81 ± 13                   | 0.7 ± 0.1 | 0.97           |
| Stage 2 |                          |                           |           |                |
| 2       | 10 ± 2                   | 63 ± 24                   | 0.4 ± 0.1 | 0.82           |
| 5       | 16 ± 1                   | 85 ± 14                   | 0.4 ± 0.1 | 0.98           |
| 10      | 18 ± 2                   | 93 ± 26                   | 0.5 ± 0.1 | 0.93           |
| 15      | 14 ± 2                   | 74 ± 20                   | 0.4 ± 0.1 | 0.93           |
| 20      | 14 ± 2                   | 70 ± 21                   | 0.4 ± 0.1 | 0.91           |
| Stage 3 |                          |                           |           |                |
| 2       | 23 ± 3                   | 155 ± 43                  | 0.7 ± 0.1 | 0.92           |
| 5       | 27 ± 3                   | 181 ± 44                  | 0.8 ± 0.1 | 0.94           |
| 10      | 25 ± 3                   | 166 ± 40                  | 0.7 ± 0.1 | 0.94           |
| 15      | 24 ± 3                   | 159 ± 41                  | 0.7 ± 0.1 | 0.92           |
| 20      | 28 ± 7                   | 179 ± 94                  | 0.8 ± 0.1 | 0.85           |

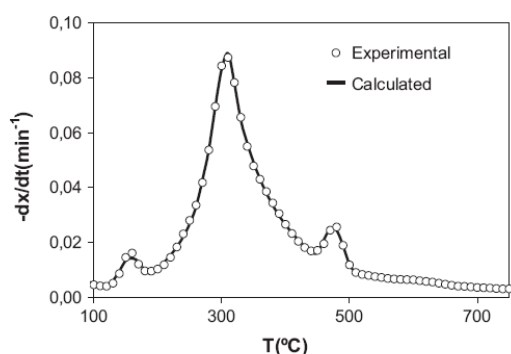


Fig. 5. Comparison between the observed (symbols) and simulated differential curves (solid line) for LW heated at  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

and  $168\text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\ln(A)=25\text{ (log(min}^{-1}\text{))}$  and  $n=0.7$  for the third step.

After these stages, there was a continuous and slow loss in weight from the  $490\text{--}530^{\circ}\text{C}$  up to  $800^{\circ}\text{C}$ . Quite low values for the reaction order ( $0.05\text{--}0.12$ ) were obtained for this last reaction, suggesting that it was a zero-order reaction. Because of the slow rate of weight loss, this last stage has been represented as the passive pyrolysis zone. As mentioned earlier, this stage may have been due to the thermal stability conferred on the tanned leather wastes by the tannins.

A simulated differential curve was obtained from the extracted kinetic parameters. A comparison between the observed (symbols) and simulated differential curve (solid line) for the leather waste heated at  $5^{\circ}\text{C/min}$ , using this devolatilization model is presented in Fig. 5. It can be seen that a satisfactory global model for the pyrolysis of leather wastes can be constructed on the basis of independent reactions.

#### 4. Conclusions

The thermal decomposition of bovine leather solid wastes (shavings, trimmings and buffing dust) tanned with vegetable tannins as a mixture, in the proportions in which they are generated in the Leather Industry, was investigated. Thermogravimetric analysis (TG–DTG) was used to study the thermal and kinetic decomposition of this mixture, whereas experimentation carried out in a tubular furnace was used as a basis for selecting the most suitable conditions (final temperature:  $750^{\circ}\text{C}$ ; heating rate:  $5^{\circ}\text{C/min}$ ; time at final temperature: 60 min; flow of inert gas ( $\text{N}_2$ ): 150 ml/min) for applying the obtained fractions (solid, condensable liquid and gas) for energy purposes and to obtain a precursor (char) for activated carbons, one of the aims of the project PETRI (MICINN, PET2007\_0421\_02).

The char from vegetable-tanned leather wastes was found to be especially suitable for use as a solid fuel, even when it is not mixed with coal, because of its high calorific value and relatively low ash content, or as precursor for obtaining activated carbon. The condensable fraction has a predominantly phenolic nature and contains significant amounts of nitrogen compounds (nitriles, 2,5-diketopiperazines, etc.), alkanes, alkenes, acids and esters (FAME, etc.). Besides the use of the condensable fraction as a fuel, the pyrolysis oil can also be used for applications such as the preparation of chemical products. The gaseous phase has a high content of carbon monoxide and carbon dioxide, and a certain content in methane and hydrogen. A greater syngas content is obtained at higher temperatures.

A kinetic model of the thermal behavior of solid waste from vegetable tanning, when it was subjected to different heating rates under an inert atmosphere of nitrogen, was constructed from the kinetic parameters obtained (pre-exponential factor ( $A$ ), activation energy ( $E$ ) and reaction order ( $n$ )) during the decomposition process taking into account a model of independent reactions. The heating rate produced a minimal shift to higher temperatures of the decomposition processes, but it did not affect significantly either the kinetic parameters or the weight loss at any stage.

#### Acknowledgement

The authors are grateful to Miquel Farrés Rojas S.A. for providing financial support through the PETRI project (MICINN, PET2007\_0421\_02).

#### References

- [1] I. Velghe, R. Carleer, J. Yperman, S. Schreurs, Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 366–375.
- [2] J. Yanik, C. Kormmayer, M. Saglam, M. Yüksel, Fast pyrolysis of agricultural wastes: characterization of pyrolysis products, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 942–947.
- [3] F. Paradelo, F. Pinto, A.M. Ramos, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 392–398.
- [4] K.-H. Lin, H.-T. Hsu, Y.-W. Ko, Z.-X. Shieh, H.-L. Chiang, Pyrolytic product characteristics of biosludge from the wastewater treatment plant of a petrochemical industry, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 208–214.
- [5] G. Pantoleontos, P. Basinas, G. Skodras, P. Grammelis, J.D. Pintér, S. Topis, et al., A global optimization study on the devolatilisation kinetics of coal, biomass and waste fuels, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 762–769.
- [6] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1966–2005.
- [7] Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2301–2312.
- [8] U. Fasoli, G. Genon, Activated carbon by pyrolysis of organic sludges, *Water Research* 10 (1976) 545–547.
- [9] H.S. Muralidhara, B. Maggini, H. Phipps, Conversion of tannery waste to useful products, *Resources, Conservation and Recycling* 8 (1982) 43–59.
- [10] J.A. Caballero, R. Font, M.M. Esperanza, Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 47 (1998) 165–181.
- [11] R. Font, J.A. Caballero, M.M. Esperanza, A. Fullana, Pyrolytic products from tannery wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49 (1999) 243–256.
- [12] O. Yilmaz, I. Cem Kantarli, M. Yüksel, M. Saglam, J. Yanik, Conversion of leather wastes to useful products, *Resources, Conservation and Recycling* 49 (2007) 436–448.
- [13] L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, M. Gonçalves, D.Q.L. Oliveira, L.C.M. Costa, Preparation of activated carbon from leather waste: a new material containing small particle of chromium oxide, *Materials Letters* 62 (2008) 3710–3712.
- [14] A. Marcilla, A.N. García, M. León, P. Martínez, E. Bañón, Study of the influence of NaOH treatment on the pyrolysis of different leather tanned using thermogravimetric analysis and Py/GC–MS system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 194–201.
- [15] A. Marcilla, A.N. García, M. León, P. Martínez, E. Bañón, Analytical pyrolysis as a method to characterize tannery wastes, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 8994–9002.
- [16] A. Marcilla, M. León, A. Nuria García, E. Banon, P. Martínez, Upgrading of tannery wastes under fast and slow pyrolysis conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 3246–3255.
- [17] S. Munir, S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Gibbs, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1413–1418.
- [18] M. Jeguirim, G. Trouvé, Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology* 100 (2009) 4026–4031.
- [19] F. Karaosmanoglu, B.D. Gift, A.I. Ergudenler, Determination of reaction kinetics of straw and stalk of rapeseed using thermogravimetric analysis, *Energy Sources* 23 (2001) 767–774.
- [20] I. Milosavljevic, E.M. Suuberg, Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 1081–1091.
- [21] J.M. Encinar, F.J. Beltrán, J.F. González, M.J. Moreno, Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 70 (1997) 400–410.
- [22] A.D. Budaeva, E.V. Zoltoev, Porous structure and sorption properties of nitrogen-containing activated carbon, *Fuel* 89 (2010) 2623–2627.

- [23] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons, *Langmuir* 16 (2000) 1980–1986.
- [24] S. Bashkova, F.S. Baker, X. Wu, T.R. Armstrong, V. Schwartz, Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: on the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen, *Carbon* 45 (2007) 1354–1363.
- [25] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture, *Applied Surface Science* 254 (2008) 7165–7172.
- [26] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010) 143–151.
- [27] D. Fabbri, A. Adamiano, G. Falini, R. De Marco, I. Mancini, Analytical pyrolysis of dipeptides containing proline and amino acids with polar side chains. Novel 2,5-diketopiperazine markers in the pyrolysates of proteins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95 (2012) 145–155.
- [28] M. Ayllón, M. Aznar, J.L. Sánchez, G. Gea, J. Arauzo, Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal, *Chemical Engineering Journal* 121 (2006) 85–96.
- [29] H.H. Lowry, *Chemistry of Coal Utilization*, John Wiley and Sons, U.S.A., 1945.
- [30] K. Raveendran, A. Ganesh, Heating value of biomass and biomass pyrolysis products, *Fuel* 75 (1996) 1715–1720.
- [31] L.D. Smoot, *Fundamentals of Coal Combustion (For Clean and Efficient Use)*, Elsevier, U.S.A., 1993.
- [32] J.G. Speight, *Handbook of Coal Analysis*, John Wiley & Sons, Inc, U.S.A., 2005.
- [33] R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [34] A. Kumar, L. Wang, Y.A. Dzenis, D.D. Jones, M.A. Hanna, Thermogravimetric characterization of corn Stover as gasification and pyrolysis feedstock, *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 460–467.

### 3.4.3 Activación: Condiciones experimentales

Se estudió el proceso de activación química mediante la utilización de agentes alcalinos (KOH, NaOH y  $K_2CO_3$ ), a partir tanto del residuo de cuero inicial como del material pirolizado o char. La mezcla del agente activante y el precursor carbonoso se realizó en seco en estado sólido (mezcla física).



**Figura 63.** Mezcla física agente activante-precursor carbonoso.

Las variables cuantitativas del proceso que han sido analizadas se indican a continuación. Dichas variables y los rangos estudiados se han seleccionado en base a la experiencia previa adquirida en la preparación de adsorbentes/catalizadores a partir de lodos de depuradora.

- Temperatura final de calentamiento: 750 °C, 900 °C.
- Tiempo de recocido: 60 min.
- Velocidad de calentamiento: 5 °C min<sup>-1</sup>.
- Relación en peso de agente activante:precursor: 0.33:1-3:1.
- Flujo de gas (N<sub>2</sub>): 150 mL min<sup>-1</sup>.

En la realización experimental de la activación con hidróxidos alcalinos es muy importante tomar ciertas precauciones, puesto que se va a trabajar con muestras pulverizadas en ambos casos (hidróxidos/materiales precursores), y los hidróxidos son altamente higroscópicos, rápidamente se hidratan y carbonatan. Además, dado el potencial corrosivo de algunos de los componentes de las mezclas (KOH, NaOH), se seleccionaron recipientes cerámicos especiales (Alúmina Alsint), para llevar a cabo la activación química, resistentes a las fusiones alcalinas.

### 3.4.4 Lavado de carbones activados

Tras la etapa de activación se obtienen sólidos cuya porosidad se ha producido pero que, en general, no son útiles como adsorbentes. Esto se debe a que la porosidad no es efectiva ya que se encuentra bloqueada por los posibles productos de la activación, por restos de los agentes inorgánicos empleados y otros. Es por esto que la etapa de eliminación de estos productos es crucial de cara al desarrollo de la porosidad, y por tanto, de las posibles aplicaciones finales de estos materiales adsorbentes.

En esta etapa el estudio se ha centrado en estudiar la disolución de los productos solubles presentes en los residuos sólidos obtenidos tras la activación alcalina. Para la disolución de parte del residuo sólido, inicialmente y basándose en experiencias previas

de activación de lodos, se ha usado un tratamiento inicial en disolución ácida de HCl 5M. El procedimiento fue el siguiente:

Se ha dispuesto la muestra sólida en tubos de centrifuga con 30 mL de HCl 5M. Se ha dejado durante una noche actuando y al día siguiente se ha agitado durante 10 minutos y se ha separado la fase líquida del sólido mediante una centrifugación de 15 minutos a 3500 rpm. El proceso de lavado se ha repetido varias veces utilizando 30 ml de agua mediante un dosificador volumétrico, hasta llegar a unas condiciones finales adecuadas controlando el pH de las aguas de lavado hasta un valor constante.



**Figura 64.** Procedimiento de adición de HCl 5M para el lavado de la muestra.



**Figura 65.** Dispensador volumétrico utilizado para el proceso de lavado.

Una vez completados los lavados con HCl y agua, y con posterioridad al último centrifugado, el sólido separado se seca, en una primera etapa, dentro del mismo tubo en una estufa a 105 °C durante 12 horas; posteriormente en una segunda etapa de secado se lleva a una estufa de vacío calentando a 65 °C durante 8 horas. Tras este secado se obtiene un carbón activado listo para su aplicación a la adsorción de contaminantes.

Otro de los procesos de lavado que se ha utilizado ha sido el lavado con agua caliente. Para ello se calienta en una placa calefactora un vaso con agua hasta ebullición, manteniendo dicha temperatura. Con una pipeta aforada se cogen 25 ml y se añaden al sólido. Posteriormente se agita el tubo de centrifuga en un agitador orbital durante

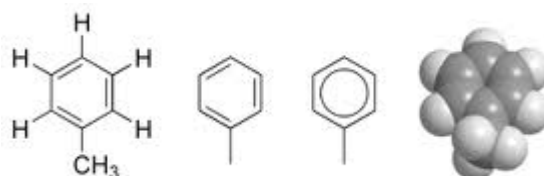
10 min a 55 °C, y se centrifuga después durante 15 min a 3500 rpm. Se realizan sucesivos lavados controlando el pH de las aguas de lavado hasta un valor constante.

### 3.5 APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

#### 3.5.1 Adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs): Tolueno

Los contaminantes en emisiones gaseosas constituyen en la actualidad una problemática medioambiental de creciente preocupación a escala mundial, especialmente entre las poblaciones de las grandes urbes y áreas metropolitanas de países desarrollados. Tecnológicamente hablando, existen diversas soluciones a la eliminación de contaminantes de corrientes gaseosas. Así, hay procesos como la ozonización o fotólisis que logran una reducción efectiva de contaminantes in situ. Otros tratamientos más convencionales suponen el contacto de la fase gas con un líquido o sólido. Entre los sólidos más ampliamente utilizados se encuentran los carbones activados, su acción sobre los contaminantes está basada en la adsorción física y/o la transformación catalítica de los diferentes vapores en la superficie. En el caso de la adsorción física, el carbón activado simplemente retiene a los contaminantes (este sería el caso de los COVs), confinándolos y permitiendo su gestión como si de sólidos se tratara una vez que el carbón activado se haya agotado.

Entre los compuestos orgánicos volátiles, el tolueno es uno de los principales contaminantes atmosféricos de origen industrial. Entre los efectos nocivos del tolueno en la salud humana, éste puede afectar al sistema nervioso. Niveles bajos o moderados pueden producir cansancio, confusión, debilidad, pérdida de la memoria, náusea, pérdida del apetito y pérdida de la audición y la vista.

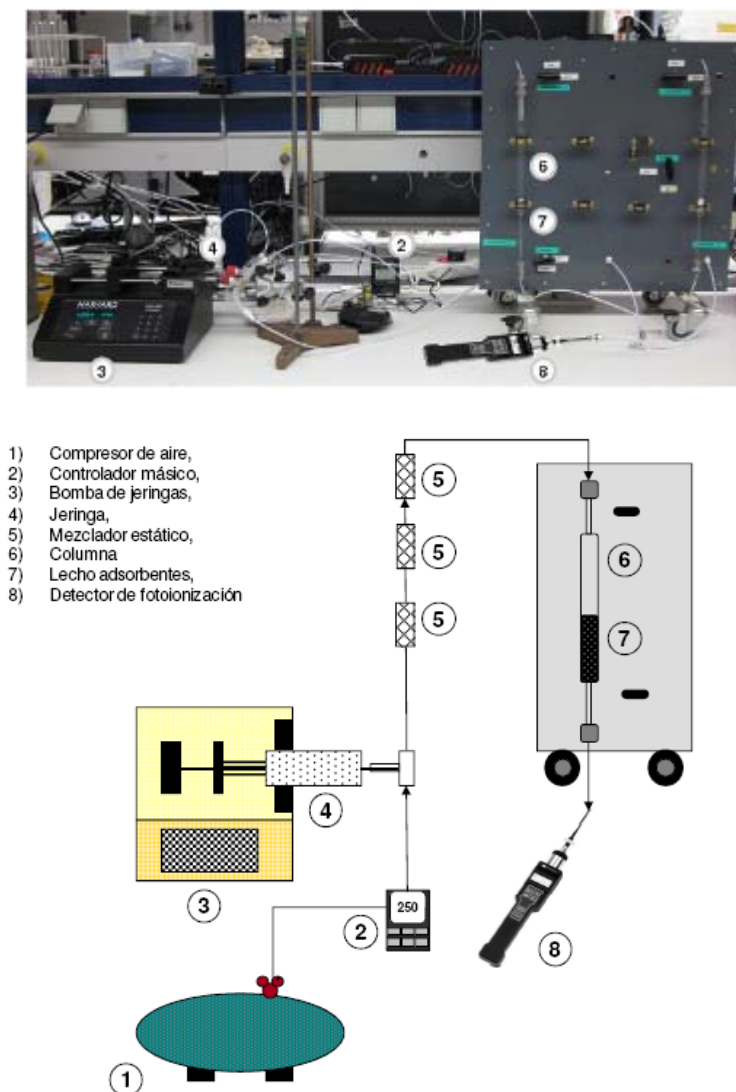


**Figura 66.** Estructura química del tolueno en distintas representaciones

**Tabla 12.** Principales propiedades del tolueno.

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| Familia  | Aromático                     |
| Fórmula molecular                                | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> |
| Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )            | 92,14                         |
| Punto de fusión (°C)                             | -93,0                         |
| Punto de ebullición (°C)                         | 110,6                         |
| Solubilidad en agua a 20 °C (g l <sup>-1</sup> ) | 0,47                          |
| Momento dipolar (D)                              | 0,36                          |

En la Figura 67 se muestra una imagen junto con el esquema del sistema experimental para la realización de los ensayos de adsorción de tolueno en lecho fijo a baja concentración (100 ppm v/v) para la determinación de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes objeto de estudio.



**Figura 67.** Imagen y esquema del dispositivo experimental utilizado para desarrollar la experimentación con el tolueno.

El sistema consta de tres partes principales:

- *Sistema de alimentación:* la corriente gaseosa de alimentación de la columna se obtiene a partir de la inyección de una determinada cantidad de tolueno en forma líquida en aire procedente de un compresor Pintuc, modelo MDR2\_EA/11. El tolueno se inyecta a la corriente gaseosa mediante una bomba de jeringas la cual permite variar su concentración en el efluente gaseoso cambiando simplemente el caudal de inyección proporcionado por la jeringa. Para garantizar una inyección lo más constante posible es necesario usar una jeringa de volumen y material adecuados en función del caudal de inyección que se quiere conseguir y el tipo de compuesto a inyectar. En este caso, las jeringas son un modelo Gas Tight de la casa Hamilton, de 500  $\mu\text{l}$  con un diámetro interno de 3,26 mm. Se trata de jeringas de vidrio con el émbolo de PTFE adecuadas para inyectar tolueno. La corriente de entrada es de 250  $\text{ml min}^{-1}$  en todas las pruebas de adsorción realizadas. Con el objetivo de favorecer la mezcla completa entre el aire y el



tolueno inyectado y conseguir una concentración constante a la entrada de la columna, se colocaron mezcladores estáticos entre el punto de inyección del tolueno y la entrada de la columna.

- *Columna de adsorción*: el contacto entre el material adsorbente y el tolueno tiene lugar en un reactor de lecho fijo, el cual opera en sentido descendente. El lecho de adsorción está formado por una cantidad de 250 mg de material adsorbente que se coloca en una columna de vidrio de 7 mm de diámetro interior. La instalación cuenta con una línea auxiliar de purga para la calibración, medida y cuantificación de gases sin tener que pasar a través de la columna en cuestión.

- *Sistema analítico de medida*: la concentración del tolueno se ha determinado mediante un detector de fotoionización (Phocheck + 3000 o Phocheck + 5000, Ion Science Ltd.). Ambos dispositivos tienen el mismo funcionamiento: el gas a analizar entra en la cámara de la lámpara emitiendo partículas luminosas o fotones con una elevada energía UV. Para la detección de la molécula identificada es esencial la fotoionización de la misma, que ocurre cuando un fotón es adsorbido por una molécula generando dos iones cargados eléctricamente, uno cargado positivamente y otro negativamente. El campo eléctrico generado por los electrodos atrae los iones. En los electrodos los iones son neutralizados mediante el débil movimiento de la corriente eléctrica.

Los detectores de fotoionización empleados se calibraron diariamente con un patrón de 100 ppm v/v de isobutileno.

Determinación de la capacidad de eliminación:

Con la finalidad de calcular la capacidad de eliminación de tolueno de los materiales objeto de estudio ( $x/M$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) en la columna, se ha operado hasta agotamiento, es decir, hasta que  $[\text{tolueno}]_{\text{salida}} = [\text{tolueno}]_{\text{entrada}}$ . Como resultado del seguimiento de la concentración a la entrada y salida de la columna se determinan las curvas de ruptura. A partir de las mismas y por integración del área bajo la curva de ruptura se ha determinado la capacidad de eliminación (mg de tolueno por g de adsorbente) a partir de la ecuación:

$$\frac{x}{M} = \frac{QMW}{\omega V_M} \left( C_0 \cdot t_s - \int_0^{t_s} C(t) dt \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde Q es el flujo de entrada en la columna ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ),  $\omega$  es el peso de adsorbente que se ha introducido en la columna (g), MW es el peso molecular del tolueno ( $92,14 \text{ mg mmol}^{-1}$ ),  $V_M$  es el volumen molar ( $22,4 \text{ ml mmol}^{-1}$ ),  $C_0$  es la concentración de entrada a la columna (ppmv),  $C(t)$  concentración a la salida de la columna (ppmv) y  $t$  es el tiempo de saturación del lecho (s).

Determinación de las características de las curvas de ruptura:

Además de las capacidades de adsorción o la cantidad de tolueno retenido por gramo de adsorbente existen distintos parámetros que pueden ser calculados a partir de las curvas de ruptura, tanto en los procesos de adsorción como de desorción y que proporcionan información sobre la eficacia de la transferencia del COV entre la fase gas y la

superficie del adsorbente en el proceso de adsorción/desorción. Se trata de la capacidad fraccional ( $\Phi$ ) y la altura de la zona de transferencia de masa  $H_{ZTM}$ . La zona de transferencia de masa (ZTM) es la superficie activa del carbón activado en el que se produce la adsorción. Cuando el gas comienza a fluir en el lecho, la parte superior del adsorbente en contacto con la corriente de gas rápidamente adsorbe el contaminante desde el primer contacto. La corriente de gas que sale del lecho está prácticamente libre de COV. A medida que el contaminante consigue pasar a través del lecho se define una zona de adsorción de transferencia de masa. En esta zona la adsorción es completa y la concentración de contaminante en el lecho varía de 100 % a aproximadamente 0 % de  $C_0$ . Esta zona de adsorción, a continuación, se mueve hacia abajo produciéndose un avance a través del lecho en relación con el tiempo. Cuando esta zona alcanza el final del lecho, el contaminante no puede ser adsorbido por más tiempo por el carbón activado. A este momento se llama "punto de ruptura" y al representar los datos de concentración hasta llegar a ese punto origina la curva de ruptura.

A continuación, se presenta una breve descripción de cada uno de los parámetros anteriormente señalados:

Capacidad fraccional: se puede definir como la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en la zona de transferencia de masa (ZTM) en relación con la capacidad del adsorbente en esta misma zona. Su valor se encuentra entre 0 y 1, indicando una mayor eficiencia, cuanto mayor sea el valor de  $\Phi$ . El valor de este parámetro se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{\int_{V_{0,02}}^{V_{0,95}} (C_o - C) dV}{(V_{0,95} - V_{0,02}) C_o} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde,  $C_o$  es la concentración de entrada en el reactor (ppm v/v),  $C$  es la concentración de tolueno a la salida de la columna (ppm v/v), y  $V_{0,95}$  y  $V_{0,02}$  son los volúmenes de gas tratado hasta que la concentración relativa del efluente es de 0,95 y 0,02, respectivamente.

Altura de la zona de transferencia de masa: es una medida indicativa de la velocidad de eliminación del adsorbente. Se trata de un parámetro independiente de la altura del lecho. Cuanto menor es el valor de este parámetro, mayor es la facilidad del adsorbente para la eliminación del adsorbato. El valor de la  $H_{ZTM}$  se obtiene a partir de la siguiente ecuación.

$$H_{ZTM} = h \cdot \left( \frac{V_{0,95} - V_{0,02}}{V_{0,02} + (V_{0,95} - V_{0,02})\phi} \right) \quad (\text{Ec. 7})$$

donde  $h$  es la altura de lecho (cm) y  $\Phi$  es el valor de la capacidad fraccional.

### 3.5.2 Adsorción de gases en pre-combustión: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>

Las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> a presión y temperatura de 25 °C se determinaron en una balanza de suspensión magnética mediante experimentos de adsorción estáticos. El dispositivo experimental utilizado en este trabajo para la determinación de las isothermas a presión, es una balanza Rubotherm-VTI, cuyos fundamentos operacionales y condiciones de operación se describen en el apartado 3.1.4.1 de esta tesis.

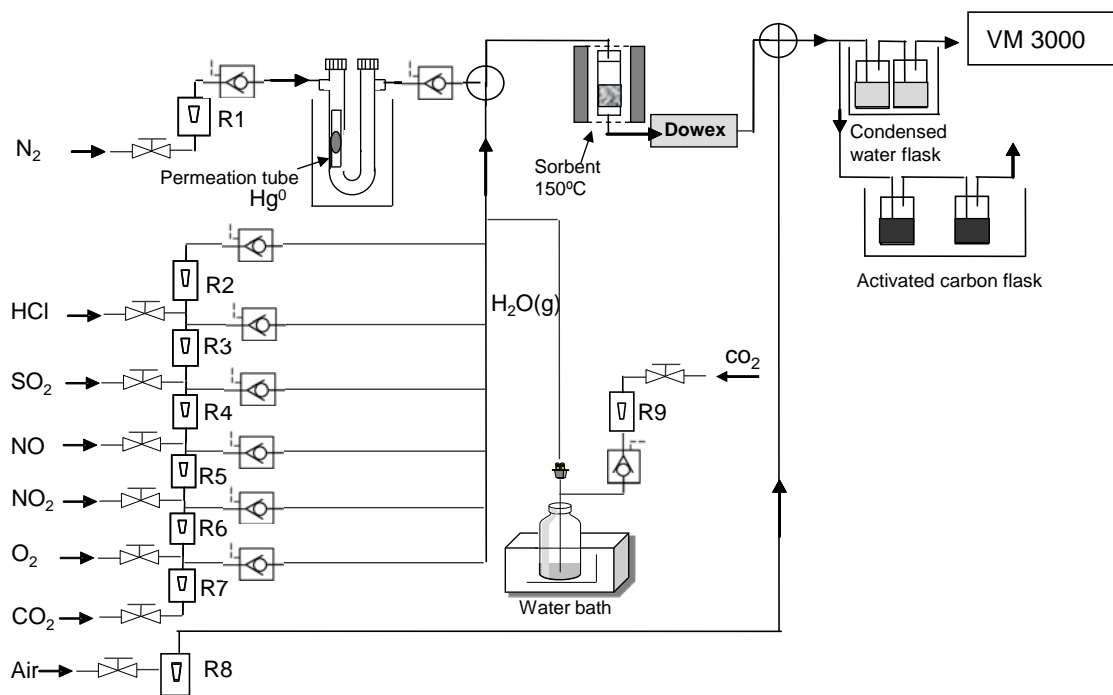
### 3.5.3 Adsorción de mercurio en oxi-combustión

El dispositivo de laboratorio utilizado para la retención de mercurio se muestra en la Figura 68. El dispositivo experimental consiste en un reactor de vidrio calentado por un horno y equipado con un termopar. El lecho adsorbente se preparó mezclando 30 mg de carbón activado con 500 mg de arena (200-300 micras). La temperatura del adsorbente es de 150 °C. El mercurio elemental en fase gaseosa se obtuvo de un tubo de permeación y se pasó a través del lecho adsorbente a 0,5 l min<sup>-1</sup>. La concentración de mercurio pasado a través del reactor fue de 100 µg/m<sup>3</sup>. Una mezcla de gas sintético que consiste en 4 % de O<sub>2</sub>, 1000 ppm de SO<sub>2</sub>, 1000 ppm de NO, 100 ppm de NO<sub>2</sub>, 25 ppm de HCl, 12 % de H<sub>2</sub>O, 64 % de CO<sub>2</sub> y 20 % de N<sub>2</sub> fue empleada como atmósfera de oxi-combustión. Los resultados se compararon con los obtenidos en una atmósfera de O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (12,6 % de O<sub>2</sub>). Un monitor continuo de emisión de Hg (VM 3000) se utilizó para obtener las curvas de adsorción de Hg. El analizador necesita un flujo aproximado de gas de 1.5 l min<sup>-1</sup>. Dado que, en estos experimentos, la corriente de gas a través del lecho fijo con el sorbente es siempre de 0.5 l min<sup>-1</sup>, fue necesaria la incorporación de una corriente de aire adicional de 2 l min<sup>-1</sup>, produciendo un flujo total de 2.5 l min<sup>-1</sup>. De esta manera, el analizador puede tomar el volumen necesario, mientras que el gas sobrante se desvía hacia un sistema de frascos con carbón activado RBHG3, para retener el mercurio y evitar así su emisión al ambiente.

El contenido de mercurio después de los experimentos de retención se determinó por medio de un analizador automático de mercurio (AMA). La duración de los experimentos de mercurio fue el tiempo necesario para que las muestras alcanzaran la capacidad máxima de retención.

La oxidación del mercurio se evaluó mediante la captura de Hg<sup>2+</sup> en una resina de intercambio iónico (Dowex<sup>®</sup> 1x8), especialmente diseñada para la extracción selectiva de especies de Hg<sup>2+</sup> [30]. La resina se coloca en la salida del reactor antes del analizador continuo de Hg<sup>0</sup> (Figura 68). El Hg<sup>2+</sup> en la resina se determinó por AMA al final de los experimentos de retención. La resina previamente se había acondicionado con una mezcla de HCl: H<sub>2</sub>O (1:1) a 90 °C durante 30 minutos y después se filtró y se secó.

El contenido de mercurio condensado en el agua y recogido durante los experimentos antes del analizador se determinó por AMA. El anión sulfato, nitrito y nitrato condensados en el vapor de agua se determinó por cromatografía iónica.



**Figura 68.** Dispositivo para la retención de mercurio.

## **4. RETENCIÓN DE COMPUESTOS EN FASE GASEOSA**





La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se denomina "adsorbato" y la superficie en la que se adsorbe "adsorbente".

Existen dos tipos de adsorción, los cuales no se suelen diferenciar bien entre ellos:

- Fisisorción: tiene lugar a través de fuerzas débiles de más importantes Van der Waals, las moléculas no están fijadas en la superficie y pueden darse multicapas.
- Quimisorción: ocurre cuando hay una reacción química entre el adsorbato y el adsorbente, cuando se forma un enlace químico.

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente es función de sus características (área superficial específica y distribución del tamaño de poros, principalmente), de la concentración del adsorbato y de la temperatura. En general, la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante, y la función resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción.

Los materiales adsorbentes carbonosos más conocidos y utilizados son los carbones activados. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado para producir carbones activados son: buena disponibilidad, bajo coste, bajo contenido en materia mineral y que el carbón resultante posea unas buenas propiedades mecánicas y alta capacidad de adsorción. La principal aplicación actual de los carbones activados, es su utilización como adsorbentes en la purificación de aguas y corrientes gaseosas.

Los factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el aire por materiales adsorbentes son:

- La naturaleza del adsorbente: a mayor superficie y volumen de microporos del adsorbente, mayor es el volumen de gas adsorbido (135), los grupos superficiales también son importantes en la adsorción.
- La naturaleza del gas adsorbato: a mayor temperatura crítica de un gas, mayor es la cantidad del gas adsorbido (136), es decir, un gas que es más fácilmente licuable es más fácilmente adsorbido.
- Temperatura: la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura (137).
- Presión: a temperatura constante, la adsorción de un gas aumenta con el aumento de la presión (138). Se observa que a baja temperatura, la adsorción de un gas aumenta muy rápidamente a medida que se aumenta la presión.
- Humedad: cuanto más baja sea la humedad, mayor será la capacidad de adsorción (139).

La contaminación atmosférica constituye hoy en día uno de los principales problemas medioambientales, pudiendo definirse como la presencia en la atmósfera de una o más sustancias o sus combinaciones, en cantidades tales y con tal duración, que puedan afectar a los seres vivos. Así, en los últimos años la estrategia para disminuir la contaminación medioambiental consiste, entre otros, en evitar la generación de contaminantes en las industrias. Se persigue tanto la mejora de las tecnologías existentes, por ejemplo la búsqueda de adsorbentes más eficientes y fáciles de regenerar, como el desarrollo de técnicas atractivas y prometedoras de eliminación de

contaminantes. Una de las potenciales aplicaciones es la eliminación de compuestos corrosivos y tóxicos causantes de malos olores, tales como derivados de azufre o nitrógeno, COV's (compuestos orgánicos volátiles) por materiales adsorbentes.

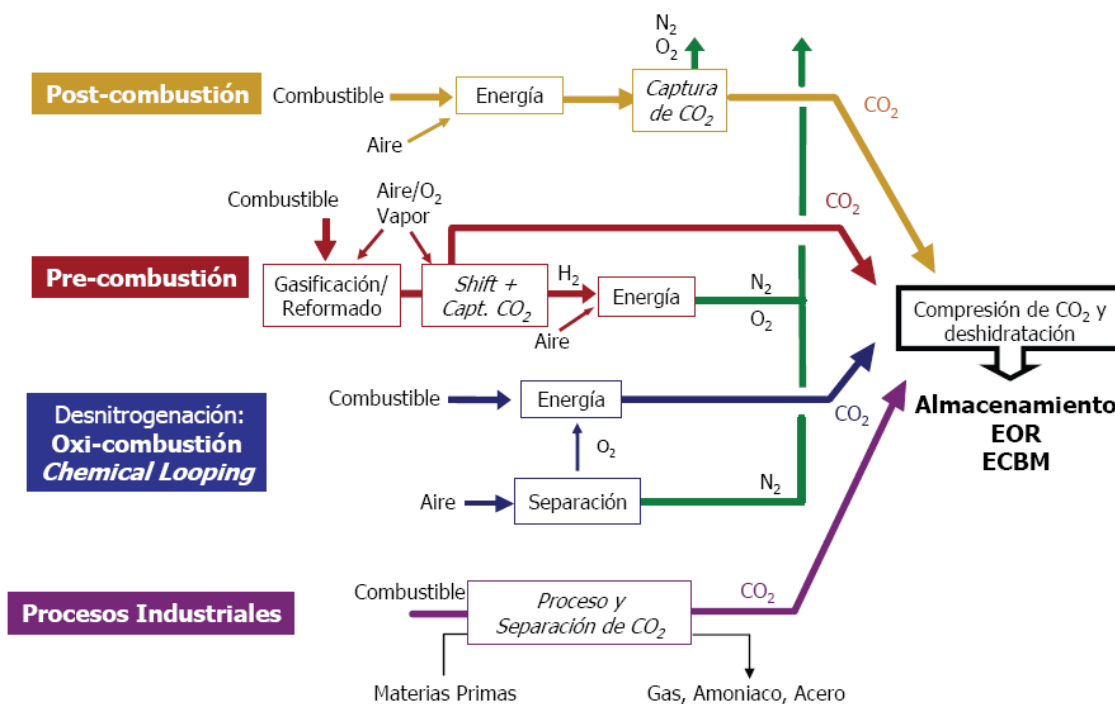
### **4.1 CAPTURA DE CO<sub>2</sub> Y PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub>**

Los métodos comerciales aplicados a la eliminación de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> a partir de corrientes gaseosas, se basan principalmente en la absorción química con soluciones acuosas de alcanolaminas (MEA, DEA, MDEA), en el caso de los gases de combustión, o absorción física con disolventes (Rectisol®, Selexol®), en el caso de altas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. Estos métodos comerciales para la captura de CO<sub>2</sub> han sido utilizados en las industrias química y petroquímica. Sin embargo, estos procesos presentan varios inconvenientes tales como el alto consumo de energía, la degradación, vida corta y alto coste del disolvente (48). Se han propuesto métodos alternativos para la captura de CO<sub>2</sub>, pero, en la actualidad, la investigación se centra en el estudio de membranas y la adsorción con adsorbentes sólidos (zeolitas, carbones activados, óxidos de calcio, hidrotalcitas, aminas soportadas y estructuras organometálicas (MOF)) (140-147).

Los procesos de captura de CO<sub>2</sub> (véase Figura 69) se pueden aplicar antes o después de que se produzca la conversión del combustible para generar electricidad. Se habla de captura pre y post-combustión, respectivamente. La principal diferencia radica en la naturaleza de las corrientes de gas a tratar; en los procesos pre-combustión el CO<sub>2</sub> (en una concentración que puede variar según el proceso entre el 15 y el 60 %), sería separado de una corriente de gas a presión (20 – 70 bar) con una elevada concentración de H<sub>2</sub>. En los procesos post-combustión, el CO<sub>2</sub> (3 -15 %) se encuentra diluido en una corriente gaseosa que mayoritariamente contiene N<sub>2</sub>, y que se encuentra a presión atmosférica.

Otros procesos de captura de CO<sub>2</sub> implican la utilización de oxígeno, en lugar de aire, para llevar a cabo la conversión del combustible. Tal es el caso de la oxi-combustión, donde la combustión se realiza con oxígeno y con CO<sub>2</sub> reciclado del gas de salida de la caldera. La oxi-combustión todavía no ha sido trasladada a escala comercial.





**Figura 69.** Procesos de captura de CO<sub>2</sub> de grandes fuentes estacionarias.

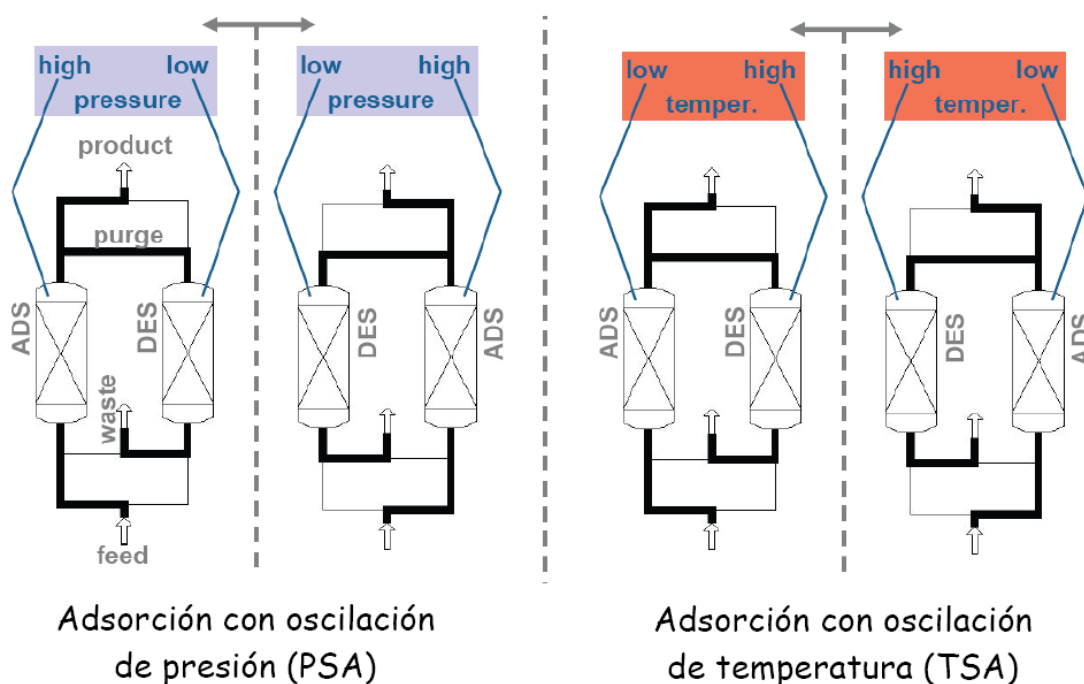
La adsorción se considera una tecnología prometedora para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub> que presenta la posibilidad de reducir el coste energético de la etapa de captura (49, 50). Los adsorbentes presentan una alta capacidad de adsorción, gran selectividad, buenas propiedades mecánicas y permanecen estables durante sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Los carbones activados son candidatos adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> después de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) por ejemplo en plantas de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (IGCCs), donde el CO<sub>2</sub> se encuentra a elevada presión y se requieren adsorbentes "físicos" con funcionalidades básicas débiles para la captura de CO<sub>2</sub> (captura pre-combustión), en oposición a las fuertes funcionalidades básicas requeridas a bajas presiones, como por ejemplo polietilenimina inmovilizada en un soporte mesoporoso (captura post-combustión).



El gas obtenido tras la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) está compuesto fundamentalmente por una mezcla de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (más del 90 %), y pequeñas cantidades de otros gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>). Por lo tanto, será necesaria la separación del hidrógeno producido, de los productos y materiales de partida, si queremos obtener hidrógeno puro. Teniendo en cuenta que el metano se utiliza como alimentación de la reacción WGS, el hidrógeno debe ser previamente separado del metano. Además de su aplicación en las refinerías, el hidrógeno puede ser alimento para las células de combustible, tales como Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC).

La regeneración del adsorbente podría llevarse a cabo mediante variación de la presión, de la temperatura o mediante corriente eléctrica. La adsorción-desorción con oscilación de presión (PSA, pressure swing adsorption), la cual utiliza adsorbentes sólidos, ha adquirido una mayor atención debido a sus bajos costes energéticos y de inversión de

capital (148). La adsorción con oscilación de presión (PSA) ha mostrado ser una tecnología prometedora para su aplicación en captura en condiciones de pre-combustión en plantas GICC, donde una corriente gaseosa a elevada presión (35 – 45 bar) consistente mayoritariamente de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tiene que ser separada (149). Así, la tecnología PSA se aplica comercialmente a la separación de CO<sub>2</sub> en corrientes de gas de síntesis para la producción de hidrógeno. En la actualidad se trabaja en el desarrollo de adsorbentes más eficaces, selectivos, regenerables y con costes menores, para su aplicación a procesos de captura de CO<sub>2</sub>, pre- y post-combustión. Destacar que Puertollano (España) cuenta con la mayor planta de GICC de carbón en el mundo. Propiedad de ELCOGAS, esta planta GICC alberga la primera planta piloto en el mundo diseñada para la captura de CO<sub>2</sub> y purificación de H<sub>2</sub> por medio de la tecnología PSA.



**Figura 70.** Esquemas de procesos de adsorción-desorción con sólidos.

Existe una amplia variedad de materiales capaces de adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> como, por ejemplo, zeolitas, tamices moleculares, óxidos metálicos, carbones activados, hidrotalcitas, etc.

Aunque las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados son, en general, inferiores a las de las zeolitas y tamices moleculares en condiciones de baja presión y temperatura ambiental, presentan una serie de ventajas como adsorbentes de CO<sub>2</sub> tales como capacidades mayores de adsorción a presiones más altas, facilidad de regeneración, potencial de bajo coste y menor sensibilidad a la humedad. La capacidad de adsorción de un carbón activado se rige principalmente por su textura porosa pero también está fuertemente influenciado por la química superficial (150). La presencia de funcionalidades de nitrógeno en la superficie se ha reportado ser eficaz hacia la adsorción de gases ácidos, tales como H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> (151). Las investigaciones también se

han centrado en la introducción de funcionalidades de nitrógeno en el carbón activado para mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (150, 152-161).

Por lo tanto, la aplicación de sistemas de captura basados en carbón activado puede proporcionar reducciones drásticas en las emisiones de CO<sub>2</sub>, empleando tecnologías que han sido probadas en otras aplicaciones y con costes que serían comparables al de otras alternativas de reducción.

### **4.2 SEPARACIÓN/CONCENTRACIÓN DE MEZCLAS CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

Los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural, son actualmente las fuentes de energía primaria en el mundo. A pesar de la actual dependencia de los combustibles fósiles, existen varias opciones para comenzar con la transición necesaria desde una economía basada en combustibles fósiles como son: mejorar la eficiencia energética de los edificios, vehículos, procesos industriales, aparatos y equipos, o el uso de combustibles alternativos. Como ejemplo, el gas natural, que se compone principalmente de metano (CH<sub>4</sub>), podría ser generado por la descomposición de residuos municipales en vertederos y el estiércol de la producción ganadera (digestión anaerobia). Sin embargo, el uso de estos combustibles alternativos presenta ciertos inconvenientes como la presencia de impurezas tales como el CO<sub>2</sub>, siendo necesaria una purificación previa del gas para eliminar dichas impurezas (162).

### **4.3 ALMACENAMIENTO DE METANO**

Una aplicación muy prometedora de CA está en el almacenamiento de gas natural (163, 164). Los carbones activados son muy buenos materiales para el almacenamiento de metano por adsorción a temperatura ambiente y presión moderada (típicamente 3,5 MPa). Un carbón activado fundamentalmente microporoso es un adsorbente altamente eficaz en la adsorción de metano (165, 166). El gas natural adsorbido (GNA) se considera una elección mejor como combustible para vehículos que el gas natural comprimido debido a que el sistema de adsorción tiene la ventaja del almacenamiento del gas a baja presión. Actualmente, el almacenamiento de gas natural en forma de gas natural adsorbido es superior a la tecnología de compresión, ya que ofrece las ventajas de bajo coste, eficiencia energética y seguridad. La tecnología de gas natural adsorbido podría permitir el consumo comparable de gas natural a las de otros combustibles basados en el petróleo. Uno de los principales objetivos en el procesado de GNA es el desarrollo y la evaluación de adsorbentes con una interesante capacidad de adsorción.



## ARTÍCULO III

*Influence of the pyrolysis step and the tanning process on KOH-activated carbons from biocollagenic wastes*

R.R. Gil, B. Ruiz, M.S. Lozano, E. Fuente. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Enviado (Manuscript number: JAAP-D-14-00203).





### Resumen

En este artículo se ha realizado un estudio acerca de la influencia tanto de la etapa de pirólisis como del proceso de curtición vegetal con taninos sobre las características texturales y química superficial de los carbones activados obtenidos a partir de residuos sólidos de curtición vegetal por activación química con KOH.

Las muestras de partida que se han utilizado para este trabajo son: i) una mezcla de residuos de curtición vegetal (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilado) que se conoce como Biomaterial: Colágeno y Taninos (BCT); ii) Una piel desgrasada y deshidratada con acetona denominada BCD (Biomaterial Colagénico Deshidratado) y iii) una mezcla de los taninos comerciales más utilizados (mimosa, quebracho y castaño) denominada TM. Tanto BCT como TM son muestras reales de la propia industria del cuero, mientras que BCD es una muestra no comercial.

Se obtuvieron materiales adsorbentes a partir tanto de los citados materiales como de sus correspondientes materiales pirolizados, estudiando el proceso de pirólisis de los materiales de partida por termogravimetría y TG-MS. Las características texturales de los carbones activados obtenidos serán estudiadas mediante las isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , técnicas complementarias que nos servirán para el análisis de la micro- y mesoporosidad, y de la ultramicroporosidad, respectivamente. Las isothermas de  $\text{N}_2$  fueron usadas para calcular el área superficial específica  $S_{\text{BET}}$ , y el volumen total de poros,  $V_{\text{TOT}}$ , a presión relativa de 0.95. La aplicación de la teoría DFT a las isothermas de  $\text{N}_2$  nos dará información sobre la distribución de tamaños de poro, mientras que la aplicación de la ecuación de Dubinin-Raduskevich a la isoterma de  $\text{CO}_2$  nos proporcionará los datos del volumen de microporos, y energía característica, y la aplicación de la ecuación de Stoeckli y Ballerini a la isoterma de  $\text{CO}_2$  nos dará información acerca del tamaño de microporo.

Finalmente, los adsorbentes obtenidos serán evaluados en una balanza de presión como alternativa tecnológica para la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de precombustión en la producción de hidrógeno en gasificación, la separación/concentración de mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  generadas en vertederos y digestiones anaerobias o el almacenamiento de metano. En particular, la adsorción con oscilación de presión (PSA) se muestra como una tecnología prometedora para su aplicación en captura en condiciones de precombustión en plantas GICC, donde una corriente a elevada presión (35-45 bar) consistente mayoritariamente de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  tiene que ser separada.

### Conclusiones

- Los datos obtenidos por termogravimetría indicaron que las interacciones tanino-colágeno aumentaron la estabilidad térmica de los residuos de cuero, siendo básicamente  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$ ,  $\text{SO}_2$  y tolueno, los gases producidos durante la pirólisis.
- La activación de la mezcla de tanino con y sin etapa de pirólisis previa da como resultado materiales ultra-microporosos adecuados para la adsorción de  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica.
- Las activaciones con o sin etapa previa de pirólisis del biomaterial colagénico deshidratado (BCD) da lugar a materiales con mayor volumen de microporos.

- Los carbones activados obtenidos a partir de los residuos de cuero y su char tienen un volumen y tamaño de microporo intermedios en comparación con los carbones activados obtenidos a partir de los otros materiales. Son esencialmente microporosos con cierto grado de mesoporosidad. Se obtienen áreas superficiales BET y volumen total de poros de hasta  $1602 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0.695 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.
- La activación química de los materiales da lugar a adsorbentes con mayor volumen y tamaño de microporo que los correspondientes carbones activados obtenidos a partir de sus correspondientes pirolizados. Se obtienen áreas superficiales BET y volumen total de poros de hasta  $1949 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0.852 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.
- Los grupos básicos de nitrógeno obtenidos (pirrol/piridona y funcionalidades tipo piridínicas) podrían ser útiles para la adsorción de gases ácidos como el  $\text{CO}_2$ .
- Todos los materiales adsorbentes obtenidos presentan una alta capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , unos valores moderados de  $\text{CH}_4$  y unos valores muy bajos de la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$ , presentando así una cierta selectividad para el  $\text{CO}_2$ .
- Los carbones activados obtenidos a partir de los residuos de cuero y el biomaterial colagénico deshidratado, mediante activación química sin etapa previa de pirólisis, mostraron las mayores capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , siendo comparables a diversos carbones activos comerciales. Estos resultados abren la posibilidad de aplicar estos materiales adsorbentes en la captura de  $\text{CO}_2$  para la producción de  $\text{H}_2$  en plantas GICC con procesos PSA, la separación/concentración de mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  o en aplicaciones de almacenamiento de  $\text{CH}_4$ .



Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Analytical and Applied Pyrolysis  
Manuscript Draft

Manuscript Number: JAAP-D-14-00203

Title: Influence of the pyrolysis step and the tanning process on KOH-activated carbons from biocollagenic wastes

Article Type: Research Paper

Keywords: Biocollagenic materials; Vegetable tanning; Pyrolysis; Activated carbon; KOH activation; Gas storage.

Corresponding Author: Dr. ENRIQUE FUENTE ALONSO, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: INSTITUTO NACIONAL DEL CARBON-CSIC

First Author: ROBERTO R GIL, BACHELOR OF SCIENCE

Order of Authors: ROBERTO R GIL, BACHELOR OF SCIENCE; MARIA BEGOÑA R BOBES, Ph.D.; MATILDE S LOZANO, BACHELOR OF SCIENCE; ENRIQUE FUENTE ALONSO, Ph.D.

**Abstract:** The present study deals with the influence of vegetable tanning on the chemical composition and textural properties of activated carbons obtained from a mixture of leather solid wastes by KOH activation, with or without a previous pyrolysis stage. A degreased, dehydrated skin and a mixture of commercial tannins were used as reference materials to study the effect of vegetable tanning. The data obtained by thermogravimetry indicated that the interactions between the tannin and collagen increased the thermal stability of the leather wastes, and that H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, SO<sub>2</sub> and toluene, were the principal gases produced during the pyrolysis. The resultant absorbent materials showed a high specific surface area and total pore volume of up to 1602 m<sup>2</sup>/g and VTOT: 0.695 cm<sup>3</sup>/g, respectively. The activated carbons prepared were basically microporous with a certain degree of mesoporosity, and contained a significant amount of nitrogen. Direct chemical activation of the materials increased the volume of medium-sized micropores and the size of the micropores.

The activated carbons obtained showed high CO<sub>2</sub>, low or moderate CH<sub>4</sub> and very low H<sub>2</sub> adsorption capacities at high pressures, most of the adsorbents being more effective in adsorbing CO<sub>2</sub> than a commercial activated carbon used as reference (Chemviron Filtrasorb F400). These results open up the way for applying these adsorbent materials in: i) precombustion CO<sub>2</sub> capture to produce hydrogen in IGCC plants with a PSA process, ii) separating/concentrating mixtures of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in natural gas feeds for use as fossil fuel or iii) natural gas storage.



\*Manuscript

[Click here to view linked References](#)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

# Influence of the pyrolysis step and the tanning process on KOH-activated carbons from biocollagenic wastes

R.R. Gil<sup>1</sup>, B. Ruiz<sup>1</sup>, M.S. Lozano<sup>2</sup>, E. Fuente<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional del Carbón (CSIC). Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain

<sup>2</sup>Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA). Avda. Pla de la Massa, s/n, 08700 Igualada (Barcelona), Spain

## Abstract

The present study deals with the influence of vegetable tanning on the chemical composition and textural properties of activated carbons obtained from a mixture of leather solid wastes by KOH activation, with or without a previous pyrolysis stage. A degreased, dehydrated skin and a mixture of commercial tannins were used as reference materials to study the effect of vegetable tanning.

The data obtained by thermogravimetry indicated that the interactions between the tannin and collagen increased the thermal stability of the leather wastes, and that H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, SO<sub>2</sub> and toluene, were the principal gases produced during the pyrolysis. The resultant absorbent materials showed a high specific surface area and total pore volume of up to 1602 m<sup>2</sup>/g and V<sub>TOT</sub>: 0.695 cm<sup>3</sup>/g, respectively. The activated carbons prepared were basically microporous with a certain degree of mesoporosity, and contained a significant amount of nitrogen. Direct chemical activation of the materials increased the volume of medium-sized micropores and the size of the micropores.

The activated carbons obtained showed high CO<sub>2</sub>, low or moderate CH<sub>4</sub> and very low H<sub>2</sub> adsorption capacities at high pressures, most of the adsorbents being more effective in adsorbing CO<sub>2</sub> than a commercial activated carbon used as reference (Chemviron

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Filtrisorb F400). These results open up the way for applying these adsorbent materials in: i) precombustion CO<sub>2</sub> capture to produce hydrogen in IGCC plants with a PSA process, ii) separating/concentrating mixtures of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in natural gas feeds for use as fossil fuel or iii) natural gas storage.

**Keywords:** Biocollagenic materials; Vegetable tanning; Pyrolysis; Activated carbon; KOH activation; Gas storage.

### 1. Introduction

Leather is an animal skin that has been treated in order that its natural properties are retained. The purpose of this process referred to as tanning is to stabilise the structure of the skin and at the same time to chemically process it so that it will no longer be vulnerable to putrefaction. These effects are achieved by cross-linking the collagen chains with various tanning agents. There is a vast variety of tanning methods and materials: vegetable (tannins), mineral (trivalent chromium sulphate, aluminium, zirconium, silicon, titanium, etc.), aldehydes (glutaraldehyde), synthetic auxiliaries, etc.

Tannins, organic compounds present in barks, leaves, wood or the galls of many plants, have been employed – either alone or in combination with other materials – since Neolithic times. Tannins are a complex and heterogeneous group of polyphenolic secondary metabolites of higher plants with a molecular weight of between 500 and 20,000 Da. They share the ability to bind to and precipitate proteins, alkaloids and polysaccharides. This particular reactivity with proteins is called astringency. Cross-linking is effected by secondary valences through the formation of hydrogen bridges with the phenolic OH groups of the tanning agent molecule.

The vegetable tanning industry generates three types of vegetable solid wastes as a result of the mechanical operations in the final treatment of the leather: shavings, trimmings and buffing dust. These biomaterials have a high tannin and collagen content and are free of hazardous matter such as heavy metals. Therefore, this kind of vegetable-tanned leather waste can be regarded as a mixture of animal and vegetable

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

biomass. Incineration of these non-hazardous wastes is an alternative technology that would reduce their volume and the pressure on landfill. However, this method of disposal also has certain disadvantages such as the cost of the process, the production of dioxins and ash, the strict legislation governing its implementation, etc.

Waste valorization, on the other hand, is the process of converting waste materials into more useful products including chemicals, materials, and fuels. A typical valorization strategy involves the use of pyrolysis for the synthesis of fuels [1-4]. Aside from energy applications, pyrolysis can also be used to produce advanced materials for obtaining activated carbons, which have a wide range of applications [5-7].

The production of activated carbons (ACs) from wastes could reduce the costs associated with the precursors and serve as an alternative to disposal or incineration [8,9]. In the literature, there is little information available about the use of leather wastes as precursors of activated carbon [10-15]. Noteworthy among these studies are the activated carbons prepared by Kantarli and Yanik (2010), who were able to obtain activated carbons with a specific BET surface area of up to 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [11].

Activated carbon can be used for the separation of gases, recovery of solvents, and removal of organic pollution. Carbon capture and sequestration (CCS) under precombustion conditions (gasification) to produce hydrogen in IGCC plants via a PSA process [16], the separation/concentration of mixtures of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in natural gas feeds (biogas and other digester gases) for use as fossil fuel [17] or the natural gas storage in the form of adsorbed natural gas (ANG) [18,19] are examples of application of the activated carbons for the separation of gases.

The present research is based on the study of the chemical composition and porosity of activated carbons obtained by chemical activation (KOH), both with and without a previous pyrolysis step, from three different types of solid biomaterials related to the vegetable tanning industry, un-tanned skin, tannins and leather wastes. An additional aim of this study was to determine the influence of tannin-protein interactions on the production of the adsorbents. The adsorbents obtained were evaluated as an alternative option for CO<sub>2</sub> capture under pre-combustion conditions for H<sub>2</sub> production, separating/concentrating mixtures of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, or natural gas storage.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**2. Experimental**

*2.1 Materials*

The sampling and treatment of the leather wastes has been discussed in recent works [2,20]. The mixture of the leather wastes (shavings, trimmings and buffing dust) is referred to as Biomaterial: Collagen & Tannins (BCT) and it was used as biomaterial to obtain the activated carbons.

A degreased and dehydrated skin and a mixture of commercial tannins were used as reference materials to study the effect of the vegetable tanning. The untanned material (Dried Collagenous Biomaterial, known as BCD) was obtained from an animal skin which was first dehydrated and degreased with acetone, and dried to give a white fibrous, flexible and spongy material [21]. This material was shredded with the help of a blade mill and treated in the same way as the tanned wastes mentioned above to obtain a representative sample of BCD. Finally, a mixture of three commercial tannins (Chestnut, Quebracho, Mimosa) was prepared in the approximate proportions used in the leather industry for the vegetable tanning process (15, 25 and 60 %, respectively). This mixture is referred to as TM.

A commercial activated carbon supplied by Chemviron, Filtrasorb F400, was chosen in order to compare its capacity for capturing CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with that of the adsorbents obtained in this study. F400 is homogeneous, readily available, resistant to high temperatures and its chemical composition and textural characteristics are similar to the adsorbents of this study. F400 has been used in previous CO<sub>2</sub>-sorption studies so that published reference data were available for comparison [22]. Also the commercial activated carbon “Maxsorb 3000” was selected since it is widely used in gas storage [23,24] and has very good textural properties.

*2.2 Preparation of the activated carbons*

Two methodologies were explored for obtaining the activated carbons: (i) a two-stage process which involved carbonizing the raw material – BCT, BCD or TM- to obtain a pyrolyzed material or char (BCTP, BCDP or TMP) and then subjecting the char to

1 chemical activation with an alkali hydroxide (KOH) in a weight ratio of 1:1; and (ii) a  
 2 second process involving the direct chemical activation of BCT, BCD or TM, in which  
 3 the activation took place in a single step. In the second process, the activating  
 4 agent:precursor weight ratio was adjusted in order to obtain an alkaline agent weight in  
 5 relation to the carbonaceous matter similar to the activation of the char. The pyrolysis  
 6 conditions for BCT in order to obtain an adequate char for the preparation of activated  
 7 carbons were selected on the basis of a previous work on pyrolysis [2] in which the  
 8 evaluation of the energy potential of the fractions generated (char, condensable and gas  
 9 fraction) was also studied. These pyrolysis conditions were applied both to BCD and  
 10 TM. The material and activating agent were mixed in a solid state (physical mixture) in  
 11 both cases.  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20

21 Schematically, the experimental arrangement employed for the carbonization and  
 22 activation of the materials, included a horizontal tubular furnace (Carbolite CTF  
 23 12/65/550), a mass flow controller (N<sub>2</sub>) and devices for capturing the condensable and  
 24 gaseous phases. The pyrolysis and activation processes were carried out in an alumina  
 25 crucible.  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30

31 The nomenclature of the activated carbons obtained corresponds to the modified  
 32 activation parameters, the first letters referring to the bioprecursor of the adsorbent  
 33 material (BCT, BCD or TM in direct activation; BCTP, BCDP or TMP in the  
 34 activation of the pyrolyzed material) and the following digit corresponding to the  
 35 weight ratio of the activating agent with respect to the bioprecursor (e.g. 0.33 for  
 36 0.33:1, 1 for 1:1). The temperature of the experiments was set to 750 °C. The heating  
 37 rate selected was 5 °C min<sup>-1</sup>, the soaking time at the final temperature was 60 min,  
 38 nitrogen was used as inert gas and the nitrogen flow rate was 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. The above  
 39 notation has been further simplified to facilitate understanding of the figures (see  
 40 Table 1).  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50

51 **Table 1.** Notation of the materials studied.

| Notation |         |
|----------|---------|
| A        | BCT0.33 |
| B        | BCTP1   |
| C        | BCD0.26 |
| D        | BCDP1   |

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

|   |         |
|---|---------|
| E | TM0.43  |
| F | TMP1    |
| G | F400    |
| H | Maxsorb |

After chemical activation the samples were washed in order to remove the activating agent residues, inorganic matter and reaction products blocking the porosity. The samples were treated with a 5 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid solution and subjected to a series of deionised water (Milli-Q) rinses. The final conditions were selected by controlling the pH until a constant value was obtained. Finally the samples were dried at 105 °C. The activation conditions were chosen on the basis of our previous experience with different kinds of wastes [20,25,26].

### 2.3 Characterization of the samples

*Chemical characterization.* The combined tannin content of the vegetable-tanned leather wastes was calculated by subtracting from 100 the following percentages/contents to analyse the composition of the leather (expressed as a percentage of dry weight and degreasing): skin substance (IUC-10 / ISO 5397), ash content (IUC-7 / EN ISO 4047), water-soluble inorganic and organic matter (IUC-6 / EN ISO 4098). Thus:

$$\% \text{ combined tannin} = 100 - (\% \text{ skin substance} + \% \text{ ash} + \% \text{ water-soluble inorganic and organic matter})$$

These analyses were carried out by means of IUC tests (International Union Chemical) which are methods of chemical analysis employed by the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) to analyse leather products.

The proximate and ultimate analyse of the samples were conducted following the procedures usually applied to coals. The ash content was determined according to norm UNE 32004 and the volatile matter (V.M.) content according to norm UNE 32019. The ultimate analysis was carried out on a LECO CHN-2000 and LECO Sulphur Determination S-144-DR instrument, and the oxygen content was calculated by difference.



1 *Textural characterization.* The true density of the materials was obtained by helium  
 2 pycnometry using a Micromeritics AccuPyc 1330 pycnometer. Adsorption isotherms of  
 3 nitrogen were performed at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2420 automatic  
 4 apparatus. The isotherms were used to calculate the specific surface area  $S_{BET}$ , and total  
 5 pore volume,  $V_{TOT}$ , at a relative pressure of 0.95. The pore size distributions, i.e.,  
 6 microporosity and mesoporosity, were obtained by applying the density functional  
 7 theory (DFT) model to the  $N_2$  adsorption data, assuming a slit-shaped pore geometry.  
 8 Before all the experiments, the samples were degassed under vacuum at 120 °C  
 9 overnight to remove any adsorbed moisture and/or gases.  
 10

11 Additionally, the narrow microporosity (pore width smaller than 0.7 nm) was estimated  
 12 from  $CO_2$  adsorption isotherms at 0 °C on a Quantachrome NOVA 4000 model  
 13 instrument (Quantachrome Instruments) using  $1.023 \text{ g cm}^{-3}$  as the density of adsorbed  
 14  $CO_2$  and 0.36 as b parameter. The  $CO_2$  isotherms were used to calculate the micropore  
 15 volume ( $W_0$ ) and energy characteristic ( $E_0$ ) applying the Dubinin-Raduskevich  
 16 equation, and the micropore size ( $L_0$ ), taken from the expression proposed by Stoeckli  
 17 and Ballerini.  
 18

19 *SEM-EDX.* The materials were examined using a Scanning Electron Microscope  
 20 (ZEISS Model DMS-942) equipped with an Energy-Dispersive X-Ray analyzing  
 21 system (Link-Isis II).  
 22

23 *Thermogravimetric analysis.* The experiments were carried out using a TA Instruments  
 24 thermobalance (TGA-Q5000IR). Pyrolysis was performed under a nitrogen atmosphere  
 25 with a sample mass of approximately 10-20 mg, which was heated up to 900 or  
 26 1000 °C at a heating rate of  $5 \text{ °C min}^{-1}$  and at a  $N_2$  flow rate of  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  for the  
 27 balance and  $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  for the sample.  
 28

29 *TG-MS.* The experiments were performed using a TA Instruments thermobalance  
 30 (TGA-Q5000IR) coupled to a mass spectrometer (model Thermostar brand PFEIFFER  
 31 VACUUM). Pyrolysis was conducted under an argon atmosphere using a sample mass  
 32 of approximately 10-20 mg, which was heated up to 900 or 1000 °C at a heating rate of  
 33  $5 \text{ °C min}^{-1}$  and at an Ar flow rate of  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  in the balance and  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$   
 34 around the sample. The gases released during the thermal process were analyzed in the  
 35 mass spectrometer following the multiple ion detection method (MID).  
 36

*CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> capture capacity.* High pressure adsorption isotherms were obtained using a Rubotherm-VTI magnetic suspension balance at ambient temperature and under static conditions. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms were determined up to 3 MPa, 4 MPa and 8 MPa, respectively. Prior to the measurements the samples were outgassed at 120 °C under a high vacuum (~ 10<sup>-7</sup> kPa) for 240 min. The buoyancy effects were corrected by means of He adsorption.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of the bioprecursor materials.

Table 2 shows the composition of the materials in accordance with the IUC-Test (International Union Chemical Test). The leather wastes have a high skin substance (collagen) and combined tannin contents that give rise to a biomaterial –BCT- with approximately 57.0 % of skin substance (collagen) and 28.2 % of combined tannins. These are important parameters that can have a considerable influence on the final characteristics of the activated carbons. So, it was considered essential to determine the influence of tannin-protein interactions on the production of adsorbents.

**Table 2.** Composition of the leather wastes according to the IUC-Test.

| Determination   | Units               | Shavings | Trimmings | Buffing Dust |
|---|---------------------|----------|-----------|--------------|
| Loss by washing:  |                     |          |           |              |
| Organics  | mass fraction %, db | 8.4      | 15.4      | 15.3         |
| Inorganics  |                     | 2.6      | 4.3       | 4.0          |
| Ash and water-insoluble mineral substances (degreasing) |                     |          |           |              |
| Skin substance: N                                       | mass fraction %, db | 10.6     | 7.9       | 8.0          |
| Skin substance: Collagen (degreasing)                   | mass fraction %, db | 59.4     | 44.2      | 45.2         |
| Combined tannins  | %                   | 27.4     | 32.5      | 30.6         |

Table 3 shows the results of the proximate and ultimate analyse for the different precursors (biomaterials (BCT, BCD and TM) and chars) of the activated carbons and the raw materials for BCT and TM, with the char yields for the different pyrolysis processes. The results of the chemical analysis of the biomaterials show a low ash

content (< 3.5 %) and a high carbon content (> 46 %), which makes these materials highly suitable bioprecursors for obtaining activated carbons. Similar results for the chemical composition of tannery waste of vegetable-tanned leather have been reported by I. Cem Kantarli et al. [11]. Also worth noting are the high nitrogen and oxygen contents, reflecting the nitrogen content of BCT and BCD originating from the collagen of the skin and the oxygen content of BCT and TM from the polyphenolic compounds of the tannins.

**Table 3.** Proximate and ultimate analysis of the different precursors (Units: wt.%, dry basis) and char yield (Unit: wt.%).

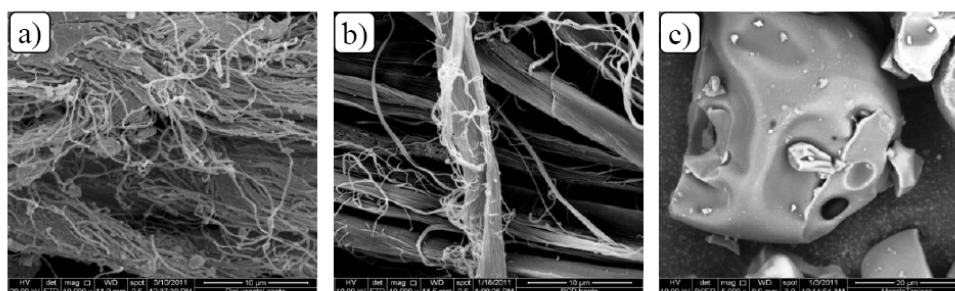
|                  | Ash   | V. M. | C     | H    | N     | S    | O <sup>a</sup> | Yield |
|------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|----------------|-------|
| Shavings         | 2.31  | 69.38 | 47.98 | 5.91 | 7.52  | 1.50 | 34.78          | -     |
| Trimming         | 3.63  | 66.90 | 49.00 | 5.11 | 7.23  | 4.09 | 30.94          | -     |
| Buffing dusts    | 5.00  | 66.50 | 49.85 | 4.75 | 6.45  | 2.13 | 31.82          | -     |
| Chestnut tannin  | 2.50  | 59.54 | 46.53 | 4.03 | 1.03  | 1.34 | 47.59          | -     |
| Quebracho tannin | 5.63  | 50.09 | 53.53 | 4.49 | 0.10  | 2.63 | 38.93          | -     |
| Mimosa tannin    | 1.25  | 53.26 | 55.25 | 4.88 | 0.35  | -    | 35.10          | -     |
| BCT              | 2.59  | 68.98 | 48.21 | 5.75 | 7.51  | 1.91 | 34.03          | -     |
| BCD              | 1.23  | 88.53 | 46.40 | 6.38 | 17.89 | 0.49 | 27.61          | -     |
| TM               | 3.37  | 58.10 | 55.39 | 4.85 | 0.64  | 0.76 | 37.93          | -     |
| BCTP             | 12.96 | 11.17 | 78.12 | 0.86 | 6.21  | 0.94 | 0.91           | 35.7  |
| BCDP             | 7.48  | 12.35 | 77.14 | 1.19 | 10.44 | 0.19 | 3.56           | 26.0  |
| TMP              | 4.73  | 10.12 | 87.29 | 1.27 | 1.06  | 0.31 | 5.62           | 43.0  |

<sup>a</sup>Oxygen content was calculated by difference.

In general terms, the carbon contents have increased with the pyrolysis up to values of > 77 % and the volatile matter has decreased to < 12.5 %, making these carbonized materials suitable for obtaining activated carbons. The nitrogen content is still high for BCTP and BCDP. If the volatile matter (V.M.) contents of the biomaterials and the chars are compared, it can be seen that a large amount of V.M. is given off under the pyrolysis conditions applied (higher than 50 % for BCT, 70 % for BCD and 40 % for TM), making it possible to use the condensable liquid and gaseous fractions generated as a source of energy [2], especially for BCT and BCD.

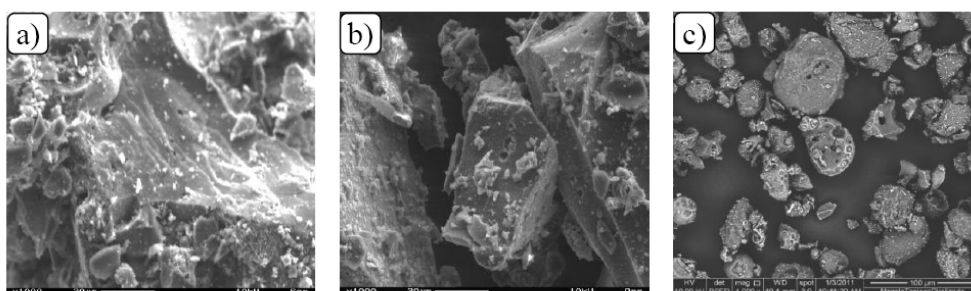
In addition, Figure 1 shows the SEM micrographs for the bioprecursors BCT, BCD and TM. As can be seen, the fibrous structure is maintained during the process of skin tanning and it is possible to observe the presence of the tannins between the fibres of the

vegetable-tanned leather in the figure a. The tannin structure shown (Figure c) is very different to the fibrous structure of BCT and BCD. We can observe smooth, rounded particles with a number of cavities or pores.



**Figure 1.** SEM micrographs for the bioprecursors: a) BCT; b) BCD; c) TM.

Figure 2 shows SEM micrographs of the diverse chars obtained. It can be seen that the fibrous structure of BCT and BCD has been destroyed during pyrolysis. However, in the case of TM, the structure has been more or less maintained after pyrolysis. We observe that the inorganic matter is more concentrated and certain amount of macroporosity has been generated as a consequence of the release of volatile matter.

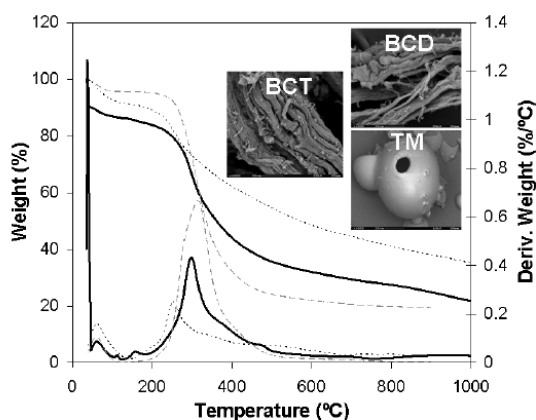


**Figure 2.** SEM micrographs for the pyrolysed bioprecursors: a) BCTP; b) BCDP; c) TMP.

The results of the thermogravimetric study under inert atmosphere for the different biomaterials are presented in the Figure 3. Up to 100 °C, all the samples undergo a small weight loss as a consequence of the loss of humidity. This is even lower in the case of BCD due to the dehydration treatment. At 100 °C, the pyrolysis process begins with the emission of gases such as CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, etc. which have a potential energetic use [2]. All the biomaterials present extensive decomposition between 200 and 500 °C, this being especially marked in the case of Dried Collagenous Biomaterial. In this stage, there is an intense fragmentation of the structure of the

materials with the formation of condensable hydrocarbons and the emission of gases. The composition of these products is heavily influenced by the reaction conditions, such as heating rate, process temperature, pyrolysis atmosphere, etc., and the nature of the biomaterial.

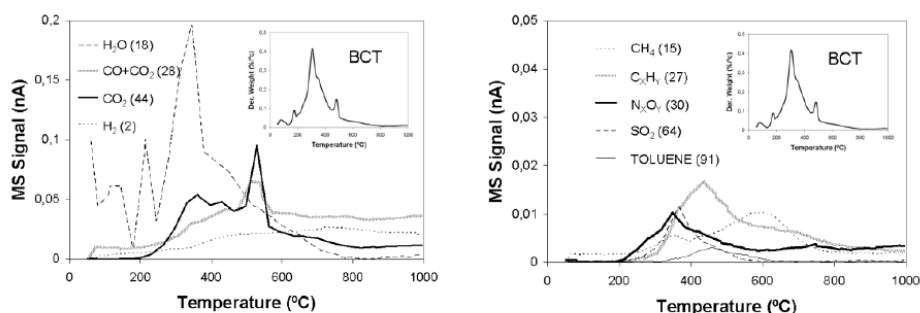
From 500 °C to the final temperature of the experiment, the materials undergo a slow decomposition except for BCD which shows a certain thermal stability. This stage is characterized by the gradual elimination of gases such as hydrogen from the aromatic structures or heteroatoms, nitrogen that is present in the structure of the collagen and oxygen from the aminoacids and alcohol groups, etc. In this process there are breakages and regroupings of aromatic rings with the formation of a carbonaceous residue or char. We assume that where there is stability this is due to the presence of tannins in the structure of the tanned skin, this being the main difference between the tanned and untanned skin with vegetable tannins, and that the weight loss in the TG graph above 500 °C, could be due to the pyrolysis of the tannins. Some authors [27] have attributed this behavior to a large number of slow processes that take place in the final stages of pyrolysis, including the restructuring of the char, and the desorption of the volatile elements initially retained in the original matrix, etc.



**Figure 3.** TG/DTG of the biomaterials studied (BCT: —; BCT: - - - ; TM: .....).

Figure 4 shows the TG-MS analysis results for the gases produced from the pyrolysis of BCT under an inert atmosphere (argon) up to a temperature of 1000 °C. It can be seen that thermal decomposition begins at around 120 °C and that the highest weight losses

occur between 190-510 °C (Fig. 3). The release of H<sub>2</sub>O occurs between 80-800 °C. Several weight losses occur at 130, 210 and 350 °C which could be the result of humidity, solvation water and the pyrolytic decomposition of the sample, maximum weight loss taking place at 350 °C. The release of CO<sub>2</sub> occurs within a temperature range of 200-570 °C, with two losses at around of 350 and 530 °C, as can be seen from fragments 44 and 28 (Fig. 4 a). However, most of the CO is released between 470 and 580 °C (fragment 28) where the amount of CO observed is much lower. The H<sub>2</sub> starts to break free at 340 °C and this continues until the end of the process. This does not occur in the case of the other gases except for CO which is generated by carbon gasification reactions [2]. The CH<sub>4</sub> (fragment 15) and C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (fragment 27) decompose between 200 and 800 °C, and show maxima at 600 °C and 440 °C respectively. Other mass fragments were detected in the mass-spectrum, such as N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, SO<sub>2</sub> or toluene, maximum losses of these gases occurring at 350, 370 and 460 °C, respectively (Fig. 4 b). The decomposition peaks observed in the mass spectrum are shifted to higher temperatures due to the time that the sweep gas takes to transfer the generated gases from the thermobalance to the spectrometer.



**Figure 4.** TG-MS analysis of the gases produced during pyrolysis.

### 3.2. Characterization of the activated carbons.

Table 4 shows the results of the chemical analyses for the activated carbons obtained and for the commercial activated carbons F400 and MAXSORB whose data have been collected from El-Sharkawy et al. in their work related to the adsorption of ethanol onto parent and surface-treated activated carbon powders [28].

The activated carbons obtained have high carbon (> 78 %) and low ash contents (< 2.5 %) (Table 4). The activated carbons obtained by direct chemical activation have higher sulfur and oxygen contents, while the adsorbents obtained from activation with a previous pyrolysis step show higher carbon contents. The nitrogen content of the activated carbon from BCD is higher in the direct activation (6.21 %) than the activation with a previous pyrolysis step (3.17 %), no significant changes being observed for the other activations.

The activated carbons obtained from BCT/BCTP or BCD/BCDP have a higher nitrogen content (2.52-6.21 %) than the commercial ACs such as F400 or Maxsorb, making them highly attractive materials for retaining contaminants such as CO<sub>2</sub> [29-32].

**Table 4.** Proximate and ultimate analysis of the activated carbons obtained and commercial activated carbons.

|                 | Ash  | C     | H    | N    | S    | O <sup>a</sup> |
|-----------------|------|-------|------|------|------|----------------|
| BCT0.33         | 1.68 | 87.44 | -    | 2.52 | 2.00 | 6.36           |
| BCD0.26         | 1.23 | 78.66 | 1.34 | 6.21 | 0.16 | 11.59          |
| TM0.43          | 0.65 | 88.06 | 0.92 | 0.39 | 0.59 | 8.24           |
| BCTP1           | 0.78 | 90.61 | 0.38 | 2.60 | 0.80 | 4.83           |
| BCDP1           | 2.41 | 86.14 | 0.88 | 3.17 | 0.15 | 8.15           |
| TMP1            | 0.40 | 91.32 | 0.66 | 0.44 | 0.21 | 6.24           |
| Filtrisorb F400 | 6.92 | 91.00 | 0.34 | 1.01 | 0.69 | 1.11           |
| Maxsorb         | 0.13 | 95.13 | 0.14 | 0.25 | -    | 4.35           |

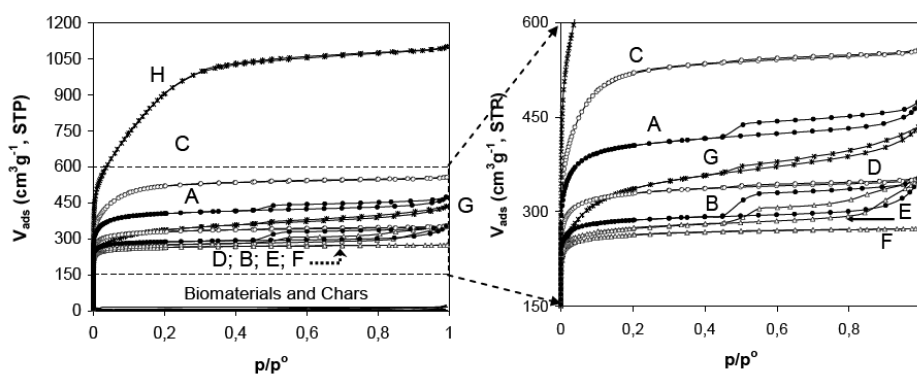
<sup>a</sup>Oxygen content was calculated by difference.

Figure 5 shows the SEM micrographs of the activated carbons obtained by direct activation and activation with a previous pyrolysis step. The adsorbent materials show total destruction of the initial structure of the materials and the formation of macroporosity after the chemical activation.

**Table 5.** Textural properties of the precursors of the ACs, the activated carbons obtained, and the commercial activated carbons.

|                 | He density<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>TOT</sub>                   | V <sub>nm</sub> | V <sub>m-sm</sub> | V <sub>t</sub> microp | V <sub>mesop</sub> |
|-----------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
|                 |                                     |   | (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) |                 |                   |                       |                    |
|                 |                                     |   | P/P <sub>0</sub> =0.95             | < 0.7 nm        | 0.7-2 nm          | < 2 nm                | 2-50 nm            |
| BCT             | 1.44                                | 5   | 0.008                              | -               | -                 | -                     | -                  |
| BCD             | 1.36                                | 2   | 0.004                              | -               | -                 | -                     | -                  |
| TM              | 1.44                                | <1  | 0.000                              | -               | -                 | -                     | -                  |
| BCTP            | 1.80                                | 21  | 0.019                              | -               | -                 | -                     | -                  |
| BCDP            | 1.80                                | <1  | 0.000                              | -               | -                 | -                     | -                  |
| TMP             | 1.80                                | 56  | 0.024                              | -               | -                 | -                     | -                  |
| BCT0.33         | 2.12                                | 1602  | 0.695                              | 0.249           | 0.264             | 0.512                 | 0.021              |
| BCD0.26         | 1.91                                | 1949  | 0.852                              | 0.194           | 0.448             | 0.641                 | 0.057              |
| TM0.43          | 1.97                                | 1100  | 0.517                              | 0.285           | 0.058             | 0.343                 | 0.077              |
| BCTP1           | 2.05                                | 1163  | 0.506                              | 0.249           | 0.126             | 0.374                 | 0.040              |
| BCDP1           | 2.00                                | 1308  | 0.538                              | 0.220           | 0.199             | 0.420                 | 0.014              |
| TMP1            | 2.03                                | 1067  | 0.422                              | 0.294           | 0.037             | 0.331                 | 0.005              |
| Filtrisorb F400 | 2.16                                | 1271  | 0.640                              | 0.163           | 0.229             | 0.392                 | 0.114              |
| Maxsorb         | 2.10                                | 3420  | 1.681                              | 0.071           | 0.708             | 0.779                 | 0.645              |

As can be seen in the nitrogen adsorption isotherms (Figure 6), the biomaterials and the chars show insignificant development of porosity with the exception of TMP which has a low specific surface area S<sub>BET</sub> of 56 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. In other words, the pyrolysis of the starting materials does not lead to the development of char porosity.



**Figure 6.** Nitrogen adsorption isotherm at -196 °C.



1 The adsorption of N<sub>2</sub> by the activated carbons obtained takes place, fundamentally, at  
 2 low relative pressures which is typical of microporous solids [33]. Moreover, the  
 3 isotherms show a hysteresis loop, which is associated to capillary condensation inside  
 4 the mesopores. It is for this reason that the isotherms have a type I-IV hybrid shape,  
 5 according to the BDDT classification [34]. The shapes of hysteresis loops have often  
 6 been assigned to specific pore structures. The shape of the loops in the nitrogen  
 7 isotherms of the activated carbons obtained is that of Type H4, according to the IUPAC  
 8 nomenclature [33], which is associated to narrow slit-like pores (Fig. 5).  
 9

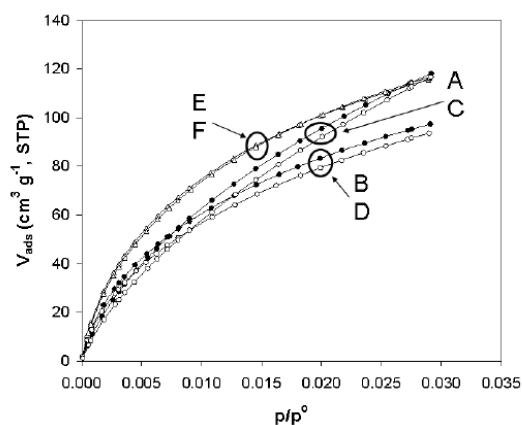
10  
 11 An enhancement of the textural development of the activated carbons was observed  
 12 during the direct chemical activation, accompanied by a greater adsorption of nitrogen  
 13 at low pressures compared to the adsorption achieved by the adsorbents obtained from  
 14 the chars. The increase in S<sub>BET</sub> follows the sequence  
 15 BCD0.26>BCT0.33>BCDP1>BCTP1>TM0.43>TMP1 where the chemical activation  
 16 from TM or TMP leads to activated carbons of a similar S<sub>BET</sub> and pore size. The  
 17 adsorbent with the highest equivalent specific surface area (S<sub>BET</sub> = 1949 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and  
 18 total pore volume (0.852 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) is BCD0.26, Table 5.  
 19  
 20

21 In Table 5 it can also be observed that the adsorbent materials obtained by direct  
 22 activation from BCT and BCD have a better textural development than the commercial  
 23 activated carbon F400 and others reported in the literature [35]. Also, there are large  
 24 differences in textural development between the activated carbons obtained and the  
 25 commercial activated carbon Maxsorb. This is due to the fact that this commercial  
 26 activated carbon is obtained from petroleum coke and chemically activated with a very  
 27 high activating agent /precursor weight ratio (4:1) [36]. For this reason, this material has  
 28 a better textural development than the other materials studied (S<sub>BET</sub>= 3420 m<sup>2</sup>/g, V<sub>TOT</sub>  
 29 (p/p<sup>0</sup>=0.95)=1.681cm<sup>3</sup>/g), which were prepared from a waste with an activating  
 30 agent/weight ratio ranging from 0.26:1 to 1:1.  
 31

32 In the literature, there are few studies on the physical activation of tanned leather wastes  
 33 with CO<sub>2</sub> [11,13,14], or steam activation [15], on the chemical activation using ZnCl<sub>2</sub>  
 34 and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> from leather shaving wastes [11], or using H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from leather waste [15].  
 35 In these studies activated carbons with BET areas of up to 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> were obtained  
 36 [11] as against the much higher value of 1602 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for BCT0.33 in the present study  
 37 [11].  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50

The pore size distribution was calculated by means of the DFT method. Generally, all the adsorbents were microporous with a certain degree of mesoporosity (Table 5). However, Maxsorb activated carbon has a significant mesoporous volume (45%). Direct activation from BCT or BCD enhanced the development of microporosity due to a notable development of medium-size microporosity (0.7-2 nm), whereas the contribution of narrow micropores (< 0.7 nm) remained almost constant [37]. The microporosity of the activated carbons obtained from TM and TMP did not change significantly, as they were being fundamentally ultramicroporous materials.

Figure 7 presents the CO<sub>2</sub> isotherms at 0 °C of the microporous activated carbons obtained. The isotherms correspond to type I of IUPAC classification, typical of microporous adsorbents.



**Figure 7.** CO<sub>2</sub> isotherms at 0 °C of the activated carbons obtained.

The adsorbents materials with the highest micropore volume and micropore size are the activated carbons obtained from the direct activation of BCT (0.504 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, and 0.84 nm, respectively) and BCD (0.506 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and 0.89 nm, respectively), Table 6. These results are in agreement with the shape of the isotherms of both materials which show a steeper slope above a relative pressure of 0.01 in comparison to the rest of materials. It should be noted that the micropore volume and micropore size are greater when direct activation is applied in all cases, i.e., according to the data obtained applying DFT to the nitrogen isotherm.

**Table 6.** Textural parameters from the CO<sub>2</sub> isotherm at 0 °C.

|         | Lo<br>(nm) | Eo<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | Wo<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------|-------------------------------|--|
| BCT0.33 | 0.84       | 24.30                         | 0.504                                    |
| BCTP1   | 0.68       | 27.37                         | 0.358                                    |
| BCD0.26 | 0.89       | 23.59                         | 0.506                                    |
| BCDP1   | 0.69       | 26.97                         | 0.347                                    |
| TM0.43  | 0.68       | 27.29                         | 0.440                                    |
| TMP1    | 0.66       | 27.75                         | 0.430                                    |

Below three different situations are considered based on a comparison of the nitrogen and carbon dioxide isotherms used to obtain the micropore volume [31,38]:

1)  $W_0(N_2) = W_0(CO_2)$ : This case occurs in activated carbons with a medium level of activation, where there are no constraints due to the higher degree of activation and hence the access of both adsorbates inside the micropores is the same. In this case the micropore size distribution is considered to be homogeneous, BCT0.33 and BCTP1 belong to this category.

2)  $W_0(N_2) > W_0(CO_2)$ : When this occurs, the activated carbon presents a high degree of activation and therefore there is a wider size distribution of micropores. In this case, N<sub>2</sub> molecules fill the entire volume of micropores, whereas CO<sub>2</sub> only fills the narrower micropores (<0.7 nm). This is the case of BCD0.26 and BCDP1.

3)  $W_0(N_2) < W_0(CO_2)$ : This case occurs when there are constrictions at the entrance to the micropores restricting the access of N<sub>2</sub> due to the low temperature at which the adsorption is performed. However, the molecules of CO<sub>2</sub> can enter because the adsorption of CO<sub>2</sub> is carried out at a higher temperature. This occurs in activated carbon with low degree of activation. This is the case of TM0.43 and TMP1.

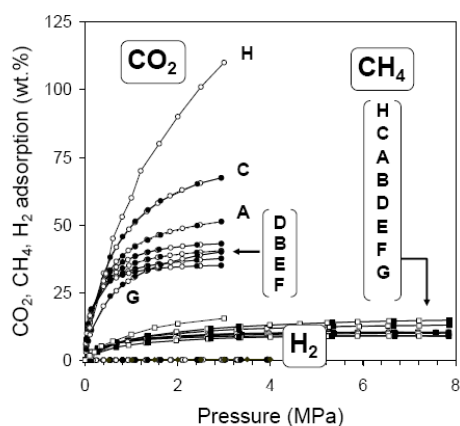
The energy characteristic of adsorption ( $E_0$ ) makes it possible to evaluate the strength of the interaction CO<sub>2</sub>-adsorbent. As the energy characteristic  $E_0$  of the activated carbons is increased for the adsorption of CO<sub>2</sub>, the surface area value decreases. In carbonaceous solids with a similar structure, CO<sub>2</sub> molecules will experience stronger interactions with solids with less space to make contact, and the strength to keep the molecules at the

surface will be greater although a lower amount of particles will be adsorbed compared to materials with higher surface areas [39].

### 3.3. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> capture capacity

Nowadays, room temperature storage under pressure of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (both alternative fuels to conventional gasoline and diesel) and CO<sub>2</sub> (storage and transport for short-term CO<sub>2</sub> storage for CCS technologies) is of a great interest. Before this is analyzed, it must be remembered that storage takes place via a high-pressure adsorption process. Hence, it is both the properties of the adsorbents (mainly surface area, micropore volume and narrow micropore volume) and the “relative pressure” reached (depending on the physical properties of the gas analyzed) that will control the storage capacity of these adsorbents.

High pressure CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms are shown in Figure 8, whereas the adsorption capacities are presented in Table 7.



**Figure 8.** High pressure CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms of the activated carbons obtained and of commercial activated carbons.

The shape of the adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> for the assorted microporous materials is monotonically concave and therefore can be classified as type I according to the IUPAC classification.

**Table 7.** CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> capture capacities of the activated carbons obtained and of the commercial activated carbons (Units: mass fraction %).

| P (MPa) →       | CO <sub>2</sub> adsorption capacity |       |        | H <sub>2</sub> adsorption capacity |      |      | CH <sub>4</sub> adsorption capacity |      |               |       |
|-----------------|-------------------------------------|-------|--------|------------------------------------|------|------|-------------------------------------|------|---------------|-------|
|                 | 0.1                                 | 1     | 3      | 0.1                                | 1    | 4    | 0.1                                 | 1    | 4             | 8     |
| BCT0.33         | 13.51                               | 41.37 | 51.24  | 0.00                               | 0.04 | 0.27 | 1.72                                | 7.78 | 11.77         | 13.00 |
| BCTP1           | 14.56                               | 35.39 | 40.46  | 0.02                               | 0.08 | 0.28 | 2.11                                | 7.27 | 9.94          | 10.39 |
| BCD0.26         | 12.80                               | 49.36 | 67.42  | 0.00                               | 0.08 | 0.25 | 1.47                                | 7.72 | 13.05         | 14.79 |
| BCDP1           | 15.07                               | 37.79 | 43.09  | 0.00                               | 0.06 | 0.23 | 2.09                                | 7.41 | 10.13         | 10.31 |
| TM0.43          | 15.18                               | 33.32 | 37.61  | 0.00                               | 0.06 | 0.24 | 2.34                                | 7.31 | 9.59          | 9.97  |
| TMP1            | 15.69                               | 32.41 | 35.05  | 0.01                               | 0.08 | 0.25 | 2.34                                | 7.01 | 8.92          | 9.11  |
| Filtrisorb F400 | 8.83                                | 29.96 | 40.01  | 0.01                               | 0.06 | 0.18 | 1.42                                | 5.77 | 8.58          | 8.96  |
| Maxsorb         | 12.00                               | 60.00 | 110.00 | 0.01                               | 0.10 | 0.35 | 1.80                                | 9.50 | 15.50 (3 MPa) |       |

The shapes of the isotherms indicate that the adsorbate-adsorbent interactions for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are different. The presence of a prominent elbow in the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at low pressures ( $p < 1$  MPa) may imply specificity in the CO<sub>2</sub>-activated carbon interaction. The CO<sub>2</sub> uptake is significantly greater than the H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> uptake for all the activated carbons tested and the commercial activated carbons. This clearly evidences the selectivity of the adsorbents towards CO<sub>2</sub> [40].

### 3.3.1 CO<sub>2</sub> adsorption

#### 3.3.1.1 Influence of the textural properties

On comparing the capacity of the activated carbons for adsorbing CO<sub>2</sub> it can be seen that BCD0.26 shows the largest CO<sub>2</sub> uptake over the pressure range tested (a mass fraction of 67.42 % at 3 MPa). The commercial activated carbons F400 and Maxsorb exhibit at low pressures (< 0.1 MPa), a lower CO<sub>2</sub> capture capacity than the activated carbons obtained in this study, possibly due to a more reduced ultra-microporosity development (< 0.7 nm), as can be seen in Table 5. As the pressure increases up to 3 Mpa, the commercial activated carbon F400, which has a BET area similar to that of BCTP1, shows a CO<sub>2</sub> capture capacity similar to that of BCTP1, possibly due to an increase in medium-microporosity and mesoporosity (Table 5 and Table 7). However, F400, has a lower CO<sub>2</sub> capture capacity than BCT0.33, BCD0.26 and BCDP1. Thus, the greater the narrow microporosity of the activated carbon, the higher the CO<sub>2</sub> capture at low pressures (e.g. TM0.43 or TMP1), whereas an increase in the pore size and specific BET surface area of the activated carbon increases the CO<sub>2</sub> capture

capacity at higher pressures (e.g. BCT0.33 or BCD0.26). This means that CO<sub>2</sub> capture capacity at atmospheric pressure is governed mainly by the narrow microporosity of the adsorbent [41-43]. It will therefore be worthwhile to study the possibility of using the activated carbons obtained from TM and TMP to CO<sub>2</sub> capture at atmospheric conditions. However, at higher pressures most of the sample porosity will be used for storage, so that CO<sub>2</sub> will be also adsorbed in the medium size microporosity range (pore sizes between 0.7 and 2 nm) [41]. This is evidenced by the commercial activated carbon Maxsorb that presents the highest adsorption capacity at 3 MPa due to its large specific surface area BET (3420 m<sup>2</sup>/g) and its high total pore volume (1.681 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).

The CO<sub>2</sub> capture capacities observed in the literature for commercial activated carbons and molecular sieves are comparable to those obtained in this work, Table 8.

**Table 8.** CO<sub>2</sub> capture capacities of the commercial activated carbons.

|                     | CO <sub>2</sub> uptake/<br>mmol g <sup>-1</sup><br>(mass fraction %) | Temperature<br>(°C) | Pressure<br>(MPa) | Reference |
|---------------------|--|---------------------|-------------------|-----------|
| BPL                 | 7.28 (32.03)   | 28                  | 3.45              |           |
| Norit R1 Extra      | 10.2 (44.88)   | 25                  | 3.93              | [44]      |
| A10                 | 8.5 (37.40)  | 25                  | 3.45              |           |
| Maxsorb             | 23 (101.20)  | 25                  | 3.45              |           |
| ACF (A-20)          | 15.30 (67.32)  | 30                  | 3                 | [45]      |
| G-32 H              | 8.5 (37.40)  | 25                  | 2                 |           |
| Molecular sieve 13X | 5.2 (22.88)  | 25                  | 2                 | [46]      |
| Molecular sieve 4A  | 4.8 (21.12)  | 25                  | 2                 |           |

### 3.3.1.2 Influence of the chemistry composition

It has been recognized that the surface chemistry of activated carbon can strongly affect adsorption capacity [29]. It has been shown that the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated carbons -which is governed by physical adsorption- can be increased by introducing nitrogen functional groups to their structure [29,31,47,48]. Due to the acidic role of CO<sub>2</sub> (weak Lewis acid), it can be expected that the introduction of Lewis bases onto the activated carbon surfaces will favour the CO<sub>2</sub> capture performance of these materials. The basicity of activated carbon can be associated with: (i) resonating

1  $\pi$ -electrons of carbon aromatic rings that attract protons, and (ii) basic surface  
 2 functionalities (e.g., nitrogen containing groups) that are capable of binding with  
 3 protons.  
 4

5  
 6 Therefore, one way of increasing basicity is: i) to remove or neutralize the acidic  
 7 functionalities (e.g. high temperature (>700 °C) heat treatment under inert atmosphere),  
 8 or ii) to replace acidic groups with proper basic groups (e.g., basic nitrogen  
 9 functionalities), which can enhance the interactions between the carbon surface and  
 10 acid molecules (e.g. H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> [49] or CO<sub>2</sub> [29-31,47,48]) by linkage such as  
 11 dipole–dipole bonds, H-bonding, covalent bonding, and so on [50]. In particular,  
 12 nitrogen containing functionalities can be introduced through either reaction with  
 13 nitrogen containing reagents (such as NH<sub>3</sub>, nitric acid, and amines) or activation with  
 14 nitrogen containing precursors [29-31]. Thus, it has been reported that amides, imides,  
 15 imines, amines and nitriles are predominant at low activation temperatures (<600 °C)  
 16 while thermally stable aromatic rings such as pyrrole and pyridinic-like functionalities  
 17 dominate at higher temperatures (>600 °C) [30].  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28

29 The activation conditions of the present study (activation temperature (750 °C) and  
 30 bioprecursors with high a structural nitrogen content) increased the CO<sub>2</sub> adsorption  
 31 capacity. The activation temperature was adjusted to 750 °C causing the removal or  
 32 neutralization of the acidic functionalities. Also, the chemical activation was carried  
 33 out using precursors containing a certain amount of nitrogen (BCT, BCD, BCTP and  
 34 BCDP), Table 3, and as a result activated carbons with significant nitrogen contents of  
 35 up to 6.21 % were obtained possibly present in the form of pyrrole and pyridinic-like  
 36 structures due to the high activation temperature. The probable formation of these basic  
 37 nitrogen groups could be useful for adsorption of acid gases such as CO<sub>2</sub> [29].  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46

### 47 **3.3.2 H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption**

48  
 49 It can be observed from Table 7 that all the materials have a low or moderate CH<sub>4</sub>  
 50 adsorption capacity and a very low H<sub>2</sub> adsorption capacity (< 0.30 %), in agreement  
 51 with other works in the literature [43,51]. The differences observed in the adsorption of  
 52 CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> suggest that these activated carbons may be suitable for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation  
 53 processes, particularly at high pressures (p > 1 MPa), such as PSA processes from  
 54 gasification streams [40]. Pressure Swing Adsorption (PSA) shows promise for  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65

1 application in pre-combustion capture in IGCC plants, where a stream at elevated  
 2 pressure (35 to 45 bar) consisting mostly of CO<sub>2</sub> and hydrogen (H<sub>2</sub>) needs to be  
 3 separated [52]. Pressure swing adsorption (PSA) using solid sorbents is attracting  
 4 increasing interest due to its low energy and capital investment costs [16]. Puertollano  
 5 (Spain) has the largest coal-based IGCC plant (Integrated Gasification Combined Cycle  
 6 plant) in the world. Owned by ELCOGAS, this IGCC plant houses the first pilot plant  
 7 in the world designed for capturing CO<sub>2</sub> and purifying H<sub>2</sub> by means of PSA.  
 8  
 9

10  
 11 The differences observed in the adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> suggest that these activated  
 12 carbons may be suitable for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation processes to obtain alternative fossil  
 13 fuels. Natural gas, which is primarily composed of methane (CH<sub>4</sub>), is also generated by  
 14 the decomposition of municipal waste in landfills and manure from livestock  
 15 production. However, the presence of impurities such as CO<sub>2</sub> is a drawback and  
 16 purification of the gas to remove CO<sub>2</sub> is necessary.  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25

26 Also, active carbons are very good materials for storing methane by applying  
 27 adsorption at room temperature and moderate pressure (typically 3.5 MPa). Indeed,  
 28 active carbons may be mainly microporous and it is now recognised that micropores  
 29 are the most efficient at adsorbing methane [53]. Thus, the activated carbons could be  
 30 applied to separate CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> due to their different adsorption capacities. The activated  
 31 carbons with the highest CH<sub>4</sub> adsorption capacity at high pressures were BCD0.26  
 32 (13.05 wt. %) and BCT0.33 (11.77 wt. %) at 4 MPa, and Maxsorb (15.50 wt. %) at  
 33 3 MPa. On the other hand, the activated carbons with the highest methane adsorption  
 34 capacity at atmospheric pressures (0.1 MPa) were TM0.43 (2.34 wt. %) and TMP1  
 35 (2.34 wt. %), due to their highly developed ultra-microporosity.  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44

45 The adsorbents obtained in this study have methane adsorption  
 46 capacities comparable to similar materials reported in the literature [19]. The methane  
 47 adsorption capacities at 25 °C and 4 MPa reported by other authors were (in units of  
 48 mmol g<sup>-1</sup> (wt. %)): 6.97 (11.15) [54], 7.68 (12.29) [55], and 8.5 (13.60) [19], 8.38  
 49 (13.41) (at 40 bar and 40 °C) and 11.35 (18.16) (at 40 bar and 20 °C) [18]. Hence, the  
 50 activated carbons produced in the present study appear to be very promising as  
 51 methane adsorbents.  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58

59 **4. Conclusions**  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65



The influence of tannin-collagen interactions is reflected in the higher thermal stability of the vegetable-tanned leather waste when compared with that of untanned skin, and in the production of adsorbent materials.

The activated carbons obtained from the mixture of leather wastes and its char have intermediate micropore volumes in comparison with the activated carbons obtained from the other corresponding materials. They are essentially microporous with a certain degree of mesoporosity, and present BET surface areas and  $V_{TOT}$  of up to  $1602 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $0.695 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectively. Activation of the tannin mixture with and without a previous pyrolysis stage results in ultra-microporous materials. In addition, the activation of the Dried Collagenous Biomaterial and its char lead to adsorbent materials with a higher micropore volume and a more highly developed medium-microporosity. Direct activation of all the materials led to an increase in the medium-sized micropore volume and micropore size.

The activated carbons obtained showed a high  $\text{CO}_2$  adsorption capacity, a low or moderate  $\text{CH}_4$  adsorption and a very low  $\text{H}_2$  adsorption. Adsorbents prepared from the leather wastes and the Dried Collagenous Biomaterial without a previous pyrolysis stage showed the highest  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  adsorption capacities at high pressures due to their highly developed microporosity, comparable to that of diverse commercial activated carbons. The adsorbents obtained from the mixture of tannins or their corresponding pyrolyzed material presented the highest  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  adsorption capacity at atmospheric pressure due mainly to their more highly developed ultra-microporosity. The activated carbons obtained from the char of the leather wastes and the Dried Collagenous Biomaterial, also showed a high adsorption capacity at atmospheric pressure due to their lower micropore size and higher ultra-micropore volume.

These results open up the way to apply these adsorbent materials in  $\text{CO}_2$  capture to the production  $\text{H}_2$  in IGCC plants with PSA process, and to separating or concentrating mixtures of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  in natural gas feeds for use as fossil fuel or in  $\text{CH}_4$  storage systems.

**Acknowledgements**

The authors are grateful for the financial support provided by MEC through the project PET2007\_0421\_02. The authors thank Miquel Farrés Rojas S.A. for providing the leather wastes.

**References**

- [1] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, R.R. Gil, B. Ruiz, Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014) 209-216.
- [2] R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E. Fuente, Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 98 (2012) 129-136.
- [3] F. Paradela, F. Pinto, A.M. Ramos, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 392-398.
- [4] G.-G. Choi, S.-H. Jung, S.-J. Oh, J.-S. Kim, Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO<sub>2</sub> activation of pyrolysis char, *Fuel Processing Technology* 123 (2014) 57-64.
- [5] J.F. González, S. Román, J.M. Encinar, G. Martínez, Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 134-141.
- [6] F.A. López, T.A. Centeno, I. García-Díaz, F.J. Alguacil, Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013) 551-558.
- [7] P.T. Williams, A.R. Reed, High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 971-986.
- [8] G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Minimizing activated carbons production cost, *Fuel Process Technol* 90 (2009) 952-957.
- [9] A. Kaithwas, M. Prasad, A. Kulshreshtha, S. Verma, Industrial wastes derived solid adsorbents for CO<sub>2</sub> capture: A mini review, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 1632-1641.
- [10] L.C.A. Oliveira, C.V.Z. Coura, I.R. Guimaraes, M. Gonçalves, Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1094-1099.
- [11] I.C. Kantarli, J. Yanik, Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 348-356.
- [12] J.D. Putshak'a, I.O. Akpabio, Adsorption performance of activated carbon from leather buffing waste, *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 105 (2010) 313-319.
- [13] O. Yilmaz, I. Cem Kantarli, M. Yuksel, M. Saglam, J. Yanik, Conversion of leather wastes to useful products, *Resour., Conserv. Recycl.* 49 (2007) 436-448.
- [14] L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, M. Gonçalves, D.Q.L. Oliveira, L.C.M. Costa, Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3710-3712.
- [15] J. Kong, Q. Yue, L. Huang, Y. Gao, Y. Sun, B. Gao, Q. Li, Y. Wang, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather

- waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 62-71.
- [16] M. Ho, G. Allinson, D. Wiley, Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4883-4890.
- [17] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1633-1645.
- [18] J. Srenscek-Nazzal, W. Kaminska, B. Michalkiewicz, Z.C. Koren, Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses, *Industrial Crops and Products* 47 (2013) 153-159.
- [19] D. Lozano-Castelló, J. Alcañiz-Monge, M.A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials, *Fuel* 81 (2002) 1777-1803.
- [20] R.R. Gil, B. Ruiz, M.S. Lozano, M.J. Martín, E. Fuente, VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning, *Chemical Engineering Journal* 245 (2014) 80-88.
- [21] M.L. Aldema-Ramos, J.C. Castell, Z. E. Muir, J.M. Adzet, R. Sabe, S. Schreyer, Decorin content and Near Infrared Spectroscopy Analysis of Dried Collagenous Biomaterial Samples, *Biomolecules* 2 (2012) 622-634.
- [22] Y. Gensterblum, P. van Hemert, P. Billefont, A. Busch, D. Charrière, D. Li, B.M. Krooss, G. de Weireld, D. Prinz, K.H.A.A. Wolf, European inter-laboratory comparison of high pressure CO<sub>2</sub> sorption isotherms. I: Activated carbon, *Carbon* 47 (2009) 2958-2969.
- [23] J.P. Marco-Lozar, M. Kunowsky, F. Suarez-Garcia, J.D. Carruthers, A. Linares-Solano, Activated carbon monoliths for gas storage at room temperature, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 9833-9842.
- [24] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon, *Gas Separation & Purification* 7 (1993) 241-245.
- [25] M.A. Lillo-Ródenas, A. Ros, E. Fuente, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, A. Linares-Solano, Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides., *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 168-174.
- [26] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry, *Fuel Process Technol* 121 (2014) 25-31.
- [27] J.A. Caballero, R. Font, M.M. Esperanza, Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 47 (1998) 165-181.
- [28] I.I. El-Sharkawy, K. Uddin, T. Miyazaki, B.B. Saha, S. Koyama, J. Miyawaki, S.-H. Yoon, Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 73 (2014) 445-455.
- [29] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7165-7172.
- [30] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 143-151.
- [31] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C.E. Snape, Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, *Fuel* 86 (2007) 22-31.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [32] M.G. Plaza, K.J. Thurecht, C. Pevida, F. Rubiera, J.J. Pis, C.E. Snape, T.C. Drage, Influence of oxidation upon the CO<sub>2</sub> capture performance of a phenolic-resin-derived carbon, *Fuel Process Technol* 110 (2013) 53-60.
  - [33] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Roquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Phys. Chem.* 57 (1985) 603-619.
  - [34] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
  - [35] S. García, M.V. Gil, C.F. Martín, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 549-556.
  - [36] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon, *Gas Separation & Purification* 7 (1993) 241-245.
  - [37] A. Ahmadpour, D.D. Do, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon* 35 (1997) 1723-1732.
  - [38] D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts, *Carbon* 44 (2006) 2301-2307.
  - [39] S.A. Dastgheib, T. Karanfil, The effect of the physical and chemical characteristics of activated carbon on the adsorption energy and affinity coefficient of Dubinin equation, *J. Colloid and Interface Science* 292 (2005) 312-321.
  - [40] F.G. Wiessner, Basics and industrial applications of pressure swing adsorption (PSA), the modern way to separate gas, *Gas Sep. Purif.* 2 (1988) 115-119.
  - [41] C.F. Martín, S. García, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents, *Energy Procedia* 4 (2011) 1222-1227.
  - [42] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 1765-1771.
  - [43] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2370-2381.
  - [44] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 369-376.
  - [45] B.B. Saha, S. Jribi, S. Koyama, I.I. El-Sharkawy, Carbon Dioxide Adsorption Isotherms on Activated Carbons, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 1974-1981.
  - [46] R.V. Siriwardane, M.-S. Shen, E.P. Fisher, J.A. Poston, Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energ. Fuel* 15 (2001) 279-284.
  - [47] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Fuel* 86 (2007) 2204-2212.
  - [48] J. Przepiórski, M. Skrodzewicz, A.W. Morawski., High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 235-242.
  - [49] A. Bagreev, S. Bashkova, T.J. Bandosz, Adsorption of SO<sub>2</sub> on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes, *Langmuir* 18 (2002) 1257-1264.

\*Highlights (for review)

### **HIGHLIGHTS**

Valorization of biocollagenic wastes by KOH activation ( $S_{\text{BET}}$  of up to 2000 m<sup>2</sup>/g)

More developed microporosity of ACs: ultra-micro (tannins), medium-size micro (skin)

Direct activation of collagenic materials increased the medium-size microporosity

ACs from leather waste can be applied to gas storage at high pressure:  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{H}_2$



## **5. COLABORACIONES CON OTROS GRUPOS DE INVESTIGACIÓN**







El siguiente apartado 5.1 de la tesis surge como resultado de la colaboración surgida con el Grupo de de investigación de Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA) de la Universidad de Girona, y que se englobaría dentro del **proyecto nacional PETRI** denominado: “Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso” (**PET2007-0421-02**), 2007-2009, cuya entidad financiadora ha sido el MEC, siendo Enrique Fuente Alonso el investigador principal del proyecto (3), y en el que han participado también el centro tecnológico Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA) y la empresa cofinanciadora Miguel Farrés Rojas SA, siendo estas entidades parte integrante en el Sector del Curtido.

## 5.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

La industria del cuero se ha asociado frecuentemente con una alta contaminación debido a los malos olores, residuos orgánicos y alto consumo de agua. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) están presentes en una gran cantidad de emisiones gaseosas (167, 168). Las emisiones de COVs en la industria del cuero pueden ocurrir durante los procesos de acabado de la piel si se utilizan disolventes orgánicos, y durante otros procesos, tales como el engrase y secado. Si se utilizan disolventes orgánicos desengrasantes durante el remojo en la fabricación de cuero tipo ante, estos compuestos orgánicos volátiles también pueden evaporarse a la atmósfera. Son considerados como contaminantes nocivos para la salud humana y el medio ambiente. Algunos ejemplos comunes de compuestos orgánicos volátiles incluyen benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, formaldehído, y los hidrocarburos halogenados. El tolueno se utiliza en esta tesis como representativo de compuestos orgánicos volátiles. Ejemplos de industrias/procesos en los que los trabajadores pueden estar expuestos al tolueno incluyen el curtido de pieles y la impresión, pintura y también donde se usan lacas, colorantes y agentes desengrasantes. El tolueno puede ser absorbido a través de las vías respiratorias, la piel y el tracto digestivo. Puede dañar el sistema nervioso central, el hígado e irritar las vías respiratorias (169).

Técnicas tales como la adsorción, la absorción, condensación, oxidación catalítica y la oxidación térmica han sido desarrolladas para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (170). La adsorción es una tecnología de reducción de olores eficaz para corrientes de gas que contienen bajas concentraciones de compuestos orgánicos. Cuando se utiliza la adsorción como tecnología de remediación, la característica de diseño más importante es la selección de un adsorbente apropiado, que depende en gran medida de la naturaleza química de la corriente gaseosa. El carbón activado es el adsorbente más comúnmente utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. Como se detalla en la literatura, la adsorción por carbón activado se considera una tecnología eficaz para una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles incluyendo gases o vapores tales como tolueno, formaldehído, metil terc-butil éter (MTBE), benceno, así como mezclas de compuestos orgánicos volátiles (171-175), debido a que los carbones activados tienen una gran área superficial, una alta porosidad y elevadas capacidades de adsorción (176). La capacidad de adsorción de un carbón activado dependerá del área superficial, volumen de poros, porosidad y grupos funcionales químicos.

Existe una gran variedad de estudios relacionados con la adsorción de tolueno, con finalidades y objetivos distintos. En la mayoría de ellos la concentración de COV con la que se trabaja es claramente superior a la que se ha utilizado en esta tesis (100 ppm v/v). Por otra parte, la adsorción del tolueno se estudia con carbones activados granulados (177-186), y en menor proporción hay estudios que utilizan fibras de carbón activado (187-190), carbón en forma de pellets (191) y aerogeles (192, 193).

Los estudios más iniciales relacionados con la adsorción del tolueno, se basan principalmente en el estudio del proceso de adsorción en estático, con la finalidad de obtener las isotermas de adsorción. Seguidamente se llevaron a cabo la comparación de sus resultados experimentales con diferentes modelos teóricos (188, 190, 191, 194).

Estudios posteriores, se centran en la influencia de distintas variables, tanto de proceso como características de los adsorbentes y adsorbatos.

Un primer grupo de estudios se basa en el efecto de variables del proceso de adsorción, como la humedad relativa, la temperatura, el caudal de gas a tratar y la concentración de COV sobre la capacidad de eliminación (179, 183, 185, 195, 196). De forma general, se puede concluir que:

- Una mayor humedad relativa en el gas de entrada, provoca una disminución de la capacidad de adsorción del tolueno, debido al bloqueo de poros provocado por el agua adsorbida.
- Un aumento del caudal de gas a tratar, y/o un aumento de la temperatura, disminuyen la capacidad de adsorción de tolueno de los materiales. El aumento de temperatura causa un aumento de la energía cinética de las moléculas, disminuyendo la capacidad de adsorción. Asimismo, un aumento de caudal implica una disminución del tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato, lo que provoca una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento de la concentración de COV de entrada causa una saturación más rápida del adsorbente, aunque no implique una disminución de la capacidad de eliminación.

Por otra parte, existe una gran variedad de estudios que tienen como objetivo el determinar posibles relaciones entre las características del adsorbente, tanto químicas como texturales, y su capacidad de adsorción de tolueno (178, 181, 189, 192, 197-199). En general, se concluye que la microporosidad de los adsorbentes es la característica que influye de forma más importante en la adsorción de tolueno, principalmente la microporosidad más estrecha, es decir, los microporos con un tamaño inferior a 1.05 nm (192) o, con más detalle, con un tamaño inferior a 0.7 nm (182).

La viabilidad económica de la aplicación de un sistema de adsorción con carbón activado depende en gran parte de la regeneración y el reciclaje del adsorbente una vez la capacidad de adsorción de éste se ha agotado. En la actualidad existen distintos métodos para el tratamiento y la regeneración de carbones activados con compuestos orgánicos, pero el más utilizado es el proceso de regeneración térmica mediante la inyección directa de vapor de agua (194, 200-204).

El proceso de regeneración por vía térmica requiere fuertes inversiones, y las pérdidas de carbón pueden llegar hasta del 10 % por ciclo de regeneración. Es decir, después de

unas 10-12 regeneraciones, estadísticamente, se perdería toda la masa de carbón inicial. A la vez, la capacidad de adsorción del carbón regenerado es algo inferior a la del nuevo carbón (205).

Debido a los altos costes de la regeneración térmica y la desventaja de no poder realizarla in-situ, en los últimos años el número de estudios relacionados con nuevas tecnologías de regeneración de carbones activados ha aumentado de forma considerable. Uno de los campos más estudiados ha sido la aplicación de procesos avanzados de oxidación (PAOs) (206-212). Estos procesos se basan en la generación de radicales libres, principalmente radicales hidroxilo (OH), que reaccionan fácilmente con compuestos orgánicos (las constantes de velocidad de reacción varían entre  $10^6$  y  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Las ventajas de este tipo de proceso son que la regeneración tiene lugar in-situ y que los PAOs han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de compuestos orgánicos (209).



## ARTÍCULO IV

*VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning*

R.R. Gil, B. Ruiz, M.S. Lozano, M.J. Martín, E. Fuente.  
*Chemical Engineering Journal*, 245, 2014, 80-88.





### Resumen

La industria de curtición de pieles utiliza un residuo de la industria cárnica como es la piel, para la producción de cueros. Por tanto, es una industria que recicla y utiliza como materia prima un residuo. A pesar de ello, no deja de generar cierta cantidad de residuos, tanto en emisiones gaseosas como en efluentes líquidos y residuos sólidos.

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son, entre otros, contaminantes gaseosos generados en la industria del curtido. En este artículo se ha centrado el estudio en la eliminación, mediante carbones activados de los contaminantes orgánicos volátiles (COVs), haciendo uso del tolueno como compuesto representativo.

Se han visto anteriormente las tecnologías de eliminación de COVs desarrolladas hasta el momento. Entre ellas destaca la adsorción por carbones activados, altamente eficaz para la retención de este tipo de compuestos debido a su gran área superficial, alta porosidad y elevadas capacidades de adsorción.

En este artículo se preparan carbones activados a partir de la mezcla de residuos sólidos de curtición vegetal (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar) mediante activación química con varios agentes alcalinos (KOH, NaOH y  $K_2CO_3$ ). Se estudió la capacidad de activación por parte del  $K_2CO_3$  en comparación con la de los hidróxidos, ya que es un material no peligroso, fácil de manejar, e incluso adecuado para su uso como un aditivo alimentario.

Se ha hecho uso de dos metodologías de preparación de carbones activados a partir de la mezcla de residuos sólidos de curtición vegetal: i) activación química, o ii) activación química con etapa previa de pirólisis.

Se estudió la influencia de las diferentes metodologías de activación en el desarrollo de las propiedades químicas y texturales de los carbones activados obtenidos, así como la capacidad de adsorción de tolueno de los mismos.

Finalmente, se hicieron estudios por termobalanza sobre la regeneración térmica en atmósfera inerte de nitrógeno de los carbones activados agotados.

### Conclusiones

- Se obtuvieron carbones activados por activación química con agentes alcalinos (KOH, NaOH y  $K_2CO_3$ ) a partir de residuos sólidos de curtición vegetal.
- Los adsorbentes preparados son, básicamente, microporosos con un cierto grado de mesoporosidad. Los carbones activados obtenidos mediante activación con KOH o  $K_2CO_3$ , con y sin una etapa previa de pirólisis, presentan los mayores valores del área superficial  $S_{BET}$ , volumen total de poros a  $p/p^0$ : 0,95, y volumen de microporos total, en comparación con las activaciones con NaOH.
- El carbón activado con el mayor desarrollo textural se obtuvo para la activación con KOH en relación 3:1 con etapa previa de pirólisis:  $S_{BET}$ :  $2719 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_{TOT}$ :  $1.184 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a  $p/p^0$ : 0,95, y  $V_{tot}$  microp:  $0.829 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .
- La activación química de los residuos de cuero con KOH o  $K_2CO_3$ , y la activación del char con KOH a una baja relación de agente activante:precursor, dieron lugar a adsorbentes con una alta capacidad de adsorción de tolueno a

concentraciones en los umbrales de olor (27 mg tolueno g<sup>-1</sup> adsorbente), VLA-ED (288 mg tolueno g<sup>-1</sup> adsorbente) o VLA-EC (700 mg tolueno g<sup>-1</sup> adsorbente), en comparación con varios carbones activos comerciales (NORIT RB3, WV-A1100 o Centaur HSV).

- Se ha demostrado que es posible obtener por activación química con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, carbones activados con propiedades texturales, grupos funcionales químicos y capacidad de adsorción de tolueno comparable a los carbones activados obtenidos con otros agentes alcalinos más ampliamente utilizados tales como KOH o NaOH.
- No hay relación directa entre las características de textura, grupos funcionales químicos y la capacidad de adsorción de tolueno, y un equilibrio entre todas estas características se hace necesario para explicar las altas capacidades de adsorción obtenidas en algunos casos.





## VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning



R.R. Gil<sup>a</sup>, B. Ruiz<sup>a</sup>, M.S. Lozano<sup>b</sup>, M.J. Martín<sup>c</sup>, E. Fuente<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, E-33080 Oviedo, Spain

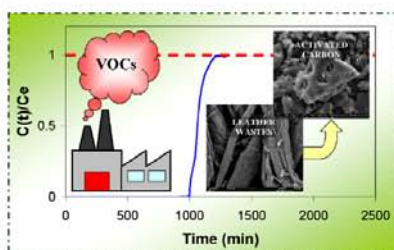
<sup>b</sup>Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), Avda. Pla de la Massa, s/n, 08700 Igualada, Barcelona, Spain

<sup>c</sup>Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUA), Institut de Medi Ambient, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, E-17071 Girona, Spain

### HIGHLIGHTS

- Characterization and valorization of vegetable-tanned leather wastes.
- Activated carbons prepared by chemical activation with KOH, NaOH and  $K_2CO_3$ .
- The adsorbents obtained are mainly microporous with a certain degree of mesoporosity.
- The activated carbons present specific surface area- $S_{BET}$  of up to  $2719\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .
- Superior performance for adsorption of VOCs (700 mg of Toluene/g adsorbent).

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 December 2013

Received in revised form 31 January 2014

Accepted 3 February 2014

Available online 11 February 2014

#### Keywords:

Vegetable-tanned leather waste

Alkaline chemical activation

Activated carbon

VOCs

Toluene adsorption

### ABSTRACT

The objective of this work was to obtain low-cost adsorbent materials in order to remove VOC pollutants. Toluene was chosen as a model of volatile organic compounds for this study. Microporous activated carbons were obtained from vegetable-tanned leather wastes (shavings, trimmings and buffing dust) by means of chemical activation with alkaline agents (KOH, NaOH and  $K_2CO_3$ ). A specific BET surface area, total pore volume ( $V_{TOT}$ ) and total micropore volume ( $V_{MI}$ ) of  $2719\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $1.184\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  and  $0.829\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , respectively, were obtained by KOH-activation, whereas  $K_2CO_3$ -activation yielded values of  $1645\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $0.712\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  and  $0.536\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , respectively. Low-cost activated carbons with textural properties, chemical functional groups and a capacity for toluene adsorption comparable to that of activated carbons obtained with KOH or NaOH were produced from these wastes by means of  $K_2CO_3$  chemical activation. Toluene adsorption values at concentrations on the odour threshold-5 ppm (27 mg VOC/g), TLV-TWA-50 ppm (288 mg VOC/g) or TLC-C-100 ppm (700 mg VOC/g) higher than commercial activated carbons such as NORIT RB3, WV-A1100 or Centaur HSV were obtained.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The leather tanning industry transforms hides and skins – by-products from the meat and dairy industry – which are a

putrescible material – into leather, a stable material with applications in downstream sectors of the consumer goods industry. Footwear, garments, furniture, automotive and leather goods industries are the most important outlets for EU tanners' products. The leather industry is the main output of hides and skins which would otherwise have to be disposed of by other means, such as by landfill and incineration.

\* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.

E-mail address: [enriquef@incar.csic.es](mailto:enriquef@incar.csic.es) (E. Fuente).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.012>

1385-8947/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

However, the leather industry has often been associated with high pollution due to the bad smells, organic wastes and high water consumption caused during the traditional manufacturing processes. There are several potential sources of air emissions in the leather tanning and finishing industry. Volatile organic compounds (VOCs) are present in a high number of gaseous emissions [1,2]. Emissions of VOCs may occur during the finishing processes, if organic solvents are used, and during other processes, such as fatliquoring and drying. If organic degreasing solvents are used during soaking in suede leather manufacture, these VOCs may also evaporate to the atmosphere. They are considered as harmful pollutants for both human health and environment. Some common examples of VOCs include benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, formaldehyde, and halogenated hydrocarbons. Toluene was used in this study as being representative of VOCs. Examples of industries/processes where workers can be exposed to toluene include leather tanning and printing, painting and also where lacquers, dyes, and degreasing agents are used. Toluene can be absorbed through airways, skin, and the digestive tract. It can damage the central nervous system, the liver and irritate the respiratory tract [3].

Techniques such as adsorption, absorption, condensation, catalytic oxidation and thermal oxidation have been developed to remove VOCs [4]. Adsorption is an effective odour abatement technology for gas streams containing low concentrations of organic compounds. When adsorption is used as remediation technology, the most important design consideration is the selection of an appropriate adsorbent, which is largely dependent on the chemical nature of the gaseous stream. Activated carbon (AC) is the most commonly used adsorbent for VOCs removal. As reported in the literature, adsorption by activated carbons is considered an efficient technology for a wide range of VOCs including gases or vapours such as toluene, formaldehyde, methyl tert-butyl ether (MTBE), benzene, as well as mixtures of VOCs from air pollution sources [5–9], because they have a large surface area, high porosity and rapid adsorption capabilities [10]. The adsorption capacity of an activated carbon will depend on its surface area, pore volume, porosity and chemical functional groups. Nowadays, efforts are being made to produce low-cost alternatives to activated carbons from a wide range of waste precursors (agricultural waste [10], sewage sludge [11], biomass [12], tires [13], etc.). The benefits of using waste-based adsorbents would not only be a significant reduction in adsorption technology operational costs, but also the valorization of these wastes.

Chemical activation has been shown to be an efficient method to obtain carbons with a high surface area and narrow micropore distribution. Activating agents frequently used are  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$  and  $NaOH$ .  $KOH/NaOH$  chemical activation is a widely used and effective method for the production of activated carbon with a narrow pore size distribution and a well-developed porosity, which enhances the adsorption capacity of the resulting adsorbent [14,15]. In addition,  $K_2CO_3$  – a material that is not deleterious and is suitable for use as a food additive – has been found to be a very effective activating agent in the preparation of activated carbon [16,17].

In the literature, there is very little information available about the use of leather wastes as precursors of activated carbon [18–26]. Noteworthy among these studies are the activated carbons prepared by Kantarli and Yanik (2010) who studied the physical and chemical activation of chromium and vegetable leather shavings using  $CO_2$ ,  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ , and their application for the adsorption of methylene blue, phenol and Cr (VI) from aqueous solutions [18]. They obtained activated carbons with a specific surface area- $S_{BET}$  of  $1200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .

The aim of this study is to develop low-cost adsorbents with a suitable porosity and adsorption capacity for retaining

contaminants, VOCs, present in the air by means of chemical activation using different alkaline activating agents. In order to achieve this goal, different alkaline reagents were used ( $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ ) as activation agents. A mixture of vegetable-tanned leather solid wastes (shavings, trimmings and buffing dust) and the char obtained from the pyrolysis of this mixture were used as precursors of the activated carbons. The influence of different activation methods, with and without a previous pyrolysis step, on the development of the chemical and textural properties of the activated carbons was studied. The performance of the ACs when applied to the adsorption of toluene, a volatile organic compound, was also assessed.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

This study was carried out as part of a PETRI project (MICINN, PET2007\_0421\_02) aimed at the valorization of leather solid wastes (shavings, trimmings and buffing dust) from the vegetable tanning of bovine skin.

The sampling and treatment of the samples has been discussed in a recent work [27]. The vegetable-tanned leather wastes (shavings, trimmings and buffing dust) are mixed and homogenized in the same proportions in which they are generated in the leather industry (84%, 15% and 1% respectively). This mixture is referred to as Biomaterial: Collagen & Tannins (BCT). The char obtained from the pyrolysis of BCT is referred to as BCTP. The conditions and parameters of the pyrolytic process were discussed in a previous work [27]. Both materials were used as precursors to obtain the activated carbons.

### 2.2. Preparation of the activated carbons

Two methods were considered for preparing the activated carbons: (1) a two-stage process which involved carbonizing the raw material – BCT – followed by chemical activation of the char (BCTP) with an alkali agent ( $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ ), and (2) a process involving the direct chemical activation of BCT with  $KOH$ ,  $NaOH$  or  $K_2CO_3$ . The material and activating agent were mixed in solid state (physical mixture). Schematically, the experimental equipment employed for the carbonization and activation of the materials, included a horizontal tubular furnace (Carbolite CTF 12/65/550), a mass flow controller ( $N_2$ ) and devices for capturing the condensable and gaseous phases [27].

The nomenclature of the activated carbons obtained corresponds to the modified activation parameters, the first three or four letters referring to the bioprecursor of the adsorbent material (BCT in direct activation; BCTP in the activation of the pyrolyzed material) and the following digit corresponding to the weight ratio of the activating agent with respect to the bioprecursor (e.g. 0.33 for 0.33:1, 1 for 1:1, etc.). The final letter represents the activating agent (K for  $KOH$ , Na for  $NaOH$  and  $K_2CO_3$ ). The temperature of the experiments was set to  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , except for the activated carbon obtained from the activation with  $K_2CO_3$  from BCTP where it was set to  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , this value being inserted at the end of the notation (e.g. BCTP3, $K_2CO_3$ ,900). The heating rate selected was  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , the soaking time at the final temperature was 60 min, nitrogen was used as inert gas and the nitrogen flow rate was  $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . The above notation has been further simplified to facilitate understanding of the tables and figures (see Table 1).

After chemical activation the adsorbent materials were washed in order to remove the activation products blocking the porosity. The samples were then treated with a  $5\text{ mol dm}^{-3}$  hydrochloric acid solution and subjected to a series of deionised water

**Table 1**  
Simplified notation of the materials studied.

| Notation |   |
|----------|---|
| BCT      | BCT                                       |
| BCTP     | BCTP                                      |
| A        | BCT0.33,K                                 |
| B        | BCTP0.5,K                                 |
| C        | BCTP1,K                                   |
| D        | BCTP3,K                                   |
| E        | BCT0.33,Na                                |
| F        | BCTP0.71,Na                               |
| G        | BCT1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>       |
| H        | BCTP3,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900 |

(Milli-Q) rinses. The final conditions were obtained by controlling the pH until a value close to neutrality was obtained. Finally the samples were dried.

### 2.3. Characterization of the samples

#### 2.3.1. Chemical characterization

The proximate and ultimate analyses of the samples were conducted following the procedures usually applied to coals. The ash content was determined according to norm UNE 32004. The ultimate analysis was carried out on a LECO CHN-2000 and LECO Sulphur Determination S-144-DR instrument, and the oxygen content was calculated by difference.

#### 2.3.2. Textural characterization

The true density of the materials was obtained by helium pycnometry using a Micromeritics AccuPyc 1330 pycnometer. Adsorption isotherms of nitrogen were performed at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  in a Micromeritics ASAP 2420 automatic apparatus. The isotherms were used to calculate the specific surface area  $S_{\text{BET}}$ , and total pore volume,  $V_{\text{TOT}}$ , at a relative pressure of 0.95. The pore size distributions, microporosity (ultra-micropore volume ( $V_{\text{nm}}$ :  $<0.7\text{ nm}$ ); medium size micropore volume ( $V_{\text{m-sm}}$ :  $0.7\text{--}2\text{ nm}$ ) and total micropore volume ( $V_{\text{tot}}$  microp:  $<2\text{ nm}$ )) and mesoporosity ( $V_{\text{mesop}}$ :  $2\text{--}50\text{ m}$ ), were obtained by applying the density functional theory (DFT) model to the  $\text{N}_2$  adsorption data, assuming a slit-shaped pore geometry. Before all the experiments, the samples were degassed under vacuum at  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  overnight to remove any adsorbed moisture and/or gases.

#### 2.3.3. Toluene adsorption capacity

The experimental device and scheme for the dynamic toluene adsorption experiments were described in a previous work [5].

For each adsorption experiment, the reactor was operated until the VOC outlet concentration matched the inlet concentration (exhaustion). Breakthrough curves were obtained by plotting the VOC concentration in the outlet gas vs. time. The adsorption capacity ( $x/M$ , mg of VOC  $\text{g}^{-1}$  of adsorbent) for each VOC/adsorbent system was calculated as follows:

$$\frac{x}{M} = \frac{QMw}{\omega V_M} \left( c_e t_s - \int_0^{t_s} c(t) dt \right) \quad (1)$$

where  $Q$  is the inlet flow ( $\text{m}^3\text{ s}^{-1}$ ),  $\omega$  is the adsorbent weight (g),  $Mw$  is the VOC molecular weight ( $\text{mg mmol}^{-1}$ ),  $V_M$  is the ideal gas molar volume ( $\text{ml mmol}^{-1}$ ),  $c_e$  is the VOC inlet concentration (ppm, v/v),  $t_s$  is the bed exhaustion time (s) and  $c(t)$  the VOC outlet concentration (ppm, v/v) at a given time.  $x/M$  results for each adsorbent/VOC system are representative of at least three experiments.

The breakthrough curves were used to calculate two characteristics of the mass transfer zone for each column test. These characteristics, which collectively describe the performance of a granular

carbon, are: (1) fractional capacity of the adsorbent within the mass transfer zone,  $\Phi$ ; and (2) height of the mass transfer zone,  $H_{\text{MTZ}}$ .

**Fractional capacity ( $\Phi$ ):** This determines the elimination efficiency of the granular activated carbon placed inside the mass transfer zone. Its value is between 0 and 1. The closer the fractional capacity is to 1, the higher the efficiency of the adsorbent material inside the mass transfer zone is. The fractional capacity is given by the ratio:

$$\Phi = \frac{\int_{V_{0.02}}^{V_{0.95}} (C_0 - C) dV}{(V_{0.95} - V_{0.02}) C_0} \quad (2)$$

where  $C_0$  is the inlet concentration at the reactor (ppm v/v);  $C$  is the concentration of toluene at the end of the column (ppm v/v); and  $V_{0.95}$  and  $V_{0.02}$  are the volumes of gas treated until the relative concentration of the effluent is 0.95 and 0.02, respectively.

**The Height of the Mass Transfer Zone ( $H_{\text{MTZ}}$ ):** This is the area where practically all of the adsorption takes place. It determines the rate of elimination of the adsorbate by the adsorbent and gives an indication of resistance to diffusion. It can be seen that the lower the resistance to the transfer is, the faster the kinetics of the adsorption, and the smaller the depth of the mass transfer zone. The height of MTZ is given by:

$$H_{\text{MTZ}} = h \left( \frac{V_{0.95} - V_{0.02}}{V_{0.02} + (V_{0.95} - V_{0.02}) \Phi} \right) \quad (3)$$

where  $h$  is the bed height (cm) and  $\Phi$  is the value of the fractional capacity.

#### 2.3.4. Thermogravimetric analysis

The toluene desorption experiments were carried out using a TA Instruments thermobalance (TGA-Q5000IR). They were performed under a nitrogen atmosphere using a sample mass of approximately 10–20 mg, which was heated up to  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  at a heating rate of  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  and at a  $\text{N}_2$  flow rate of  $10\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  in the balance and  $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  around the sample.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Chemical characterization

The results of the proximate and ultimate analyses of the precursors (BCT and BCTP) and the activated carbons obtained are shown in Table 2. The precursors have been analyzed in a previous work [27]. The adsorbents show a high carbon content ( $>84\%$ ), a low ash content ( $<5\%$ ) and significant nitrogen and oxygen contents. Of special interest is the high carbon content of BCTP1N1,K, BCTP3N1,K and BCTP3N1,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,900 ( $\approx 90\text{--}96\%$ ). Also, the carbon content increases with the KOH:BCTP weight ratio while the ash, hydrogen, nitrogen, total sulphur contents decrease. The

**Table 2**  
Chemical characterization of the materials.

|      | Mass fraction (%), db |       |      |      |                |                |
|------|-----------------------|-------|------|------|----------------|----------------|
|      | Ash                   | C     | H    | N    | S <sub>t</sub> | O <sup>a</sup> |
| BCT  | 2.59                  | 48.21 | 5.75 | 7.51 | 1.91           | 34.03          |
| BCTP | 12.96                 | 78.12 | 0.86 | 6.21 | 0.94           | 0.91           |
| A    | 1.68                  | 87.44 | –    | 2.52 | 2.00           | 6.36           |
| B    | 3.49                  | 87.22 | 0.50 | 3.96 | 1.02           | 3.81           |
| C    | 0.78                  | 90.61 | 0.38 | 2.60 | 0.80           | 4.83           |
| D    | 0.42                  | 95.73 | 0.28 | 1.16 | 0.20           | 2.21           |
| E    | 3.49                  | 86.45 | –    | 2.88 | 2.00           | 5.18           |
| F    | 4.77                  | 84.89 | 0.06 | 2.51 | 0.78           | 6.99           |
| G    | 0.34                  | 86.63 | 1.01 | 2.13 | 1.03           | 8.86           |
| H    | 2.00                  | 91.38 | 0.64 | 0.85 | 0.44           | 4.69           |

<sup>a</sup> Determined by difference.

adsorbents prepared with NaOH as activating agent present lower carbon and higher ash contents than the adsorbents obtained with KOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

3.2. Textural characterization

3.2.1. Helium density

Helium density increases from 1.44 g cm<sup>-3</sup> for the bioprecursor BCT to 1.8 g cm<sup>-3</sup> for the char BCTP after the pyrolysis, and again increases with chemical activation to above 2 g cm<sup>-3</sup> following either of the two methods mentioned above (Table 3). This is a consequence of the release of volatile matter during the thermochemical processes (pyrolysis and activation), and the chemical activation of the material. Direct activation of BCT with KOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gives rise to an adsorbent with a greater helium density than the activated carbon obtained from the char even at a lower activating agent:precursor weight ratio. Finally, an increase in the activation agent:precursor ratio during the KOH activation of the char (BCTP) produces a densification of the activated carbon, BCTP3, K being the material that has the highest density, 2.27 g cm<sup>-3</sup>.

3.2.2. Nitrogen adsorption isotherm and pore size distribution by DFT

Fig. 1 depicts the nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C of the materials obtained in this work and Table 3 shows the values obtained for the different textural properties (helium density, S<sub>BET</sub>, V<sub>TOT</sub> and pore size distribution). The nitrogen is adsorbed by the activated carbons, mainly, at low relative pressures which is typical of microporous solids [28]. The isotherms also show a hysteresis loop, which is associated to capillary condensation inside the mesopores. Therefore the isotherms present a type I-IV hybrid shape according to the BDDT classification [29], with a wide knee and, in some cases, with continued adsorption at higher relative pressures, indicating the presence of mesoporosity. The shape of the loop in the nitrogen isotherms of the activated carbons obtained is type H4, according to the IUPAC nomenclature [28], which is often associated to narrow slit-like pores (Fig. 1). NaOH is the activating agent which develops the most mesoporosity when BCT is used as precursor (Fig. 1 and Table 3) [30].

The pyrolysis of the starting materials does not lead to the development of char porosity as can be seen in Fig. 1. Neither the raw nor the pyrolyzed materials show any signs of nitrogen adsorption. The equivalent specific surface areas (BET) for these samples are insignificant: 5 and 21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively.

The specific surface area-S<sub>BET</sub> increases to values of 2719 m<sup>2</sup>/g with the different chemical activations of the precursor materials, as can be seen in Table 3. If the same conditions of activating agent:precursor weight ratio and activating temperature are used, direct activation of BCT yields adsorbents with a BET area, and micropore and mesopore volumes that are higher than those of the adsorbents obtained by activation of BCTP. The adsorbents obtained by KOH-activation, following both activation methods,

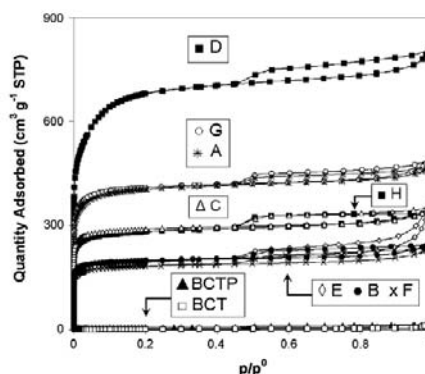


Fig. 1. Nitrogen isotherm at -196 °C of the materials studied.

show the highest textural development (Table 3 and Fig. 2). It can also be seen that the higher the KOH:precursor weight ratio is in the activation of BCTP, the higher the BET area and the larger the medium size micropore and mesopore volumes are.

3.3. Toluene adsorption

Analysis of the breakthrough curves indicates that the bed exhaustion times are different depending on the activating agent and the precursor used (BCT or BCTP), Fig. 3.

As can be seen in Table 4, the adsorbents obtained have very high toluene adsorption capacities, and most of the adsorbents have a higher capacity than those of the commercial activated carbons (NORIT RB3: 400 mg Toluene/g adsorbent) [5], e.g., values of 700 mg of toluene per gram of adsorbent were obtained in the case of BCT0.33N1,K. The materials with the highest toluene adsorption capacity are the adsorbents obtained by direct activation of BCT with KOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (BCT0.33N1,K and BCT1N1,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,750), and the activated carbon obtained by KOH activation of BCTP at a low KOH:BCTP weight ratio (BCTP0.5N1,K), which also present the highest bed exhaustion time (Table 4). It should also be noted that the higher the KOH:BCTP weight ratio is, the lower its toluene adsorption capacity. Finally, the activated carbon with the lowest bed exhaustion time and adsorption capacity is the adsorbent obtained by direct NaOH-activation.

A distinctive feature of the adsorbents is the shape of their curves which either have a very steep slope immediately the bed exhaustion time or a gentle slope (Fig. 3). The shape of the breakthrough curves is related to the efficiency of the mass transfer of toluene from the gas phase to the adsorbent surface [31,32]. This efficiency can be quantified using the characteristic parameters of the adsorption bed, such as fractional capacity and the height

Table 3  
Textural properties of the activated carbons obtained.

|   | He density (g cm <sup>-3</sup> ) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>TOT</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )<br>p/p <sup>0</sup> : 0.95 | V nm (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup><br><0.7 nm | V m-sm (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup><br>0.7–2 nm | V <sub>tot</sub> microp (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup><br><2 nm | V mesop (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup><br>2–50 nm |
|---|----------------------------------|--|--|---|--|--|--|
| A | 2.12                             | 1599   | 0.695  | 0.249   | 0.264  | 0.512  | 0.021  |
| B | 2.01                             | 798  | 0.358  | 0.201   | 0.044  | 0.245  | 0.035  |
| C | 2.05                             | 1169   | 0.506  | 0.249   | 0.126  | 0.374  | 0.040  |
| D | 2.27                             | 2719   | 1.184  | 0.218   | 0.611  | 0.829  | 0.097  |
| E | 2.00                             | 768  | 0.412  | 0.151   | 0.077  | 0.228  | 0.083  |
| F | 2.03                             | 729  | 0.335  | 0.113   | 0.110  | 0.223  | 0.029  |
| G | 2.24                             | 1645   | 0.712  | 0.259   | 0.277  | 0.536  | 0.055  |
| H | 2.09                             | 1122   | 0.509  | 0.226   | 0.127  | 0.353  | 0.037  |

<sup>a</sup> Determined by DFT.

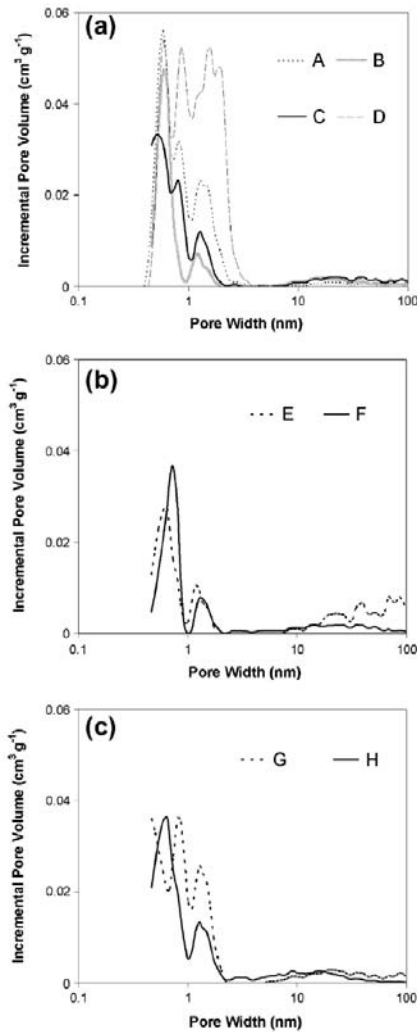


Fig. 2. Pore size distributions (by DFT) of the ACs depending on the activating agent used in the chemical activation: (a) KOH; (b) NaOH; (c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

of the mass transfer zone (Table 4). BCTP3N1,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,900 is the adsorbent that has the steepest slope indicating that it has the highest fractional capacity and the lowest Height of the Mass Transfer Zone ( $H_{MTZ}$ ) values obtained. On the other hand, BCT0.33N1,K, BCTP0.71N1,Na and BCT1N1,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> show gentle slopes which give rise to a low fractional capacity and a high Height of the Mass Transfer Zone. BCT0.33N1,Na presents a high fractional capacity but a very high Height of Mass Transfer Zone which results in a low adsorption capacity.

The adsorption/desorption capacities of the activated carbons obtained in this work and those of the commercial activated carbons are shown in Fig. 4. The first conclusion that can be drawn from this graph is that there does not appear to be a common behaviour among the adsorbents under consideration. The toluene adsorption capacity values of the leather waste-based adsorbents obtained in the present work are much higher than previously

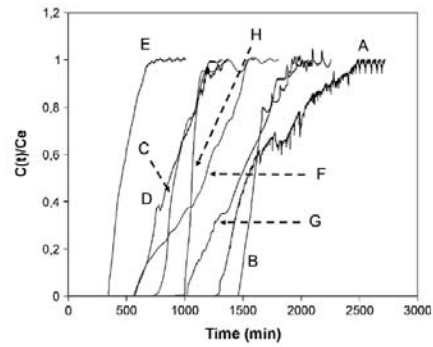


Fig. 3. Breakthrough curves of the activated carbons obtained.

Table 4  
Toluene adsorption capacity, bed exhaustion time, fractional capacity, height of MTZ.

|   | Bed exhaustion time (min) | Adsorption capacity $x/M$ (mg VOC/g) | $\phi$ | $H_{MTZ}$ (cm) |
|---|---------------------------|--------------------------------------|--------|----------------|
| A | 2500                      | 700                                  | 0.083  | 0.947          |
| B | 2100                      | 656                                  | 0.196  | 0.159          |
| C | 1350                      | 408                                  | 0.244  | 0.366          |
| D | 1350                      | 346                                  | 0.129  | 0.476          |
| E | 750                       | 176                                  | 0.264  | 0.992          |
| F | 1600                      | 431                                  | 0.092  | 0.820          |
| G | 1920                      | 581                                  | 0.103  | 1.200          |
| H | 1250                      | 418                                  | 0.508  | 0.105          |

reported values [5,7,8,33], mainly due to the enhancement of the textural properties achieved by alkaline activation.

The results presented so far correspond to the maximum adsorption capacity of the materials, under the current experimental conditions. As is well known, odours from some compounds are more offensive than from others. Thus, it is important to measure the adsorption capacity of the adsorbents at VOC outlet concentrations that produce odour nuisances.

Odour Threshold is a theoretical value obtained from a specified percentage of the population. It is not a physiological or physical constant but represents a statistical value. Detection threshold is the minimum concentration of the compound necessary to produce a sensory response in the olfactory receptors of a given population, a percentage that, by convention, is specified as 50%. However this can be raised to 100% if a less sensitive population is included or reduced to 10% if only the most sensitive part of the population is considered. The detection threshold for toluene is 5 ppm or 0.018 mg/L.

Additionally, it would also be interesting to know the adsorption capacity of the activated carbons at two other outlet concentrations: Threshold Limit Value-Time Weighted Average (TLV-TWA) and Threshold Limit Value-Ceiling (TLV-C). Although there are large amounts of data in humans, these do not provide reliable proof for toluene concentrations at or below 50 ppm (192 mg/m<sup>3</sup>). Therefore, it is considered that 50 ppm (192 mg/m<sup>3</sup>) is a suitable level for the Threshold Limit Value-Time Weighted Average (TLV-TWA) [34]. A Threshold Limit Value-Ceiling (TLV-C) of 100 ppm (384 mg/m<sup>3</sup>) is proposed as the limit for the peaks of exposure that could cause neurological effects in short-term behaviour [34]. This proposal is based on the toxic-kinetics of toluene, as well as on experimental data obtained by Iregren et al. concerning human neuro-behaviour for 80 ppm of toluene [35]. TLV-C is equivalent to the value of the adsorption capacity obtained in this work ( $x/M$ ).

Table 5 presents the adsorption capacities of the activated carbons calculated at the concentrations of the adsorption bed output

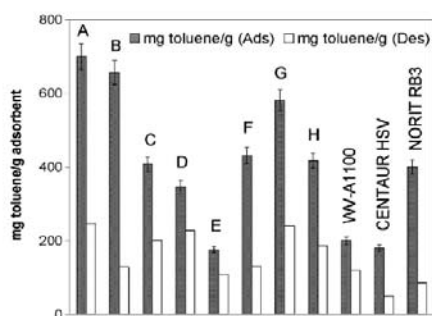


Fig. 4. Adsorption and desorption capacities of the activated carbons obtained and those of the commercial activated carbons.

Table 5

Toluene adsorption capacity at different concentrations (Units: mg Toluene/g adsorbent): Odour threshold, TLV-TWA (equal to VLA-ED), TLC-C (equal to VLA-EC).

|   | Time (min) | Adsorption capacity at odour threshold (mg VOC/g) | Time (min) | Adsorption capacity at TLV-TWA (mg VOC/g) |
|---|------------|---|------------|---|
| A | 1303       | 25  | 1513       | 266                                       |
| B | 1475       | 27  | 1595       | 288                                       |
| C | 792        | 13  | 905        | 154                                       |
| D | 598        | 10  | 869        | 138                                       |
| E | 350        | 7   | 468        | 77  |
| F | 600        | 10  | 1181       | 168                                       |
| G | 1031       | 18  | 1461       | 233                                       |
| H | 1003       | 19  | 1063       | 199                                       |

similar to the odour threshold, Threshold Limit Value-Time Weighted Average and Threshold Limit Value-Ceiling for toluene and the time it takes to reach these values.

The trends observed are essentially the same as those already discussed when dealing with the maximum  $x/M$  values with the exception of the sample with the highest adsorption capacity at the odour threshold and TLV-TWA concentrations which in this case is BCTP0.5N1,K instead of BCT0.33N1,K.

### 3.3.1. Influence of porosity on the adsorption capacity

The adsorption of toluene is conditioned by the size of the molecules and their ability to access the inner micropores. Although hardly any VOCs would be dynamically adsorbed into mesopores and small macropores, such pores could act as transport pores which would have a very beneficial effect in the case of very low micropore volumes. Most of the accessible micropore sites would then be rapidly saturated [36,37]. Furthermore, in a more recent work [38] it was suggested that the relation between dynamic toluene adsorption and the porosity of carbons depends on the concentration of VOC in the stream, with the narrow microporosity starting to play a predominant role at low toluene concentrations. For toluene, adsorption capacity seems to depend on the  $S_{BET}$ ,  $V_{nm}$  and  $V_t$  microp. Tables 3 and 4 [39]. The  $x/M$  of BCTP0.5N1,K and BCTP0.71N1,K is much higher whereas the  $x/M$  of BCTP3N1,K and WW-1100 is much lower than what might be expected from their BET surface areas,  $V_{nm}$  or  $V_t$  microp. Similar results to Bansode et al. were obtained where the activated carbon with highest BET surface area does not always show the best performance for adsorption organic compounds [40].

### 3.3.2. Influence of chemical composition on adsorption capacity

Toluene adsorption seems to depend on both physical and chemical interactions. The parameters that affect toluene

adsorption capacity are temperature, atmospheric pressure and also the porosity and the chemical composition of the adsorbent used. Chemical functional groups affect both electrostatic and dispersive interactions between adsorbents and adsorbates [41] which are fundamentally in the form of Van der Waals interactions. The interaction of aromatic ring  $p$ -electrons of toluene with the chemical functional groups may play a role in the donor–acceptor mechanism involving nitrogen or oxygen atoms as the electron-donors and aromatic rings as electron-acceptors [42]. The activated carbons used have high nitrogen and oxygen contents showing values up to 4% and 9%, respectively (Table 2). The aromatic compounds will still continue to form donor–acceptor complexes with the basal planes when the adsorption groups (nitrogen or oxygen atoms) of the activated carbon are exhausted [43]. It is also possible that the toluene molecules link with nearby molecules, thus allowing adsorption to continue. Furthermore, the non-polar nature of activated carbon exhibits a high affinity towards non-polar organic compounds like toluene [44]. The materials which are activated without performing a previous pyrolysis step or using a low activating agent:precursor weight ratio, show a greater number of chemical functional groups (Table 2). This might explain the high adsorption capacity of BCTP0.5,K, or the low toluene adsorption capacity of BCTP3N1,K which might have been expected to have a high adsorption capacity in view of its high BET surface area.

In short, there is no direct relationship between the textural characteristics, chemical functional groups and toluene adsorption capacity and a balance between all these features needs to be taken into account to explain high adsorption capacities in some cases.

### 3.3.3. Regeneration of the exhausted adsorbent

Fig. 5 shows the thermal decomposition (TG/DTG) of each pair of activated carbon and the exhausted activated carbon. The adsorbents obtained undergo decomposition between 125 and 325 °C, with a maximum peak at approximately 230 °C. In the pyrolysis of the exhausted materials it can be seen that decomposition takes place between 70 and 325 °C, which corresponds to the desorption of reversibly adsorbed toluene overlapping with the decomposition of the activated carbon mentioned above, maximum decomposition occurring at 150–180 °C which corresponds to the maximum desorption of toluene.

It can be seen that the desorption values are lower than the  $x/M$  adsorption capacities, i.e., there is a significant percentage of VOC that could be irreversibly adsorbed onto the materials (under the current experimental conditions), Fig. 4. In general, adsorbents that combine meso- and microporosity, render higher percentages of desorbed VOCs. This was as expected, considering the higher adsorption potential of molecules trapped inside micropores [45]. For highly microporous activated carbons, the small percentage of reversibly adsorbed molecules, that are desorbed at the highest rate, might have been pre-adsorbed in the outermost pores of the materials.

Since only a fraction (less than 25% in some cases, Fig. 4) of the adsorbed molecules are reversibly desorbed under the current experimental conditions, establishing similar relationships between adsorption ( $x/M$ ) or desorption capacities and the BET surface area and different pore volumes will be partly hampered when analyzing the desorption of VOCs. Nevertheless, toluene desorption values show a clear dependence on the BET apparent surface area and total micropore volumes (Fig. 6). BCTP3N1, K presents a low  $x/M$  taking into account its high total micropore volume and BET surface area, but if we only consider its ultramicroporosity, the behaviour follows a more regular trend. This is probably due to the fact that narrow microporosity plays a more important role at low toluene concentrations [38]. As mentioned above, the desorption of molecules pre-adsorbed in the very low energy sites will be favoured over those trapped in narrow micropores. Furthermore, a clear linear trend in the adsorption capacity with

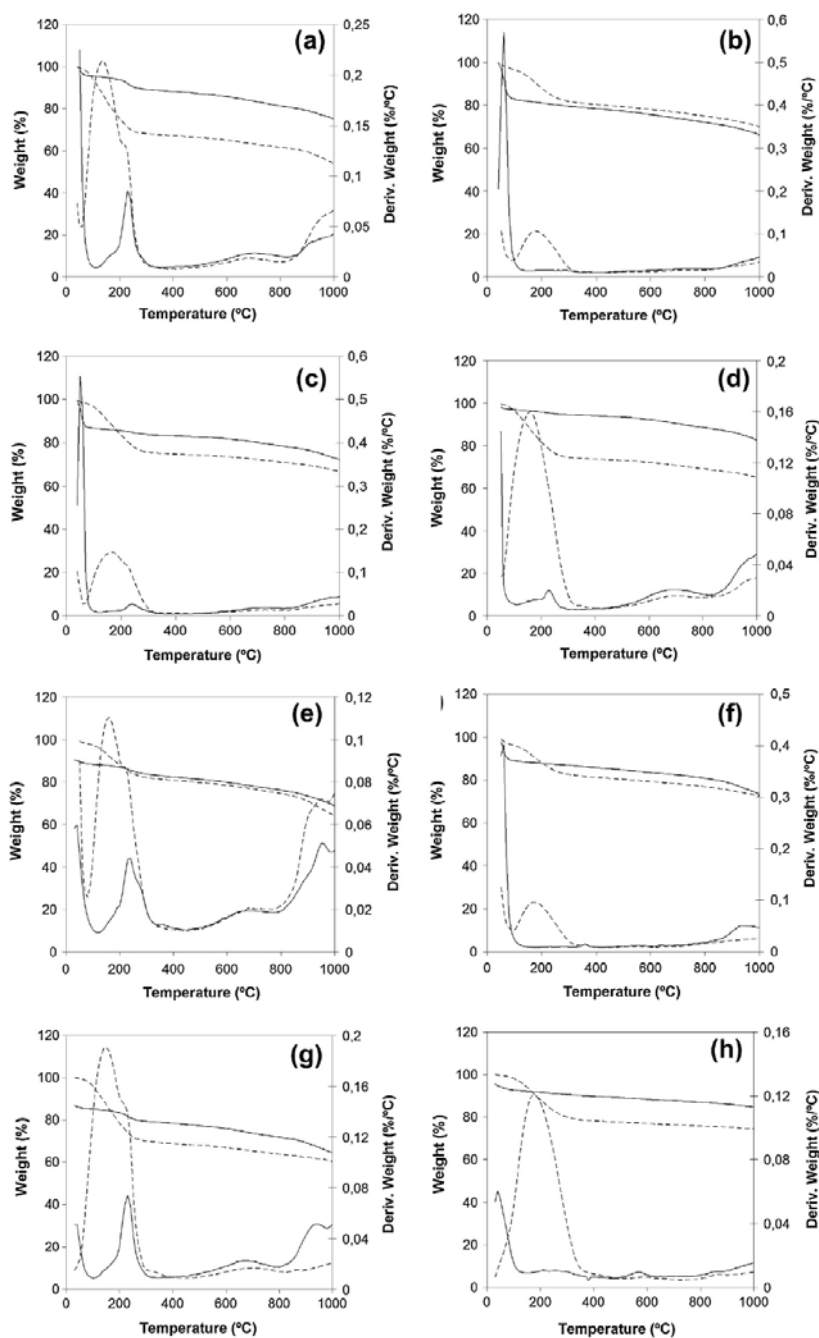


Fig. 5. TG/DTG of the pyrolysis of the activated carbons and the exhausted activated carbons (a) BCT0.33,K; (b) BCTP0.5,K; (c) BCTP1,K; (d) BCTP3,K; (e) BCT0.33,Na; (f) BCTP0.71,Na; (g) BCT1,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (h) BCTP3,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (— activated carbon; -- exhausted activated carbon).

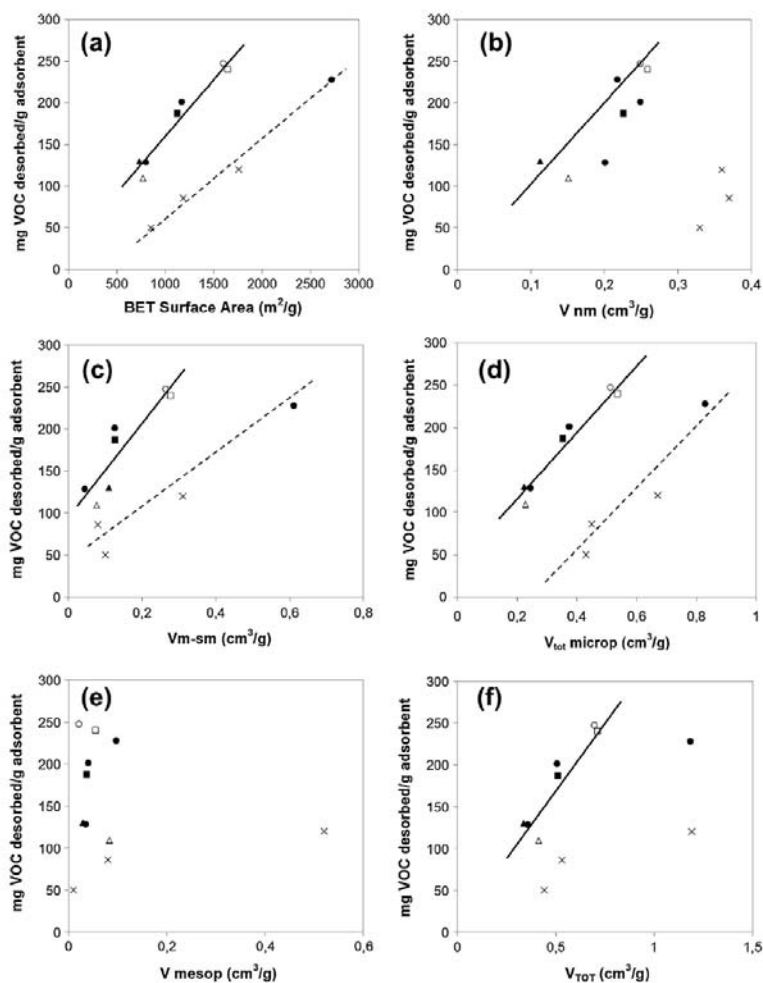


Fig. 6. Relationship between Toluene desorption capacity and: (a) BET surface area, (b)  $V_{nm}$ , (c)  $V_{m-sm}$ , (d)  $V_{tot}$  microp, (e)  $V_{mesop}$ , (f)  $V_{tot}$ .  $\circ$  BCT0.33,K;  $\bullet$  BCTP0.5,K, BCTP1,K, BCTP3,K;  $\Delta$  BCT0.33,Na;  $\blacktriangle$  BCTP0.71,Na;  $\square$  BCT1,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;  $\blacksquare$  BCTP3,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,900,  $\times$  commercial activated carbons.

BET surface area, medium size micropore volume and total micropore volume can be seen if the BCTP3N1,K is compared with the commercial activated carbons WV-A1100, Centaur HSV and Norit RB3 (Fig. 6a, c and d, respectively).

#### 4. Conclusions

Activated carbons were obtained by means of chemical activation with alkaline agents (KOH, NaOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) from vegetable-tanned leather wastes which were valorized as a result. The adsorbents prepared are basically microporous with a certain degree of mesoporosity. The activated carbons obtained both with and without a previous pyrolysis step by KOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-activation present the highest BET surface area (2719 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), total pore volume (1.184 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> at  $p/p^0$ : 0.95), and total micropore volume (0.829 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).

Direct activation of the leather wastes with KOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and activation of the pyrolysed wastes (BCTP) with KOH at a low activating agent-precursor ratio results in activated carbons with a

high capacity for toluene adsorption at concentrations on the odour thresholds (27 mg toluene g<sup>-1</sup>), TLV-TWA (288 mg toluene g<sup>-1</sup>) or TLC-C (700 mg toluene g<sup>-1</sup>), compared to several commercial activated carbons (NORIT RB3, WV-A1100 or Centaur HSV).

It has been demonstrated that it is possible to obtain by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activated carbons that have textural properties, chemical functional groups and a capacity for toluene adsorption comparable to the activated carbons obtained with other more widely used alkaline agents such as KOH or NaOH.

There is no direct relationship between the textural characteristics, chemical functional groups and toluene adsorption capacity and a balance between all of these features needs to be taken into account to explain the high adsorption capacities obtained in some cases.

#### Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by MICINN through the Project CTM2011-22921 and MEC through



the Project PET2007\_0421\_02. The authors thank Miquel Farrés Rojas S.A. for providing the leather wastes.

## References

- [1] AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, fifth ed., vol. 1: Stationary Point and Area Sources, Chapter 9: Food and Agricultural Industries, Section 9.15 Leather Tanning, in: Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, US, 1997, pp. 1–5.
- [2] E.T. Conrad, G.L. Mitchell, D.H. Bauer, Assessment of Industrial Hazardous Waste Practices: Leather Tanning and Finishing Industry, Environmental Protection Agency, US, 1976.
- [3] H.-S. Seo, M. Yang, M.-S. Song, J.-S. Kim, S.-H. Kim, J.-C. Kim, H. Kim, T. Shin, H. Wang, C. Moon, Toluene inhibits hippocampal neurogenesis in adult mice, *Pharmacol. Biochem. B* 94 (2010) 588–594.
- [4] F.K. Khan, A.K. Ghosal, Removal of volatile organic compounds from polluted air, *J. Loss Prevent. Proc.* 13 (2000) 527–545.
- [5] A. Anfruns, M.J. Martín, M.A. Montes-Morán, Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 1022–1031.
- [6] J. Li, Z. Li, B. Liu, Q. Xia, H. Xi, Effect of relative humidity on adsorption of formaldehyde on modified activated carbon, *Chin. J. Chem. Eng.* 16 (2008) 871–875.
- [7] A. Martínez de Yuso, M.T. Izquierdo, R. Valenciano, B. Rubio, Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes, *Fuel Process. Technol.* 110 (2013) 1–7.
- [8] Y.J. Tham, P.A. Latif, A.M. Abdullah, A. Shamala-Devi, Y.H. Taufiq-Yap, Performances of toluene removal by activated carbon derived from durian shell, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 724–728.
- [9] F. Gironi, V. Piemonte, VOCs removal from dilute vapour streams by adsorption onto activated carbon, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 671–677.
- [10] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, *Renew. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 1966–2005.
- [11] A. Anfruns, C. Canals-Battle, A. Ros, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, E. Fuente, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 1371–1376.
- [12] Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2301–2312.
- [13] E.L.K. Mui, D.C.K. Ko, G. McKay, Production of active carbons from waste tyres—a review, *Carbon* 42 (2004) 2789–2805.
- [14] M.A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, *Carbon* 42 (2004) 1371–1375.
- [15] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 57–65.
- [16] I. Isil-Gurten, M. Ozmak, E. Yagmur, Z. Aktas, Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using  $K_2CO_3$ , *Biomass Bioenergy* 37 (2012) 73–81.
- [17] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted  $K_2CO_3$  activation, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 66–74.
- [18] I.C. Kantarli, J. Yanik, Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 348–356.
- [19] J. Kong, Q. Yue, L. Huang, Y. Gao, Y. Sun, B. Gao, Q. Li, Y. Wang, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 62–71.
- [20] J. Kong, Q. Yue, B. Wang, L. Huang, B. Gao, Y. Wang, Q. Li, Preparation and characterization of activated carbon from leather waste microwave-induced pyrophosphoric acid activation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104 (2013) 710–713.
- [21] M.A. Martínez-Sánchez, C. Orgiies-Barcelo, J.M. Martín-Martínez, F. Rodríguez-Reinoso, Activated carbons from chromium-tanned leather waste, in: G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgewater (Eds.), *Pyrolysis and Gasification*, Elsevier, USA, 1989, pp. 439–443.
- [22] L.C.A. Oliveira, C.V.Z. Coura, L.R. Guimaraes, M. Gonçalves, Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1094–1099.
- [23] L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, M. Gonçalves, D.Q.L. Oliveira, L.C.M. Costa, Preparation of activated carbon from leather waste: a new material containing small particle of chromium oxide, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3710–3712.
- [24] J.D. Putshak'a, I.O. Akpabio, Adsorption performance of activated carbon from leather buffing waste, *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 105 (2010) 313–319.
- [25] G. Sekaran, K.A. Shanmugasundaram, M. Mariappan, Characterization and utilisation of buffing dust generated by the leather industry, *J. Hazard. Mater.* 63 (1998) 53–68.
- [26] O. Yilmaz, I. Cem Kantarli, M. Yuksel, M. Saglam, J. Yanik, Conversion of leather wastes to useful products, *Resour. Conserv. Recycl.* 49 (2007) 436–448.
- [27] R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E. Fuente, Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 98 (2012) 129–136.
- [28] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Roquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Phys. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [29] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732.
- [30] R.-L. Tseng, Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon, *J. Colloid Interf. Sci.* 303 (2006) 494–502.
- [31] D. Fairen-Jiménez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows, *Langmuir* 23 (2007) 10095–10101.
- [32] M. Popescu, J.P. Joly, J. Carre, C. Danatoiu, Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons, *Carbon* 41 (2003) 739–748.
- [33] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L.L. Coq, P. Couroux, P.L. Cloirec, Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation – application to air and water treatments, *Chemosphere* 58 (2005) 423–437.
- [34] INSHT, Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del Tolueno, Spain, 2007, pp. 1–11.
- [35] A. Iregren, T. Akerstedt, H.B. Olson, F. Gamberale, Environmental exposure to toluene in combination with ethanol intake, *Scand. J. Work Environ. Health* 12 (1986) 128–136.
- [36] P. Branton, A.H. Lu, F. Schüth, The effect of carbon pore structure on the adsorption of cigarette smoke vapour phase compounds, *Carbon* 47 (2009) 1005–1011.
- [37] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, M. Takemori, Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance, *Langmuir* 23 (2007) 3095–3102.
- [38] A. Veksha, E. Sasaoka, M.A. Uddin, The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air, *Carbon* 47 (2009) 2371–2378.
- [39] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, *Carbon* 43 (2005) 1758–1767.
- [40] R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons, *Bioresour. Technol.* 90 (2003) 175–184.
- [41] F. Villacañas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfao, J.L. Figueiredo, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interf. Sci.* 293 (2006) 128–136.
- [42] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids Surf., A* 214 (2003) 181–193.
- [43] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon* 38 (2000) 1807–1819.
- [44] S.W. Lee, J.K. Cheon, H.J. Park, M.G. Lee, Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and toluene, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 1154–1159.
- [45] M.C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, F. del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez, F.J. López-García, The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage, *Carbon* 45 (2007) 1777–1785.



Este apartado 5.2 de la tesis surge como resultado de la colaboración surgida con el Grupo de Contaminación por Metales (CMG) del Instituto Nacional del Carbón, y que se englobaría dentro del **proyecto de investigación nacional CTM2011-22921**, del Plan Nacional de I+D+i: “Desarrollo de nuevos sistemas para la limpieza de gases con captura de mercurio como una mejora a los nuevos procesos de producción de energía con captura de CO<sub>2</sub>” (126).

## 5.2 RETENCIÓN DE MERCURIO

El mercurio es un elemento de gran toxicidad y difícil de controlar. Es el único metal que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y está presente en todos los estratos de la biosfera (atmósfera, litosfera e hidrosfera). En la naturaleza suele aparecer mayoritariamente como mineral de cinabrio (sulfuro de mercurio), pero también en forma de cloruros y óxidos. Una de las principales características del mercurio es su capacidad para concentrarse en los organismos vivos (bioacumulación) y ascender por la cadena alimentaria (biomagnificación) a través de las cadenas tróficas. Todas las formas de mercurio pueden llegar a acumularse pero el metilmercurio, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, que se forma por metilación de los compuestos inorgánicos en presencia de materia orgánica, es la especie más peligrosa, ya que se absorbe y acumula en mayor proporción. Los compuestos inorgánicos de mercurio también pueden ser absorbidos pero, por lo general, en menores cantidades y con menor eficiencia.

El mercurio es liberado al medio ambiente a través de fenómenos naturales, pero, también y fundamentalmente, como consecuencia de actividades humanas (fuentes antropogénicas). Éstas consumen o manipulan directamente productos de mercurio, o emiten este elemento porque es una impureza de las materias primas que utilizan. Las fuentes antropogénicas de emisiones de mercurio representan alrededor del 30 % del mercurio total que entra en la atmósfera cada año (213). Según esto, podríamos considerar cuatro fuentes principales de mercurio:

- i) Fuentes naturales, como la actividad volcánica, los incendios forestales o la meteorización de rocas.
- ii) 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.
- iii) 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, dispositivos electrónicos, termómetros ó amalgamas dentales. La minería de oro supone también una de las mayores fuentes industriales de emisión de mercurio.
- iv) Reubicación de depósitos antropogénicos antiguos, que supone la liberación a la atmósfera del mercurio depositado en sedimentos o presente en aguas contaminadas.



**Figura 71.** Emisiones antropogénicas de mercurio al aire en Europa, durante el año 2009, según datos del Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR).

La exposición al mercurio puede provocar desórdenes en el sistema nervioso humano y dañar el cerebro, el corazón y el sistema inmunológico. Con casi la mitad de las emisiones de mercurio procedentes en los EE.UU. de las plantas de combustión de carbón, la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) ha elaborado una nueva normativa de control de mercurio, que entrará en vigor en abril de 2015.

El Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) en su Decisión GC 25/5, creó un Comité Intergubernamental de Negociación (INC) para desarrollar un acuerdo internacional jurídicamente vinculante para el mercurio. En octubre de 2013, más de 90 países firmaron un nuevo tratado de la ONU sobre el control del mercurio. El tratado incluye compromisos para llevar a cabo medidas que reduzcan las emisiones de mercurio en el aire y cubre todos los aspectos del ciclo de vida del mercurio. La mayoría de los pasos descritos en el tratado serán aplicados en 2020 por los países miembros de la ONU involucrados. Como un homenaje a los miles de víctimas japonesas en la tragedia de la contaminación por mercurio en Minamata del siglo pasado, el tratado fue nombrado la Convención de Minamata sobre el Mercurio (214).

A nivel mundial, China surge como el principal país emisor de mercurio, al que siguen los Estados Unidos y la India. Estos tres países, en conjunto, fueron responsables del 60 % de la emisión global en el año 2005. En los últimos 15 años, se ha observado un incremento de las emisiones globales, 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. En España, de acuerdo con el EPRTR, las emisiones de mercurio al aire, en el año 2010, fueron de 2,1 t, de las cuales, una cuarta parte, 0,52 t, correspondió a la combustión del carbón en plantas de producción de energía superiores a 50 MW (215). En Europa el 53,2 % de las

emisiones totales de mercurio en el aire registrado en 2010, procedía de la combustión del carbón.

Los sistemas de inyección basados en carbón activado serán la tecnología de control de mercurio más utilizada por las plantas eléctricas de carbón en 2014. Las normas y estándar de la EPA sobre el control de Mercurio y Tóxicos en el Aire, y las normas para cemento y control de mercurio en calderas industriales, provocarán en el mercado de América del Norte un aumento en la demanda de carbón activado en polvo en aproximadamente 300.000 toneladas por año antes de 2017. La norma coincide con la reglamentación de la EPA para desinfectantes y subproductos de desinfección (US EPA Disinfectants and Disinfection By-Products (DBP) Rule), la cual se espera que aumente en EE.UU. el mercado de carbón activado granular en el tratamiento de agua en al menos unas 35 mil toneladas anuales adicionales para el año 2017.

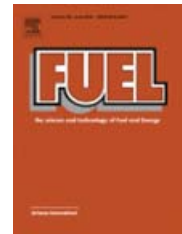
Como Roskill predijo en su informe de 2013 sobre carbón activado, el consumo mundial ha aumentado significativamente debido a la nueva reglamentación. Por lo tanto, una capacidad suficiente de producción de carbón activado debe estar en funcionamiento en 2017 para satisfacer la nueva demanda.



## ARTÍCULO V

*Activated carbons from biocollagenic wastes of the leather industry for mercury capture in oxy-combustion*

M.A. Lopez-Anton, R.R. Gil, E. Fuente, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, B. Ruiz. *Fuel*,  
Enviado (Manuscript number: JFUE-D-14-01050).







## Resumen

Hay que recordar que las especies de mercurio se emiten a la atmósfera a partir de fuentes industriales en tres formas primarias. Una de ellas es el mercurio elemental gaseoso ( $\text{Hg}^0$ ), agrupándose el resto de compuestos en fase gaseosa en lo que se llama mercurio oxidado gaseoso ( $\text{Hg}^{2+}$ ). La tercera es el mercurio unido a partículas ( $\text{Hg}^p$ ). Además de los problemas ambientales causados por las especies de mercurio se debe enfatizar el problema tecnológico que el  $\text{Hg}^0$  puede causar en los procesos de oxi-combustión. La oxi-combustión es la combustión de combustibles fósiles en un entorno de alta concentración de oxígeno en lugar de aire, eliminando la introducción de nitrógeno en el proceso de combustión. Por lo tanto, el resultado es un gas de combustión, compuesto principalmente de agua y  $\text{CO}_2$ . La alta concentración de  $\text{CO}_2$  y ausencia de nitrógeno en el gas de combustión resultante simplifica la separación del  $\text{CO}_2$  para su almacenamiento o su uso. Sin embargo, las unidades de compresión y purificación de  $\text{CO}_2$  pueden ser dañadas por  $\text{Hg}^0$  debido a que se amalgama con el aluminio de los intercambiadores de calor (216, 217).

Por ahora, la principal solución evaluada para reducir las emisiones de mercurio se centra en la limpieza de los gases producidos a partir de fuentes industriales mediante el uso de sorbentes sólidos. De esta manera, las especies de mercurio son confinadas en un producto que puede ser controlado. Varios sorbentes sólidos se han evaluado y utilizado para la eliminación de especies de mercurio inorgánico en fase gaseosa ( $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ). Ellos incluyen materiales no carbonosos, tales como zeolitas, o sorbentes basados en hierro o calcio (218-221). Sin embargo, los adsorbentes más estudiados y comercializados para el mercurio son los carbones activados. Algunos carbones activados pueden capturar de manera eficiente  $\text{Hg}^{2+}$ , pero para la retención de  $\text{Hg}^0$  son generalmente necesarios sorbentes impregnados químicamente (222-227). En la literatura, una serie de trabajos describen la preparación y utilización de carbones activados para la eliminación del mercurio, entre los cuales algunos reviews resumen esta información (228-234).

La disponibilidad de materias primas para la producción de carbón activado es un problema general para la industria de dichos adsorbentes, la cual presenta una proporción entre materia prima y carbón activado final de aproximadamente 3:1. Los productores basados en la cáscara de coco han estado lastrados por la disponibilidad de la misma, mientras que la posible escasez de carbón metalúrgico podría seguir afectando a la producción de carbón activado en China. Esto es consecuencia de que los productores de carbón (o de coco, o de madera) no toman decisiones de producción basados en el mercado de carbón activado.

Por tanto, en la búsqueda de adsorbentes de alta calidad, las limitaciones económicas y ambientales deben ser consideradas. Esta es la razón por la que algunas investigaciones se han centrado en el uso de desechos industriales o agrícolas como adsorbentes de mercurio o como precursores para la obtención de adsorbentes de mercurio (235-238). La ventaja del uso de esta clase de materiales no es sólo la reducción del precio sino también el beneficio medioambiental de revalorizar un residuo industrial.

En el presente artículo, se estudia la capacidad de retención de mercurio en dos atmósferas (oxi-combustión y  $\text{O}_2+\text{N}_2$ ), por parte de varios carbones activados obtenidos por activación química con KOH con o sin etapa previa de pirólisis, a partir de una

mezcla de residuos sólidos de curtición vegetal en las proporciones en que se generan en la propia industria del cuero. Asimismo se estudia el efecto de diversos lavados finales del carbón activado (lavado con HCl 5M y agua, o lavado con agua caliente) en la capacidad de retención de mercurio.

### Conclusiones

- Los carbones activados obtenidos a partir de residuos sólidos de curtición vegetal son capaces de retener mercurio en una atmósfera de  $O_2+N_2$ .
- Se alcanzaron altas capacidades de retención de mercurio por parte del carbón activado directamente con KOH a partir de la mezcla de residuos de curtición, y lavado con HCl 5M y agua, siendo del orden de carbones activados comerciales impregnados con azufre.
- La etapa de pirólisis previa a la activación provocó una pérdida de área superficial, volumen de microporos y contenido de azufre, desfavoreciendo, por tanto, la retención de mercurio.
- El carácter ácido y la presencia de cloro en los carbones activados beneficia la capacidad de captura de mercurio.
- La capacidad de retención de mercurio ( $Hg^0$ ) por los carbones activados se redujo en atmósfera de oxi-combustión debido a la competencia con otros gases como el  $CO_2$ , o a reacciones homogéneas y heterogéneas que provocan la oxidación de  $Hg^0$  a  $Hg^{2+}$ .
- Cuanto mayor es el desarrollo textural del carbón activado, mayor es la adsorción de agua a altas presiones, lo que favorece la oxidación de mercurio en atmósfera de oxi-combustión, donde altas cantidades de vapor de agua están presentes.
- La mayoría del  $Hg^0$  se oxida a  $Hg^{2+}$  en atmósfera de oxi-combustión, especialmente en presencia de aquellos carbones activados con carácter ácido y elevada área superficial, volumen de microporos y contenido en azufre. Este es un aspecto clave para retener mercurio en las unidades de desulfuración del gas combustible (FGD) ya instaladas en las plantas de energía, y sin generar nuevos residuos tóxicos. Asimismo, en los procesos de oxi-combustión se evitaría el riesgo de daño por  $Hg^0$  en las unidades de purificación y compresión de  $CO_2$ .

Elsevier Editorial System(tm) for Fuel  
Manuscript Draft

Manuscript Number: JFUE-D-14-01050

Title: Activated carbons from biocollagenic wastes of the leather industry for mercury capture in oxy-combustion

Article Type: Original Research Paper

Keywords: mercury; activated carbons; biocollagenic wastes; leather industry; oxy-combustion

Corresponding Author: Dr. Maria Antonia Lopez-Anton,

Corresponding Author's Institution: Instituto Nacional del Carbon (CSIC)

First Author: Maria Antonia Lopez-Anton

Order of Authors: Maria Antonia Lopez-Anton; Roberto Gil; Enrique Fuente; Mercedes Diaz-Somoano; Maria Rosa Martinez-Tarazona; Begoña Ruiz

**Abstract:** This study evaluates the capacity of a series of activated carbons obtained from leather industry waste to retain mercury. The behaviour of these materials was compared in two simulated flue gas compositions at laboratory scale. The atmospheres were i) a typical coal oxy-fuel combustion atmosphere and ii) an O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> atmosphere. The activated carbons displayed different behaviours depending on their characteristics and the gas composition. The best results were obtained for the activated carbon with the highest surface area and greatest amount of micropores, sulphur and acidity character, these results being comparable to those of an activated carbon impregnated with sulfur specifically designed for capturing elemental mercury. The highest level of mercury retention was achieved in a O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> atmosphere. However, independently of the ability of these materials to capture mercury, their most interesting characteristic was their ability to oxidize mercury in an oxy-combustion atmosphere, since this would facilitate the retention of mercury in flue gas desulfurization units with the consequence that the risk of damage to the CO<sub>2</sub> compression and purification units would be reduced or even removed.



\*Highlights (for review)

### Highlights

- Activated carbons obtained from leather industry waste may retain mercury.
- Different mercury behaviour was observed in oxygen and oxy-combustion atmospheres.
- Mercury retention capacity of activated carbons decreased in presence of acid gases
- High percentage of mercury oxidation was produced in an oxy-combustion atmosphere



\*Manuscript

[Click here to view linked References](#)

**Activated carbons from biocollagenic wastes of the leather industry for  
mercury capture in oxy-combustion**

M.A. Lopez-Anton\*, R.R. Gil, E. Fuente, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona,  
B. Ruiz

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, Spain

\*Corresponding author:

Phone: +34 985 119090

Fax: +34 985 297662

Email: [marian@incar.csic.es](mailto:marian@incar.csic.es)

**Abstract**

This study evaluates the capacity of a series of activated carbons obtained from leather industry waste to retain mercury. The behaviour of these materials was compared in two simulated flue gas compositions at laboratory scale. The atmospheres were i) a typical coal oxy-fuel combustion atmosphere and ii) an  $O_2+N_2$  atmosphere. The activated carbons displayed different behaviours depending on their characteristics and the gas composition. The best results were obtained for the activated carbon with the highest surface area and greatest amount of micropores, sulphur and acidity character, these results being comparable to those of an activated carbon impregnated with sulfur specifically designed for capturing elemental mercury. The highest level of mercury retention was achieved in a  $O_2+N_2$  atmosphere. However, independently of the ability of these materials to capture mercury, their most interesting characteristic was their ability to oxidize mercury in an oxy-combustion atmosphere, since this would facilitate the retention of mercury in flue gas desulfurization units with the consequence that the risk of damage to the  $CO_2$  compression and purification units would be reduced or even removed.

**Keywords:** mercury; activated carbons; biocollagenic wastes; leather industry; oxy-combustion



## 1. Introduction

Mercury and its compounds are highly toxic species which have a considerable impact on human health. Human activity has increased the mobilization of mercury species in the environment, raising the amounts in the atmosphere, soils, fresh waters, and oceans. Given the seriousness of these problems and the growing awareness about them, there is now global agreement on the need to reduce the emissions and release of mercury to the atmosphere. The Board of Directors of the United Nations Program for Environment (UNEP) in its Decision GC 25/5, created an Intergovernmental Negotiating Committee (INC) to develop a legally binding international agreement for mercury. Governments agreed to the text of a global legally binding instrument on mercury that was adopted in October 2013 [1]. The Treaty covers all aspects of the mercury life cycle, including anthropogenic mercury emissions to the air.

Anthropogenic sources of mercury emissions account for about 30% of the total amount of mercury entering the atmosphere each year [2]. The main industrial sources are coal combustion, metal production, the chlor-alkali industry, waste incineration, artisanal and small-scale gold mining and cement production [3]. In Europe 53.2% of the total amount of mercury emissions to the air recorded in 2010 came from coal combustion [4]. It must be remembered that mercury species are emitted to the air from industrial sources in three primary forms. One is gaseous elemental mercury ( $\text{Hg}^0$ ), and all the other compounds in gas phase are grouped into what is called gaseous oxidized mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ). The third group is mercury bound to particulates ( $\text{Hg}^p$ ). In addition to the environmental problems caused by mercury species, mention should be made of the technological problems that  $\text{Hg}^0$  may cause in oxy-combustion processes. Oxy-combustion is the combustion of fossil fuels in a highly oxygen-concentrated environment rather than air, as a result of which nitrogen is eliminated from the

combustion process. The result is a flue gas composed primarily of water and CO<sub>2</sub>. The high concentration of CO<sub>2</sub> and absence of nitrogen in the flue gas simplify the separation of the CO<sub>2</sub> for storage or beneficial use. However, CO<sub>2</sub> compression and purification units can be damaged by Hg<sup>0</sup> due to the fact that this amalgamates with the aluminium of the heat exchangers [5-6].

Until now, the main solution for reducing mercury emissions has been to clean the gases produced from industrial sources by means of solid sorbents. In this way, mercury species are confined in a product that can be controlled. Various solid sorbents have been evaluated and used for the removal of inorganic mercury species in gas phase (Hg<sup>0</sup> and Hg<sup>2+</sup>). They include non-carbon materials such as zeolites and calcium- and iron-based sorbents [7-9]. However, the most studied and commercialized sorbents for mercury capture have been activated carbons. Some activated carbons may be effective in capturing Hg<sup>2+</sup> but in order to retain Hg<sup>0</sup> chemical impregnated sorbents are generally necessary [10-12]. A number of works in the literature describe the preparation and utilization of activated carbons for mercury removal, and some reviews have summarized this information [13-16]. In the search for high-quality sorbents different variables are taken into account, among which economic and environmental limitations need to be considered. This is the reason why some researchers have focused on the use of industrial or agricultural wastes as sorbents for mercury or as precursors for obtaining mercury sorbents [17-20]. The advantage of using this kind of material is not only the reduction in cost but also the environmental benefit gained from the revalorization of an industrial waste. In the search for a precursor for the preparation of activated carbons, solid wastes generated from the vegetable tanning of bovine skin in the Leather Industry (shavings, trimmings and buffing dust), were considered in this study. The leather waste mixtures (BCT) have low ash, high carbon and nitrogen contents and insignificant

amounts of metal species, making this material a highly suitable bioprecursor of activated carbons. Moreover, the use of BCT to obtain activated carbons provides a way to recover vegetable-tanned leather waste instead of disposal or incineration. A previous study using activated carbons derived from biocollagenic wastes from a vegetable tanning process demonstrated its high capacity for toluene adsorption compared to several commercial activated carbons [21].

The present research study aims to revalorise these types of biomaterials to obtain high added value activated carbons which can be used as adsorbent materials for different toxic elements, including mercury. Activated carbons with different physical and chemical characteristics were prepared to establish the main parameters that affect mercury retention. The behavior of these activated carbons for capturing mercury species was evaluated both in air and oxy-combustion atmospheres.

## **2. Experimental part**

### *2.1. Materials*

A leather waste blend was obtained by mixing and homogenising three types of solid bovine skin wastes; shavings, trimmings and buffing dust, from vegetable tanning. The blend was prepared by mixing each waste in the proportion in which it was generated in the Leather Industry; 84%, 15% and 1%, for shavings, trimmings and buffing dust, respectively. The total sample of the solid leather wastes (100 kg) was sampled for a period of one month being ground to <1 mm. A representative sample of 2 kg, obtained from the total sample, referred to as Biomaterial: Collagen & Tannins (BCT) was used as bioprecursor of the activated carbons.

Two methods were used to obtain the three activated carbons for mercury retention. The first method consisted in a two-stage process: i) carbonization of the raw material (BCT) to obtain a carbonized material or char (BCTP) and ii) chemical activation with KOH at a weight ratio of 1:1. This procedure gave the activated carbon labelled BCTP1. The second method consisted in the chemical activation of BCT with KOH at a weight ratio of 0.33:1 without the pyrolysis step. This activated carbon was labelled BCT0.33.

The precursor (BCT or BCTP) and the activating agent (KOH) were mixed in a solid state (physical mixture). After chemical activation the samples were washed to remove the activation products blocking the porosity. The samples were treated with a 5 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid solution, rinsed with ultrapure water and dried at 105°C. A third activated carbon labelled BCTP1\* was obtained from BCTP1 and washed at 100°C with hot water instead hydrochloric acid.

The mercury retention capacities were compared with that of a commercial activated carbon impregnated with sulphur (Norit RBHG3) specifically prepared for the capture of Hg<sup>0</sup>.

## *2.2. Experimental device for pyrolysis and activation experiments*

The experimental arrangement employed for the carbonization and activation of the precursor material has already been described in a previous work [22]. The pyrolysis and activation processes were carried out in an alumina crucible placed inside the tubular furnace under a 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> flow of N<sub>2</sub> up to 750 °C, at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup> for 1 h. The optimal conditions for the pyrolysis step were previously established [22]. About 10 g of BCT was used for the pyrolysis experiment and 5-10 g of BCT or BCTP and activating agent were used in the activation experiment.

### *2.3 Characterization of the raw materials and products*

The moisture and ash contents of the sample were determined following the UNE 32002 and 32004 norms respectively, and the carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur contents by means of automatic equipment. The concentration of chlorine was determined by means of an ion selective electrode.

The pH of the aqueous solutions was determined after every washing of the activated carbons at equilibrium. The final conditions were selected by controlling the pH until a constant value was obtained.

The morphology of the samples was examined using a Scanning Electron Microscope equipped with an Energy-Dispersive X-Ray analysing system (SEM/EDX).

Textural characterization was performed by measuring the N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196°C. The isotherms were used to calculate the specific surface area  $S_{\text{BET}}$  and total pore volume,  $V_{\text{TOT}}$ , at a relative pressure of 0.95. The pore size distributions, microporosity and mesoporosity, were obtained by applying the density functional theory (DFT) model to the N<sub>2</sub> adsorption data, assuming slit-shaped pore geometry. Additionally, the narrow microporosity (pore width smaller than 0.7 nm) was estimated from CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C using 1.023 g cm<sup>-3</sup> as the density of adsorbed CO<sub>2</sub> and 0.36 as the b parameter. The CO<sub>2</sub> isotherms were used to calculate the micropore volume ( $W_0$ ), micropore size ( $L_0$ ), energy characteristic ( $E_0$ ) applying the Dubinin-Raduskevich equation. In addition, the water vapour adsorption isotherms of the samples were determined at 25°C for water activity ( $a_w$ ) from 0 to 1. The equilibrium moisture content was expressed as grams per g of dry solid. The true density of the materials was obtained by helium pycnometry. Before these experiments were performed the samples were outgassed under vacuum at 120°C overnight.

#### *2.4 Experimental device for mercury retention experiments*

The laboratory device used for retention of mercury is shown in Figure 1. The experimental device consists of a glass reactor heated by a furnace and fitted with a thermocouple. The sorbent bed was prepared by mixing 30 mg of activated carbon with 500 mg of sand. The elemental mercury in gas phase was obtained from a permeation tube and it was passed through the sorbent bed at  $0.5 \text{ L min}^{-1}$ . The concentration of mercury passed through the reactor was  $100 \mu\text{g/m}^3$ . A synthetic gas mixture consisting of 4%  $\text{O}_2$ , 1000ppm  $\text{SO}_2$ , 1000ppm  $\text{NO}$ , 100 ppm  $\text{NO}_2$ , 25 ppm  $\text{HCl}$ , 12%  $\text{H}_2\text{O}$ , 64%  $\text{CO}_2$  and 20%  $\text{N}_2$  was employed as the simulated oxy-combustion atmosphere. The results were compared with those obtained in an  $\text{O}_2+\text{N}_2$  atmosphere (12.6%  $\text{O}_2$ ). The temperature of the sorbent was  $150^\circ\text{C}$ . A continuous Hg emission monitor (VM 3000) was used to obtain the Hg adsorption curves. The mercury content after the retention experiments was determined by means of an automatic mercury analyzer (AMA). The duration of the mercury experiments was the time needed for the samples to reach maximum retention capacity.

The oxidation of mercury was evaluated by capturing the  $\text{Hg}^{2+}$  in an ion exchanger resin (Dowex<sup>®</sup> 1x8), specially designed for the selective extraction of  $\text{Hg}^{2+}$  species [23]. The resin was placed at the exit of the reactor prior to the  $\text{Hg}^0$  continuous analyzer (Figure 1). The  $\text{Hg}^{2+}$  in the resin at the end of the retention experiments was determined by AMA. The resin had previously been conditioned with a mixture of  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1) at  $90^\circ\text{C}$  for 30 minutes and then filtered and dried.

The content of mercury condensate in the water and collected during the experiments prior to the analyzer was determined by AMA. The sulphate, nitrite and nitrate anion condensate in the water vapour was determined by ionic chromatography.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Chemical characterization

Figure 2 shows the results of the chemical analysis corresponding to the mixture of the leather solid wastes (BCT), the carbonized material (BCTP), activated carbons (BCT0.33, BCTP1, BCTP1\*) and the commercial activated carbon impregnated with sulphur (RBHG3). BCT has a low ash content (2.6%), and a high carbon and nitrogen contents (48.2 % and 7.5%, respectively) which makes this material a highly suitable bioprecursor for obtaining activated carbons. The pyrolysis step caused the thermal decomposition of the leather solid wastes with the subsequent elimination of volatile matter, producing a char, BCTP, with a higher carbon and ash content than BCT. These two materials, BCT y BCTP, were used as precursors of the activated carbons BCT0.33, BCTP1 and BCTP1\* which have a carbon content of 81-91 % (Figure 2). The ash content is < 1.7 % for the materials that were washed with HCl (BCT0.33, BCTP1) whereas in the case of BCTP1\* which was washed with hot water it is 10.5%. As is well-known, elements such as sulphur and chlorine may react with mercury and so these elements were also analysed in this study. BCT0.33 has the highest sulphur content (2%) of those adsorbent materials prepared from biocollagenic wastes obtained from the leather industry, although it is lower than that of RBHG3 (6%) (Figure 2). The chlorine content of both the BCT0.33 and BCTP1 activated carbons, which were washed with HCl, is approximately 0.03%. The pH values of BCT0.33 and BCTP1 are 3.6 and 4.1, respectively, whereas in the case of BCTP1\* a basic pH of 10.4 was obtained.

#### 3.2 Textural characterization and SEM-EDX

The N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196 °C of the activated carbons used as mercury sorbents are shown in Figure 3. The adsorption of N<sub>2</sub> took place fundamentally at low

relative pressures which is typical of microporous solids [24]. Moreover, the isotherms show a hysteresis loop, which is associated to capillary condensation inside the mesopores. Therefore the isotherms present a type I-IV hybrid shape, according to the BDDT classification [25]. The shape of the hysteresis loop is Type H4, according to the IUPAC nomenclature [24], which is often associated to narrow slit-like pores. The activated carbon obtained without a previous pyrolysis step (BCT0.33) presents the highest adsorption of nitrogen. Therefore, the pyrolysis step previous to the chemical activation does not seem to have contributed to the textural development of the activated carbon. Similar nitrogen adsorptions were obtained for the two carbonized activated carbons, adsorption being only slightly higher in the activated carbon washed with acid and water (BCTP1). These minor differences could be due to the high concentration of inorganic matter present in the activated carbon washed only with water (BCTP1\*). The lowest nitrogen adsorption is corresponded to the commercial activated carbon RBHG3.

The results obtained with respect to the equivalent specific surface area  $S_{\text{BET}}$ , total pore volume  $V_{\text{TOT}}$  at a relative pressure of 0.95 and the pore size distributions (micropore and mesopores) by applying the density functional theory (DFT) model to the  $\text{N}_2$  adsorption data for the activated carbons are presented in Table 1. The helium density of the materials is also shown in the Table 1 and as can be seen it is very similar for all the materials ( $\sim 2.1 \text{ g cm}^{-3}$ ). BCT0.33 exhibited better results for  $S_{\text{BET}}$  and  $V_{\text{TOT}}$ , ( $1602 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $0.695 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectively) than the activated carbons subjected to pyrolysis step prior to chemical activation. The lowest  $S_{\text{BET}}$  and  $V_{\text{TOT}}$  values ( $1078 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $0.467 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectively) correspond to BCTP1\*. The commercial activated carbon presents a BET specific surface area of  $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ .



An examination of the pore size distribution by means of the DFT method (Table 1 and Figure 3), revealed that the adsorbent materials obtained are essentially microporous (total micropore volume of up to  $0.512 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), with a low contribution of mesoporosity (total mesopore volume of up to  $0.040 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Chemical activation of the original sample (BCT) resulted in BCT0.33 having a higher total micropore volume than the adsorbent material obtained by activation of BCTP due to the development of medium-sized microporosity. The pyrolysis step prior to chemical activation seems to have had a negative effect on the development of medium-sized microporosity (0.7-2 nm). However, the contribution of narrow microporosity (<0.7 nm) remained unchanged (Table 1).

The  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms at  $0^\circ\text{C}$  of the activated carbons are shown in Figure 4. In the case of porous carbons the adsorption of carbon dioxide at  $0^\circ\text{C}$  can be used to measure pore sizes, particularly in the case of ultramicroporosity (pores smaller than 0.7 nm). As can be seen from Figure 4,  $\text{CO}_2$  uptake is similar for the activated carbons obtained from the leather wastes and in all cases higher than the  $\text{CO}_2$  adsorption of RBHG3 over the entire relative pressure range. The micropore volume,  $W_0$ , energy characteristic ( $E_0$ ) were calculated from the  $\text{CO}_2$  isotherms by applying the Dubinin-Raduskevich equation (Table 1). The activated material obtained from the leather residue, without the previous pyrolysis step, has a micropore volume ( $0.528 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) which is higher than the values obtained from the carbonized leather residue ( $0.365$  and  $0.388 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) (Table 1). As in the case of the  $\text{N}_2$  isotherm, therefore the pyrolysis step prior to the chemical activation promotes the development of micropore volume to a lesser extent. As for the average micropore size of the activated carbons (0.64-0.86) it is always slightly lower for the adsorbent materials obtained from the leather wastes by chemical activation with a previous pyrolysis step (Table 1).

Figure 5 shows the water vapour adsorption-desorption isotherms corresponding to the activated carbons. The water vapour adsorption isotherms are of type V also referred to as S-shaped [25] which is a consequence of the low interaction of the water molecules with the graphitic surface [26]. This type of isotherm is generally observed in microporous materials and often reported for activated carbons. The activated carbons obtained from the leather wastes present a higher adsorption than that of the commercial activated carbon. The isotherms show similar low adsorptions in the low relative pressure range but these increase dramatically from about  $p/p^0 > 0.1$  in BCTP1 and BCTP1\* and from  $p/p^0 > 0.2$  in BCT0.33. The higher adsorption at the low relative pressure of BCTP1 and BCTP1\* suggests a greater presence of surface functional groups, indicating that the pyrolysis step prior to the chemical activation increases the number of hydrophilic groups capable of forming hydrogen bonds with water molecules. The process of water adsorption is due to both to physical adsorption and chemical interaction with surface groups [26, 27]. Water molecules establish hydrogen bridges with the oxygen on the surface, in what are known as primary adsorption sites [26, 28], and subsequently water molecules will then bond with the previously adsorbed water molecules [26]. When this molecular cluster becomes sufficiently large, dispersion forces become predominant and it leaves the primary site to become adsorbed into hydrophobic micropores [29]. The isotherm shows a steep part ( $p/p^0 = 0.3-0.7$ ) associated with the steady growth of the water clusters. The region at a relative pressure higher than 0.7 is characterized by the high amount of water vapour adsorbed. The maximum adsorption is 0.557 g/g and 0.429 g/g in the case of BCT0.33 and BCTP1 samples, respectively. Therefore, the material obtained by chemical activation without a previous pyrolysis step is more effective with respect to the total amount of water vapour adsorbed at the maximum  $p/p^0$ . The adsorption-desorption isotherms

corresponding to the water vapour obtained show hysteresis loops, which are commonly attributed to pore filling and emptying mechanisms due to the condensation of water vapour in the pores of the activated carbon [30].

The SEM-EDX results (Figure 6) show the formation of macroporosity after chemical activation. It can be seen that the filamentous structure of the precursor has been destroyed after different chemical activations in all the samples. It can also be observed that the inorganic matter content of BCTP1\* (Figure 6 c), visible in the form of small white brilliant fragments, is higher.

### *3.3 Mercury retention capacity*

The mercury retention capacities and oxidation percentages of the activated carbons, in the O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> and oxy-combustion atmospheres, are presented in Table 2. The confidence limit of the results is given as the standard deviation. Figures 7-8 show the mercury adsorption curves for the three activated carbons in the two atmospheres evaluated. As can be seen different mercury retention capacities were obtained depending not only on the characteristics of the activated carbons but also on the composition of the gases. The highest mercury retention was reached in the O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> atmosphere with the activated carbon obtained from the leather residue following the procedure without a pyrolysis step (BCT0.33). The mercury retention capacity of BCT0.33 was of the order of that reached by the commercial activated carbon impregnated with sulphur (RBHG3). It must be borne in mind that the activated carbon BCT0.33 not only has the highest sulphur content but also the best textural development. On the one hand, the presence of sulfur groups in the activated carbon BCT0.33 may facilitate the binding of Hg to the surface [12, 31] and on the other hand BCT0.33 has the highest S<sub>BET</sub>, total pore volume and total micropore volume (Table 1)

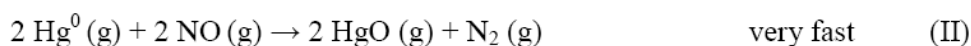
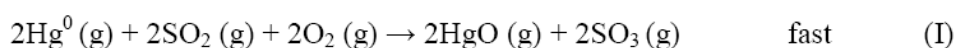
which may also favour mercury retention. It is well known that the  $\text{Hg}^0$  adsorption mechanism occurs inside the micropores where the potential for interaction between the solid and the  $\text{Hg}^0$  is significantly higher than in the wider pores [31]. The carbonized activated carbons (BCTP1, BCTP1\*) show very different mercury retention capacities in the  $\text{O}_2+\text{N}_2$  atmosphere (Figure 7), even though both carbons have similar textural characteristics. Two key differences between BCTP1 and BCTP1\*, which would favour the mercury retention capacity in BCTP1 are: i) the presence of chlorine and ii) its acid character [32]. Therefore, for mercury retention in activated carbons, both a well-developed texture and the surface chemistry are important.

Especially remarkable are the huge differences in mercury behaviour between the  $\text{O}_2+\text{N}_2$  atmosphere and the oxy-combustion atmosphere where  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  vapour are present in major concentrations, and  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{NO}_x$  in minor and trace concentrations. Apart from the characteristics of each activated carbon, a number of reactions between the gases (homogeneous oxidation) and interactions between the activated carbons and the gases (heterogeneous oxidation) must be taken into account to explain the different mercury retention capacities and speciations of each type of activated carbon.

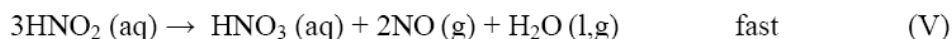
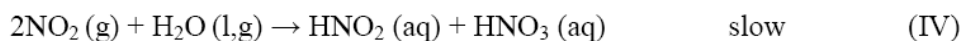
The amount of mercury retained by the activated carbons (Table 2) is significantly lower in the oxy-combustion atmosphere (4%  $\text{O}_2$ , 1000ppm  $\text{SO}_2$ , 1000ppm  $\text{NO}$ , 100 ppm  $\text{NO}_2$ , 25 ppm  $\text{HCl}$ , 12%  $\text{H}_2\text{O}$ , 64%  $\text{CO}_2$  and 20%  $\text{N}_2$ ) than in the  $\text{O}_2+\text{N}_2$  atmosphere. This conflicts with the hypothesis that the presence of  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  in the gases has a beneficial effect. According to previous results by the authors and other researchers [33-34] a higher proportion of oxidation of  $\text{SO}_2$  to  $\text{SO}_3$  occurs during oxy-combustion than in air combustion. After several investigations into the role of  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  in mercury retention by activated carbons [35-39] it was concluded [12] that  $\text{SO}_3$  in flue

gases can cause the formation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on the activated carbon surface, which would enhance  $\text{Hg}^0$  adsorption. However, in the present study  $\text{SO}_3$  and/or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  might not be favoring Hg capture in the oxy-combustion atmosphere due to the slow kinetics of the reaction [12] where the activated carbon-gas contact time is lower than 1 second, similar to the contact time when activated carbon is injected into a coal-fired power plant. The reduction in mercury retention in oxy-combustion could be due to the adsorption of the  $\text{CO}_2$  on the activated carbon. It must be remembered that in an oxy-combustion atmosphere  $\text{CO}_2$  is present in concentrations of around 70-80%.  $\text{CO}_2$  might be occupying part of the activated carbon microporous structure [31], in which case Hg and  $\text{CO}_2$  would be competing for the same adsorption sites. In support of this hypothesis, the most marked decline in mercury retention was observed in the activated carbon with the highest micropore volume (BCT0.33) (Table 1).

The percentages of  $\text{Hg}^{2+}$  formed in both atmospheres are also very different. According to previous results by the authors, homogeneous oxidation of mercury occurs before the gas reaches the sorbent in an oxy-combustion atmosphere. Therefore, contrary to what occurs in an  $\text{O}_2+\text{N}_2$  atmosphere where all the mercury that passes through the sorbent is in the form of  $\text{Hg}^0$  ( $\text{Hg}^{2+}(\text{g})_{\text{in}}=0$ ), in oxy-combustion, approximately 30% of the  $\text{Hg}^0$  is oxidized to  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\text{Hg}^{2+}(\text{g})_{\text{in}}=30\%$ ) (Table 2). The main gases involved in this mercury oxidation would be  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}$  [40-42] through the following reactions:



Apart from homogeneous oxidation, reactions in aqueous phase produced by the condensation of a high amount of water vapor, which is typical of an oxy-combustion flue gas, may also occur. This would give rise to the formation of acid gases (reactions III, IV and V). Indeed, ion chromatographic analysis of the condensate water collected in a flask in the laboratory-scale device after the sorbent bed and prior to the elemental mercury analyzer (Figure 1), corroborated the presence of sulphates, nitrites and nitrates. The following reactions would then favor mercury oxidation through the formation of NO.



It is remarkable that the percentage of  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  at the outlet of the sorbent bed ( $\text{Hg}^{2+}(\text{g})_{\text{out}}$ ), resulting from homogeneous and heterogeneous oxidation, increased to approximately 50-60% in BCT0.33 and in the commercial activated carbon (Table 2). The results suggests that the presence of reactive gases reduces the mercury retention capacity of the activated carbons but oxidizes  $\text{Hg}^0$  to  $\text{Hg}^{2+}$ , especially in the case of those activated carbons with the highest mercury retention capacities, i.e. those with an acidic character, a higher surface area and greater micropores and sulphur content. The better textural development of BCT0.33 also implies a higher water adsorption at high pressures (Figure 5) which could favor the oxidation of mercury in an oxy-combustion atmosphere where high amounts of water vapor are present.

In addition to the formation of  $\text{Hg}^{2+}$  in gas phase,  $20 \pm 5\%$  of oxidized mercury was found in aqueous phase, i.e.  $\text{Hg}^{2+}$  analyzed in the condensate water collected prior

to the mercury analyzer (Figure 1). The fact that a high proportion of  $\text{Hg}^0$  oxidizes to  $\text{Hg}^{2+}$  in the presence of some of the activated carbons is very important considering that a cost-effective way to reduce mercury emissions during coal combustion processes would be to increase the oxidation of mercury to facilitate the capture of mercury in the flue gas desulphurization (FGD) units where  $\text{Hg}^{2+}$  can be retained. Moreover, as already mentioned, in the oxy-combustion process an increase in  $\text{Hg}^{2+}$  would be desirable as there would be less risk of damage to the  $\text{CO}_2$  compression units.

#### **4. Conclusions**

Activated carbons obtained from leather industry waste are able to capture mercury in an  $\text{O}_2+\text{N}_2$  atmosphere. High mercury retention capacities were achieved using an adsorbent material that was activated directly from the raw waste with KOH and washed with HCl and  $\text{H}_2\text{O}$ . In this case, the mercury retention capacity was of the order of that of a commercial activated carbon impregnated with sulphur. The pyrolysis step before activation resulted in the loss of surface area, micropores and sulphur, disfavours mercury retention, whereas the acidic character of the activated carbons benefited the capture of mercury. The mercury retention capacity of the activated carbons decreased in an atmosphere of oxy-combustion but part of the  $\text{Hg}^0$  was oxidized to  $\text{Hg}^{2+}$ . This behaviour could be exploited to retain mercury in FGD units already installed in power plants and to prevent the risk of damage to the  $\text{CO}_2$  purification and compression units.

#### **Acknowledgements**

The authors acknowledge financial support by the National Research Program under the project CTM2011–22921. The authors thank Miquel Farrés Rojas S.A. for providing the leather wastes.

### References

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP) <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Mercury/Negotiations/tabid/3320/Default.aspx>
- [2] United Nations Environment Programme (UNEP) Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions, releases, and environmental transport, 42 pp, available in <http://www.unep.org>,
- [3] United Nations Environment Programme (UNEP) Mercury: Time to act, 44pp, available in <http://www.unep.org>
- [4] European Pollutant Release and Transfer Register <http://ptr.ec.europa.eu>
- [5] Santos SO. Challenges in understanding the fate of mercury during oxyfuel combustion. IEA Greenhouse Gas R&D Programme Cheltenham, United Kingdom. MEC7 Workshop DLCS, Strathclyde University, 18th June 2010
- [6] Mitsui Y, Imada N, Kikkawa H, Katagawa A. Study of Hg and SO<sub>3</sub> behavior in flue gas of oxy-fuel combustion system. Int J Green Gas Control 2011; 55:5143-50.
- [7] Chojnacki A, Chojnacka K, Hoffmann J, Góreckia H. The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. Miner Eng 2004; 17:933–7.
- [8] Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, Olson ES, Galbreath KC, Laudal D, Benson SA. Status Review of Mercury Control Options for Coal-fired Power Plants. Fuel Process Technol 2003; 82:89-165.



- [9] Zhuang Y, Thompson JS, Zygarlicke CJ, Pavlish JH. Impact of Calcium Chloride Addition on Mercury Transformations and Control in Coal Flue Gas. *Fuel* 2007; 86:2351-9.
- [10] Asasian N, Kaghazchi T. Optimization of activated carbon sulfurization to reach adsorbent with the highest capacity for mercury adsorption. *Separ Sci Technol* 2013; 48:2059-72.
- [11] His H-C, Chen C-T. Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulphur-impregnated activated carbon. *Fuel* 2012; 98:229-35.
- [12] Morris EA, Kirk DW, Jia CQ. Roles of sulphuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulphur-impregnated activated carbon. *Environ Sci Technol* 2012; 46:7905-12.
- [13] Sjostrom S, Durham M, Bustard CJ, Martin C. Activated carbon injection for mercury control: Overview. *Fuel* 2010; 89:1320-2.
- [14] López-Antón MA, Tascón JMD, Martínez-Tarazona MR. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. *Fuel Process Technol* 2002; 77-78:353-8.
- [15] Lee SH, Park YO. Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents. *Fuel Process Technol* 2003; 84:197-206.
- [16] Reddy KSK, Shoaibi AA, Srinivasakannan C. Elemental mercury adsorption on sulphur-impregnated porous carbon-A review. *Environ Technol* 2014; 35:18-26.
- [17] Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, Stavropoulos G, Sakellariopoulos GP. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Process Technol* 2007; 88:749-58.

- [18] Tan Z, Qiu J, Zeng H, Liu H, Xiang J. Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Fuel* 2011; 90:1471-5.
- [19] Asasian N, Kaghazchi T, Soleimani M. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *J Ind Eng Chem* 2012; 18:283-9.
- [20] Klasson KT, Lima IM, Boihem Jr LL, Wartelle LH. Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures. *J Environ Manage* 2010; 91:2466-70.
- [21] Gil RR, Ruiz B, Lozano MS, Martín MJ, Fuente E. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chem Eng J* 2014; 245:80–8.
- [22] Gil RR, Girón RP, Lozano MS, Ruiz B, Fuente E. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. *J Anal Appl Pyrol* 2012; 98:129-36.
- [23] Fuente-Cuesta A, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR. Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger. *Fuel* 2014; 122:218-22.
- [24] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Roquerol J, Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl Phys Chem* 1985; 57:603-19.
- [25] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc* 1940; 62:1723-32.
- [26] Dubinin MM. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon* 1980; 18:355-64.
- [27] Foley NJ, Thomas KM, Forshaw PL, Stanton D, Norman PR. Kinetics of water vapor adsorption on activated carbon. *Langmuir* 1997;13:2083-9.

- [28] Dubinin MM, Zaverina ED, Serpinsky VV. The sorption of water vapour by active carbon. *J Chem Soc* 1955; 1760-6.
- [29] Do DD, Do HD. A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon* 2000; 38:767-73.
- [30] Lagorsse S, Campo MC, Magalhaes FD, Mendes A. Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: Experimental data and isotherm model. *Carbon* 2005; 43:2769-79.
- [31] Diamantopoulou I, Skodras G, Sakellariopoulos GP. Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components. *Fuel Process Technol* 2010; 91:158-63.
- [32] Fuente-Cuesta A, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Cieplik M, Fierro JLG, Martínez-Tarazona MR. Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion. *J Environ Manage* 2012; 98:23-8.
- [33] Stanger R, Wall T. Sulphur impacts during pulverized coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage. *Prog Energy Combust* 2011; 37:69-88.
- [34] Koormeef J, Ramirez A, van Harmelen T, van Horssen A, Turkenburg W, Faaij A. The impact of CO<sub>2</sub> capture in the power and heat sector on the emission of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, particulate matter, volatile organic compounds and NH<sub>3</sub> in the European Union. *Atmos Environ* 2010; 44:1369-85.
- [35] Zhuang Y, Martin C, Pavlish J, Botha F. Cobenefit of SO<sub>3</sub> reduction on mercury capture with activated carbon in coal flue gas. *Fuel* 2011; 90:2998-3006.
- [36] Presto AA, Granite EJ. Impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon. *Environ Sci Technol* 2007; 41:6579-84.

- [37] Granite EJ, Presto AA. Comment on the role of SO<sub>2</sub> for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon. *Energ Fuel* 2008; 22:3557-8.
- [38] Uddin MdA, Yamaha T, Ochiati R, Sasaoka E, Wu S. Role of SO<sub>2</sub> for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon. *Energ Fuel* 2008; 22:2284-9.
- [39] Morris EA, Morita K, Jia CQ. Understanding the effects of sulfur on mercury capture from coal-fired utility flue gases. *J Sulfur Chem* 2010; 31:457-75.
- [40] Fuente-Cuesta A, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. Retention of mercury by low-cost sorbents: Influence of flue gas composition and fly ash occurrence. *Chem Eng J* 2012; 213:16-21.
- [41] Rodríguez-Pérez J, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, García R, Martínez-Tarazona MR. Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas. *J Hazard Mater* 2013; 260:869-77.
- [42] Abad-Valle P, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury. *Chem Eng J* 2011; 174:86-92.

**Table 1.** Textural properties of the activated carbons

| Sample  | $\rho_{\text{He}}$<br>$\text{g cm}^{-3}$ | $S_{\text{BET}}$<br>$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{TOT}}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{um}}^{\text{a}}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{mm}}^{\text{a}}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{tot microp}}^{\text{a}}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{mesop}}^{\text{a}}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $W_0$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $E_0$<br>KJ/mol | L<br>nm |
|---------|--|--|---|---|---|---|--|--------------------------------------|-----------------|---------|
|         |  |  |   |   |   |   |  |                                      |                 |         |
| BCT0.33 | 2.12                                     | 1602   | 0.695   | 0.249   | 0.264   | 0.512   | 0.021  | 0.528                                | 23.92           | 0.86    |
| BCTP1   | 2.05                                     | 1163   | 0.506   | 0.249   | 0.126   | 0.374   | 0.040  | 0.365                                | 27.16           | 0.69    |
| BCTP1*  | 2.12                                     | 1078   | 0.467   | 0.238   | 0.105   | 0.343   | 0.019  | 0.388                                | 28.18           | 0.64    |

<sup>a</sup> Evaluated from DFT applied to  $\text{N}_2$  adsorption isotherm at  $-196^\circ\text{C}$ .

**Table 2.** Capacities of mercury retention and percentages of homogeneous and heterogeneous oxidation for the activated carbons in a O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> and an oxy-combustion atmosphere.

| Sample  | O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>   |   |  | Oxy-combustion                   |   |  |
|---------|----------------------------------|---|--|----------------------------------|---|--|
|         | Hg ret.<br>(μg g <sup>-1</sup> ) | Hg <sup>2+</sup> (g) <sub>in</sub><br>(%) | Hg <sup>2+</sup> (g) <sub>out</sub><br>(%) | Hg ret.<br>(μg g <sup>-1</sup> ) | Hg <sup>2+</sup> (g) <sub>in</sub><br>(%) | Hg <sup>2+</sup> (g) <sub>out</sub><br>(%) |
| BCT0.33 | 2007±200                         | 0   | 0  | 160±15                           | 33±6                                      | 60±6                                       |
| BCTP1   | 822±100                          | 0   | 0  | 24.2±3                           | 31±5                                      | 32±5                                       |
| BCTP1*  | 127±5                            | 0   | 1  | 9.1±2                            | 25±5                                      | 23±5                                       |
| RBHG3   | 1649±200                         | 0   | 1  | 127±10                           | 32±5                                      | 50±5                                       |

Hg ret.: mercury retention capacity; Hg<sup>2+</sup>(g)<sub>in</sub>: oxidized mercury by homogeneous oxidation; Hg<sup>2+</sup>(g)<sub>out</sub>: oxidized mercury by homogeneous and heterogeneous oxidation

**Figure captions**

**Figure 1.** Schematic diagram of the experimental device used for mercury retention

**Figure 2.** Chemical composition of the materials

**Figure 3.** N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196 °C and pore size distribution applying the DFT method to the activated carbons.

**Figure 4.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C of the activated carbons

**Figure 5.** Water vapour adsorption isotherms at 25°C of the activated carbons

**Figure 6.** SEM micrographs of the activated carbons (x5000): a) BCT0.33; b) BCTP1; c) BCTP1\*.

**Figure 7.** Mercury adsorption curves obtained for the activated carbons in a O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> atmosphere

**Figure 8.** Mercury adsorption curves obtained for the activated carbons in an oxy-combustion atmosphere

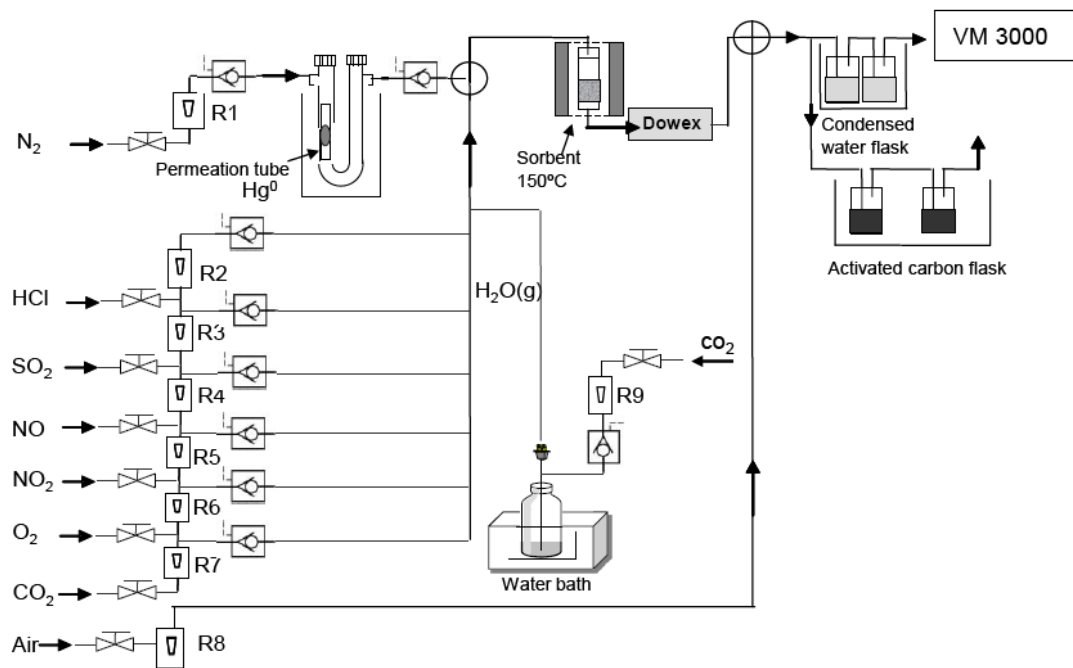


Figure 1.



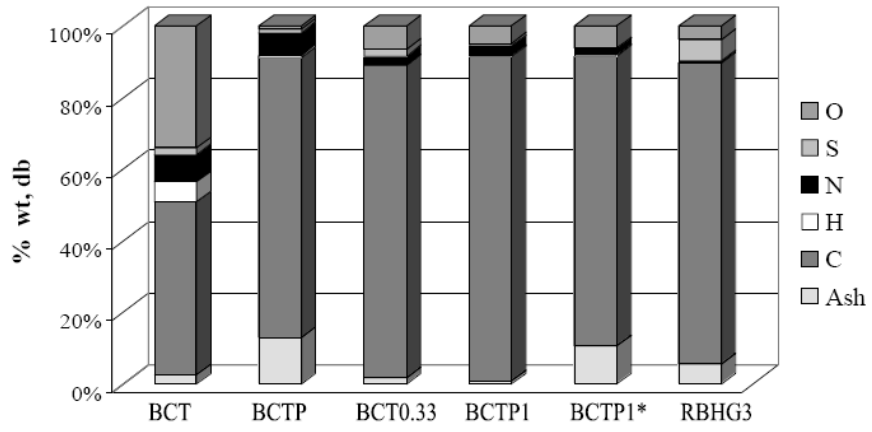


Figure 2.

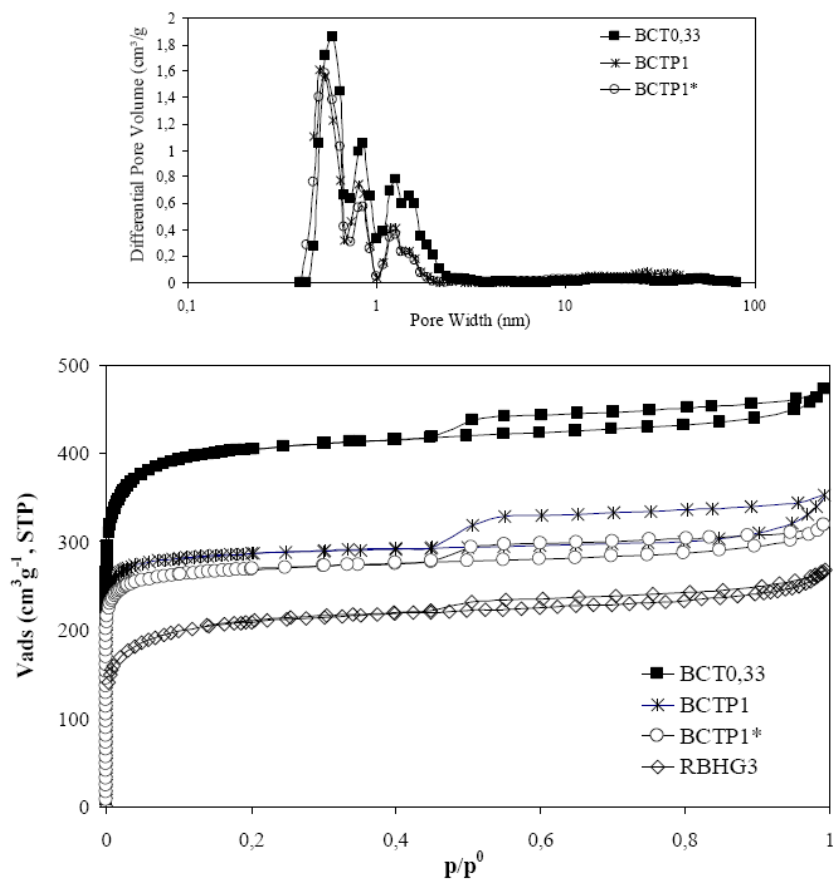


Figure 3.

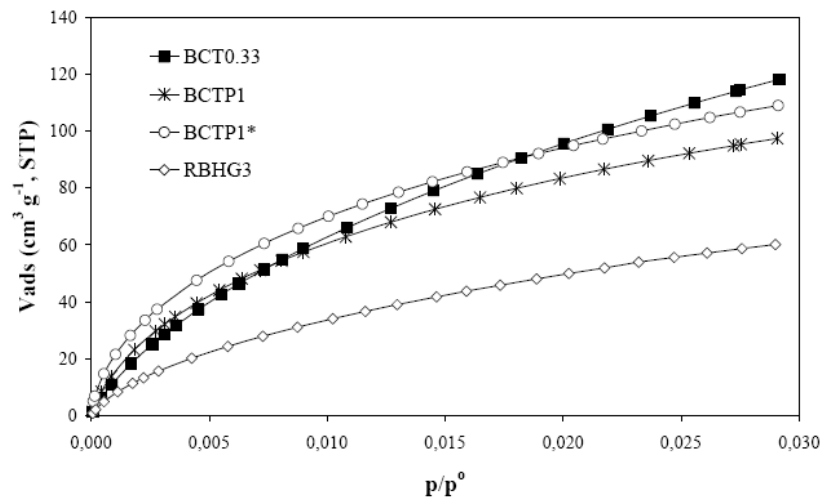


Figure 4.

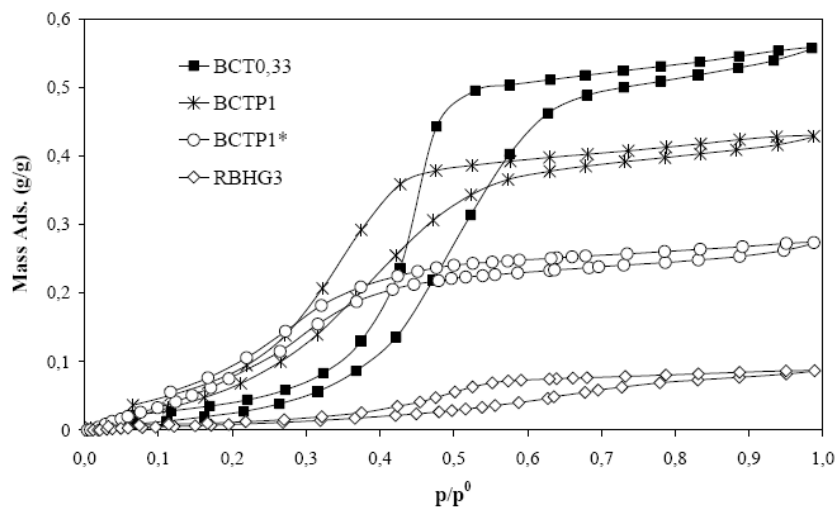


Figure 5.

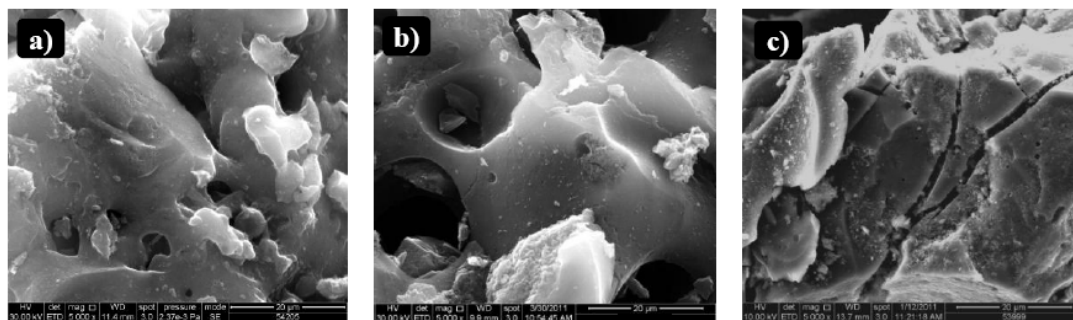


Figure 6

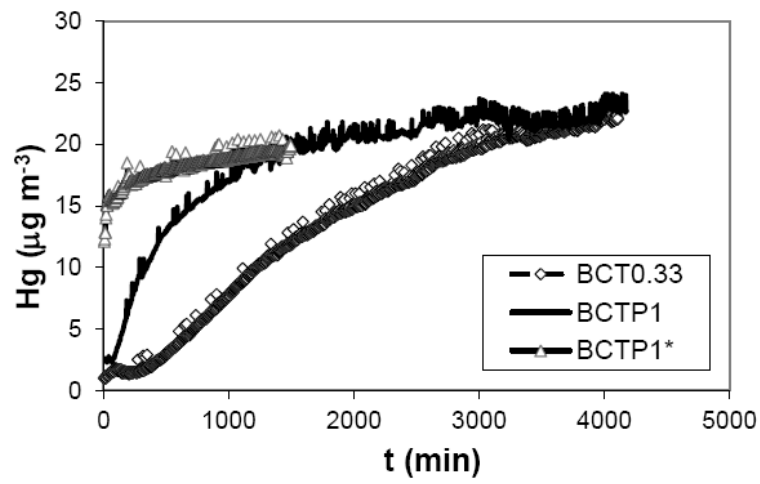


Figure 7

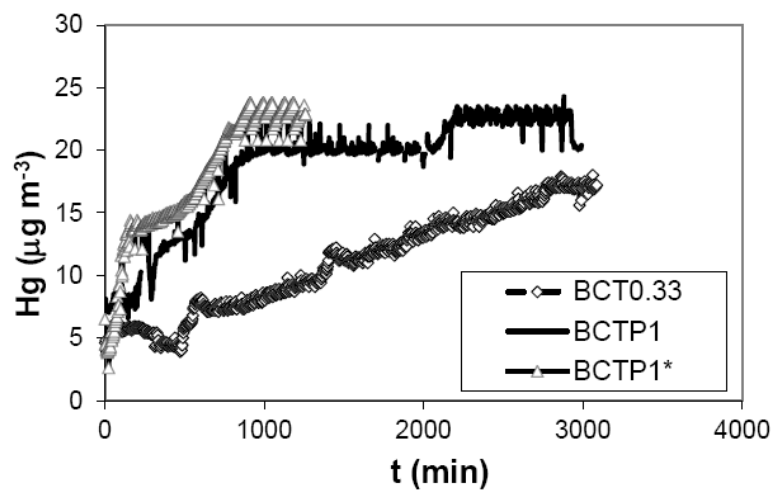


Figure 8





## **6. PATENTE**







## SOLICITUD DE PATENTE

*“Carbón activado con alto contenido en nitrógeno y libre de cromo, método de obtención y sus múltiples usos”.*

Número de solicitud de patente: P201131929; fecha de presentación: 29.11.2011; fecha de publicación de solicitud: 01.07.2013; número de publicación: 2 410 279. Solicitante: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC); inventores: Enrique Fuente Alonso, María Begoña Ruiz Bobes, Roberto Rodríguez Gil.





① Número de publicación: **2 410 279**

② Número de solicitud: 201131929

⑤ Int. Cl.:

**C01B 31/08** (2006.01)

**B09B 3/00** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②② Fecha de presentación:

**29.11.2011**

④③ Fecha de publicación de la solicitud:

**01.07.2013**

⑦① Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**Serrano, 117**

**28006 Madrid ES**

⑦② Inventor/es:

**FUENTE ALONSO, Enrique;**

**RUIZ BOBES, María Begoña y**

**RODRÍGUEZ GIL, Roberto**

⑦④ Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

⑤④ Título: **CARBÓN ACTIVADO CON ALTO CONTENIDO EN NITRÓGENO Y LIBRE DE CROMO, MÉTODO DE OBTENCIÓN Y SUS MÚLTIPLES USOS.**

⑤⑦ Resumen:

La presente invención está dirigida a un nuevo carbón activado que se caracteriza por su alto contenido en nitrógeno, así como al método de obtención del mismo a partir de residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina, o de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, comprendiendo el método las siguientes etapas: triturar el material de partida después de secarlo en el caso de que sea necesario para obtener un precursor, someter el precursor a tratamiento termoquímico de activación con hidróxido de potasio, lavar el material con ácido clorhídrico y agua destilada, y secar el carbón activado. Asimismo, la presente invención trata del uso del carbón activado en procesos de retención de gases, como es la captura de CO<sub>2</sub> o la purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

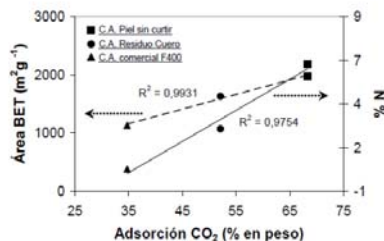


Figura 1

ES 2 410 279 A1

## DESCRIPCIÓN

Carbón activado con alto contenido en nitrógeno y libre de cromo, método de obtención y sus múltiples usos

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

5 El término de carbón activado o carbón activo se aplica a una serie de materiales carbonosos preparados artificialmente mediante tratamientos termoquímicos, cuya principal característica es su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica. Los productos comerciales tienen un área superficial específica BET  $-S_{BET}$  que está comprendida, generalmente, en el rango de 500 a 2000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

10 Los carbones activados son excelentes adsorbentes, por lo que se utilizan en procesos de purificación de gases y aire, desodorización, decoloración, eliminación de sustancias tóxicas, recuperación de metales, procesos de separación, depuración de aguas residuales, etc., en diferentes industrias como la química, farmacéutica, alimentaria, textil, energética, etc. En los últimos años, la creciente demanda de nuevos sistemas de captura de gases de efecto invernadero, tales como el CO<sub>2</sub>, ha impulsado el diseño y la aplicación de carbones activados específicos para la captura de dicho gas, dentro de la cual se encuentra la purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> en condiciones de precombustión.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15 Las propiedades texturales (área superficial específica BET, dimensiones de los poros, etc.) de los carbones activados están determinadas tanto por la naturaleza del material utilizado como precursor como por el método empleado en su preparación [1]. Como precursores se utiliza una gran variedad de materiales, todos ellos con un alto contenido en carbono, bajo contenido en materia mineral, buena disponibilidad de mercado y bajo coste, tales como carbón mineral, turba, breas, coques, madera, huesos de frutas (aceitunas, cerezas...), cáscaras de frutos (almendras, avellanas, cocos, nueces, ...), etc.

20 La presión económica ha forzado al mercado a abrirse a otro tipo de precursores como son los residuos. Actualmente se están estudiando residuos de diferentes tipos: residuos de la industria del petróleo, neumáticos, residuos sólidos urbanos, lodos biológicos procedentes de estaciones depuradoras, biomasa, etc., [2,3]. Los carbones activados tienen un precio que varía de 0,8 €/kg a 10 €/kg [4]; los costes asociados a su producción disminuirán si se parte de residuos como precursores de dichos materiales adsorbentes.

25 Los procesos de fabricación de los carbones activados son básicamente de dos tipos: activación física (también llamada térmica) y activación química. La activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas, a temperatura elevada y con un rendimiento bajo en carbón activado; la activación química tiene lugar en una sola etapa, a temperatura más baja y con un rendimiento superior del producto final [1,4].

30 La activación física es un procedimiento que consiste en: a) carbonización de la materia prima –en esta etapa se eliminan productos volátiles del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria-, y b) activación del producto carbonizado, mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000°C), bajo la acción de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o alguna mezcla de estos gases. En esta etapa se eliminan selectivamente los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentando, por tanto, el volumen de poros y el área superficial específica.

35 La activación química es un proceso en el que carbonización y activación tienen lugar en una única etapa. El precursor carbonoso se pone en contacto con un compuesto químico, agente activante, y se somete el material impregnado o físicamente mezclado con el agente activante a un tratamiento térmico (400-800°C) que produce un cambio significativo en su estructura y porosidad. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia volátil y alquitranes aumentando el rendimiento de producto final. La porosidad de los sólidos obtenidos no es efectiva ya que se encuentra bloqueada por los posibles productos de la activación, restos de los agentes activantes, etc. Es por esto que la etapa de eliminación de estos productos es crucial de cara al desarrollo de la porosidad. Los agentes activantes más utilizados son: ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH y NaOH aunque también se utiliza K<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y diferentes carbonatos y cloruros.

40 Existen numerosos trabajos científicos sobre la preparación de carbones activados. O. Ioannidou y A. Zabaniotou hacen una revisión bibliográfica y recogen numerosos trabajos de preparación de carbones activados por activación física (vapor de agua, CO<sub>2</sub>) o química (ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), a partir de diferentes residuos agrícolas (cáscara de pistachos, de almendra, huesos de aceituna, de cereza, etc.) [5]. El trabajo de Joana M. Dias y col., recoge la obtención de carbón activado a partir de residuos agrícolas (grano de café, cáscara de nuez, etc.), residuos de la industria de la madera (madera de cedro, aserrín de pino, etc.) o residuos no convencionales (PET, PVC, cenizas volantes, neumáticos, etc.) siguiendo las metodologías antes mencionadas y la aplicación de los adsorbentes obtenidos en la retención de contaminantes en fase acuosa [3]. En una revisión de F.R. Reinoso y Molina Sabio se recoge la preparación de carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos (cáscara de almendra y huesos de aceituna y melocotón) por activación física (CO<sub>2</sub> y mezcla de N<sub>2</sub>-vapor de agua) o química (ZnCl<sub>2</sub>) obteniendo adsorbentes con diferentes propiedades texturales [6].

5 En diversas patentes se pueden encontrar ejemplos de preparación de carbones activados. En la patente ES2301381, se detalla la preparación de carbones activados a partir de huesos de aceituna siguiendo un tratamiento físico-químico que incluye pirólisis y carbonización [7]. La patente EP0423967 detalla la activación química con ácido fosfórico de materiales lignocelulósicos [8]. La patente US5064805 describe la preparación de adsorbentes a partir

10 Actualmente son pocos los trabajos de investigación y patentes que versen sobre la obtención de carbón activado a partir de residuos sólidos de curtición vegetal de la piel. La industria del curtido utiliza la piel animal que se produce como subproducto de la industria cárnica, y que, de no ser por el curtido habría que eliminar por otros medios. El cuero es el principal producto del sector industrial del curtido. Se trata de un producto industrial intermedio, con aplicaciones en sectores subsidiarios de la industria de bienes de consumo. Las industrias del calzado, la ropa, los muebles, la automoción y la marroquinería son los destinos más importantes para la producción de los curtidores europeos. Los residuos sólidos de curtición vegetal están constituidos fundamentalmente por dos partes: una fracción proteica formada por las fibras de colágeno que provienen de la estructura de la piel animal original, y una fracción del agente curtiente, que en el caso de la curtición vegetal son los taninos que provienen de la madera, corteza, hojas, tallos o frutos de ciertas plantas y árboles.

15 Entre las patentes recogidas en la bibliografía científica, cabe destacar la JP11228120, que está relacionada con la preparación de carbones activados a partir de residuos sólidos de cuero por activación física con  $\text{CO}_2$  a 800-850°C [10]. En publicaciones científicas destacan los trabajos sobre activación física con  $\text{CO}_2$ , y química con  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , de rebajaduras de cuero vegetales y al cromo y su aplicación en la adsorción de azul de metileno, fenol y Cr (VI) de disoluciones acuosas (Kantarli y Yanik, 2010) [11]. El trabajo de Yilmaz y col. en 2007 recoge la activación física con  $\text{CO}_2$  a 900°C de rebajaduras al cromo o vegetales, y polvo de esmerilar con aplicación en la adsorción de colorantes en disolución acuosa [12]. Existen otros trabajos de obtención de carbón activado a partir de residuos sólidos del curtido con sales de cromo por activación física con  $\text{CO}_2$  por parte de Oliveira en 2008 [13] o Martínez-Sánchez en 1989 [14]; o ya por último la activación química con MgO de polvo de esmerilar procedente del curtido con sales de cromo, para aplicación en la adsorción de colorantes (Sekaran, 1998) [15]. En estos estudios se obtienen carbones activados con áreas BET de hasta 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , Kantarli y Yanik, 2010 [11].

20 No existen en la literatura patentes o trabajos publicados de preparación de carbones activados a partir de residuos sólidos industriales del curtido vegetal, por activación química con hidróxido de potasio. Asimismo, tampoco se ha publicado ningún estudio relacionado con la aplicación de este tipo de adsorbente en la captura de  $\text{CO}_2$  y/o purificación de mezclas  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ .

25 La captura y almacenamiento de dióxido de carbono, cuya principal fuente de emisión es la quema de combustibles fósiles y biomasa, es una de las técnicas que podrían utilizarse para reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Consiste básicamente en capturar el dióxido de carbono, para lo cual, primero debe separarse de los demás gases resultantes del proceso, y posteriormente se comprime y purifica para facilitar su transporte y almacenamiento. El estado actual del arte en tecnologías de captura de  $\text{CO}_2$  a partir de gas de síntesis derivado de la gasificación de combustibles fósiles está basado en sistemas de lavado con un disolvente, como por ejemplo los procesos Rectisol [16] y Selexol [17]. Ambas son tecnologías ya maduras en plantas de separación de gases, aunque en la actualidad no se han aplicado aún en plantas de gasificación a escala típica de generación de energía, por lo que su aplicación en este sentido provoca un cierto grado de incertidumbre tanto económica como técnica. La adsorción de  $\text{CO}_2$  en materiales porosos (carbón activado, zeolitas, alúmina activada, etc.) es un método alternativo en captura de  $\text{CO}_2$ , que llevaría asociado ahorros energéticos, especialmente relacionados con los costes de compresión.

30 El interés industrial en este tema se ha ido incrementando en estos últimos años, tal y como se puede observar en la bibliografía más actual en captura de  $\text{CO}_2$ . La patente FR2911517, describe la separación de  $\text{CO}_2$  de una mezcla de gases haciendo difundir la mezcla en una suspensión líquida que contiene un material adsorbente (carbón activado o zeolita) [18]. WO2005108297, describe la captura de  $\text{CO}_2$  mediante su transformación por carbonatación, y su posterior recogida en un material adsorbente (carbón activado, zeolitas, alúmina activada) [19]. La patente EP103346, está relacionada con la obtención de hidrógeno de alta pureza por adsorción por cambio de presión (PSA) a partir de una mezcla de gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) que es tratada con carbón activado [20].

35 La presente invención se dirige a un carbón activado que, además de definirse por un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica, presenta un alto contenido en nitrógeno al sintetizarse, es decir sin requerir de un proceso de enriquecimiento con nitrógeno posterior a su preparación. La presente invención también se centra en la obtención de estos carbones activados a partir de residuos sólidos industriales del curtido vegetal de piel vacuna (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar). Gracias a sus propiedades, el carbón activo puede aplicarse en la captura de gases de efecto invernadero, tales como el  $\text{CO}_2$ , pudiendo además compararse la selectividad de la adsorción de  $\text{CO}_2$  frente a la de hidrógeno, para su posible aplicación en la purificación de mezclas  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  en condiciones de precombustión.

40 Esto supone un doble beneficio: por un lado, la reutilización y valorización de un residuo industrial, y por otro la obtención de un producto de alto valor añadido a partir de un precursor de coste cero, lo que supone unas perspectivas comerciales mejores que las descritas en el estado de la técnica.

5 El alto contenido en grasas de las pieles animales, hace que deban ser eliminadas antes del curtido final para evitar su migración y que originen diferencias de aspecto en el curtido final. El proceso de desengrase y deshidratación con acetona da lugar a un material en el cual, las estructuras fibrosas colagénicas de la piel original se conservan dando lugar a un producto final con una estructura esponjosa. Asimismo, este material posee un alto contenido en nitrógeno debido al colágeno de la piel y está prácticamente exento de materia inorgánica, Tabla 1 [21].

10 Dentro de la presente patente se ha hecho uso de esta piel animal de origen bovino, desgrasada y deshidratada como método de conservación de la piel previo a su curtiduría y por tanto exenta de taninos, como material de partida para la obtención de los carbones activados descritos a continuación, así como material de contraste/referencia en la aplicación de dichos carbones en la captura de CO<sub>2</sub> y purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Su elevado contenido en nitrógeno, proveniente de la fracción proteica colagénica de la piel, servirá como referencia para comprobar el efecto de los grupos nitrogenados sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

#### **Breve descripción de la invención**

15 Un primer aspecto de la invención es un carbón activado libre de cromo, de área superficial específica equivalente BET igual o inferior a 1950 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, preferentemente entre 1600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 1950 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y un volumen de microporos y de mesoporos igual o inferior a 0,641 ccg<sup>-1</sup> y de 0,057 ccg<sup>-1</sup>, respectivamente, caracterizado por que presenta un elevado contenido en nitrógeno comprendido entre 2,5% y 6,2% del peso total del carbón activado, incluidos ambos límites, en forma de grupos funcionales nitrogenados. El contenido en nitrógeno presenta valores de un orden de magnitud mayor en comparación con carbones activados comerciales (ver tabla 1). La ventaja de este carbón activado es que presenta un contenido en nitrógeno superior al de otros materiales porosos similares conocidos sin necesidad de someterse a procesos de enriquecimiento de nitrógeno una vez sintetizado. Como se verá más adelante, debido a la textura porosa de estos carbones y a los grupos funcionales nitrogenados que poseen, estos materiales se convierten en un adsorbente muy adecuado en procesos de captura de gases y purificación de mezclas.

25 Un segundo aspecto de la presente invención está constituido por un método de obtención de carbones activados como los descritos anteriormente mediante activación química, donde el material de partida se selecciona entre residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina; y piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, comprendiendo el método las siguientes etapas:

- 30 a) secar el material de partida, cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina (debido a su alto contenido en humedad –alrededor de un 50%-);
- b) triturar el material de partida, y además mezclarlo cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina para la obtención de un precursor del carbón activado;
- c) someter el precursor a tratamiento termoquímico de activación, mezclando dicho precursor con hidróxido de potasio como agente activante y someter la mezcla a calentamiento;
- 35 d) lavar el carbón activado con ácido clorhídrico y posteriormente con agua destilada; y
- e) secar el carbón activado previamente lavado.

40 La obtención de un carbón activado a partir de un precursor que presenta un contenido en nitrógeno muy alto y mediante el uso de hidróxido de potasio como agente de activación, no empleado hasta ahora con esta materia prima, permite obtener un material poroso de características muy ventajosas frente a otros ya conocidos. Los carbones activados obtenidos según esta metodología son fundamentalmente microporosos, con la presencia de un pequeño ciclo de histéresis en el material obtenido a partir del residuo. Se obtienen así áreas superficiales específicas equivalentes BET iguales o inferiores a 1950 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y preferentemente de 1600 y 1950 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para los materiales adsorbentes obtenidos a partir del residuo y de la piel sin curtir, respectivamente. Los precursores (residuo y piel sin curtir) presentaban áreas BET inferiores a 5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Los carbones activados presentan volúmenes de microporos y mesoporos de hasta 0,641 y 0,057 cc g<sup>-1</sup>, respectivamente, siendo estos volúmenes ligeramente inferiores para el material adsorbente obtenido a partir del residuo.

45 Un tercer aspecto de la presente invención está constituido por el uso del carbón activado objeto de protección en procesos de captura de gases de efecto invernadero, muy especialmente (aunque no limitativamente) en la captura de CO<sub>2</sub>. Asimismo esta invención contempla el uso del carbón activado en procesos de purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

50 Al analizar en laboratorio el carbón activado descrito en esta memoria, se observó que la presencia de un codo en las isotermas de adsorción de alta presión de CO<sub>2</sub> a valores de P < 1 MPa podría implicar la especificidad en la interacción CO<sub>2</sub>-carbón activado. Se observó además que la captura de CO<sub>2</sub> es significativamente mayor que la de H<sub>2</sub>, lo que pone de manifiesto la selectividad de los adsorbentes objeto de protección hacia el CO<sub>2</sub>, y abre la posibilidad de aplicar estos materiales adsorbentes a la purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. En este sentido, se ha



comprobado que cuando se emplean estos carbones activados como adsorbentes en los procesos implicados se consiguen elevados valores de retención de gases. Por ejemplo, en la captura de CO<sub>2</sub>, cuyo resultado varía en función del material de partida empleado en su preparación, se consigue entre 51,2% y 67,4% en peso de CO<sub>2</sub>, en función de si se ha obtenido a partir de residuos o de piel sin curtir, respectivamente. Estos valores son iguales o superiores a los que presentan los carbones activados comerciales recogidos en la bibliografía científica (Filtrisorb 400: 32,6% en peso de CO<sub>2</sub> [22]; G-32 H: 37,4% en peso de CO<sub>2</sub> a 2 MPa [23], frente a 48% y 62% para los carbones activados desarrollados en esta patente y obtenidos a partir del residuo y de la piel sin curtir a 2 MPa, Figura 4) [22-26]. Debido a la textura porosa de los materiales y a los grupos funcionales nitrogenados que poseen, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> muestra valores muy elevados. En la Figura 1, se puede ver el efecto tanto de la porosidad del material (área superficial específica equivalente-BET) como del contenido en nitrógeno, en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

Por último, un cuarto aspecto de la invención se refiere al uso de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona como materia prima/precursor en la obtención de carbones activados de acuerdo a lo descrito anteriormente. Como se ha dicho, si bien se conoce el empleo de residuos del curtido de piel bovina para la obtención de carbones activados, nunca se ha descrito en la literatura el uso de piel bovina sin curtir de estas características en la síntesis de carbones activados. Su uso es muy ventajoso, en la medida en que presenta altos contenidos de nitrógeno. La piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona se ha utilizado en esta invención como material de contraste/referencia, debido a su mayor contenido en nitrógeno, tanto en el proceso de obtención de carbón activado como en su posterior aplicación, permitiendo observar el efecto que produce en la capacidad de retención de CO<sub>2</sub>, el aumento del contenido en nitrógeno en el carbón activado.

#### **Descripción detallada de la invención**

En el ámbito de la presente invención se entiende por residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina a todo aquel residuo sólido originado en las diferentes etapas de un proceso de curtido convencional y conocido en el estado de la técnica (escurrir y rebajar, recortar, esmerilar...), aunque preferentemente estos residuos se seleccionan entre rebajaduras, recortes, polvo de esmerilado y cualquier combinación de los mismos.

Preferentemente, en la etapa a) estos residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina se secan a una temperatura comprendida entre 25°C y 30°C, incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 3 y 7 días, y más preferentemente a 28°C durante 5 días. Como la inclusión de esta etapa de secado se debe a la alta humedad del residuo, dicha etapa no es necesaria en el proceso cuando el material de partida es piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada, ya que este material está seco tras su procesado con acetona.

El triturado de los residuos en la etapa b) puede realizarse por métodos convencionales conocidos, por ejemplo puede ser molido con molinos de cuchillas (modelos Giuliani SLBM 150 y Plasmak MRV22-300B). Preferiblemente, el tamaño de triturado de los residuos es igual o inferior a 1 mm. En el caso de utilizar rebajaduras y/o recortes y polvo de esmerilado como material de partida del precursor, se puede preferiblemente secar primero las rebajaduras y/o los recortes en la etapa a), y posteriormente triturarlos y mezclarlos con polvo de esmerilar en la etapa b), obteniendo así la muestra de residuo-precursor de los carbones activados. La piel sin curtir desgrasada y deshidratada con acetona es triturada de acuerdo a las mismas condiciones comentadas para los residuos sólidos procedentes del curtido vegetal de pieles.

La muestra que se emplea como precursor del carbón activado se mezcla físicamente con el agente activante (KOH), preferentemente en una proporción en peso de 0,35 a 1 de "agente activante a precursor obtenido a partir de residuos" y en una proporción de 0,25 a 1 de "agente activante a precursor obtenido a partir de piel desgrasada y deshidratada".

Para someter el precursor a activación en la etapa c), la mezcla precursor-agente activante obtenida se dispone preferiblemente en un soporte de alúmina, como puede ser por ejemplo y más preferentemente en una navecilla de alúmina, como son las de tipo Alsint, y tratada térmicamente en un dispositivo convencional, como puede ser por ejemplo un horno eléctrico tubular horizontal. Las condiciones de activación mediante tratamiento termoquímico más preferibles son las siguientes:

- rampa de calentamiento comprendida entre 3°C min<sup>-1</sup> y 10°C min<sup>-1</sup> incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente de 5°C min<sup>-1</sup>;

- temperatura final de la activación química comprendida entre 700°C y 800°C incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente todavía de 750°C;

- tiempo de permanencia a la T<sup>a</sup> final de un tiempo comprendido entre 50 y 70 minutos, siendo más preferiblemente de 60 min; y

- flujo de gas inerte (preferiblemente, N<sub>2</sub>) comprendido entre 100 y 200 mlmin<sup>-1</sup> incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente todavía de 150 mlmin<sup>-1</sup>.

Las variables han sido seleccionadas en base a la experiencia previa de los inventores obtenida en la preparación de adsorbentes/catalizadores a partir de lodos de depuradora [27-31].

5 Para proceder al lavado en la etapa d) del material resultante del tratamiento termoquímico, se emplea preferentemente una disolución de ácido clorhídrico 5M. El agua destilada se emplea para eliminar el exceso de dicho ácido. En un ejemplo de esta etapa, se puede tomar por ejemplo del orden de 4 g de carbón activado, y se disponen en tubos de centrifuga con 30 ml de una disolución de HCl 5M, dejando actuar el HCl toda la noche. Transcurridas al menos 12 h, se centrifuga la muestra durante 15 min a 3500 rpm, y se separa el sobrenadante. Posteriormente, el exceso de ácido presente en la muestra se elimina con sucesivos lavados de agua destilada hasta pH próximo al del agua.

10 Finalmente, los materiales obtenidos son secados en la etapa e) mediante un dispositivo convencional de los ampliamente conocidos en el campo de la técnica, como por ejemplo puede ser en una estufa. En una realización preferida, la temperatura de secado está comprendida entre 100°C y 110°C incluidos ambos límites, siendo preferencialmente de 105°C. El tiempo de secado está comprendido entre 10 y 14 horas, secándose preferiblemente durante 12 horas. Posteriormente, se puede volver a secar en una segunda fase en otro dispositivo, por ejemplo en una estufa de vacío, a una temperatura comprendida entre 70°C y 90°C incluidos ambos límites, preferentemente de 80°C, durante un tiempo comprendido otra vez entre 10 y 14 horas, preferentemente durante 12 horas. Tras este secado se obtiene un carbón activado listo para su utilización en distintas aplicaciones.

Esta invención presenta importantes innovaciones con respecto a los carbones activados y a la preparación de dichos carbones activados a partir de otro tipo de precursores:

- 20 a) se ha obtenido un material poroso de alto valor añadido, fundamentalmente microporoso, que presenta un elevado contenido en nitrógeno, y que puede emplearse como adsorbente en la captura de gases invernadero y en la purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.
- 25 b) La presente invención proporciona una solución alternativa a la eliminación (incineración o depósito en vertedero) de residuos sólidos industriales del Sector del Curtido. Los residuos industriales del curtido vegetal son un producto sin valor que se generan en operaciones mecánicas en el proceso industrial de obtención de pieles curtidas con taninos vegetales, y que presenta un contenido en nitrógeno muy superior al que presentan la mayoría de los precursores habitualmente empleados en carbones activados.
- 30 c) Las características intrínsecas a destacar de este residuo, frente a la mayoría de los precursores utilizados en la obtención de carbones activados son:
- Alto contenido en nitrógeno (7,51 %), superior a lo que presentan la mayoría de los precursores.
  - Bajo contenido en cenizas (2,6 %), y ausencia de metales pesados.
  - Se trata de un material libre de cromo, frente a los residuos procedentes del curtido mineral con sales de cromo.
- 35 d) Asimismo, como alternativa se obtiene un carbón activado a partir de una piel de origen bovino sin curtir exenta de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, que presenta un relevante contenido en nitrógeno (de hasta 17,9%), y un bajo contenido en cenizas (de hasta 1,23 %).
- e) El procedimiento de la invención, obtención de carbones activados a partir de residuos sólidos del curtido vegetal por activación química con hidróxido de potasio, no se encuentra recogido en la literatura científica.
- 40 f) El procedimiento descrito es un método simple y directo que podría permitir la preparación a escala industrial de carbones activados con muy buenas propiedades para ser utilizados como materiales adsorbentes en la captura de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>) y la purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**Figura 1.** Efecto de la porosidad de los carbones activados (área superficial específica equivalente-BET) y su porcentaje de nitrógeno (ambos en base libre de cenizas) en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

45 **Figura 2.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C de los carbones activados obtenidos en la presente invención, a partir de residuos industriales del cuero (línea con círculos negros) y a partir de piel sin curtir (línea con círculos blancos).

50 **Figura 3.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C de los carbones activados obtenidos en la presente invención, a partir de residuos industriales del cuero (línea con círculos negros) y a partir de piel sin curtir (línea con círculos blancos).

**Figura 4.** Isotermas de adsorción de alta presión (hasta presiones de 3M y 4MPa) de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a 25°C de los carbones activados obtenidos en la presente invención.

**EJEMPLOS DE LA REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

A continuación se aportan detalles experimentales más concretos sobre el carbón activado objeto de interés y el método de obtención del mismo, analizando sus propiedades físicoquímicas, así como su capacidad de captura y purificación de gases.

5 **Ejemplo 1. Preparación del carbón activado a partir de la activación del residuo sólido de piel bovina curtida**

Se procedió al secado de residuos industriales del cuero compuestos de rebajaduras, recortes y polvo de esmerilado, después de lo cual se trituró mediante molienda con molinos de cuchillas (modelos Giuliani SLBM 150 y Plasmak MRV22-300B) y se mezcló para formar el precursor.

10 Una masa de 10 g de este residuo de cuero seco fue mezclada en estado sólido (mezcla física) con 3,5 g de hidróxido de potasio (agente activante). La mezcla obtenida fue dispuesta en una navecilla de alúmina Alsint, y tratada térmicamente en un horno horizontal-tubular y eléctrico. Las condiciones de activación fueron: rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup>, temperatura final de la activación química de 750 °C, tiempo de permanencia a la Tª final de 60 min y flujo de nitrógeno de 150 ml min<sup>-1</sup>.

15 Tras el proceso de activación química, el material obtenido es necesario lavarlo, para ello, se toman 4 g de material activado, y se mezclan con 30 ml de una disolución de HCl 5M. Transcurridas al menos 12 h, se centrifuga la muestra durante 15 min a 3500 rpm, y se separa el sobrenadante. El exceso de ácido se elimina con sucesivos lavados de agua destilada hasta pH próximo al del agua. Los materiales así obtenidos fueron secados en una estufa a 105°C durante 12 horas y posteriormente en una estufa de vacío a 80°C durante 12 horas.

20 En la tabla 1 se presentan las características químicas de los materiales precursores y los carbones activados obtenidos por activación química con hidróxido de potasio. Estos datos se comparan con los de un carbón activado comercial recogido de la literatura científica. El análisis elemental (C, N) de los precursores y los carbones activados se llevó a cabo en un equipo automático (LECO CHN-2000), y el contenido en cenizas fue determinado según la norma UNE 32004 (Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas).

25 El contenido en taninos combinados fue calculado por sustracción a partir de 100% de las siguientes determinaciones para la composición del cuero (expresado como porcentaje de peso seco y desgrasado): sustancia piel (% colágeno) (IUC-10 / ISO 5397), cenizas (IUC-7 / EN ISO 4047), materia orgánica e inorgánica soluble en agua (IUC-6 / EN ISO 4098)

30 Estos análisis fueron llevados por medio de test IUC (*International Union Chemical Test*) los cuáles son métodos de análisis químicos empleados por la *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* (IULTCS) para el análisis de productos de cuero.

El residuo sólido de piel presenta un bajo contenido en cenizas, 2,6%, y un alto contenido en nitrógeno, 7,51%. Asimismo presenta un elevado contenido tanto en taninos combinados (30-35 %) como en colágeno (45-60 %). El elevado contenido en colágeno corrobora el alto valor de nitrógeno en el precursor. El carbón activado a partir de este residuo, muestra un valor de cenizas de 1,7% y un contenido en nitrógeno de 2,6%.

35 **Tabla 1. Análisis elemental, cenizas, taninos combinados y colágeno de los precursores y carbones activados**

|                                   |                                | Cenizas | C     | N     | Taninos | Colágeno |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------|-------|-------|---------|----------|
| PRECURSOR                         | Piel desgrasada y deshidratada | 1,23    | 46,40 | 17,89 | 0       | ~100     |
|                                   | Residuo                        | 2,59    | 48,21 | 7,51  | 30-35   | 45-60    |
| CARBÓN ACTIVADO<br>procedente de: | Piel desgrasada y deshidratada | 1,23    | 78,66 | 6,21  | -       | -        |
|                                   | Residuo                        | 1,68    | 87,44 | 2,52  | -       | -        |
| CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL         | F400                           | 6,10    | 89,55 | 0,25  | 0       | 0        |

40 En la tabla 2 se presentan las características texturales de los precursores y carbones activados obtenidos, comparadas con los de un carbón activado comercial recogido de la literatura científica. La caracterización textural de los materiales se llevó a cabo mediante adsorción física de nitrógeno a -196 °C, aplicando la metodología BET (Brunauer, Emmett y Teller) para el cálculo del área superficial específica y el método DFT (Density Functional

5 Theory) para la obtención del volumen de microporos y mesoporos. De la adsorción física de CO<sub>2</sub> a 0 °C y aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich a la isoterma de adsorción se obtiene el volumen de microporos (W<sub>0</sub>), el tamaño de microporos (L<sub>0</sub>) y la energía característica de adsorción (E<sub>0</sub>). Estos análisis se realizaron en equipos automáticos, Micromeritics ASAP 2420 y Quantachrome NOVA 4000, respectivamente. Previamente a los análisis de adsorción, las muestras se desgasifican a 120 °C durante 18 h.

10 El precursor tiene un área superficial específica BET inferior a 5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> frente al carbón activado obtenido a partir de este residuo que presenta un área superficial específica equivalente- BET de 1602 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. El volumen de microporos y mesoporos calculados por DFT para el adsorbente es de 0,512 y 0,021 ccg<sup>-1</sup>, respectivamente, y el volumen total de poros a presión relativa de 0,99 es de 0,729 ccg<sup>-1</sup>. De la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C, el adsorbente procedente del residuo presenta un volumen de microporos de 0,509 cc g<sup>-1</sup>, un tamaño de microporos de 0,84 nm y una energía característica de adsorción de 24,2 kJmol<sup>-1</sup>.

Tabla 2. Caracterización textural de los precursores y carbones activados

|                                   |                    | Adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C                 |  |                                   |                                  | Adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C     |                        |   |
|-----------------------------------|--------------------|---|--|-----------------------------------|----------------------------------|---|------------------------|---|
|                                   |                    | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>t</sub><br>(cc<br>P/P <sub>0</sub> =0,99<br>g <sup>-1</sup> ) | V microp<br>(cc g <sup>-1</sup> ) | V mesop<br>(cc g <sup>-1</sup> ) | W <sub>0</sub><br>(cc g <sup>-1</sup> ) | L <sub>0</sub><br>(nm) | E <sub>0</sub><br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) |
| PRECURSOR                         | Piel desg. y desh. | < 5   | 0,011  | -                                 | -                                | -                                       | -                      | -   |
|                                   | Residuo            | < 5   | 0,034  | -                                 | -                                | -                                       | -                      | -   |
| CARBÓN ACTIVADO<br>procedente de: | Piel desg. y desh. | 1949  | 0,859  | 0,641                             | 0,057                            | 0,505                                   | 0,88                   | 23,6                                      |
|                                   | Residuo            | 1602  | 0,729  | 0,512                             | 0,021                            | 0,509                                   | 0,84                   | 24,2                                      |
| CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL         | F400               | 1063  | 0,672*   | 0,51<br>(por DR)                  | 0,114*                           |   |                        |   |

\* Datos experimentales propios.

15 En la tabla 3 se presentan las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para los carbones activados obtenidos, comparados con un carbón activado comercial recogido de la literatura científica. Para determinar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> de los adsorbentes se realiza el análisis de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a alta presión obtenidas en una balanza de suspensión magnética (modelo Rubotherm-VTI). Las isotermas de adsorción se realizan a 25°C de temperatura, hasta una presión de 3MPa para CO<sub>2</sub> y 4MPa para H<sub>2</sub>. Previamente a los análisis, las muestras son desgasificadas a 120°C y alto vacío (~ 10<sup>-7</sup> kPa) durante 4 h.

20 La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> llega a valores de 51,24% en peso de CO<sub>2</sub> a una presión final de 3MPa para el carbón activado obtenido a partir de este residuo, y la adsorción de H<sub>2</sub> (% en peso de H<sub>2</sub>) a 0,27% a una presión final de 4MPa.

Tabla 3. Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> de los carbones activados obtenidos del residuo y de la piel sin curtir, frente a un carbón activado comercial

|                           |                    | Adsorción de CO <sub>2</sub> a 3MPa | Adsorción de H <sub>2</sub> a 4MPa |
|---------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| CARBÓN ACTIVADO           | Piel desg. y desh. | 67,42%                              | 0,25%                              |
| procedente de:            | Residuo            | 51,24%                              | 0,27%                              |
| CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL | F400               | 32,6%                               | 0,18% *                            |

25 \* Datos experimentales propios.

**Ejemplo 2. Preparación del carbón activado a partir de la activación de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona de acuerdo con la presente invención.**

Como la piel empleada ya está seca por el empleo de la acetona, no es necesario proceder a su secado previo, pero sí triturada.

5 Una masa de 10 g de esta piel desgrasada y deshidratada de origen bovino fue mezclada en estado sólido (mezcla física) con 2.6 g de hidróxido de potasio. Tras el mezclado físico del material con el agente activante se procede a la activación química. Todas las variables experimentales tanto para la activación química como para el lavado de la muestra activada son las mismas que las utilizadas en el ejemplo 1.

10 Como se puede observar en la tabla 1, la piel desgrasada y deshidratada presenta un bajo contenido en cenizas, 1,2%, y un relevante contenido en nitrógeno, 17,9%, proveniente del colágeno de la piel (100%). El carbón activado a partir de este material, muestra un valor de cenizas de 1,2% y un contenido en nitrógeno de 6,3%.

15 En la tabla 2 se observa que el precursor tiene un área superficial específica BET inferior a  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  frente al carbón activado obtenido a partir de la piel sin curtir desgrasada y deshidratada que presenta un área superficial específica equivalente- BET de  $1949 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . El volumen de microporos y mesoporos calculados por DFT para el adsorbente es de  $0,641$  y  $0,057 \text{ ccg}^{-1}$ , y el volumen total de poros a presión relativa de  $0,99$  es de  $0,859 \text{ ccg}^{-1}$ . De la isoterma de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0^\circ\text{C}$ , el adsorbente procedente de la piel desgrasada y deshidratada presenta un volumen de microporos de  $0,505 \text{ cc g}^{-1}$ , un tamaño de microporos de  $0,88 \text{ nm}$  y una energía característica de adsorción de  $23,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

20 En la tabla 3 se observa que la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  llega a valores de 67,42% en peso de  $\text{CO}_2$  a una presión final de 3MPa para el carbón activado obtenido a partir de la piel desgrasada y deshidratada, y la adsorción de  $\text{H}_2$  (% en peso de  $\text{H}_2$ ) a  $0,25\%$  a una presión final de 4MPa.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] F. Rodríguez-Reinoso. Handbook of Porous Solids. 3, 1766-827, 2002.
- 25 [2] S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, R. Perry. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. The Science of The Total Environment, 116 (1-2), 31-52, 1992.
- [3] Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. Journal of Environmental Management, Volume 85, Issue 4, December 2007, Pages 833-846. Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Utrilla, Manuel Sánchez-Polo.
- [4] H. Marsh, F. R. Reinoso. Activated Carbon. 2006.
- 30 [5] Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 11, Issue 9, December 2007, Pages 1966-2005. O. Ioannidou, A. Zabaniotou
- [6] Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. Carbon, Volume 30, Issue 7, 1992, Pages 1111-1118. F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio
- 35 [7] "Activated carbon from plant sources and process for its preparation". By Macias Gallego, Carlos; Perez Castells, Rafael; Aguado Arroyo, Francisco. From Span. (2008), ES 2301381 A1 20080616. Language: Spanish, Database: CAPLUS
- [8] "A method of producing granular activated carbon" by Macdowall James Duff, Norit Uk April 1991, EP0423967-1991-04-24.
- [9] "Production of high quality activated carbon", Yosiro Otawa, Amagasaki, Japan, Nov. 12, 1991, US5064805.
- 40 [10] "Manufacture of activated carbon from leather scrap". By Usui, Teruhiko; Nishitani, Kazuhiko; Kubota, Yasuhiro; Okuhara, Yukiko. From Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), JP 11228120 A 19990824. Language: Japanese, Database: CAPLUS
- [11] Kantarli, I.C., Yanik, J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. Journal of Hazardous Materials, 179, 348-356, 2010.
- 45 [12] O. Yilmaz, I. Cem Kantarli, M. Yuksel, M. Saglam, J. Yanik. Conversion of leather wastes to useful products. Resources, Conservation and Recycling, 49 (4), 436-48, 2007.
- [13] L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira, L. C. M. Costa. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. Materials Letters, 62 (21-22), 3710-2, 2008.

- [14] Martinez-Sanchez, M.A., Orgiles-Barcelo, C., Martin-Martinez, J.M., Rodriguez-Reinoso, F. Activated carbons from chromium-tanned leather waste. in: G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgewater (Eds.), *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier, pp. 439-443, 1989.
- 5 [15] G. Sekaran, K. A. Shanmugasundaram, M. Mariappan. Characterization and utilisation of buffing dust generated by the leather industry. *Journal of Hazardous Materials*, 63 (1), 53-68, 1998.
- [16] H. Weiss, *Gas Sep. and Purif.* 2 (1988) 171.
- [17] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz and R. Williams, *Int J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 747.
- [18] "Process for CO<sub>2</sub> gas separation from a gas mixture". By Seron, Alain; Delorme, Fabian; Fouillac, Christian. From Fr. Demande (2008), FR 2911517 A1 20080725. Language: French, Database: CAPLUS
- 10 [19] "Carbon dioxide capture and mitigation of carbon dioxide emissions". By Grimes, Patrick; Lackner, Klaus S.; Krevor, Samuel C.; Zeman, Frank S.. From PCT Int. Appl. (2005), WO 2005108297 A2 20051117. Language: English, Database: CAPLUS
- [20] "Use of activated carbon adsorbent for pressure swing adsorption for producing hydrogen". By Golden, Timothy Christopher; Farris, Thomas Stephen; Maliszewskyj, Robin Joyce; Cook, Tracey Ann. From Eur. Pat. Appl. (2000), EP 1033346 A2 20000906. Language: English, Database: CAPLUS
- 15 [21] Adzet DJM, Sorolla DRSS, Castell JC. Dry Biomaterial Production From Fresh Hides And Skins. *Journal of the American Leather Chemists Association* 2010;105(11):7.
- [22] Y. Gensterbluma, P. van Hemert, P. Billemont, A. Busch, D. Charrière, D. Lia, B.M. Krooss, G. de Weireld, D. Prinz, K.-H.A.A. Wolf. European inter-laboratory comparison of high pressure CO<sub>2</sub> sorption isotherms. I: Activated carbon. *CARBON*, 47, 2958–2969, 2009.
- 20 [23] Ranjani V. Siriwardane, Ming-Shing Shen, Edward P. Fisher, and James A. Poston. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, 15, 279-284, 2001.
- [24] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Surface Science* 254, 7165–7172, 2008.
- 25 [25] Trevor C. Drage, James M. Blackman, Cova Pevida, and Colin E. Snape. Evaluation of Activated Carbon Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture in Gasification. *Energy & Fuels*, 23, 2790–2796, 2009.
- [26] S. Sircar, T. C. Golden and M. B. Rao. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 34, 1, 1-12, 1996.
- 30 [27] Anfruns, A., Canals-Battle, C., Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J. Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge. *Water Science and Technology*, 59, 1371-1376, 2009.
- [28] Anna, R., Lillo-Ródenas, M.A., Canals-Battle, C., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. A new generation of sludge-based adsorbents for H<sub>2</sub>S abatement at room temperature. *Environmental Science and Technology*, 41, 4375-4381, 2007.
- 35 [29] Lillo-Ródenas, M.A., Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 142, 168-174, 2008.
- [30] Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, 65, 132-140, 2006.
- 40 [31] Canals-Battle, C., Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. Carbonaceous adsorbents for NH<sub>3</sub> removal at room temperature. *Carbon*, 46, 176-178, 2008.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un carbón activado libre de cromo, de área superficial específica equivalente BET igual o inferior a  $1950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un volumen de microporos y de mesoporos igual o inferior a  $0,641 \text{ ccg}^{-1}$  y  $0,057 \text{ ccg}^{-1}$  respectivamente, caracterizado por que presenta un contenido en nitrógeno comprendido entre 2,5% y 6,2% del peso total del carbón activado, incluidos ambos límites, en forma de grupos funcionales nitrogenados.
- 10 2. Un método de obtención de un carbón activado como el descrito en la reivindicación 1, donde el material de partida se selecciona entre residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina; y piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 15 a) secar el material de partida, cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina;
- b) triturar el material de partida, y además mezclarlo cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina para la obtención de un precursor del carbón activado;
- 20 c) someter el precursor a tratamiento termoquímico de activación, mezclando dicho precursor con hidróxido de potasio como agente activante y someter la mezcla a calentamiento;
- d) lavar el carbón activado con ácido clorhídrico y posteriormente con agua destilada; y
- e) secar el carbón activado previamente lavado.
- 25 3. El método según la reivindicación anterior, donde los residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina son seleccionados entre rebajaduras, recortes, polvo de esmerilado y cualquier combinación de los mismos.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, donde los residuos industriales se secan en la etapa a) a  $28^\circ\text{C}$  durante 5 días.
- 30 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde el material de partida se tritura a un tamaño igual o inferior a 1 mm.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde en la etapa a) se secan las rebajaduras y los recortes, y en la etapa b) se trituran y se mezclan con el polvo de esmerilar.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, donde el precursor del carbón activado se mezcla con el hidróxido de potasio en una proporción en peso de 0,35:1 de agente activante:precursor obtenido a partir de residuos, y en una proporción de 0,25:1 de agente activante:precursor obtenido a partir de piel sin curtir.
- 35 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde la mezcla precursor-agente activante se dispone en un soporte de alúmina para proceder a su calentamiento.
9. El método según la reivindicación 8, donde el soporte es una navecilla de alúmina.
- 40 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, donde el calentamiento al que se somete la mezcla en la etapa c) comprende las siguientes características:
- rampa de calentamiento comprendida entre  $3^\circ\text{Cmin}^{-1}$  y  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$  incluidos ambos límites;
  - temperatura final de la activación química comprendida entre  $700^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  incluidos ambos límites;
  - tiempo de permanencia a la  $T^a$  final de un tiempo comprendido entre 50 y 70 minutos; y
  - flujo de gas inerte comprendido entre  $100$  y  $200 \text{ mlmin}^{-1}$ , incluidos ambos límites.
11. El método según la reivindicación 10, donde el calentamiento al que se somete la mezcla en la etapa c) comprende las siguientes características:
- rampa de calentamiento:  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ;

ES 2 410 279 A1

- temperatura final de la activación química: 750°C;
- tiempo de permanencia a la Tª final: 60 min; y
- flujo de gas inerte: 150 mlmin<sup>-1</sup>.

- 5     **12.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, donde en la etapa d) se lava el material obtenido en la etapa de tratamiento termoquímico con una disolución de ácido clorhídrico 5M, utilizando posteriormente agua destilada para eliminar el exceso de ácido.
- 10    **13.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, donde el material obtenido en la etapa d) se seca mediante un primer calentamiento a una temperatura comprendida entre 100°C y 110°C incluidos ambos límites durante un tiempo comprendido entre 10 y 14 horas, seguido de un segundo calentamiento a una temperatura comprendida entre 70°C y 90°C incluidos ambos límites durante un tiempo comprendido otra vez entre 10 y 14 horas.
- 14.** Uso del carbón activado descrito en la reivindicación 1, en procesos de retención de gases.
- 15.** Uso según la reivindicación anterior, donde el proceso es seleccionado entre captura de gases de efecto invernadero y purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.
- 15    **16.** Uso según la reivindicación anterior, donde el gas de efecto invernadero es CO<sub>2</sub>.
- 17.** Uso de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona como materia prima en un método de obtención de carbones activados de acuerdo a lo descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13.



ES 2 410 279 A1

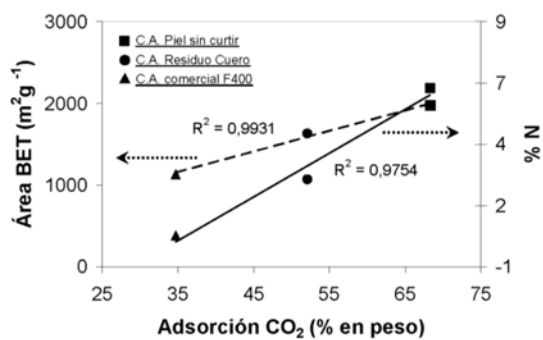


Figura 1

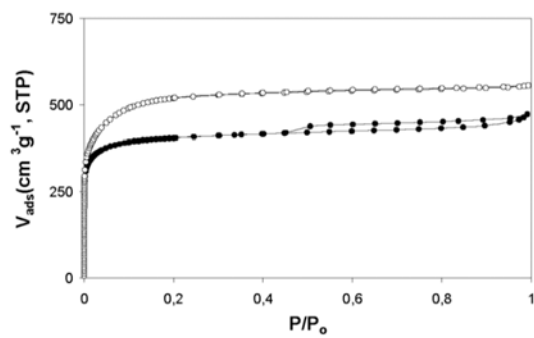


Figura 2

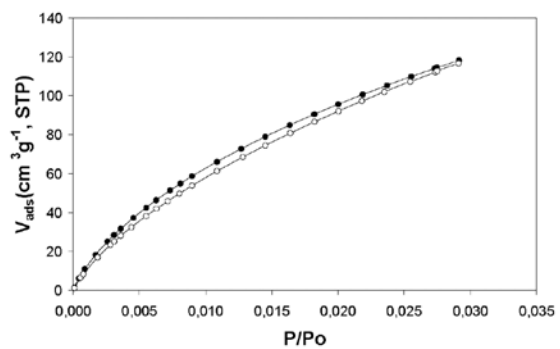


Figura 3

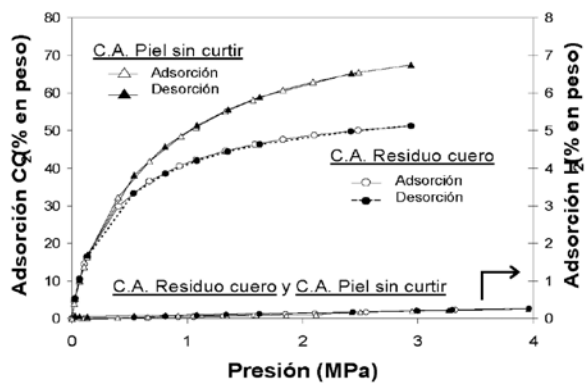


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ① N.º solicitud: 201131929
- ② Fecha de presentación de la solicitud: 29.11.2011
- ③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl. : **C01B31/08** (2006.01)  
**B09B3/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría   | ⑥ Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas   |
|---|--|------------------------------|
| A   | GIL et al. Valorization of solid wastes from the leather industry: preparation of activated carbon by thermochemical processes. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy. Madrid Noviembre 2009, apartados b y c. | 1-17                         |
| A   | FUENTE et al. Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH. Carbon, 2010, Vol. 48, páginas 1032-1037, apartado 2.1.  | 1-17                         |
| A   | OLIVEIRA et al. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. Materials Letters, 2008, Vol. 62, páginas 3710-3712, apartados 2.1-3.  | 1-17                         |
| A   | YILMAZ et al. Conversion of leather wastes to useful products. Resources, Conservation and Recycling, 2007, Vol. 49, páginas 436-448, tabla 6, apartado 3.4.   | 1-17                         |
| A   | SEKARAN et al. Characterization and utilization of buffing dust generated by the leather industry. Journal of Hazardous Materials, B, 1998, Vol. 63, páginas 53-68, apartados 2.3 y 3.3.   | 1-17                         |
| A   | KANTARLI et al. Activated carbon from leather shaving wastes and its applicaiotns in removal of toxic materials. Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 179, páginas 348-336, apartado 3.2.2 y conclusiones  | 1-17                         |
| <p>Categoría de los documentos citados</p> <p>X: de particular relevancia<br/>Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría<br/>A: refleja el estado de la técnica</p> <p>O: referido a divulgación no escrita<br/>P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud<br/>E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud</p> |  |                              |
| <p><b>El presente informe ha sido realizado</b></p> <p><input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones      <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones n.º:</p>   |  |                              |
| <p><b>Fecha de realización del informe</b><br/>22.02.2013</p>   | <p><b>Examinador</b><br/>A. Rua Agüete</p>   | <p><b>Página</b><br/>1/4</p> |

INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 201131929

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B09B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, TXTE, HCAPLUS

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 201131929

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.02.2013

**Declaración**

**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-17  
Reivindicaciones

SI  
NO

**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 1-17  
Reivindicaciones

SI  
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 201131929

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación   | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01       | GIL et al. 1st Spanish National conference on Advances in Materials REcycling and Eco.Energy. Madrid 2009 |                   |
| D02       | FUENTE et al. Carbon, 2010, Vol. 48, páginas 1032-1037  |                   |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un carbón activado libre de cromo para su uso en procesos de retención de gases de área superficial específica equivalente BET igual o inferior a 1950 m<sup>2</sup>/g-1 y un volumen de microporos y mesoporos igual o inferior a 0,641 ccg-1 y 0,057 ccg-1 respectivamente que tiene un contenido en nitrógeno comprendido entre 2,5 y 6,2 %. También es objeto de la invención el método de obtención de dicho carbón activado a partir de residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina o de piel bovina sin curtir libre de taninos mediante activación química con hidróxido de potasio.

El documento D1 divulga un carbón activado libre de cromo de área superficial comprendida entre 764 y 2701 m<sup>2</sup>/g con un volumen de microporos comprendido entre 0,5 y 1,2 cm<sup>3</sup>/g y un cierto grado de mesoporosidad que varía en función de la concentración del agente de activación y que tiene un contenido en nitrógeno comprendido entre 1,2 y 3,96 %. Este carbón activado tiene aplicación en procesos de retención de gases. El método de obtención de dicho carbón activado es a partir de residuos del curtido vegetal de piel bovina mediante activación con hidróxido de potasio con una relación KOH/soporte comprendida entre 0.5 y 1. (Ver tabla 3).

El documento D2 divulga un carbón activado obtenido a partir de residuos libres de cromo del curtido de piel mediante activación con hidróxido potásico con una relación KOH/soporte de 1 y calentamiento a una temperatura comprendida entre 750 y 850°C en una navicilla de alúmina como soporte. No se encuentran divulgadas las características del carbón activado obtenido. (Ver aptdo 3.1).

Ninguno de los documentos D1 y D2 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para la obtención de un carbón activado libre de cromo de área superficial elevada y un alto contenido en nitrógeno en el que el grado de mesoporosidad tenga un valor de 0.057 ccg-1 ni un procedimiento de obtención de carbón activado a partir de los residuos sólidos industriales del curtido vegetal de piel bovina que utilice como agente activante hidróxido de potasio en una relación activante/soporte de 0.35, responsable de que el grado de mesoporosidad sea superior al recogido en el estado de la técnica y consiguiendo así un carbón activado de mayores prestaciones en cuanto a sus propiedades de adsorción.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 17 de la solicitud es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).

## FOLLETO INFORMATIVO

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

### Carbonos activados obtenidos de residuos sólidos de la industria del curtido para la absorción de gases de efecto invernadero

El CSIC ha desarrollado carbonos activados por activación química a partir de residuos sólidos de curtidos vegetales de piel de origen bovino y de piel bovina sin curtir, desgrasada y deshidratada. De esta manera se obtienen adsorbentes con elevada área superficial específica equivalente, un alto contenido en nitrógeno, libres de cromo, y adecuados para la adsorción de gases de efecto invernadero, tales como el CO<sub>2</sub>, o la purificación de mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> con fines energéticos.

Se buscan socios industriales para el desarrollo y explotación de la patente.

#### Captura de CO<sub>2</sub>

Entre las alternativas planteadas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero está la Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>. El proceso de captura de CO<sub>2</sub> es el componente más costoso del proceso.

Las centrales eléctricas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) presentan problemas por contaminación por CO<sub>2</sub>. Este gas puede ser selectivamente eliminado del gas combustible enriquecido en hidrógeno, tras la reacción "Water Gas Shift" (WGS), antes de su combustión en la turbina, es decir, en condiciones de pre-combustión.

La tecnología de adsorción por oscilación de presión (PSA) con ciclos de adsorción/desorción usando los carbonos activados desarrollados, ofrece importantes ventajas en la captura de dicho CO<sub>2</sub> antes de su combustión. Supone una disminución en cuanto a costes de operación y consumos energéticos respecto a las tecnologías utilizadas actualmente.

Los carbonos activados se obtienen por activación química con hidróxido potásico y posterior lavado ácido con HCl y agua destilada, a partir de residuos sólidos de curtidos vegetales de piel de origen bovino (Rebajaduras, Recortes y Polvo de esmerilar), y de piel bovina sin curtir, desgrasada y deshidratada. Tienen una elevada área superficial específica equivalente-BET, un alto contenido en nitrógeno y son libres de cromo.



Residuos de cuero. Piel desgrasada y deshidratada



Carbonos activados obtenidos

#### Aspectos innovadores y ventajas

- Valorización de residuos sólidos de la industria del Curtido.
- La preparación de carbonos activados a partir de estos residuos produce una disminución de los costes asociados ya que se obtienen a partir de materia prima de menor coste que las actuales, y con una gran disponibilidad.
- Los carbonos activados obtenidos presentan:
  - una alta capacidad de adsorción a altas presiones,
  - gran selectividad, y facilidad de regeneración,
  - menor sensibilidad a la humedad en comparación con otros adsorbentes como las zeolitas y
  - buenas propiedades mecánicas permaneciendo estables tras ciclos de adsorción/desorción.
- Aplicación en la captura de CO<sub>2</sub> y/o la purificación de mezclas de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> en centrales eléctricas de gasificación integrada en ciclo combinado.

#### Estado de la patente

Patente solicitada

**Para información adicional, por favor contactar con**

Marisa Carrascoso Arranz

Área de Ciencias de Materiales

Vicepresidencia Adjunta de Transferencia del Conocimiento (CSIC)

Tel.: + 34 – 91 568 15 33

Fax: + 34 – 91 585 52 87

E-mail: macarrascoso@orgc.csic.es



MINISTERIO  
DE ECONOMÍA  
Y COMPETITIVIDAD

CSIC  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

### Activated carbons obtained from solid wastes from the tanning industry for adsorption of greenhouse gases.

A Spanish public research organisation has developed activated carbons through chemical activation, from degreased and dehydrated untanned bovine skin, and from vegetable-tanned solid wastes. High specific surface area adsorbents are obtained with high nitrogen content and chrome free. The adsorbents are useful for adsorption of greenhouse gases as CO<sub>2</sub> or purification of mixtures of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Industrial Partners interested in a patent license for the exploitation of the technology are sought.

#### Capture of CO<sub>2</sub>

One of the alternatives to reduce the adsorption of greenhouse gases is the Capture and Storage of CO<sub>2</sub> (CCS). The CO<sub>2</sub> capture process is the most expensive part of the process.

The power plants with integrated gasification combined cycle plants (IGCC), present certain problems of CO<sub>2</sub> pollution. This gas can be selectively separated from the synthesis gas enriched in hydrogen after the WGS reaction (Water Gas Shift), before the generation of electricity, that is, pre-combustion conditions.

The technology of Pressure Swing Adsorption (PSA) with cycles of adsorption/desorption using the activated carbons developed, offers significant advantages for pre-combustion of CO<sub>2</sub> capture, in terms of performance, power consumption and operating cost compared to currently used technologies.

Activated carbons are obtained by chemical activation with potassium hydroxide and subsequent washing with chloride acid, from degreased and dehydrated untanned bovine skin (shavings, cuttings and grinding powder) and from vegetable-tanned solid wastes.

The obtained activated carbons adsorbents are high nitrogen content and chrome free and have high superficial specific area.



Leather wastes. Degreased and dehydrated untanned bovine skin



Activated carbons obtained

#### Main features and advantages

- Valorization of solid wastes from the tanning industry.
- The preparation of activated carbons from these residues results in decreased costs associated with obtaining from cheaper raw materials than the current ones and the high availability.
- Activated carbons obtained are characterized:
  - High adsorption capacity at high pressure,
  - High selectivity and ease for regeneration,
  - Less sensitive to moisture as compared with other adsorbents as zeolites
  - Good mechanical properties remain stable after cycles of adsorption/desorption
- Application in CO<sub>2</sub> Capture and/or Purification of mixtures of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Power plants, with integrated gasification combined cycle.

#### Patent Status

Patent filed

#### For further information please contact

Marisa Carrascoso Arranz

Material Sciences Area

Deputy Vice-Presidency for Knowledge

Transfer, CSIC

Tel.: +34 – 91 568 15 33

Fax: +34 – 91 568 15 21 / 15 51

E-mail: macarrascoso@orgc.csic.es



MINISTERIO  
DE ECONOMÍA  
Y COMPETITIVIDAD

CSIC  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



## 7. CONCLUSIONES





Las conclusiones parciales de cada apartado han sido descritas con detalle tanto en los artículos como en los resúmenes de los mismos incluidos en la presente tesis doctoral, con lo cual a continuación se van a exponer las conclusiones más destacadas de la investigación. Tal y como se ha estructurado esta tesis doctoral, las conclusiones generales pueden agruparse en 4 grandes bloques:

- i) Materiales y residuos en la Industria del Curtido.
- ii) Aprovechamiento energético de residuos de curtición.
- iii) Obtención de carbones activados mediante activación química alcalina.
- iv) Aplicaciones medioambientales de los carbones activados.

### i) Materiales y residuos en la Industria del Curtido:

Existen diferentes tipos de materiales utilizados en la industria del curtido. Desde materias primas como la piel animal o los taninos vegetales utilizados para la curtición, hasta pieles generadas durante el procesado industrial como la piel piquelada, o finalmente cueros terminados y listos para su comercialización como los curtidos con sales minerales de cromo o taninos vegetales. Asimismo, durante el procesado industrial de pieles animales para obtener cuero, se generan distintos tipos de residuos sólidos, como son las rebajaduras, recortes o el polvo de esmerilar. Se han caracterizado tanto química como texturalmente los diferentes materiales y residuos mediante distintas técnicas, obteniendo una información muy valiosa para el conocimiento integral de los materiales y residuos generados en este sector.

Las conclusiones generales de este apartado son:

- Técnicas como la porosimetría de Hg, la adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  o la microscopía electrónica de barrido han sido adecuadas para el estudio de la estructura porosa de las diferentes pieles y cueros. La adsorción de vapor de agua nos ha dado información acerca del grado de transpirabilidad y permeabilidad al agua tanto de la piel como del cuero.
- Las pieles y los cueros poseen una estructura de macroporos adecuada tanto para el control de los fenómenos de difusión o flujo de fluidos durante el procesado de la piel, como para la transpirabilidad y permeabilidad de agua de un cuero, de gran importancia debido a que afecta a la durabilidad y comodidad del artículo final. Los cueros curtidos con taninos presentaron una menor capacidad de adsorción de vapor de agua que los curtidos con cromo, y serán adecuados para su uso en suelas de zapatos, mientras que la piel piquelada fue la muestra que alcanzó la mayor adsorción de vapor de agua, debido a su mayor contenido en material higroscópico a pesar de su menor desarrollo poroso.
- En cuanto a los residuos de curtición vegetal, es de destacar su elevado contenido final en taninos de más del 30 %, siendo materiales adecuados tanto por su bajo contenido en cenizas (2.6 %), como por su elevado contenido en carbono ( $> 48\%$ ) para su valorización como precursores de carbones activados. Asimismo, presentan un contenido en nitrógeno significativo (7.5 %) haciendo de este precursor un material muy interesante para la obtención de carbones activados para su posible uso en aplicaciones medioambientales, como la captura de  $\text{CO}_2$ .
- Los datos obtenidos por termogravimetría indicaron que las interacciones tanino-colágeno aumentaron la estabilidad térmica de los residuos de cuero.

- Mediante XPS, se han observado ciertos desplazamientos en la energía de ligadura de los enlaces peptídico e hidróxido fenólico debidos a las interacciones de los taninos con el colágeno de la piel.

### ii) Aprovechamiento energético de residuos de curtición.

Dentro del aprovechamiento integral de los residuos de cuero, se planteó la valorización energética de las fracciones generadas durante la pirólisis obteniendo como conclusiones más destacadas:

- El char presenta un elevado poder calorífico para su uso como combustible, incluso sin mezclar con carbón, y unas características adecuadas para ser utilizado como precursor en la obtención de carbones activados.
- La fracción condensable tiene una naturaleza predominantemente fenólica y contiene cantidades significativas de compuestos de nitrógeno (nitrilos, 2,5-diketopiperazines, etc.), alcanos, alquenos, ácidos y ésteres (FAME, etc.).
- Los gases producidos durante la pirólisis son básicamente  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CxHy$ ,  $NxOy$ ,  $SO_2$  y tolueno. Un mayor contenido de gas de síntesis se obtiene a temperaturas más elevadas.
- Se elabora un modelo cinético del comportamiento térmico durante la descomposición pirolítica de los residuos sólidos de curtido vegetal, a partir de los parámetros cinéticos obtenidos (factor pre-exponencial (A), la energía de activación (E) y el orden de reacción (n)) teniendo en cuenta un modelo de reacciones independientes.

### iii) Obtención de carbones activados mediante activación alcalina.

- Los carbones activados que se obtienen son fundamentalmente microporosos, con cierto grado de mesoporosidad, siendo  $KOH$  y  $K_2CO_3$  los agentes alcalinos que dan lugar a un mayor desarrollo poroso.
- Se ha demostrado que es posible obtener por activación química con  $K_2CO_3$ , carbones activados con propiedades texturales, grupos funcionales químicos y capacidad de adsorción de tolueno comparable a los carbones activados obtenidos con otros agentes alcalinos más ampliamente utilizados tales como  $KOH$  o  $NaOH$ .
- Los mayores valores del área superficial específica BET, volumen total de poros y volumen de microporos se obtuvieron para la activación con  $KOH$  en relación 3:1 a partir del residuo de cuero pirolizado ( $S_{BET}$ :  $2719 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_{TOT}$ :  $1.184 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a  $p/p^0$ : 0.95, y  $V_{tot \text{ microp}}$ :  $0.829 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).
- La activación química de los taninos da lugar a los adsorbentes con mayor volumen de ultra-microporosos, los cuales serán adecuados para la adsorción de  $CO_2$  a presión atmosférica, mientras que la activación de la piel sin surtir (BCD) da lugar a los materiales con mayor cantidad de microporos de tamaño medio.
- La activación directa de los materiales biocolagénicos da lugar a un aumento de la microporosidad de tamaño medio.
- Los carbones activados obtenidos presentan un tipo de carbono fundamentalmente grafitico, cierto contenido de enlaces simples C-O (-OH, C-O-C (alifáticos, éteres), epóxidos) y átomos de oxígeno carbonilo en éster y anhídridos, y nitrógeno de tipo pirrol/piridona, con pequeños contenidos de nitrógeno piridínico. Destaca la menor disminución de grupos funcionales superficiales oxigenados en el carbón activado a partir del char de la mezcla de residuos de cuero.

- Los adsorbentes con mayor capacidad de adsorción de vapor de agua a humedad relativa alta son aquellos con mayor volumen de poros y mayor área superficial BET. Asimismo, se observa una mayor capacidad de adsorción en presiones relativas bajas para aquellos materiales con mayor contenido en grupos funcionales superficiales oxigenados.

iv) Aplicaciones medioambientales de los carbones activados.

### Captura de gases a alta presión: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>

- Todos los materiales adsorbentes obtenidos presentan una capacidad de adsorción a alta presión muy alta para el CO<sub>2</sub>, unos valores moderados de CH<sub>4</sub> y unos valores muy bajos de H<sub>2</sub>, presentando así una cierta selectividad por el CO<sub>2</sub>. Los grupos básicos de nitrógeno obtenidos (pirrol/piridona y funcionalidades tipo piridínicas) podrían aumentar la adsorción de gases ácidos como el CO<sub>2</sub>.
- Los carbones activados obtenidos a partir de los residuos de cuero y el biomaterial colagénico deshidratado, mediante activación química sin etapa previa de pirólisis, mostraron las mayores capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, y comparables a diversos carbones activos comerciales. Estos resultados abren la posibilidad de aplicar estos materiales adsorbentes en la captura de CO<sub>2</sub> para la producción de H<sub>2</sub> en plantas GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado) con procesos PSA (Pressure Swing Adsorption), la separación/concentración de mezclas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> o en aplicaciones de almacenamiento de CH<sub>4</sub>.

### Retención de VOCs

- La mayor capacidad de adsorción de VOCs se obtiene para los carbones activados obtenidos por activación directa de los residuos de cuero con KOH o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y por activación del char con KOH a una baja relación de agente activante:precursor. Los valores de la capacidad de adsorción (de hasta 700 mg tolueno g<sup>-1</sup> adsorbente) son superiores a los obtenidos para varios carbones activos comerciales (NORIT RB3, WV-A1100 o Centaur HSV).
- No hay relación directa entre las características de textura, grupos funcionales químicos y la capacidad de adsorción de tolueno, y un equilibrio entre todas estas características se hace necesario para explicar las altas capacidades de adsorción obtenidas en algunos casos.

### Retención de Hg

- Los carbones activados obtenidos a partir de residuos de curtición vegetal son capaces de retener mercurio (Hg<sup>0</sup>) en una atmósfera de O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, siendo la retención de mercurio por parte del carbón activado directamente con KOH a partir de la mezcla de residuos de cuero del orden de carbones activados comerciales impregnados con azufre.
- El aumento del área superficial, volumen de microporos y contenido de azufre, favorece la retención de mercurio. Asimismo, el carácter ácido y la presencia de cloro en los carbones activados también beneficia la capacidad de captura de mercurio.
- La mayoría del Hg<sup>0</sup> se oxida a Hg<sup>2+</sup> en atmósfera de oxi-combustión, especialmente en presencia de aquellos carbones activados con carácter ácido, elevada área superficial, volumen de microporos y contenido en azufre. Este es un aspecto clave para retener mercurio (Hg<sup>2+</sup>) en las unidades de desulfuración del gas combustible (FGD) ya instaladas en las plantas de energía, y sin generar nuevos residuos tóxicos. Asimismo,

## CONCLUSIONES

---

en los procesos de oxi-combustión se evitaría el riesgo de daño de las unidades de purificación y compresión de CO<sub>2</sub>.

## **8. COMUNICACIONES EN CONGRESOS**







CONGRESO: XII Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Madrid

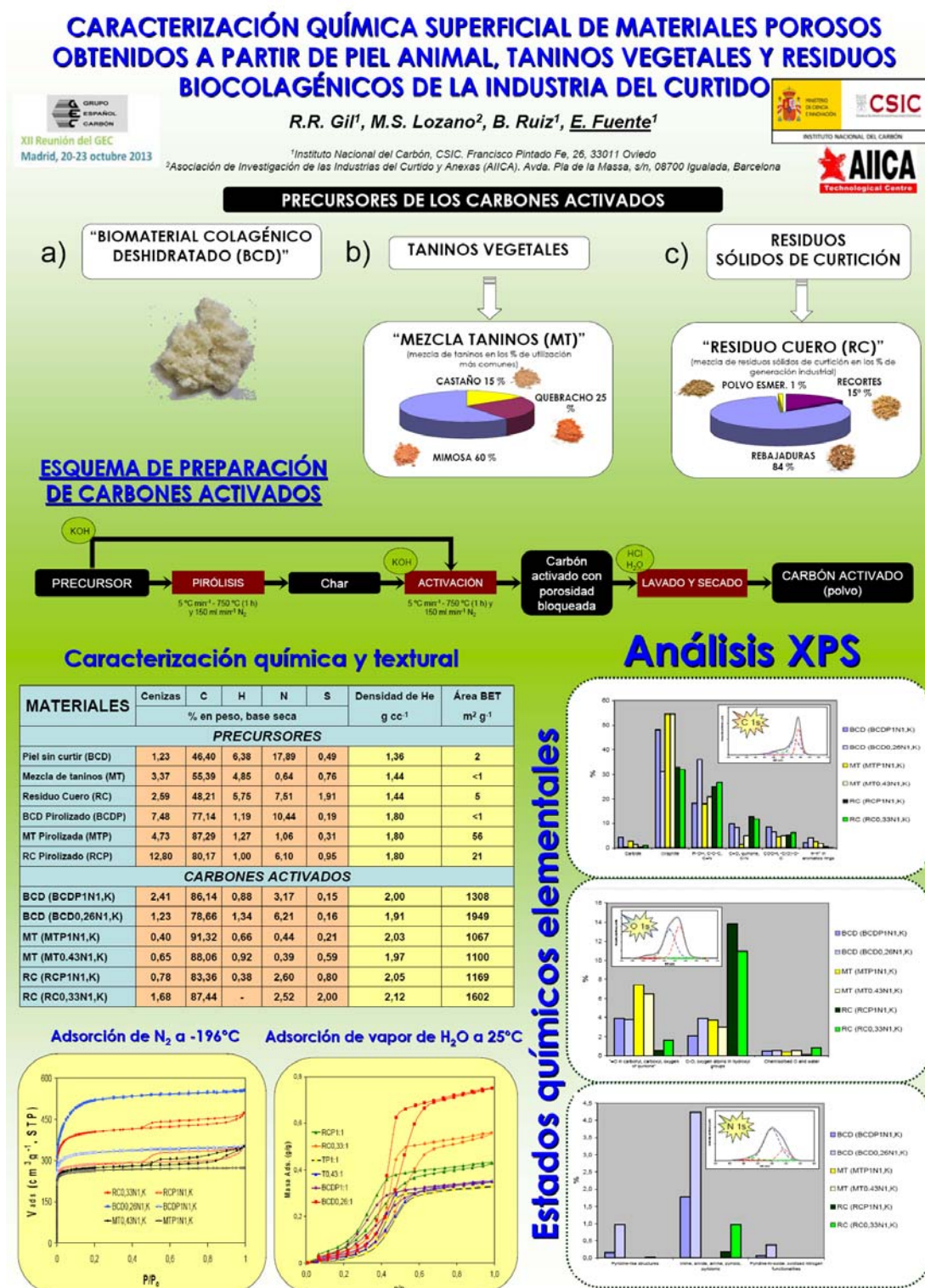
AÑO: 2013

TÍTULO: Caracterización química superficial de materiales porosos obtenidos a partir de piel animal, taninos vegetales y residuos biocolágenicos de la industria del curtido.

AUTORES/AS: E. Fuente, R.R. Gil, M.S. Lozano, B. Ruiz

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Libro de actas, ISBN: 978-84-695-8694-5, póster 1321, página 95.



CONGRESO: XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Sevilla (España)

AÑO: 2012

TÍTULO: Influencia de la curtición con taninos en el desarrollo de materiales adsorbentes a partir de residuos sólidos de la industria del curtido

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E. Fuente

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Oral

PUBLICACIÓN: Book of Abstracts, ISBN: 978-84-940260-9-6, Pages 51-52.



## INFLUENCIA DE LA CURTICIÓN CON TANINOS EN EL DESARROLLO DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO

*R.R. Gil<sup>1</sup>, R.P. Girón<sup>1</sup>, M.S. Lozano<sup>2</sup>, B. Ruiz<sup>1</sup>, E. Fuente<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Oviedo, España*

*<sup>2</sup>Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), Igualada, Barcelona, España*

**Roberto Rodríguez Gil**

Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Oviedo, España

CONGRESO: XXXI Congress of the International Union of Leather Technologists & Chemists Societies

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Valencia

AÑO: 2011

AUTORES/AS: R.R. Gil, B. Ruiz, R.P. Girón, M.S. Lozano, E. Fuente, J.C. Castell, J. Adzet

TÍTULO: Characterization of solid materials from the leather industry by Mercury porosimetry

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Book of abstracts ISBN: 978-84-934261-5-6

## Characterization of solid materials from the leather industry by mercury porosimetry

B.Ruiz<sup>1</sup>, R.R.Gil<sup>1</sup>, R.P.Girón<sup>1</sup>, M.S.Lozano<sup>2</sup>, E.Fuente<sup>1</sup>, J.C. Castell<sup>2</sup>, J. Adzet<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain. Teléfono: 34-985110000, Fax: 34-985207662, e-mail: [carbones@inca.csic.es](mailto:carbones@inca.csic.es)

<sup>2</sup>Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), Avda. Pío de la Massa, s/n, 08700 Igualada (Barcelona), Spain. Teléfono: 34-938053385, Fax: 34-938050618, e-mail: [aiica@aiica.com](mailto:aiica@aiica.com)

### Introduction

When the skin has been removed from the animal and has gone through the necessary operations in the tanning process to obtain leather, pores of different forms and sizes appear in the end product. Many of the properties of leather such as elasticity, plasticity and resistance to water are related with its porosity. The study of the porous structure of skin is important for understanding the processes of diffusion and/or adsorption through skin in both biological and industrial applications. Mercury injection porosimetry is a commonly used method for the characterization of porous materials and it is widely used in industry.

### Chemical characterization of solid materials from the leather industry

| Proximate and ultimate analysis (wt%, dry basis) |       |       |      |       |      |       |
|--|-------|-------|------|-------|------|-------|
|  | Ash   | C     | H    | N     | S    | O     |
| Dehydrated Skin                                  | 1.23  | 46.40 | 6.38 | 17.89 | 0.49 | 27.61 |
| Pickled Skin                                     | 5.66  | 44.72 | 6.30 | 15.81 | 0.27 | 27.24 |
| Wet Blue Skin                                    | 9.15  | 44.50 | 5.83 | 15.20 | 0.91 | 24.41 |
| Skin tanned with Silicates                       | 13.98 | 41.30 | 6.22 | 14.48 | 2.13 | 21.89 |
| Skin tanned with Veget. Tannins                  | 5.16  | 49.16 | 5.20 | 8.33  | 2.57 | 29.58 |

### Textural characterization of solid materials from the leather industry (Mercury intrusion porosimetry and SEM micrographs)

#### Dehydrated skin

#### Pickled skin

#### Wet Blue skin

#### Skin tanned with Silicates

#### Skin tanned with Vegetable Tannins

### Conclusions

- The mercury porosimetry studies carried out for this study have shown that the different skin treatments cause some changes in porous structure.
- The skin tanned with silicates presents a narrow distribution pore size.
- The skin tanned with vegetable tannins shows a wide distribution pore size.
- Pickled skin presents the lowest volume mercury intrusion. The chemical treatment to which this sample was subjected seems to eliminate macropores larger than 5 μm.
- Therefore, mercury porosimetry is proposed as a suitable technique for the characterization of these kinds of materials.

Acknowledgements: Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA) for supplying different skins.



CONGRESO: XI Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Badajoz (España)

AÑO: 2011

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E. Fuente

TÍTULO: Obtención de carbones activados a partir de residuos biocolagénicos de la industria del curtido

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Libro de Actas, ISBN: 978-84-9978-020-7, p. 195-196

## OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS BIocolagénicos DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO.

XI Reunión del GEC  
Borlén, 29-31 de octubre de 2011

**R.R. Gil<sup>1</sup>, R.P. Girón<sup>1</sup>, M.S. Lozano<sup>2</sup>, B. Ruiz<sup>1</sup>, E. Fuente<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pardiñas, 36, 28001 Oviedo  
<sup>2</sup>Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIGCA), Avda. Pla de la Massa, s/n, 08700 Igualada, Barcelona

CSIC  
INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN  
AIIICA  
Tecnología Centro

TANINOS CASTAÑO, MIMOSA y QUEBRACHO

PEL ANIMAL → TRABAJOS DE RIBERA → CURTIDO VEGETAL → TERMINACIÓN → CUERO

REBAJADURAS  
RECORTES  
POLVO DE ESMERILAR

RESIDUOS SÓLIDOS DE CURTIDÓN → MOLIENDA/HOMOGENEIZACIÓN → RESIDUO CUERO: PRECURSOR 1 (RC) → PIROLISIS → RESIDUO CUERO PIROLIZADO: PRECURSOR 2 (RCP) → ACTIVACIÓN → Sólido → LAVADO Y SECAO → CARBÓN ACTIVADO (polvo)

KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
HCl, H<sub>2</sub>O

**Análisis elemental y cenizas de los precursores**

|                                | Cenizas | C     | H    | N    | S    | O     |
|--------------------------------|---------|-------|------|------|------|-------|
| Rebajaduras                    | 2,31    | 47,08 | 5,91 | 7,52 | 1,50 | 34,78 |
| Recortes                       | 3,63    | 49,00 | 5,11 | 7,23 | 4,00 | 30,94 |
| Pulvo de esmerilar             | 5,00    | 40,85 | 4,75 | 6,45 | 2,13 | 31,82 |
| Residuo Cuero (RC)             | 2,59    | 48,21 | 5,75 | 7,51 | 1,91 | 34,03 |
| Residuo Cuero Pirolizado (RCP) | 12,06   | 78,12 | 0,86 | 6,21 | 0,04 | 0,91  |

Datos en % en peso, base seca.

**Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C**

HIDRÓXIDOS

CARBONATOS

**Influencia de los diversos factores experimentales**

HIDRÓXIDOS

CARBONATOS

**Caracterización química y textural de los carbones activados**

|  | Cenizas | C     | H    | N    | S    | Área BET (m² g⁻¹) |
|--|---------|-------|------|------|------|-------------------|
| KOH y NaOH   |         |       |      |      |      |                   |
| RCQ 33N1,750,K   | 1,68    | 87,44 | -    | 2,62 | 2,00 | 1500              |
| RCQ 33N1,900,K   | 5,50    | 82,43 | 0,38 | 2,13 | 1,78 | 1421              |
| RC1N1,750,K  | 2,38    | 80,83 | 1,48 | 1,74 | 1,38 | 1880              |
| RCQ 33N1,750,Na  | 3,40    | 85,45 | -    | 2,88 | 2,00 | 772               |
| RCQ 33N1,750,Na  | 3,40    | 87,22 | 0,60 | 3,05 | 1,02 | 690               |
| RCP1N1,750,K   | 0,78    | 83,36 | 0,38 | 2,90 | 0,80 | 1160              |
| RCP1N1,900,K   | 1,20    | 93,93 | 0,28 | 1,38 | 0,52 | 1684              |
| RCP3N1,750,K   | 0,42    | 86,01 | 0,28 | 1,16 | 0,20 | 2660              |
| RCPQ 33N1,750,Na   | 0,23    | 83,68 | 0,10 | 3,83 | 0,82 | 360               |
| RCPQ 71N1,750,Na   | 4,77    | 84,80 | 0,08 | 2,51 | 0,78 | 734               |
| RCP1N1,750,Na  | 0,75    | 94,58 | 0,33 | 1,43 | 0,48 | 1330              |
| RCP21N1,750,Na   | 0,73    | 80,33 | 0,72 | 0,73 | 0,33 | 1803              |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |         |       |      |      |      |                   |
| RCQ 33N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,750                     | 1,62    | 83,30 | 0,81 | 2,33 | 1,27 | 1221              |
| RCQ 33N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900                     | 3,07    | 85,43 | 0,36 | 1,62 | 1,81 | 1433              |
| RC1N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,750                        | 0,34    | 86,63 | 1,01 | 2,13 | 1,08 | 1643              |
| RC1N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900                        | 1,12    | 88,54 | 0,82 | 0,74 | 0,76 | 2377              |
| RC1N1,Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,750                       | 3,36    | 84,30 | 0,89 | 3,09 | 0,82 | 687               |
| RC1N1,Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900                       | 0,56    | 84,38 | 0,77 | 2,15 | 0,50 | 747               |
| RCP1N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,750                       | 3,21    | 83,45 | 1,02 | 2,03 | 1,07 | 638               |
| RCP1N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900                       | 2,40    | 92,71 | 0,33 | 1,39 | 0,62 | 1486              |
| RCP3N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,750                       | 2,88    | 84,82 | 0,88 | 2,85 | 0,60 | 800               |
| RCP3N1,K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900                       | 2,00    | 91,38 | 0,64 | 0,85 | 0,44 | 1122              |
| RCP3N1,Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,750                      | 7,74    | 80,23 | 1,03 | 3,83 | 0,26 | 202               |
| RCP3N1,Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,900                      | 10,51   | 81,66 | 0,61 | 1,90 | 0,33 | 426               |

RC: RCQ: RC1N: RCP: RCPQ: NaOH: KOH: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 750: 900: 1: 3: 7: 10: 30: 60: 90: 120: 150: 180: 210: 240: 270: 300: 330: 360: 390: 420: 450: 480: 510: 540: 570: 600: 630: 660: 690: 720: 750: 780: 810: 840: 870: 900: 930: 960: 990: 1020: 1050: 1080: 1110: 1140: 1170: 1200: 1230: 1260: 1290: 1320: 1350: 1380: 1410: 1440: 1470: 1500: 1530: 1560: 1590: 1620: 1650: 1680: 1710: 1740: 1770: 1800: 1830: 1860: 1890: 1920: 1950: 1980: 2010: 2040: 2070: 2100: 2130: 2160: 2190: 2220: 2250: 2280: 2310: 2340: 2370: 2400: 2430: 2460: 2490: 2520: 2550: 2580: 2610: 2640: 2670: 2700: 2730: 2760: 2790: 2820: 2850: 2880: 2910: 2940: 2970: 3000: 3030: 3060: 3090: 3120: 3150: 3180: 3210: 3240: 3270: 3300: 3330: 3360: 3390: 3420: 3450: 3480: 3510: 3540: 3570: 3600: 3630: 3660: 3690: 3720: 3750: 3780: 3810: 3840: 3870: 3900: 3930: 3960: 3990: 4020: 4050: 4080: 4110: 4140: 4170: 4200: 4230: 4260: 4290: 4320: 4350: 4380: 4410: 4440: 4470: 4500: 4530: 4560: 4590: 4620: 4650: 4680: 4710: 4740: 4770: 4800: 4830: 4860: 4890: 4920: 4950: 4980: 5010: 5040: 5070: 5100: 5130: 5160: 5190: 5220: 5250: 5280: 5310: 5340: 5370: 5400: 5430: 5460: 5490: 5520: 5550: 5580: 5610: 5640: 5670: 5700: 5730: 5760: 5790: 5820: 5850: 5880: 5910: 5940: 5970: 6000: 6030: 6060: 6090: 6120: 6150: 6180: 6210: 6240: 6270: 6300: 6330: 6360: 6390: 6420: 6450: 6480: 6510: 6540: 6570: 6600: 6630: 6660: 6690: 6720: 6750: 6780: 6810: 6840: 6870: 6900: 6930: 6960: 6990: 7020: 7050: 7080: 7110: 7140: 7170: 7200: 7230: 7260: 7290: 7320: 7350: 7380: 7410: 7440: 7470: 7500: 7530: 7560: 7590: 7620: 7650: 7680: 7710: 7740: 7770: 7800: 7830: 7860: 7890: 7920: 7950: 7980: 8010: 8040: 8070: 8100: 8130: 8160: 8190: 8220: 8250: 8280: 8310: 8340: 8370: 8400: 8430: 8460: 8490: 8520: 8550: 8580: 8610: 8640: 8670: 8700: 8730: 8760: 8790: 8820: 8850: 8880: 8910: 8940: 8970: 9000: 9030: 9060: 9090: 9120: 9150: 9180: 9210: 9240: 9270: 9300: 9330: 9360: 9390: 9420: 9450: 9480: 9510: 9540: 9570: 9600: 9630: 9660: 9690: 9720: 9750: 9780: 9810: 9840: 9870: 9900: 9930: 9960: 9990: 10020: 10050: 10080: 10110: 10140: 10170: 10200: 10230: 10260: 10290: 10320: 10350: 10380: 10410: 10440: 10470: 10500: 10530: 10560: 10590: 10620: 10650: 10680: 10710: 10740: 10770: 10800: 10830: 10860: 10890: 10920: 10950: 10980: 11010: 11040: 11070: 11100: 11130: 11160: 11190: 11220: 11250: 11280: 11310: 11340: 11370: 11400: 11430: 11460: 11490: 11520: 11550: 11580: 11610: 11640: 11670: 11700: 11730: 11760: 11790: 11820: 11850: 11880: 11910: 11940: 11970: 12000: 12030: 12060: 12090: 12120: 12150: 12180: 12210: 12240: 12270: 12300: 12330: 12360: 12390: 12420: 12450: 12480: 12510: 12540: 12570: 12600: 12630: 12660: 12690: 12720: 12750: 12780: 12810: 12840: 12870: 12900: 12930: 12960: 12990: 13020: 13050: 13080: 13110: 13140: 13170: 13200: 13230: 13260: 13290: 13320: 13350: 13380: 13410: 13440: 13470: 13500: 13530: 13560: 13590: 13620: 13650: 13680: 13710: 13740: 13770: 13800: 13830: 13860: 13890: 13920: 13950: 13980: 14010: 14040: 14070: 14100: 14130: 14160: 14190: 14220: 14250: 14280: 14310: 14340: 14370: 14400: 14430: 14460: 14490: 14520: 14550: 14580: 14610: 14640: 14670: 14700: 14730: 14760: 14790: 14820: 14850: 14880: 14910: 14940: 14970: 15000: 15030: 15060: 15090: 15120: 15150: 15180: 15210: 15240: 15270: 15300: 15330: 15360: 15390: 15420: 15450: 15480: 15510: 15540: 15570: 15600: 15630: 15660: 15690: 15720: 15750: 15780: 15810: 15840: 15870: 15900: 15930: 15960: 15990: 16020: 16050: 16080: 16110: 16140: 16170: 16200: 16230: 16260: 16290: 16320: 16350: 16380: 16410: 16440: 16470: 16500: 16530: 16560: 16590: 16620: 16650: 16680: 16710: 16740: 16770: 16800: 16830: 16860: 16890: 16920: 16950: 16980: 17010: 17040: 17070: 17100: 17130: 17160: 17190: 17220: 17250: 17280: 17310: 17340: 17370: 17400: 17430: 17460: 17490: 17520: 17550: 17580: 17610: 17640: 17670: 17700: 17730: 17760: 17790: 17820: 17850: 17880: 17910: 17940: 17970: 18000: 18030: 18060: 18090: 18120: 18150: 18180: 18210: 18240: 18270: 18300: 18330: 18360: 18390: 18420: 18450: 18480: 18510: 18540: 18570: 18600: 18630: 18660: 18690: 18720: 18750: 18780: 18810: 18840: 18870: 18900: 18930: 18960: 18990: 19020: 19050: 19080: 19110: 19140: 19170: 19200: 19230: 19260: 19290: 19320: 19350: 19380: 19410: 19440: 19470: 19500: 19530: 19560: 19590: 19620: 19650: 19680: 19710: 19740: 19770: 19800: 19830: 19860: 19890: 19920: 19950: 19980: 20010: 20040, 20070, 20100, 20130, 20160, 20190, 20220, 20250, 20280, 20310, 20340, 20370, 20400, 20430, 20460, 20490, 20520, 20550, 20580, 20610, 20640, 20670, 20700, 20730, 20760, 20790, 20820, 20850, 20880, 20910, 20940, 20970, 21000, 21030, 21060, 21090, 21120, 21150, 21180, 21210, 21240, 21270, 21300, 21330, 21360, 21390, 21420, 21450, 21480, 21510, 21540, 21570, 21600, 21630, 21660, 21690, 21720, 21750, 21780, 21810, 21840, 21870, 21900, 21930, 21960, 21990, 22020, 22050, 22080, 22110, 22140, 22170, 22200, 22230, 22260, 22290, 22320, 22350, 22380, 22410, 22440, 22470, 22500, 22530, 22560, 22590, 22620, 22650, 22680, 22710, 22740, 22770, 22800, 22830, 22860, 22890, 22920, 22950, 22980, 23010, 23040, 23070, 23100, 23130, 23160, 23190, 23220, 23250, 23280, 23310, 23340, 23370, 23400, 23430, 23460, 23490, 23520, 23550, 23580, 23610, 23640, 23670, 23700, 23730, 23760, 23790, 23820, 23850, 23880, 23910, 23940, 23970, 24000, 24030, 24060, 24090, 24120, 24150, 24180, 24210, 24240, 24270, 24300, 24330, 24360, 24390, 24420, 24450, 24480, 24510, 24540, 24570, 24600, 24630, 24660, 24690, 24720, 24750, 24780, 24810, 24840, 24870, 24900, 24930, 24960, 24990, 25020, 25050, 25080, 25110, 25140, 25170, 25200, 25230, 25260, 25290, 25320, 25350, 25380, 25410, 25440, 25470, 25500, 25530, 25560, 25590, 25620, 25650, 25680, 25710, 25740, 25770, 25800, 25830, 25860, 25890, 25920, 25950, 25980, 26010, 26040, 26070, 26100, 26130, 26160, 26190, 26220, 26250, 26280, 26310, 26340, 26370, 26400, 26430, 26460, 26490, 26520, 26550, 26580, 26610, 26640, 26670, 26700, 26730, 26760, 26790, 26820, 26850, 26880, 26910, 26940, 26970, 27000, 27030, 27060, 27090, 27120, 27150, 27180, 27210, 27240, 27270, 27300, 27330, 27360, 27390, 27420, 27450, 27480, 27510, 27540, 27570, 27600, 27630, 27660, 27690, 27720, 27750, 27780, 27810, 27840, 27870, 27900, 27930, 27960, 27990, 28020, 28050, 28080, 28110, 28140, 28170, 28200, 28230, 28260, 28290, 28320, 28350, 28380, 28410, 28440, 28470, 28500, 28530, 28560, 28590, 28620, 28650, 28680, 28710, 28740, 28770, 28800, 28830, 28860, 28890, 28920, 28950, 28980, 29010, 29040, 29070, 29100, 29130, 29160, 29190, 29220, 29250, 29280, 29310, 29340, 29370, 29400, 29430, 29460, 29490, 29520, 29550, 29580, 29610, 29640, 29670, 29700, 29730, 29760, 29790, 29820, 29850, 29880, 29910, 29940, 29970, 30000.

**Conclusiones**

En todos los casos obtenemos materiales altamente microporosos con cierto grado de mesoporosidad. Se alcanzan valores de áreas BET superiores a 1500 m<sup>2</sup>/g y en algunos casos valores superiores a 2500 m<sup>2</sup>/g. Un aumento de la temperatura de activación favorece, en la mayoría de los casos, el desarrollo textural de los materiales adsorbentes obtenidos.

En la activación química del residuo cuero (RC) se obtienen materiales adsorbentes con mayores áreas BET con el uso de KOH o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que con los correspondientes compuestos de sodio.

En general, en la activación del pirolizado (RCP), se obtienen mayores áreas BET con la utilización de hidróxidos en lugar de carbonatos.

En la activación con hidróxidos del pirolizado (RCP), el área BET aumenta casi proporcionalmente con la relación en peso agente activante/precursor.

Tanto en la activación química con carbonatos del residuo cuero (RC) como del pirolizado (RCP), se obtienen mejores resultados cuando el agente activante es K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en lugar de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Agradecimientos: Miguel Fanés Rojas S.A. por su apoyo económico a través del proyecto PETRI (MICINN, PET2007\_0421\_02).

CONGRESO: XI Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Badajoz (España)

AÑO: 2011

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, E. Fuente, B. Ruiz

TÍTULO: Efecto de los taninos en los carbones activados obtenidos a partir de residuos biocolagénicos de la industria del cuero

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Libro de Actas, ISBN: 978-84-9978-020-7, p. 197-198

## EFECTO DE LOS TANINOS EN LOS CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS BIOCOLAGÉNICOS DE LA INDUSTRIA DEL CUERO

XI Reunión del GEC  
Badajoz, 28-31 de octubre de 2011

**R.R. Gil<sup>1</sup>, R.P. Girón<sup>1</sup>, M.S. Lozano<sup>2</sup>, B. Ruiz<sup>1</sup>, E. Fuente<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto Nacional del Carbón, C.I.P.C. Francisco Prádo Fa. 26, 33011 Oviedo  
<sup>2</sup> Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), Avda. Pla de la Massa, s/n, 08700 Igualada, Barcelona

CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

AIICA  
Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas

### PRECURSORES

**a) PIEL NO CURTIDA**

**ORIGEN**

**PIEL DESHIDRATADA Y DESGRASADA CON ACETONA**

**PRECURSORES DE LOS CARBONES ACTIVADOS**

**"BIOMATERIAL COLAGÉNICO DESHIDRATADO (BCD)"**

**b) TANINOS VEGETALES (extraídos de)**

**MIMOSA (corteza)**

**QUEBRACHO (madera)**

**CASTAÑO (madera)**

**"MEZCLA TANINOS (MT)"**  
(mezcla de taninos en los % de utilización más comunes)

**c) RESIDUOS SÓLIDOS DE CURTICIÓN**

PIEL ANIMAL → TRABAJOS DE RIBERA → CURTICIÓN VEGETAL → TERMINACIÓN → CUERO

TANINOS VEGETALES DE CASTAÑO, MIMOSA y QUEBRACHO

→

**"RESIDUO CUERO (RC)"**  
(mezcla de residuos sólidos de curtición en los % de generación industrial)

### ESQUEMA DE PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

PRECURSOR

PIRÓLISIS  
400°C/1h - 600°C/2h  
y 700°C/1h N<sub>2</sub>

Char

ACTIVACIÓN  
400°C/1h - 600°C/2h  
y 700°C/1h N<sub>2</sub>

Carbón activado con porosidad bloqueada

LAVADO Y SECADO  
H<sub>2</sub>O

CARBÓN ACTIVADO (polvo)

### MATERIALES PRECURSORES Y PIROLIZADOS

**Análisis térmico**

La muestra curtida con taninos vegetales sufre la influencia de los mismos, los cuales proporcionan a la piel una mayor estabilidad térmica, debido a las interacciones entre la piel de partida y los taninos curtiembres (porcentaje de taninos en RC: 30,6 %).

**Caracterización química y textural**

| Cenizas                | % en peso, base seca |       |      |       |                   | Densidad de H <sub>2</sub> | Área BET |
|------------------------|----------------------|-------|------|-------|-------------------|----------------------------|----------|
|                        | C                    | H     | N    | S     | g/cm <sup>3</sup> |                            |          |
| Piel sin curtir (BCD)  | 1,23                 | 46,40 | 5,38 | 17,80 | 0,40              | 1,98                       | 2        |
| Mezcla de taninos (MT) | 3,37                 | 56,30 | 4,85 | 0,64  | 0,76              | 1,44                       | <1       |
| Residuo Cuero (RC)     | 2,50                 | 48,21 | 5,75 | 7,51  | 1,01              | 1,44                       | 5        |
| BCD Pirolizado (BCDP)  | 7,48                 | 77,14 | 1,10 | 10,44 | 0,10              | 1,80                       | <1       |
| MT Pirolizado (MTP)    | 4,73                 | 87,30 | 1,27 | 1,06  | 0,31              | 1,80                       | 58       |
| RC Pirolizado (RCP)    | 12,80                | 80,17 | 1,00 | 6,10  | 0,05              | 1,80                       | 21       |

### CARBONES ACTIVADOS

Los carbones activados obtenidos a partir de piel curtida (RC) son microporosos con cierto grado de mesoporosidad, frente a los obtenidos a partir de piel sin curtir (BCD) donde se obtienen materiales microporosos. En la activación química de la mezcla de taninos (MT) con etapa previa de pirólisis, el proceso de carbonización provoca la pérdida final de la mesoporosidad de los materiales obtenidos.

**Caracterización química y textural**

| Cenizas          | % en peso, base seca |       |      |      |                   | Densidad de H <sub>2</sub> | Área BET |
|------------------|----------------------|-------|------|------|-------------------|----------------------------|----------|
|                  | C                    | H     | N    | S    | g/cm <sup>3</sup> |                            |          |
| BCD (BCDP-1h,1K) | 2,41                 | 86,14 | 0,88 | 3,17 | 0,15              | 2,00                       | 1308     |
| BCD (BCDP-2h,1K) | 1,23                 | 78,69 | 1,34 | 8,21 | 0,18              | 1,91                       | 1040     |
| MT (MTP-1h,1K)   | 0,40                 | 91,32 | 0,68 | 0,44 | 0,21              | 2,03                       | 1067     |
| MT (MTP-4h,1K)   | 0,65                 | 88,08 | 0,92 | 0,39 | 0,50              | 1,97                       | 1100     |
| RC (RCP-1h,1K)   | 0,78                 | 83,38 | 0,38 | 2,80 | 0,80              | 2,05                       | 1160     |
| RC (RCP-0,3h,1K) | 1,68                 | 87,44 | -    | 2,52 | 2,00              | 2,12                       | 1602     |

**Ejemplo para RC:**  
RCB y RCPD:  
Relación agente activante/precursor BCD (1h en base)  
RCOM y RCPOM:  
Gas inerte: N<sub>2</sub> (99%)  
RCOM y RCPOM:  
Rajó de gas inerte: 1.100 ml/min.  
RCOM y RCPOM:  
Agente activante: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C**

Agradecimientos: Miquel Farrés Rojas S.A. por su apoyo económico a través del proyecto PETRI (MICINN, PET2007\_0421\_02).

CONGRESO: X Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Girona (España)

AÑO: 2010

AUTORES/AS: E. Fuente, R.R. Gil, R.P. Girón, M.A. Lillo-Ródenas, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, A. Linares-Solano

TÍTULO: Formación de cianuros en la activación con KOH de materiales carbonosos ricos en nitrógeno

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Oral

PUBLICACIÓN: Libro de Actas, ISBN: 978-84-8458-308-0, p. 75-76



Reunión  
del Grupo Español del Carbón

Girona 2010



**Formación de cianuros en la activación con KOH  
de materiales carbonosos ricos en nitrógeno**

**Enrique Fuente Alonso**

**Instituto Nacional del Carbón, CSIC**

CONGRESO: X Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Girona (España)

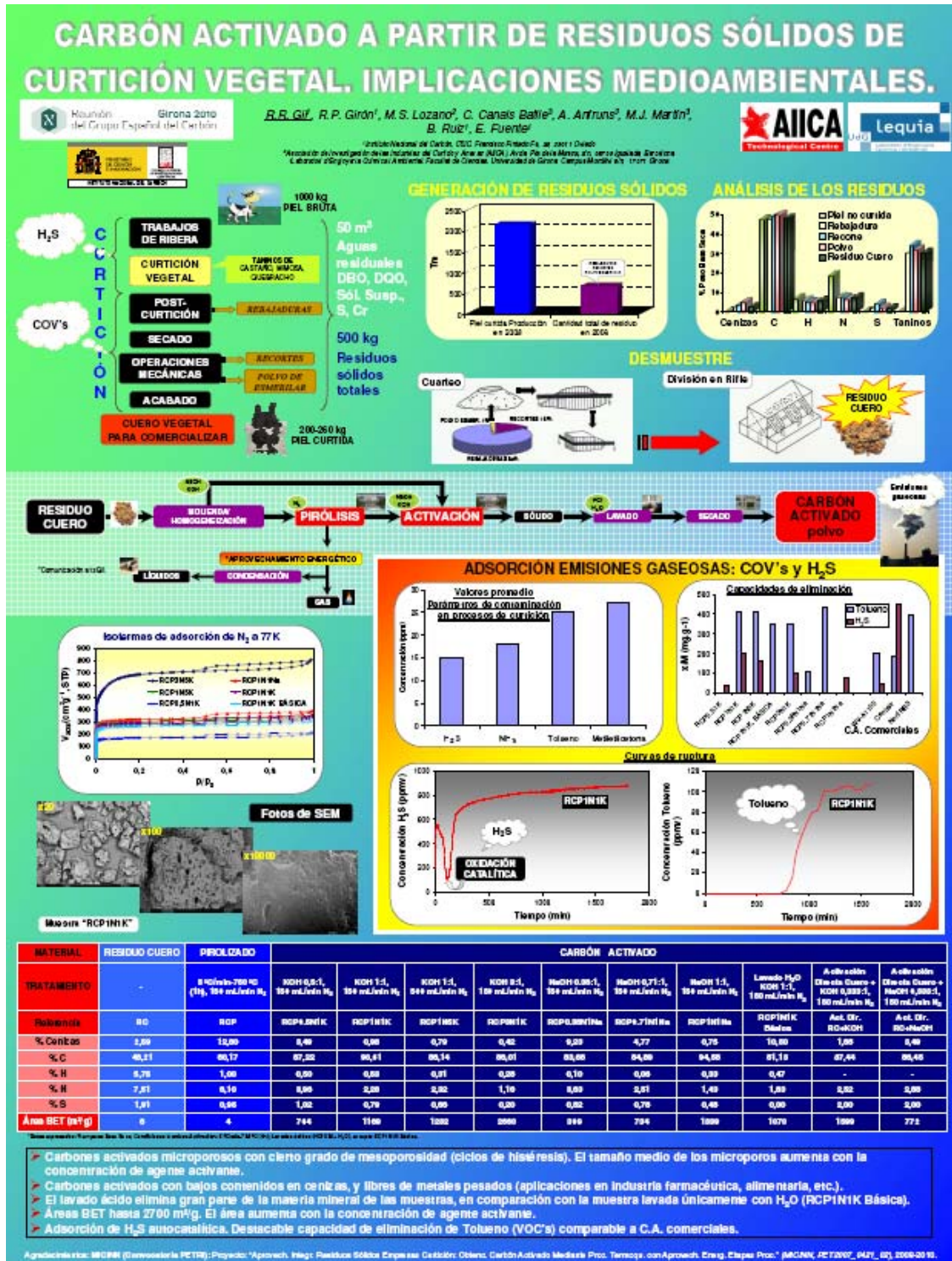
AÑO: 2010

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, C. Canals-Batlle, A. Anfruns, M.J. Martín, B. Ruiz, E. Fuente

TÍTULO: Carbón activado a partir de residuos sólidos de curtición vegetal. Implicaciones medioambientales

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Libro de Actas, ISBN: 978-84-8458-308-0, p. 127-128





CONGRESO: X Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Girona (España)

AÑO: 2010

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, B. Ruiz, M.J. Martín, E. Fuente, M.S. Lozano

TÍTULO: Aprovechamiento energético de la fracción condensable y gaseosa de la pirólisis de residuos sólidos de curtición vegetal

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Libro de Actas, ISBN: 978-84-8458-308-0, p. 317-318

## APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA FRACCIÓN CONDENSABLE Y GASEOSA DE LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS DE CURTICIÓN VEGETAL

**R.R. Gil, R.P. Girón, B. Ruiz, M.J. Martín, E. Fuente, M.S. Lozano**

Unidad Asociada de Carbón, CSIC-Federico Ferrer, s/n, 20111 Girona  
 Universidad de Girona, Instituto de Curtidos de Girona, Avda. Països Catalans, s/n, 20190 Llívia, Girona  
 Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Girona, Campus Montilivi, s/n, 20170 Girona

### APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO

### DISPOSITIVO DE CAPTURA DE LA FASE CONDENSABLE Y GASEOSA

### OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PIRÓLISIS

|               | Carbón | C*          | H*  | N*  | S*  | Rendimiento del sólido |
|---------------|--------|-------------|-----|-----|-----|------------------------|
| Residuo cuero | 2,6    | 48,2        | 5,8 | 7,5 | 1,0 | -                      |
| 650/600/150   | 12,1   | 78,6        | 1,7 | 6,4 | 1,0 | 37,6                   |
| 750/600/150   | 12,8   | <b>80,2</b> | 1,0 | 6,1 | 1,0 | <b>36,7</b>            |
| 850/600/150   | 12,9   | 79,6        | 0,7 | 5,8 | 1,0 | 34,7                   |
| 750/600/250   | 12,5   | 76,1        | 1,0 | 5,7 | 1,0 | 35,6                   |
| 750/600/500   | 12,5   | 73,2        | 1,0 | 5,8 | 1,0 | 35,4                   |
| 750/1000/150  | 12,7   | 78,1        | 1,0 | 5,8 | 1,1 | 34,5                   |
| 750/1500/150  | 13,0   | 78,7        | 1,0 | 5,5 | 1,1 | 33,0                   |

### COMPOSICIÓN Y PCOR CALORÍFICO DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

|                        | C*                            | H*                            | N*                               | S*                                 | C*   | H*                            | O*                | PCS (kcal/kg) |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|---------------|
| Residuo Cuero          | 48,21                         | 5,75                          | 7,51                             | 1,91                               | 33,22  | 1,43                          | 2,77              | 4902          |
| RC pirólisis: sólido   | 80,17                         | 1,00                          | 6,10                             | 0,95                               | 3,54   | 0,15                          | 4,32              | 6793          |
| Fase condensada (seca) | 43,22                         | 8,67                          | 5,44                             | 3,15                               | 39,52  | 2,41                          | 3,51              | 4787          |
| Fase gas (vol. %)      | H <sub>2</sub>                | CO                            | CH <sub>4</sub>                  | CO <sub>2</sub>                    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | H <sub>2</sub> S  | PCS (kcal/kg) |
|                        | 3,99                          | 20,65                         | 11,48                            | 56,24                              | 0,72   | 2,23                          | 2,51              | 1872          |
|                        | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | H <sub>2</sub> +CO            | H <sub>2</sub> CO |               |
|                        | 0,68                          | 0,64                          | 0,32                             | 0,24                               | 0,32   | 24,63                         | 0,19              |               |

### RC PIROLIZADO: SÓLIDO

La foto de SEM del residuo de cuero pirolizado sugiere que el material pasó por un estado plástico, con una rápida evolución de volátiles.

### ANÁLISIS POR GC-MS DE LA F. CONDENSADA DE LA PIRÓLISIS

### PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE COMBUSTIBLES Y MUESTRAS ESTUDIADAS

| Rico | Compuesto                        | Pico | Compuesto   |
|------|----------------------------------|------|---|
| 1    | Phenol                           | 12   | Pyrido[1,2-a]pyrazino-1,4-dione, hexahydro-                           |
| 2    | Phenol, 2-methyl-                | 13   | Hexadecanitrilo   |
| 3    | Phenol, 4-methyl-                | 14   | Benzene, 11-methylideneoxy(-)   |
| 4    | 1H-Pyrido[2,3-b]indole           | 15   | Hexadecanoic acid, methyl ester                                       |
| 5    | Benzonitrilo                     | 16   | 5,10-Dichloro-2,3,7,8-tetrahydro-1H-BH-dipyrrolo[1,2-a:1'-2']pyrazine |
| 6    | Tetradecano                      | 17   | Cleistanlio   |
| 7    | Paradecano                       | 18   | Octadecano  |
| 8    | Hexadecano                       | 19   | Catadecanoic acid, methyl ester                                       |
| 9    | Heptadecano                      | 20   | Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsilyloxy)-, trimethyl silyl ester      |
| 10   | Heptadecano                      | 21   | 8-Aza-5,7,12,14-tetraazapentazeno                                     |
| 11   | 3-Methyl-2,2'-bipyridine 1-oxide | 22   | 1,2-Dimethoxybenzoic acid, mono(2-ethylhexyloxy) ester                |

> Puesta a punto de un dispositivo experimental adecuado para la captura de las fases condensable y gaseosa generadas durante la pirólisis de cualquier muestra estudiada.

> Selección de unas condiciones de pirólisis de compromiso entre el rendimiento y porcentaje en carbono del sólido generado, para la posterior valoración en carbón activado, y el aprovechamiento energético de la fase condensable y gaseosa.

> La fase condensada tiene una naturaleza predominantemente líquida, con aparición de cantidades significativas de compuestos nitrogenados, alcanos, alquenos, y ácidos y ésteres fenólicos.

> Obtención de una fase gaseosa rica en metano de carbono, metano y dióxido de carbono.

Agradecimientos: MEC/M (Consejería PETRI); Proyecto: Aprovech. Integr. Residuos Sólidos Empresas Curtición Girona; Curtido Activado Mediante Proc. Termogravimétrico con Aprovech. Energ. Etapas Proc.; MEC/M; PET2007; PA21\_02; 2006-2010.

CONGRESO: X Reunión del Grupo Español del Carbón

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Girona (España)

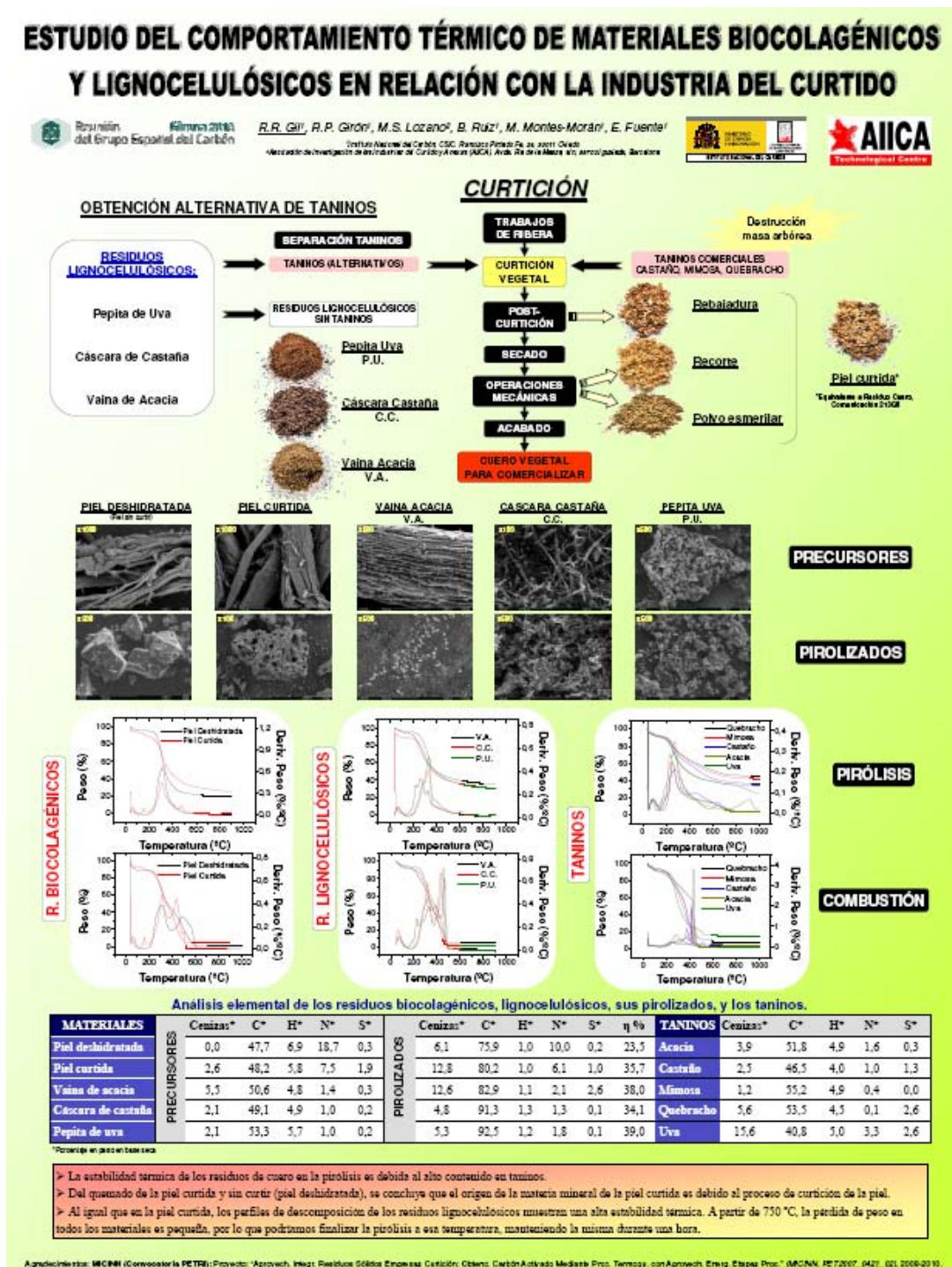
AÑO: 2010

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, M. Montes-Morán, E. Fuente,

TÍTULO: Estudio del comportamiento térmico de materiales biocolagénicos y lignocelulósicos en relación con la industria del curtido

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: Libro de Actas, ISBN: 978-84-8458-308-0, p. 341-342



CONGRESO: RECIMAT'09. Conferencia sobre Reciclado de Materiales y Ecoenergía  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Madrid (España)

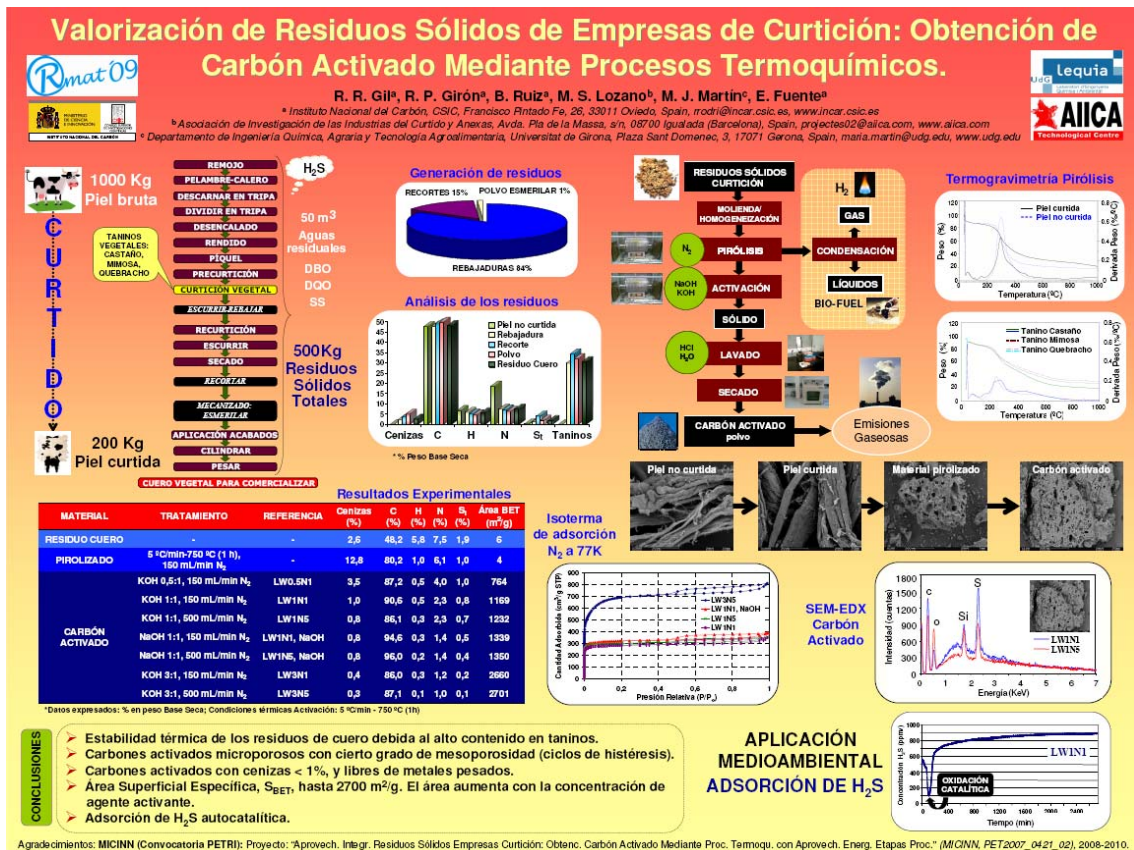
AÑO: 2009

AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, B. Ruiz, M.S. Lozano, M.J. Martín, E. Fuente

TÍTULO: "Valorization of solid wastes from leather industry: Preparation of activated carbon by thermochemical processes", 1<sup>er</sup> PREMIO SESIÓN PÓSTER.

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

PUBLICACIÓN: CD ISBN: 978-84-7292-3980-0, S01-7, p. 25



CONGRESO: Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Oviedo (España)

AÑO: 2009


AUTORES/AS: R.R. Gil, R.P. Girón, B. Ruiz, M.S. Lozano, M.J. Martín, E. Fuente

TÍTULO: “Valorización de Residuos Sólidos de Empresas de Curtición: Obtención de Carbón Activado Mediante Procesos Termoquímicos”

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster


PUBLICACIÓN: Resúmenes de Posters, pp. 369

### Valorización de Residuos Sólidos de Empresas de Curtición: Obtención de Carbón Activado Mediante Procesos Termoquímicos.




R. R. Gil\*, R. P. Girón\*, B. Ruiz\*, M. S. Lozano\*, M. J. Martín\*, E. Fuente\*

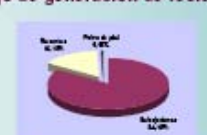
\* Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pinedo Rd. de Javier Oviedo, Spain. email: rrgil@icn.csic.es  
 \* Ministerio de Investigación y Ciencia de España. I+D+i. Área de Química Orgánica, Universidad de Oviedo, Spain. email: rrgil@icn.csic.es  
 \* Departamento de Ingeniería Química, Agrar y Tecnología Alimentaria, Universidad de Girona, Ripoll, Spain. Email: rrgil@icn.csic.es



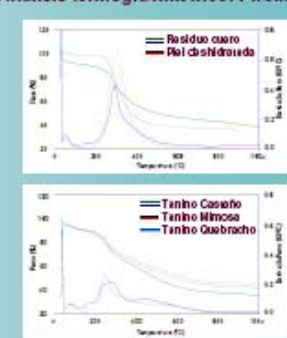
#### Proceso de Curtición Vegetal



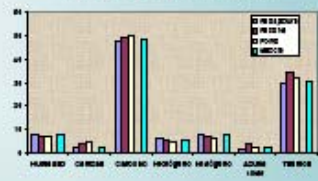
#### Flujo de generación de residuos



#### Análisis termogravimétrico: Pirólisis

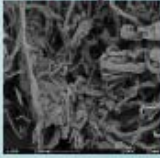


#### Análisis de los residuos

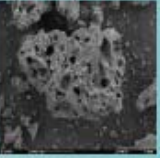


#### SEM

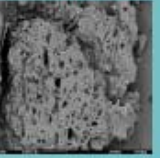
a) Material original



b) Material pirólizado



c) Material activado



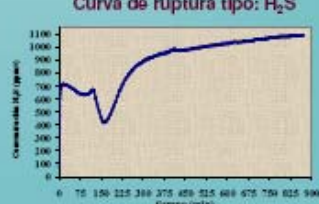
#### Resultados Experimentales

| MATERIAL                           | TEJIDO (g/g)                       | % H <sub>2</sub> O | % C   | % O   | % N  | % S  | % H <sub>2</sub> S | Area BET (m <sup>2</sup> /g) |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-------|-------|------|------|--------------------|------------------------------|
| RESIDUO CUERO                      | -                                  | 7.27               | 2.28  | 44.28 | 0.79 | 7.42 | 1.91               | -                            |
| CUEIRO ACTIVADO                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 1.22               | 12.92 | 82.17 | 1.93 | 0.19 | 0.96               | -                            |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 0.18               | 3.48  | 87.22 | 0.93 | 0.96 | 1.02               | 764                          |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 0.12               | 0.18  | 92.45 | 0.93 | 0.26 | 0.79               | 1169                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 4.73               | 0.78  | 84.74 | 0.91 | 2.52 | 0.96               | 1021                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 3.27               | 0.76  | 82.82 | 0.78 | 2.82 | 0.96               | 1198                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 0.23               | 0.75  | 84.56 | 0.72 | 1.40 | 0.99               | 1029                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 0.18               | 0.82  | 84.96 | 0.78 | 1.76 | 0.81               | 1269                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 0.09               | 0.42  | 84.75 | 0.28 | 1.19 | 0.20               | 2019                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 1.97               | 0.91  | 82.99 | 0.72 | 1.92 | 0.12               | 2291                         |
|                                    | CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 1.88               | 0.89  | 86.92 | 0.78 | 1.92 | 0.52               | 2731                         |
| CONDICIONES: 5°C/min. - 750°C (1h) | 1.73                               | 0.84               | 86.50 | 0.98  | 0.98 | 0.99 | 3077               |                              |

#### CONCLUSIONES

- Estabilidad térmica de los residuos de cuero debida al alto contenido en taninos.
- Condiciones de pirólisis óptimas:  
Flujo N<sub>2</sub> : 150mL/min.  
Condiciones térmicas: 5°C/min. - 750°C (1h).
- Áreas BET hasta 2700 m<sup>2</sup>/g.
- Adsorción de H<sub>2</sub>S autocatalítica, a partir de la curva de ruptura tipo.
- Capacidades de eliminación de H<sub>2</sub>S en torno a x/M: 150 mg H<sub>2</sub>S/g.

#### Curva de ruptura tipo: H<sub>2</sub>S



\* Olaya L.C.A., Guerrero M.C., González M., Olaya D.G.L., Costa L.C.M., Malvar J. *Zeolites*, 2006, 42, 271-3.

\* Ruiz A., Llorens-Rodríguez A., Fuente E., Gómez-Molina M.A., Martín M.J., Urzua-Salazar A., *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 4375.

Agradecimientos: MICHN (Consejería PETRI); Proyecto: "Aproach. Integ. Residuos Sólidos Empresas Curtición. Obtenc. Carbón Activado Mediante Proc. Termoquímico con Aproach. Emisg. Etapas Proc." (MICHN; PET2007\_0421\_02) 2008-2010.

# 9. OTROS TRABAJOS RELACIONADOS CON LA TESIS





Además de las publicaciones científicas recogidas en la presente memoria, la labor de investigación desempeñada durante estos años en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) ha dado lugar a la publicación de los siguientes artículos:

### Artículos:

- N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, **R.R. Gil**, B. Ruiz, Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 2014, 209-216.
- R.P. Girón, B. Ruiz, E. Fuente, **R.R. Gil**, I. Suárez-Ruiz, Properties of fly ash from forest biomass combustion, *Fuel*, 114, 2013, 71-77.
- R.P.Girón, I.Suárez-Ruiz, B.Ruiz, E.Fuente, **R.R. Gil**. Fly Ash from the Combustion of Forest Biomass (*Eucalyptus globulus bark*). Composition and Physicochemical Properties. *Energy & Fuels*, 26 (3), 2012, 1540-1556.
- **Roberto Rodríguez Gil**, “Espacio Predoc: Aprovechamiento de residuos sólidos de empresas de curtición mediante procesos termoquímicos: preparación de adsorbentes para aplicaciones medioambientales”, *Materiales en Adsorción y Catálisis*, número 0, Septiembre 2010, pág. 16.
- E. Fuente, **R.R. Gil**, R.P. Girón, M.A. Lillo-Ródenas, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, A. Linares-Solano, “Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH”, *Carbon*, 48, 2010, 1032 –1037.





# 10. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA





## 10.1 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Con objeto de estudiar tanto la composición superficial como la naturaleza de los grupos funcionales superficiales presentes en los diferentes materiales estudiados, se llevó a cabo el análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Las muestras analizadas fueron las siguientes: residuos de cuero (Biomaterial: Colágeno & Taninos: BCT), piel sin curtir (Biomaterial Colagénico Deshidratado: BCD), taninos comerciales (Mezcla de taninos: TM), sus correspondientes materiales pirolizados (BCTP, BCDP, TMP, respectivamente), y los carbones activados obtenidos por activación química con KOH en diferentes relaciones en peso a partir de los materiales originales o sus pirolizados.

La notación de los carbones activados muestra en primer lugar el precursor del carbón activado: material original o su char, más un número que indica la relación en peso agente activante:precursor (0.26:1, 0.33:1, ...). Para mejorar el entendimiento de las gráficas, ésta notación ha sido simplificada.

**Tabla 13.** Notación simplificada de las muestras objeto de estudio.

| Referencia Muestra | Referencia simplificada | Referencia Muestra | Referencia simplificada | Referencia Muestra | Referencia simplificada |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
| BCT                | BCT                     | BCD                | BCD                     | TM                 | TM                      |
| BCTP               | BCTP                    | BCDP               | BCDP                    | TMP                | TMP                     |
| BCT0.33            | A                       | BCD0.26            | C                       | TM0.43             | E                       |
| BCTP1              | B                       | BCDP1              | D                       | TMP1               | F                       |

Asimismo, se irán exponiendo las conclusiones parciales de cada apartado con el objeto de aclarar dicha información.

### 10.1.1 Espectros generales

Las figuras 72, 73 y 74 recogen los espectros generales de XPS de los materiales objeto de estudio (Tabla 13). Los espectros generales de los carbones activados obtenidos a partir de BCD/BCDP (C y D) o TM/TMP (E y F) indican la presencia de tres picos principales debido al carbono, nitrógeno y oxígeno, y carbono, oxígeno y silicio, respectivamente. En el caso de la activación de BCT/BCTP (A y B), se obtienen 4 picos correspondientes a carbono, oxígeno, nitrógeno y silicio, y también algo de azufre para el material obtenido por activación química de BCT. Con el propósito de obtener una posible referencia de base, se obtuvieron también los espectros generales de XPS de las muestras originales y sus pirolizados, presentando además de los anteriores elementos mencionados para sus carbones activados, pequeñas cantidades de materia inorgánica, tal como Na, Mg, K, Cl, los cuáles son eliminados en la etapa de lavado ácido final, como se observa de los espectros generales.

En la figura 75 se presenta la composición superficial de las muestras por XPS, expresando los resultados en % en peso.

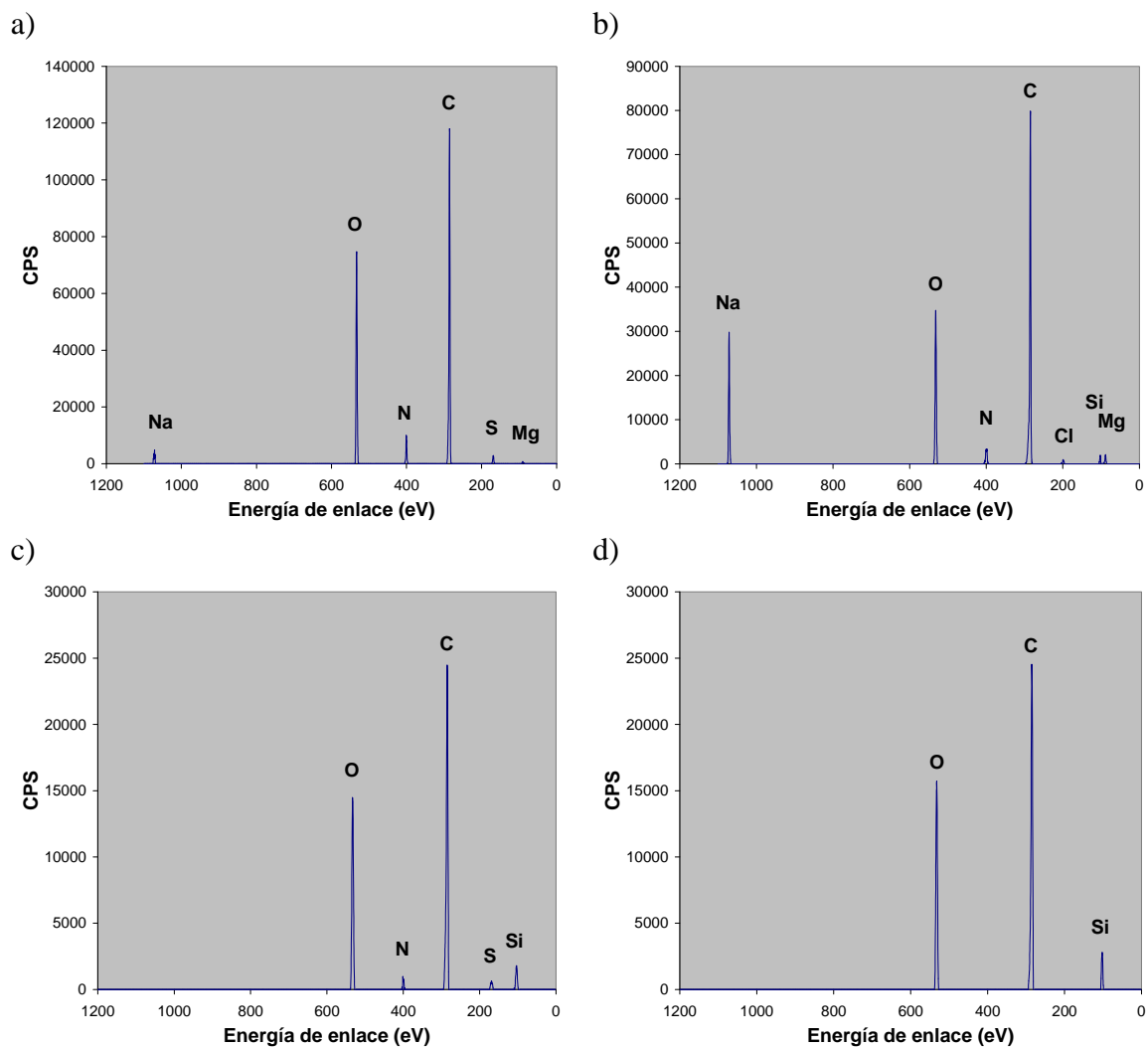
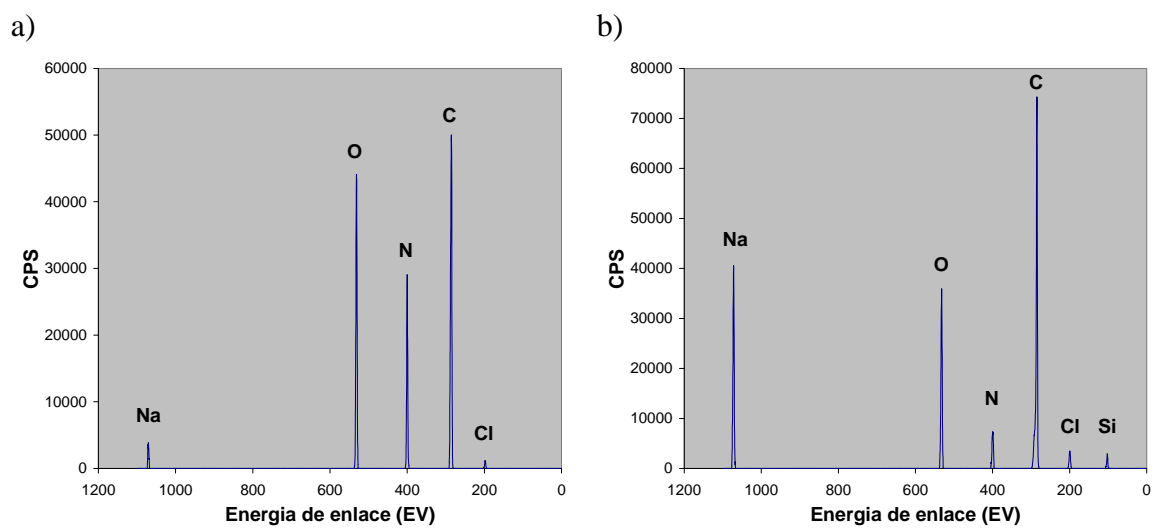
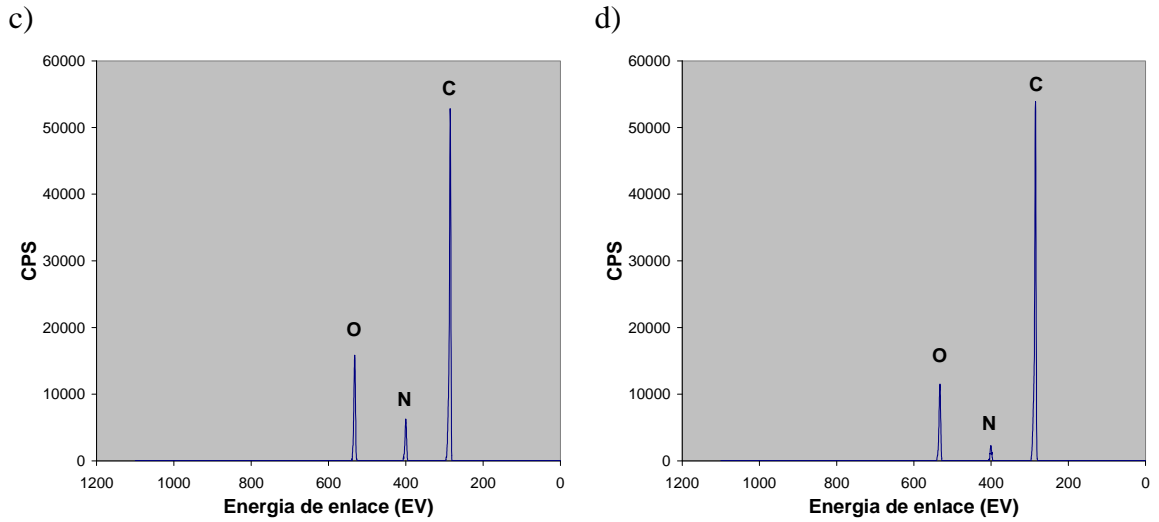
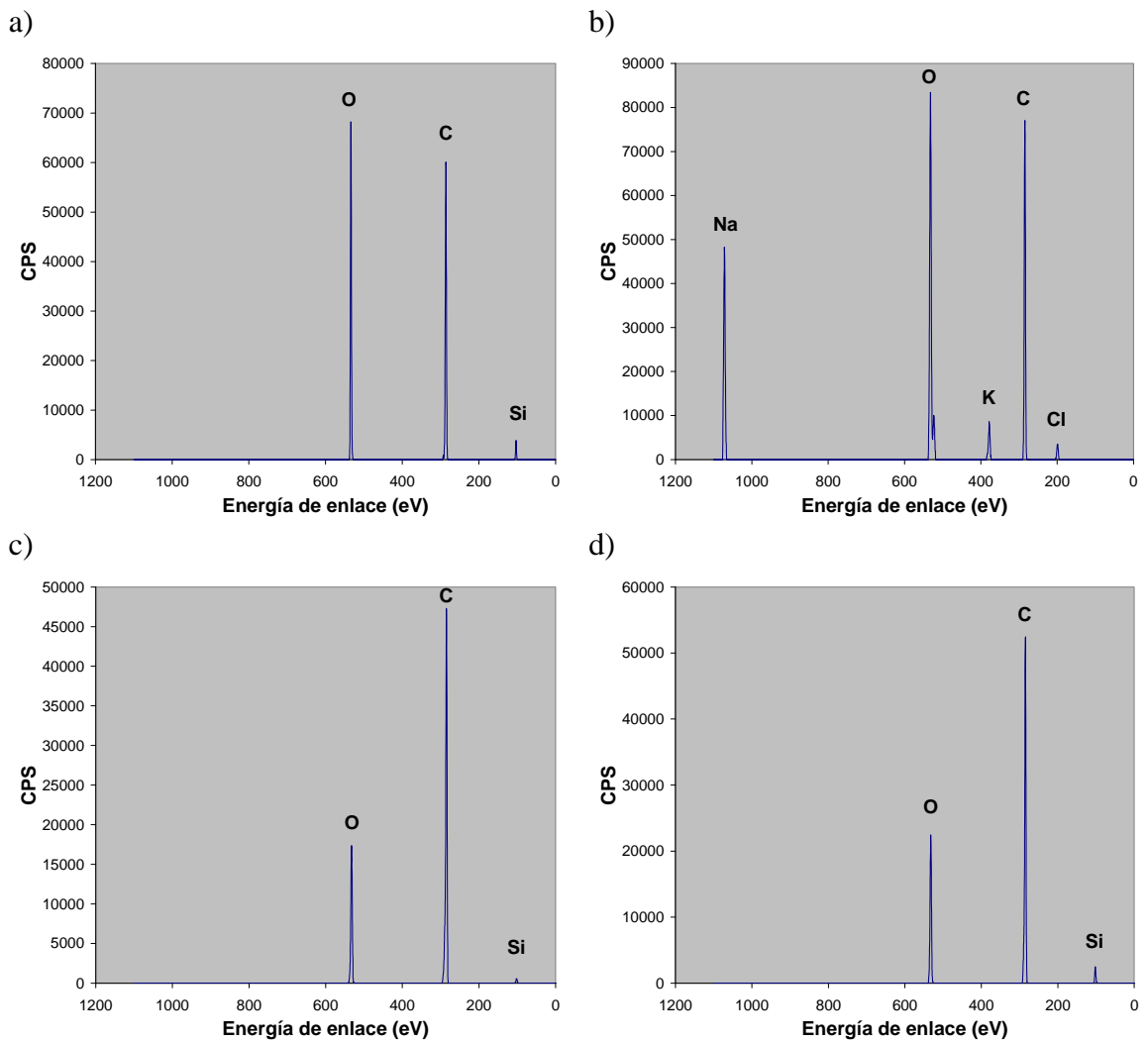


Figura 72. Espectros generales de XPS de: a) BCT; b) BCTP; c) A; d) B.



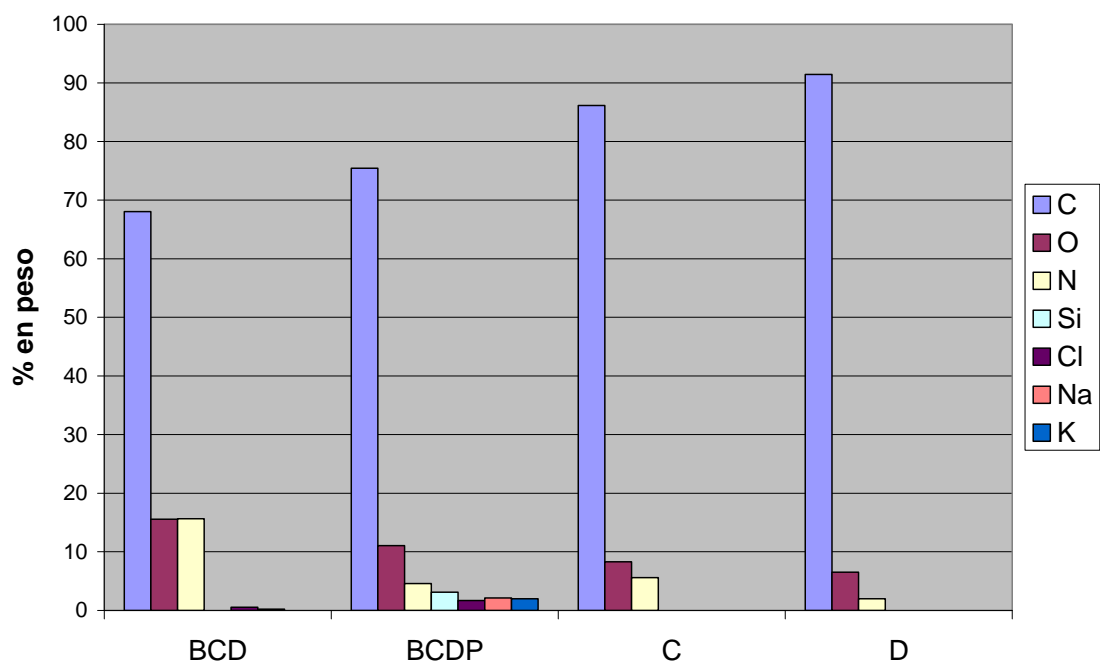
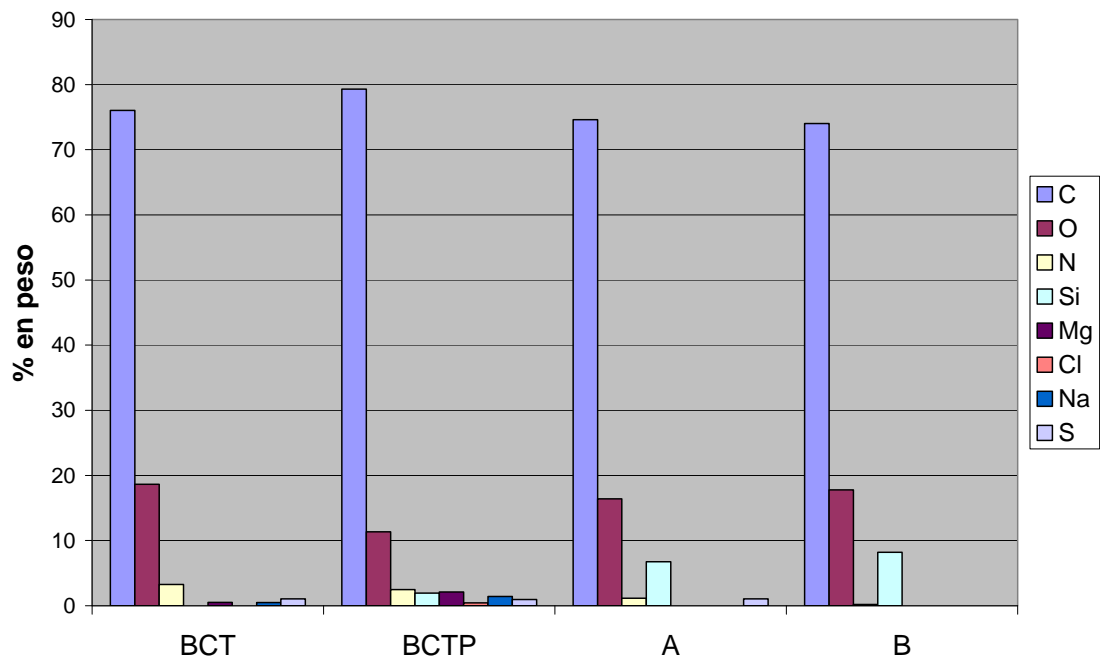


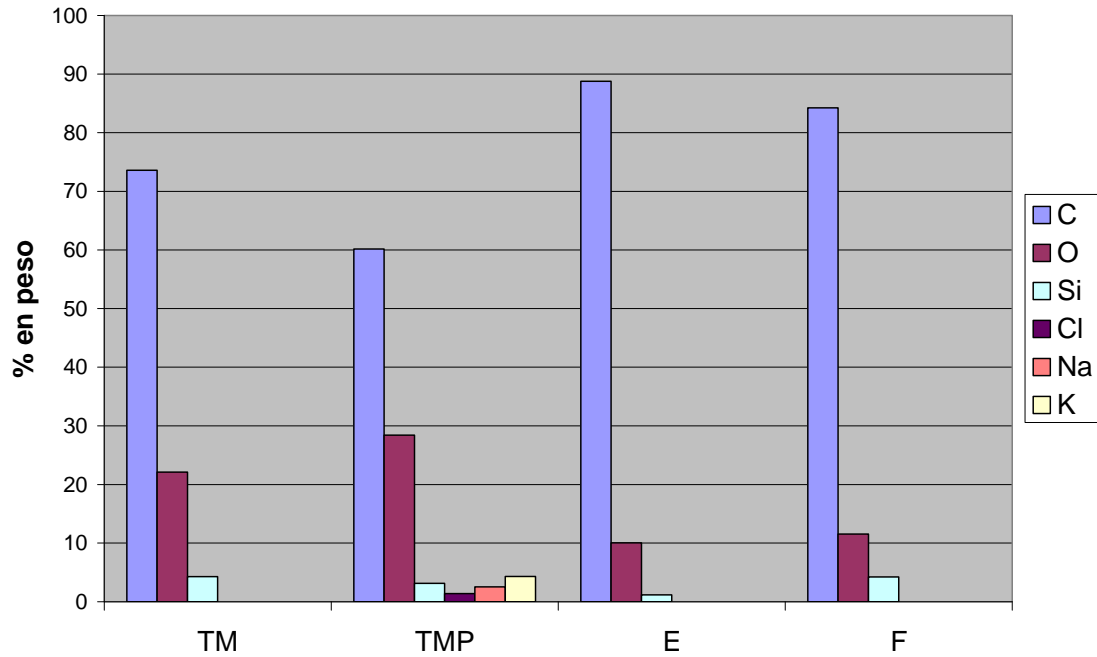
**Figura 73.** Espectros generales de XPS de: a) BCD; b) BCDP; c) C; d) D.



**Figura 74.** Espectros generales de XPS de: a) TM; b) TMP; c) E; d) F.

# INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

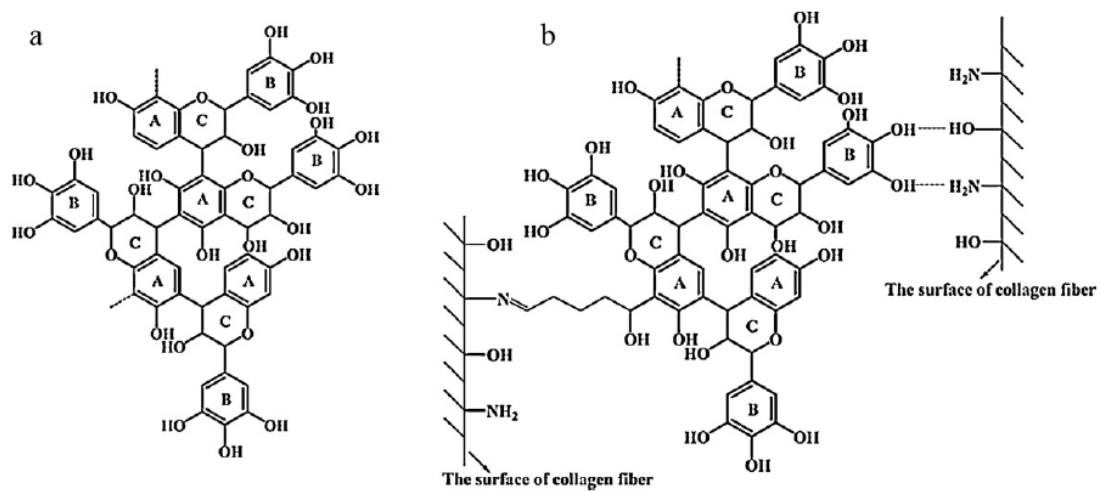




**Figura 75.** Composición superficial de las muestras por XPS (unidades: % en peso).

Cabe destacar la mínima disminución en el contenido de oxígeno superficial para los carbones activados a partir de BCT y BCTP (A y B) debido principalmente a la estabilidad inducida por las interacciones tanino-colágeno.

Un posible mecanismo de enlace de los taninos sobre las fibras de colágeno se han presentado por H. Mao et al. en 2011 (239), Figura 76.



**Figura 76.** Taninos (a) y enlace de los taninos a las fibras de colágeno (b)).

### 10.1.1.1 Conclusiones parciales

- a) los carbones activados obtenidos a partir de residuos de cuero y su char presentan como elementos mayoritarios: carbono y oxígeno, y en mucha menor medida: nitrógeno y silicio, provenientes del colágeno de la piel y de los taninos, respectivamente.
- b) la materia inorgánica soluble presente en los materiales originales y pirolizados (Na, Mg, Cl, K), proveniente de las diferentes etapas del proceso de curtición de pieles, es eliminada en la etapa final de lavado ácido.
- c) se observa una mínima disminución en el contenido en oxígeno en los carbones activados obtenidos a partir de residuos de cuero y su correspondiente char, en principio debida a la influencia en la estabilidad provocada por los enlaces tanino-colágeno.

### 10.1.2 Espectros de alta resolución de C1s, O1s y N1s

#### 10.1.2.1. Materiales originales

Se obtuvieron los espectros de XPS de alta resolución para C, O y N para los diferentes biomateriales (BCT, BCD y TM) con objeto de estudiar los diferentes grupos funcionales presentes y su evolución con el proceso de curtido. Se escogen los electrones 1s de los diferentes átomos debido a su mayor intensidad en los espectros. En la siguiente figura se muestra a modo de comparación los espectros de alta resolución para los biomateriales y sus correspondientes pirolizados.

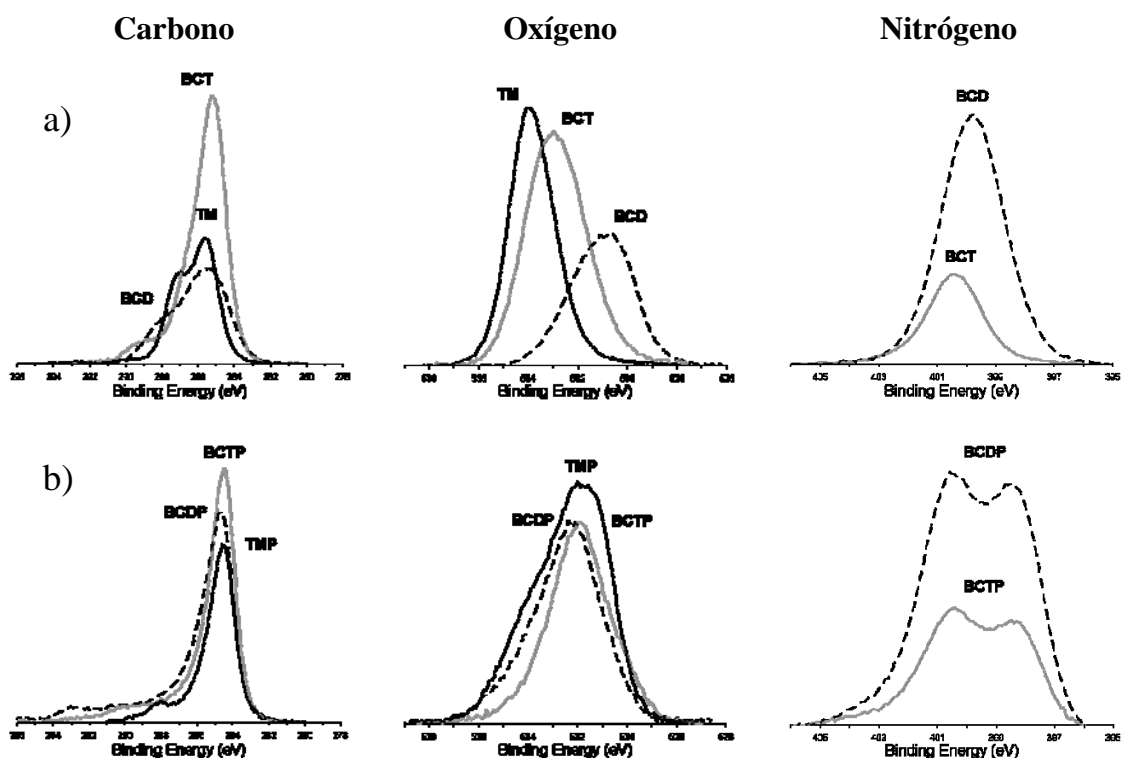
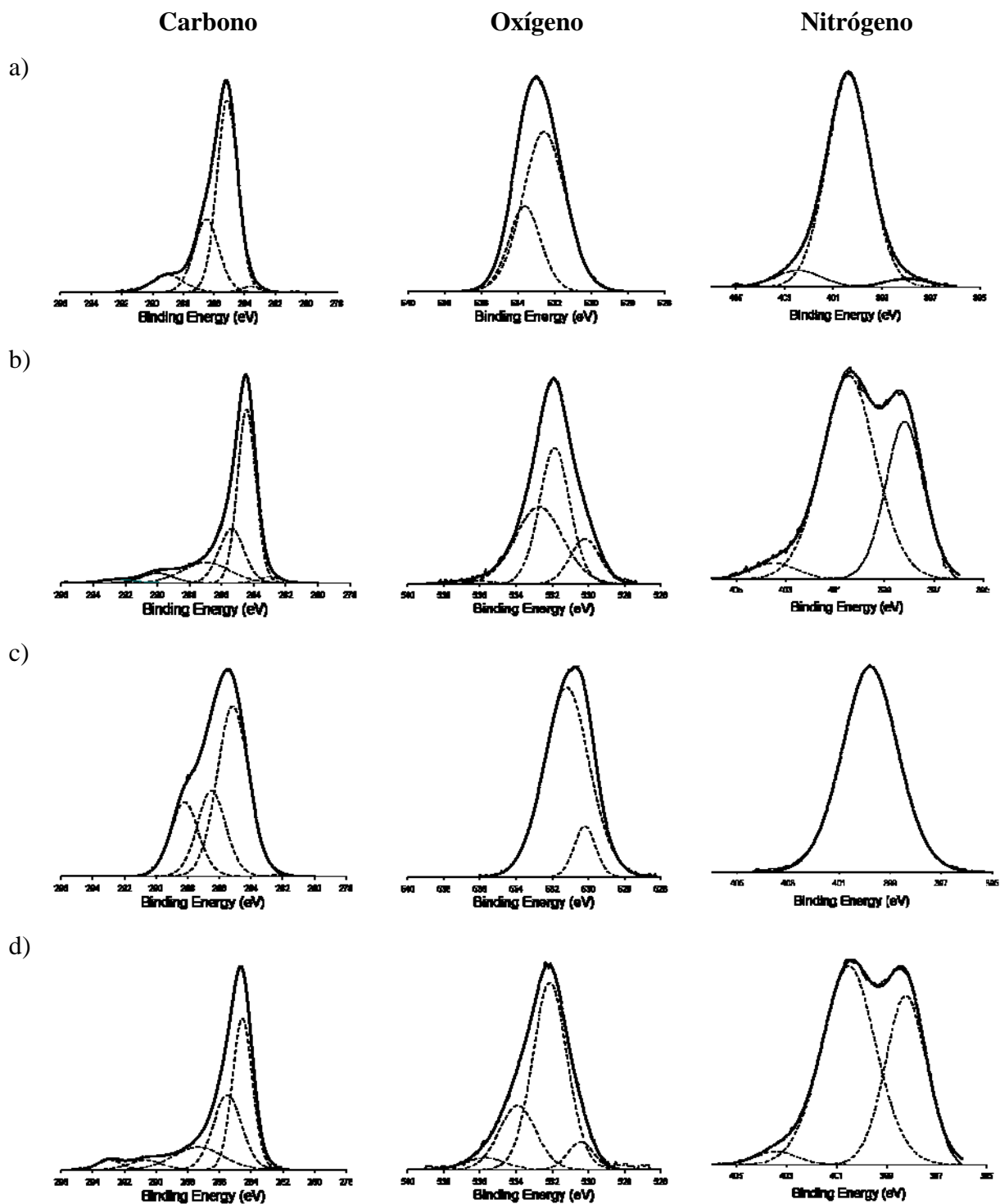
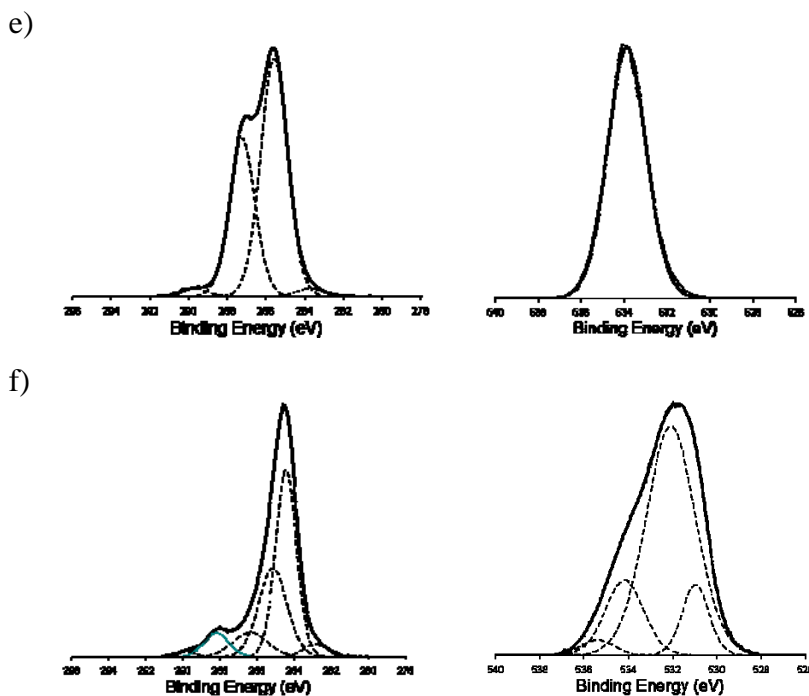


Figura 77. Espectro de XPS del carbono, oxígeno y nitrógeno para: a) biomateriales y b) materiales pirolizados.



Asimismo, se llevó a cabo la deconvolución de los diferentes espectros con objeto de ver las posibles funcionalidades asociadas a cada tipo de átomo.





**Figura 78.** Espectros de alta resolución de XPS para carbono, oxígeno y nitrógeno, y la correspondiente deconvolución del ajuste para: a) BCT; b) BCTP; c) BCD; d) BCDP; e) TM; f) TMP.

### a) Carbono

La contribución principal al espectro de alta resolución de C1s para TM (285.6 eV) puede estar asociado con carbonos aromáticos no funcionalizados dentro de los anillos fenólicos de los taninos (240). El siguiente pico de C1s con una deriva en energía de enlace de +1.3 a 1.4 eV de la contribución principal, está cerca de los desplazamientos químicos encontrados para los grupos funcionales C-O-C y C-OH (240), por lo que se asocia a los grupos hidroxilo fenólicos. Cabe destacar la ausencia de cualquier característica atribuible a -C=O (por lo general desplazado por +2,90 eV respecto del pico principal (240)), que permite descartar la formación de estructuras de tipo quinona en el polímero (241). Por otro lado, el espectro de C1s para BCD muestra, fundamentalmente, un pico principal atribuido al carbono alifático de la cadena polipeptídica (285.1 eV) y dos picos de menor intensidad en el rango de energía de enlace de: i) C-(O,N), -C $\alpha$ -(C=O)-NH- (286.3 eV), y ii) C=O (288.1 eV) correspondiente al grupo carbonilo del enlace peptídico (242). El espectro de C1s para los residuos de cuero (BCT) presenta una cierta contribución de los anteriores tipos de carbono mencionados, mostrando un espectro con una forma intermedia entre BCD y TM.

### b) Oxígeno

En cuanto a la deconvolución de los picos de O1s, la señal del pico O1s relacionada con el grupo carbonilo peptídico en el espectro de BCT deriva a energías de enlace mayores (532.6 eV) respecto al espectro de BCD (531.2 eV), debido a las interacciones tanino-colágeno. El pico mayoritario de O1s para BCD con energía de enlace de 531,2 eV se

asocia al grupo carbonilo peptídico (243), puesto que el contenido de los grupos carbonilo peptídicos es mucho mayor que el de los hidroxilo o carboxilo en las cadenas laterales de las moléculas de colágeno. Un nuevo pico con mayor intensidad aparece en el espectro de BCT aproximadamente a 533.5 eV, asignado a los átomos de oxígeno en grupos hidroxilo (C-OH, fenol de los taninos) (244, 245). Los taninos (TM) con múltiples grupos hidroxilo orto-fenólicos (C-OH), presentan un pico mayoritario en energía de enlace de 533.9 eV. Por tanto, esta deriva en la energía de enlace de los grupos hidroxilo fenólicos demuestra que los taninos se encuentran enlazados a las fibras de colágeno (246). La posición del pico de oxígeno, asociado a los grupos hidroxilo fenólicos en el espectro de TM, está cerca de la energía de enlace que exhiben los enlaces éter entre carbonos aromáticos, pero no se puede distinguir de manera inequívoca de los grupos hidroxilo unidos a anillos de benceno con una energía de enlace ligeramente superior (240, 241).

### c) Nitrógeno

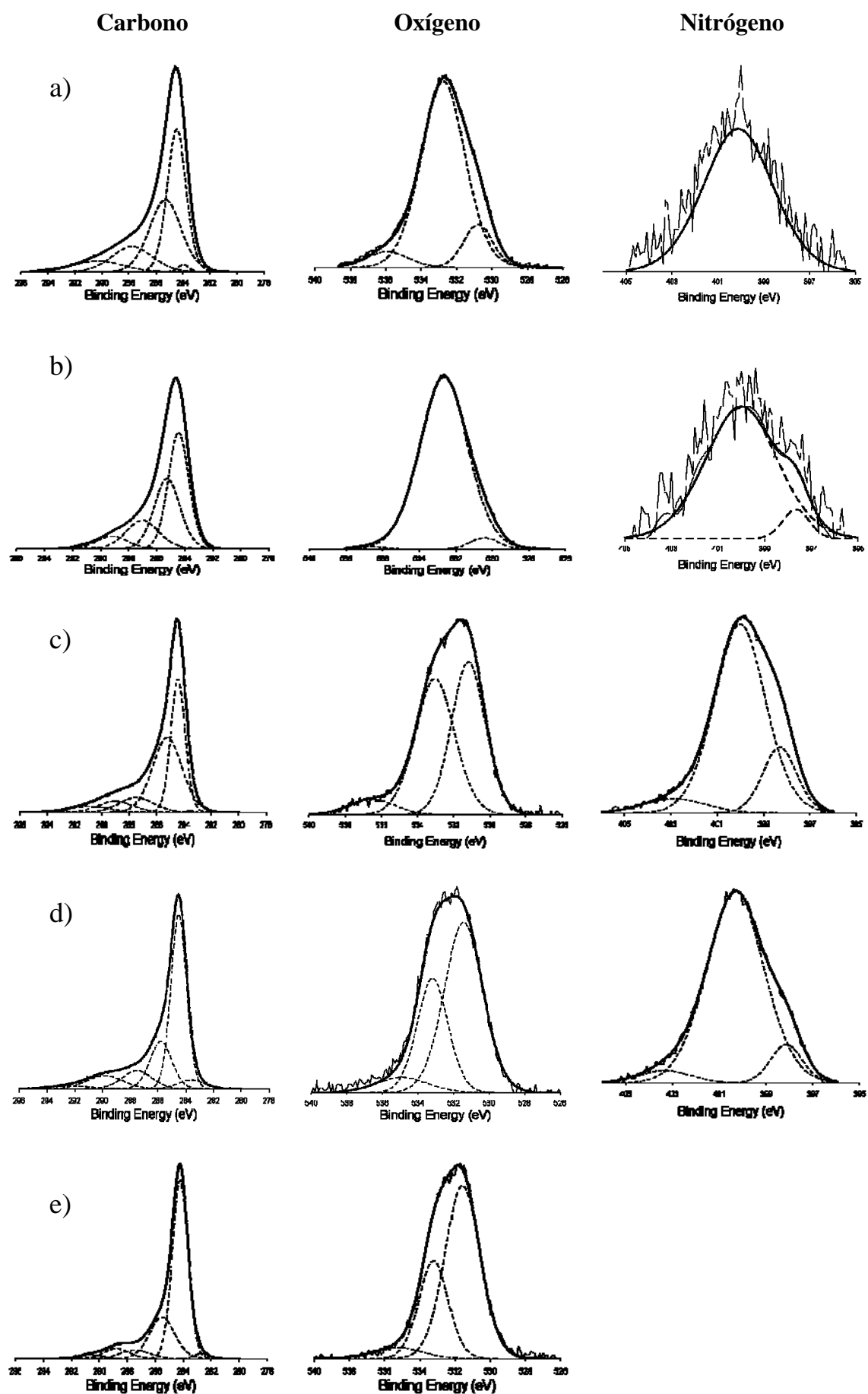
Respecto al espectro de alta resolución de N1s, en el espectro de los residuos de cuero (BCT) hay un pequeño desplazamiento de +0,6 eV en la energía de enlace de la señal de N1s correspondiente al enlace peptídico (N-C=O) de la piel sin curtir (BCT: 400,4 eV; BCD: 399,8 eV). Esto indica una disminución de densidad electrónica alrededor del átomo de N, probablemente debido a las interacciones por enlaces de hidrógeno entre átomos de N en cadenas polipeptídicas y los átomos de H en los grupos hidroxilo de los taninos (C-N ... HO-C) (247), llevando así a cabo el proceso de curtición de la piel.

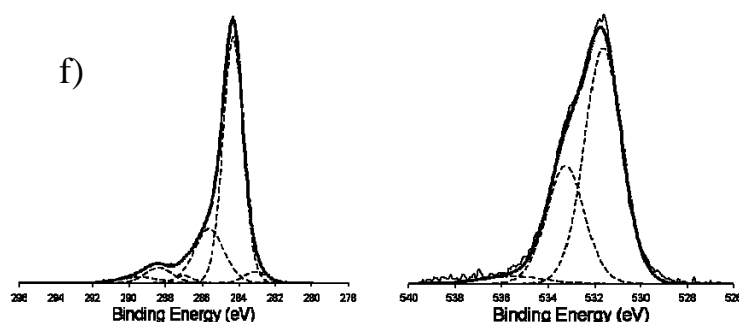
#### *10.1.2.1.1 Conclusiones parciales*

- a) Los espectros de alta resolución de carbono, oxígeno y nitrógeno en las muestras analizadas en la presente tesis, son utilizados para demostrar la formación del proceso de curtición de las pieles y el establecimiento de interacciones entre los grupos funcionales hidroxilo de los taninos y los enlaces peptídicos del colágeno de la piel.
- b) Así, en el espectro de los residuos de cuero se observan desplazamientos en la energía de enlace de los grupos funcionales (enlace peptídico y fenol) respecto a la obtenida en la piel y los taninos por separado, provocados por la influencia de dichas interacciones.

#### **10.1.2.2 Materiales pirolizados y carbones activados**

Los espectros de XPS de alta resolución para C, O y N también fueron realizados para los materiales pirolizados y los carbones activados, con objeto de estudiar los grupos funcionales y su evolución con los procesos termoquímicos de pirólisis y activación, Figuras 77-79.





**Figura 79.** Espectros de alta resolución de XPS para carbono, oxígeno y nitrógeno, y la correspondiente deconvolución del ajuste para: a) BCT0.33; b) BCTP1; c) BCD0.26; d) BCDP1; e) TM0.43; f) TMP1.

De los espectros de las figuras 77-79 para los materiales pirolizados y carbones activados, podemos destacar que los tratamientos de pirólisis y activación química tienden a producir materiales pirolizados y carbones activados con grupos funcionales similares, que difieren únicamente en la proporción de cada uno de los grupos.

#### a) Carbono

El ajuste de los espectros de alta resolución de C1s de los carbones activados se ha descompuesto en seis componentes principales (248, 249). Un primer pico a 282.5 eV se puede atribuir a la contribución de carbono de tipo carburo. El pico principal corresponde a carbonos aromáticos y alifáticos, y se le asigna una energía de enlace de ~284,6 eV. El componente alrededor de +1 eV del pico principal explicaría los enlaces C-N para los carbones activados obtenidos a partir de BCT/BCTP (A y B) y BCD/BCDP (C y D), y R-OH, C-O-C para los carbones activados a partir de BCT/BCTP (A y B), BCD/BCDP (C y D) y TM/TMP (E y F). Los enlaces C-N se han asignado tentativamente a nitrógeno sustituido en anillos de carbono. La deriva a +2,5-3 eV es un poco alta para grupos hidroxilo normales aunque podría ser debido a estructuras de anillo tipo epoxi, lo que podría resultar fácilmente de condensaciones poliaromáticas, o a grupos carbonilo/quinona. Ha sido publicado por varios autores que los picos en la región entre 286.1 y 287.5 eV también pueden recibir contribuciones de enlaces C-N y C=N (248, 250). Un componente que se encuentra en +4,3-5 eV del pico principal estaría en la parte alta de energías de enlace de carbonilos (C=O) y en la parte baja de energías de enlace de grupos carboxílicos (COOH). Los grupos amida (N-C=O) están descartados por la inestabilidad térmica de estos mismos, para los cuáles se ha publicado una temperatura de descomposición de aproximadamente 400 °C (251). Por lo tanto, se asigna este pico a la contribución de nitrógeno tipo piridínico oxidado o piridona sobre la base de los espectros de N1s obtenidos para los carbones activados a partir de BCT/BCTP (A y B) y BCD/BCDP (C y D) (252), y a la contribución de carbono de tipo carboxílicos y ésteres para los carbones activados a partir de TM/TMP (E y F). El componente a alrededor de +6-7,5 eV se asigna a la transición  $\pi$ - $\pi^*$ , en inglés denominada “shake-up satellite”, además de una cierta contribución de CO<sub>2</sub> adsorbido físicamente (252, 253).

**b) Oxígeno**

Los espectros de alta resolución de O1s para los carbones activados muestran, básicamente, cuatro componentes con energías de enlace en 530.6, 532.2, 533.1 y 535.3 eV, que se pueden atribuir a los siguientes grupos funcionales, de acuerdo con los datos de la literatura (253-255): (i) grupos C=O (quinonas, Ar-CO-R, piridona); (ii) C-OH y/o grupos C-O-C (alifáticos, éteres) y epóxidos, junto con átomos de oxígeno carbonilo en éster y anhídridos; (iii) átomos de oxígeno éter en ésteres y anhídridos, oxígeno unido por un enlace simple a carbono en los anillos aromáticos de los fenoles; y (iv) oxígeno quimisorbido y/o agua. Ya que las piridonas oscilan entre NH/C=O y N/COH, también podrían ser responsables de diversas energías de enlace (248, 252). Una deriva de la señal de O1s a energías de enlace más altas puede indicar una disminución en los grupos funcionales de tipo ácido carboxílico y amida, o también podría indicar un aumento en la concentración relativa de los grupos carbono-oxígeno unidos por enlaces simples, tales como fenoles, hidroquinonas y éteres (150, 256). Esto confirma la distinta estabilidad de los diferentes grupos funcionales oxigenados tras un tratamiento térmico. Los carbones activados con el contenido más alto de oxígeno son aquellos obtenidos a partir de BCT (A) y BCTP (B), que tienen fundamentalmente oxígeno enlazado por enlaces simples de tipo -OH, C-O-C alifáticos, éteres, epóxidos, debido a su alta energía de enlace (532.6 eV) para ser asignado a carbonilo, y baja para ser atribuido a -OH fenólico, u oxígeno en puentes éster.

**c) Nitrógeno**

Con respecto al nitrógeno, ya en la etapa de pirólisis se ve una clara transformación de los grupos amida de los enlaces peptídicos a estructuras tipo piridina (398.2 eV), y pirrol y/o piridona (400.5 eV), con presencia de pequeñas cantidades de funcionalidades oxidadas (403.4 eV) (257, 258). Sin embargo, las funcionalidades oxidadas son más bien una banda ancha que un pico, por lo que es difícil asignar a un solo tipo de funcionalidad. El nitrógeno cuaternario, que se espera a 401.3 eV después del tratamiento térmico, puede contribuir a la anchura de esta banda (257). Dentro de la exactitud de las medidas de XPS, el nitrógeno de tipo piridona y pirrol no pueden ser distinguidos entre sí (259). Finalmente, los tratamientos de activación aumentan la cantidad de pirrol y/o piridona, y disminuyen las estructuras tipo piridina. Los tratamientos a alta temperatura provocan la conversión de anillos de 5 miembros en anillos de 6 miembros. Así, el N pirrólico se convierte a estas formas por expansión del anillo. En el proceso de activación, piridonas y N-óxidos de tipo piridínico pueden formarse a partir de nitrógeno piridínico, disminuyendo la intensidad del pico asociado a estructuras tipo piridina y aumentando la de los picos pirrol/piridona y N-óxidos de tipo piridínico (260). La formación de piridonas por oxidación de muestras carbonizadas ha sido demostrada recientemente (261). La combinación de la expansión del anillo y esta oxidación puede dar lugar a la proporción casi constante de la forma funcional pirrol/piridona (262).

**10.1.2.2.1 Conclusiones parciales**

- a) los espectros de alta resolución de XPS del carbono, oxígeno y nitrógeno de los carbones activados son los típicos observados para estos materiales..
- b) el carbono de los adsorbentes es fundamentalmente de tipo gráfico.

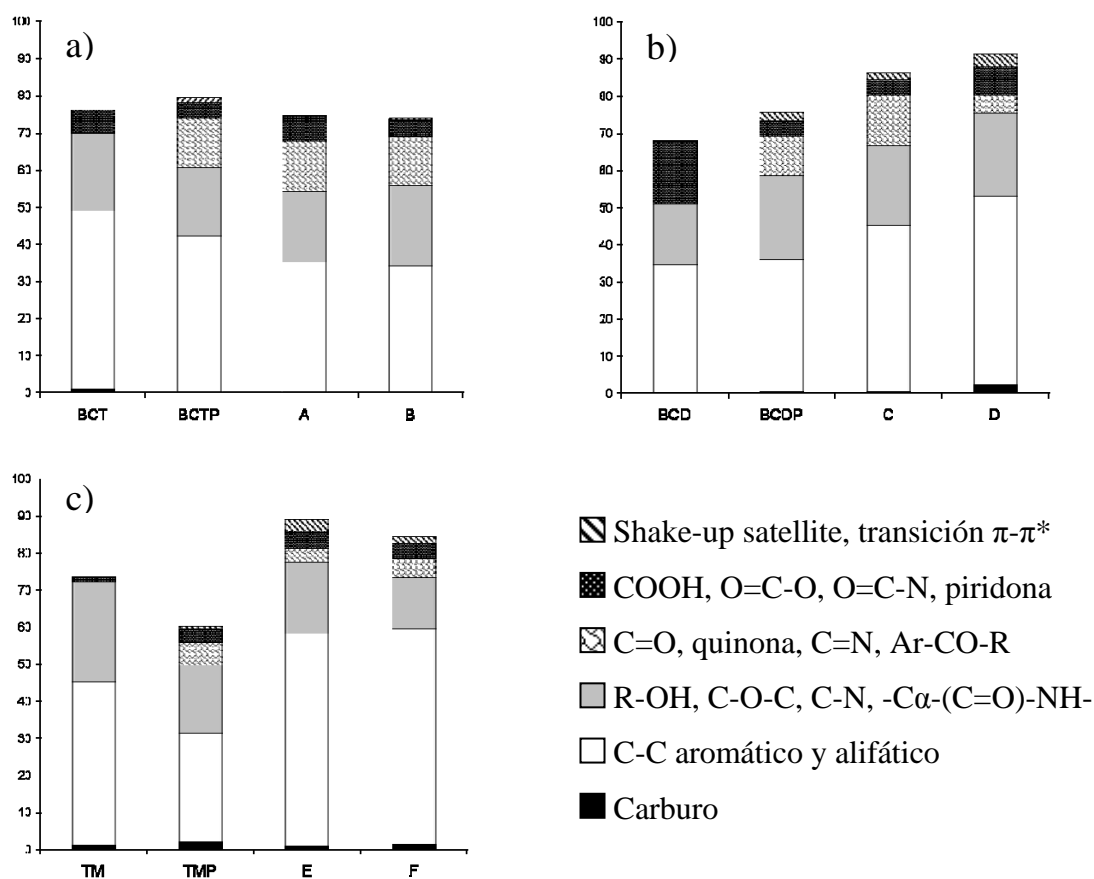
c) el oxígeno obtenido proviene de enlaces simples con carbono de tipo -OH, C-O-C (alifáticos, éteres), y epóxidos, junto con átomos de oxígeno carbonilo en éster y anhídridos.

d) Los carbones activados con el contenido más alto de oxígeno son aquellos obtenidos a partir de BCT (A) y BCTP (B), que tienen fundamentalmente oxígeno enlazado por enlaces simples de tipo -OH, C-O-C (alifáticos, éteres) y epóxidos, debido a su alta energía de enlace (532.6 eV) para ser asignado a carbonilo, y baja para ser atribuido a -OH fenólico, u oxígeno en puentes éster.

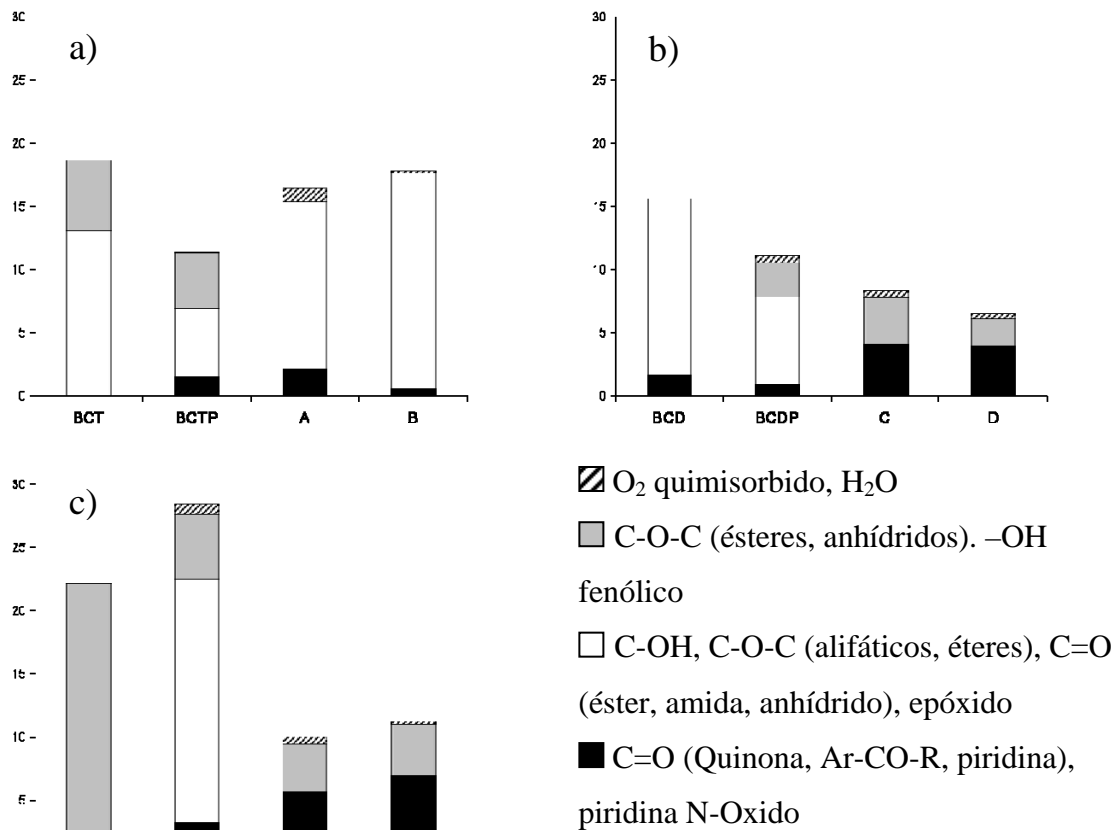
e) el nitrógeno obtenido es fundamentalmente de tipo pirrol/piridona, con una pequeña cantidad de nitrógeno de tipo piridínico.

### 10.1.2.3 Composición de cada grupo funcional

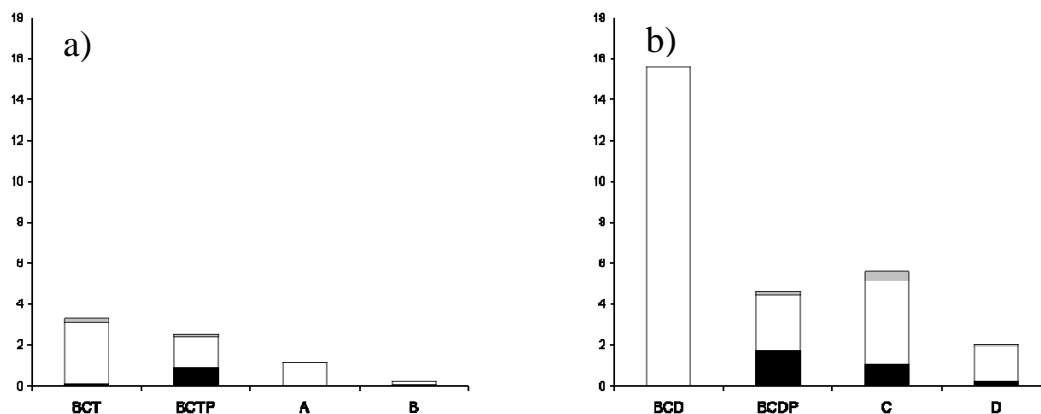
Las figuras 80-82, representan los contenidos en % en peso de carbono, oxígeno y nitrógeno de los precursores, materiales pirolizados y carbones activados, y la proporción de cada grupo funcional superficial en cada caso. Como se apreció en las figuras 77-79, los tratamientos de pirólisis y activación química tienden a producir materiales pirolizados y carbones activados con grupos funcionales similares, que difieren únicamente en el contenido de los mismos, Figura 80-82.



**Figura 80.** Composición de carbono (% en peso) y tipo de funcionalidad obtenido por XPS. Materiales obtenidos a partir de: a) Residuo de cuero; b) Biomaterial Colagénico Deshidratado; c) Mezcla de taninos.



**Figura 81.** Composición de oxígeno (% en peso) y tipo de funcionalidad obtenido por XPS. Materiales obtenidos a partir de: a) Residuo de cuero; b) Biomaterial Colagénico Deshidratado; c) Mezcla de taninos.



**Figura 82.** Composición de nitrógeno (% en peso) y tipo de funcionalidad obtenido por XPS. Materiales obtenidos a partir de: a) Residuo de cuero; b) Biomaterial Colagénico Deshidratado. (Negro: Estructuras tipo piridina; Blanco: Imina, amida, pirrol, piridona; Gris: Piridina N-Oxido, funcionalidades oxidadas).



### 10.1.2.3.1 Conclusiones parciales

Cabe destacar en este apartado la mínima disminución en el contenido de oxígeno superficial en los carbones activados obtenidos a partir de residuos de cuero y su correspondiente char, siendo fundamentalmente de tipo -OH, C-O-C (alifáticos, éteres), epóxidos, como se comentó anteriormente.

## 10.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA

La adsorción de vapor de agua por carbones activados ha sido uno de los mayores problemas en las aplicaciones de estos adsorbentes en tratamientos de descontaminación. Uno de los ejemplos es la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) del aire, la cual se ve afectada por la presencia de agua a pesar de la hidrofobicidad del carbón activado (263).

La figura 83 muestra las isotermas de adsorción-desorción de vapor de agua de los carbones activados a 25 °C. A pesar de su naturaleza fundamentalmente hidrófoba, los carbones activos muestran una cierta capacidad de adsorción de vapor de agua debido a la condensación capilar que tiene lugar en sus poros, un fenómeno que también lleva a la presencia de ciclos de histéresis pronunciados en la isoterma de adsorción, comúnmente descritos como mecanismos diferentes de llenado y vaciado de los poros (264). El proceso de adsorción de vapor de agua es debido tanto a la adsorción física como a la interacción química con los grupos superficiales.

Las isotermas de adsorción de vapor de agua corresponden al tipo V según la clasificación de BDDT, también conocida como forma de S (127), una consecuencia de la baja interacción de las moléculas de agua con la superficie de la muestra (265). Este tipo de isoterma se observa generalmente en materiales microporosos, y es publicada comúnmente para carbones activados. Las isotermas de adsorción muestran una baja adsorción en el rango de presiones relativas bajas, pero sufren un gran aumento desde aproximadamente  $p/p^0 > 0,1$  en BCTP1 y BCDP1, y desde  $p/p^0 > 0,3$  en BCT0.33, BCD0.26, TM0.43 y TMP1. La adsorción más alta a baja presión relativa de BCTP1 y BCDP1 sugiere una mayor presencia de grupos funcionales superficiales de carácter ácido con grupos hidrófilos capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua (253). En la siguiente etapa de adsorción, las siguientes moléculas de agua se enlazarán a las moléculas de agua previamente adsorbidas para formar clúster de agua. Cuando este clúster de agua sea suficientemente grande, las fuerzas de dispersión se vuelven predominantes, dejando el clúster los sitios primarios de adsorción, adsorbiéndose a partir de entonces en los microporos hidrófobos (266-268). Así, las isotermas de vapor de agua muestran una gran pendiente creciente en  $p/p^0 = 0.3-0.6$ , asociada con el crecimiento constante de estos clúster de agua. La región de presión relativa mayor de 0.7 se caracteriza por la alta cantidad de vapor de agua adsorbida.

Los materiales obtenidos por activación química directa adsorben más cantidad de vapor de agua a la máxima  $p/p^0$  debido a su mayor volumen de microporos y área superficial. La adsorción máxima obtenida es de 0,75 g/g para el carbón activado obtenido por activación con KOH en relación en peso 0.26:1 a partir de BCD (BCD0.26). Por otro lado, los carbones activados obtenidos a partir de TM y TMP tienen una baja capacidad de adsorción de vapor de agua debido a su tamaño de poro en

la región de los ultramicroporos, presentando constricciones en la entrada de los microporos. Esto provoca que algunos poros sean demasiado pequeños para la adsorción del clúster de agua.

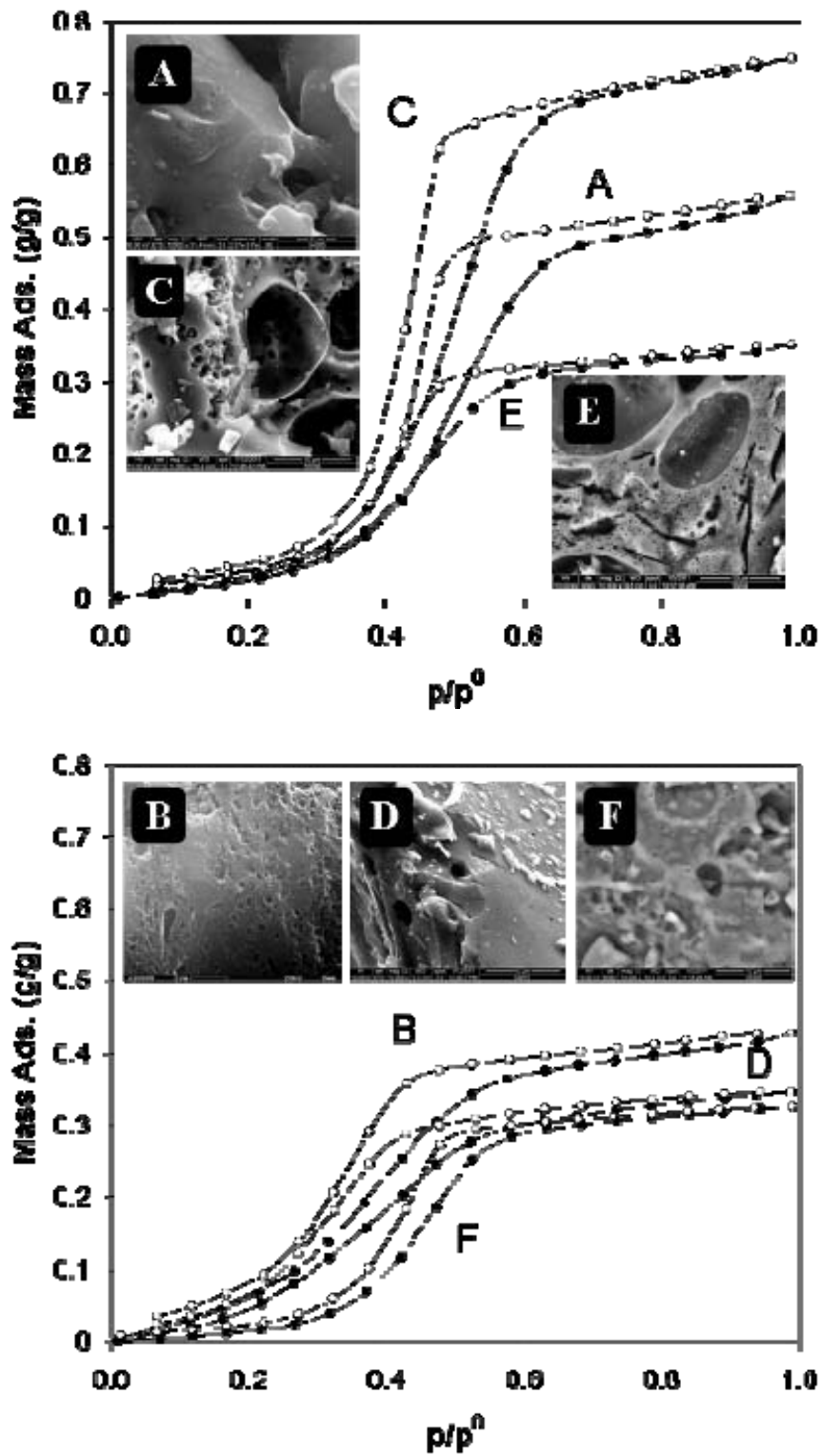


Figura 83. Isothermas de adsorción de vapor de agua a 25 °C para los carbones activados obtenidos por: a) activación directa; b) activación con etapa previa de pirólisis.

### 10.2.1 Conclusiones parciales

- a) Las isothermas de adsorción de vapor de agua son todas de tipo V, observadas generalmente para materiales microporosos y publicadas comúnmente en carbones activados, en las cuales las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles.
- b) Los adsorbentes con mayor adsorción a la máxima presión relativa son aquellos con mayor volumen de poros y mayor área superficial BET.
- c) Destacar el adsorbente obtenido a partir del char de residuos de cuero (B), que presenta un valor más alto de la capacidad de adsorción de vapor de agua a presiones relativas bajas de  $p/p^0$  0-0,3 (Figura 12). Esto es debido a la mayor presencia de grupos funcionales oxigenados superficiales que en el resto de carbones activados (Figura 10), que provoca un mayor carácter hidrófilo de la superficie.



# 11. BIBLIOGRAFÍA





**Referencias bibliográficas**

1. Confederación Española de Curtidores, [www.leather-spain.com](http://www.leather-spain.com). <http://www.leather-spain.com/sector.asp?m=2>
2. Flujograma de tenería, <http://www.cueronet.com/flujograma/index.htm>. In.
3. Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso. *Investigador principal: Enrique Fuente, Entidad financiadora MEC: (Proyecto PETRI) PET2007\_0421\_02 2008-2010*.
4. Aldema-Ramos, M. L.; Castell, J. C.; E. Muir, Z.; Adzet, J. M.; Sabe, R.; Schreyer, S., Decorin content and Near Infrared Spectroscopy Analysis of Dried Collagenous Biomaterial Samples. *Biomolecules* **2012**, 2, 622-634.
5. Taiz, L.; Zeiger, E., *Plant Physiology, Third Edition, Part 1*. Sinauer Associates, Inc.: Sunderland, 2002.
6. Taiz, L.; Zeiger, E., *Plant Physiology, Third Edition, Part 2*. Sinauer Associates, Inc.: Sunderland, 2002.
7. Industrial Emissions Directive, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. **2013**, Page 35.
8. Industrial Emissions Directive, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. **2013**, Page 100.
9. Schramm, W., New findings on the generation of waste and emissions, and a modified cleaner production assessment approach--illustrated by leather production. *Journal of Cleaner Production* **1997**, 5, (4), 291-300.
10. Joseph, K.; Nithya, N., Material flows in the life cycle of leather. *Journal of Cleaner Production* **2009**, 17, (7), 676-682.
11. Sekaran, G.; Shanmugasundaram, K. A.; Mariappan, M., Characterization and utilisation of buffing dust generated by the leather industry. *J. Hazard. Mater.* **1998**, 63, (1), 53-68.
12. Fernández-Sempere, J.; Barrueso-Martínez, M. L.; Font-Montesinos, R.; Sabater-Lillo, M. C., Characterization of tannery wastes comparison of three leachability tests. *J. Hazard. Mater.* **1997**, 54, (1-2), 31-45.
13. International Energy Agency, World Energy Outlook 2013, Resumen Ejecutivo. **2013**.
14. Ministerio de Industria, Energía y Turismo, Apartado IV: Energía y Emisiones, BOLETÍN ESTADÍSTICO DEL MINISTERIO. **2014**.
15. IDEAE, IDEAE. Plan de Energías Renovables en España. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. In 2005.
16. Salvador, A. R., Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* **2010**, 104, 331-345.
17. Faaij, A.P.C. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy* **2006**, 34, 322-343.
18. Martín, F. M., *Biocombustibles sólidos de origen forestal*. AENOR. 300 pp.: Madrid, 2001.
19. Assmann, D.; Laumanns, U.; UH, D., *Renewable Energy. A global review of technology, policies and market*. 2006; p 230.
20. Nogués, F. S.; García-Galindo, D.; Rezeau, A., *Energía de la biomasa*. 2010; Vol. II.
21. A. Van der Drift; H. Boerrigter, *Synthesis gas from biomass for fuels and*

*chemicals*. IEA bioenergy Sweden, 2006.

22. Stamatov, V.; Honnery, D.; Soria, J., Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. *Renewable Energy* **2006**, 31, (13), 2108-2121.
23. Murugan, S.; Ramaswamy, M. C.; Nagarajan, G., A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends. *Fuel* **2008**, 87, (10–11), 2111-2121.
24. Gökalp, I.; Lebas, E., Alternative fuels for industrial gas turbines (AFTUR). *Applied Thermal Engineering* **2004**, 24, (11–12), 1655-1663.
25. Chiaramonti, D.; Bonini, M.; Fratini, E.; Tondi, G.; Gartner, K.; Bridgwater, A. V.; Grimm, H. P.; Soldaini, I.; Webster, A.; Baglioni, P., Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1 : emulsion production. *Biomass and Bioenergy* **2003**, 25, (1), 85-99.
26. Keskin, A.; Gürü, M.; Altıparmak, D., Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions. *Fuel* **2007**, 86, (7–8), 1139-1143.
27. Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V., Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12, (8), 2092-2116.
28. Lehmann, J.; Pereira da Silva, J., Jr.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B., Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil* **2003**, 249, (2), 343-357.
29. Shafizadeh, F.; Chin Peter P, S., Thermal Deterioration of Wood. In *Wood Technology: Chemical Aspects*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1977; Vol. 43, pp 57-81.
30. Branca, C.; Di Blasi, C., Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2003**, 67, (2), 207-219.
31. Morf, P.; Hasler, P.; Nussbaumer, T., Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* **2002**, 81, (7), 843-853.
32. Mohan, D.; Charles U. Pittman, J.; Steele, P. H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* **2006**, 20, (3), 848-889.
33. Smisek, M.; Cerny, S., Activated carbon: Manufacture, properties and applications. *New York: Elsevier Publishing Co.* **1970**.
34. Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Chom, J., *Active Carbon*. Ellis Horwood: London, 1991.
35. Gergova, K.; Eser, S., Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* **1996**, 34, (7), 879-888.
36. Gergova, K.; Eser, S.; Schobert, H. H., Preparation and characterization of activated carbons from anthracite. *Energy & Fuels* **1993**, 7, (5), 661-668.
37. Velghe, I.; Carleer, R.; Yperman, J.; Schreurs, S., Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, 92, (2), 366-375.
38. Yanik, J.; Kornmayer, C.; Saglam, M.; Yüksel, M., Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Process Technol* **2007**, 88, (10), 942-947.



39. Paradela, F.; Pinto, F.; Ramos, A. M.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I., Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85, (1-2), 392-398.
40. Lin, K.-H.; Hsu, H.-T.; Ko, Y.-W.; Shieh, Z.-X.; Chiang, H.-L., Pyrolytic product characteristics of biosludge from the wastewater treatment plant of a petrochemical industry. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, (1-3), 208-214.
41. Pantoleontos, G.; Basinas, P.; Skodras, G.; Grammelis, P.; Pintér, J. D.; Topis, S.; Sakellaropoulos, G. P., A global optimization study on the devolatilisation kinetics of coal, biomass and waste fuels. *Fuel Process Technol* **2009**, 90, (6), 762-769.
42. Hunter, P.; Oyama, T. S., *Control of Volatile Organic Compound Emissions*. John Wiley & Sons, INC.: New York, 2000.
43. Moretti, E. C., Reduce VOC and HAP emissions. *Chemical Engineering Progress* **2002**, 98, 30-40.
44. Harshmann, V.; Barnette, T., Wastewater odour control: An evolution of technologies. *Water Engineering and Management* **2000**, 147, (5), 13.
45. Mills, B., Review of methods of odour control. *Filtration and Separation* **1995**, 32, (2), 147-152,146.
46. Gostelow, P.; Parsons, S. A.; Stuetz, R. M., Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research* **2001**, 35, (3), 579-597.
47. Bordado, J. C. M.; Gomes, J. F. P., Emission and odour control in Kraft pulp mills. *Journal of Cleaner Production* **2003**, 11, (7), 797-801.
48. Padurean, A.; Cormos, C.-C.; Agachi, P.-S., Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2012**, 7, (0), 1-11.
49. Ho, M.; Allinson, G.; Wiley, D., Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 4883-4890.
50. Dutcher, B.; Adidharma, H.; Radosz, M., Carbon filter process for flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: steam-aided vacuum swing adsorption option. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 9696-9703.
51. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, H. F., *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York **1988**.
52. Patrick, J. W., Porosity in Carbons: Characterization and Applications. *Edward Arnold, Londres* **1995**.
53. Bansal, R. C.; Goyal, M., *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, CRC Group: New York, 2005.
54. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M., Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, 37, (9), 1379-1389.
55. Shi, H., Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta* **1996**, 41, (10), 1633-1639.
56. Slasli, A. M.; Jorge, M.; Stoeckli, F.; Seaton, N. A., Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content. *Carbon* **2004**, 42, (10), 1947-1952.
57. Menéndez, J. A., *El carbón en la vida cotidiana*. **2006**.
58. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Roquerol, J.; Siemienewska, T., Reporting Physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Phys. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
59. Rodríguez-Reinoso, F., *Handbook of Porous Solids*. **2002**, 3, 1766-1827.

60. Pollard, S. J. T.; Fowler, G. D.; Sollars, C. J.; Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of The Total Environment* **1992**, 116, (1-2), 31-52.
61. Tascón, J. M. D., *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier Ltd: Oxford, 2012.
62. Marsh, H.; Reinoso, F. R., *Activated Carbon*. Elsevier Science: London, 2006.
63. Roskill, I. S., *The Economics of Activated Carbon, 8th edition*. Roskill Information Services, Ltd, : 2008.
64. Waterlink Barnebey and Sutcliffe, firma comercial productora de carbón a partir de cáscara de coco.
65. Fasoli, U.; Genon, G., Activated carbon by pyrolysis of organic sludges. *Water Research* **1976**, 10, (6), 545-547.
66. Chaparro, M.; Acosta, I.; Berra, N., Carbón activo a partir de residuos de petróleo. *Ingeniería Química* **1987**, 7.
67. Gee, I. L.; Sollars, C. J.; Fowler, G.; Ouki, S. K.; Perry, R., Use of a liquid chemical waste to produce a clay-carbon adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1998**, 72, (4), 329-338.
68. Papropwicz, J. T., Activated carbon for phenols removal from wastewaters. *Environmental Technology* **1990**, 11, 12.
69. Mui, E. L. K.; Ko, D. C. K.; McKay, G., Production of active carbons from waste tyres--a review. *Carbon* **2004**, 42, (14), 2789-2805.
70. Streat, M.; Patrick, J. W.; Perez, M. J. C., Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research* **1995**, 29, (2), 467-472.
71. San Miguel, G.; Fowler, G. D.; Sollars, C. J., A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon* **2003**, 41, (5), 1009-1016.
72. Mise, S. R.; Shantha, G. M., Adsorption studies of chromium (VI) from synthetic aqueous-solution by activated carbon derived from bagasse. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* **1993**, 28, (10), 2263-2280.
73. Zhang, T.; Walawender, W. P.; Fan, L. T.; Fan, M.; Daugaard, D.; Brown, R. C., Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal* **2004**, 105, (1-2), 53-59.
74. Lewis, F. M.; Ablow, C. M., Thermodynamics of pyrolysis and activation of waste or biomass-derived activated carbon. Thermal conversion of solid wastes and biomass. Ed. J.L. Jones and S.B. Radding, ACS, *Symposium Series n°130* **1980**, 14.
75. Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A., Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 262, (1), 179-193.
76. Khalili, N. R.; Arastoopour, H.; Walhof, L. K., Synthetizing carbon from sludges. *United States Patent, US6030922* **2000**.
77. Suhas; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L., Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technol.* **2007**, 98, (12), 2301-2312.
78. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M., Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* **1992**, 30, (7), 1111-1118.
79. Hayashi, J.; Yamamoto, N.; Horikawa, T.; Muroyama, K.; Gomes, V. G., Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from

- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated waste polyurethane. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 281, (2), 437-443.
80. Ros, A.; Lillo-Ródenas, M. A.; Fuente, E.; Montes-Morán, M. A.; Martín, M. J.; Linares-Solano, A., High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* **2006**, 65, (1), 132-140.
81. Girón, R. P.; Gil, R. R.; Suárez-Ruiz, I.; García Suárez, A. B.; Fuente Alonso, E. In *Preparation and characterization of adsorbents/catalysts from forest biomass fly ash*, 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy, Madrid, , 2009; 2009.
82. Ferrera-Lorenzo, N.; Fuente, E.; Suárez-Ruiz, I.; Gil, R. R.; Ruiz, B., Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105, (0), 209-216.
83. Gil, R. R.; Ruiz, B.; Lozano, M. S.; Martín, M. J.; Fuente, E., VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 245, (0), 80-88.
84. Fuente, E.; Gil, R. R.; Girón, R. P.; Lillo-Ródenas, M. A.; Montes-Morán, M. A.; Martín, M. J.; Linares-Solano, A., Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH. *Carbon* **2010**, 48, (4), 1032-1037.
85. Kantarli, I. C.; Yanik, J., Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179, (1-3), 348-356.
86. Kong, J.; Yue, Q.; Huang, L.; Gao, Y.; Sun, Y.; Gao, B.; Li, Q.; Wang, Y., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Chem. Eng. J.* **2013**, 221, 62-71.
87. Kong, J.; Yue, Q.; Wang, B.; Huang, L.; Gao, B.; Wang, Y.; Li, Q., Preparation and characterization of activated carbon from leather waste microwave-induced pyrophosphoric acid activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, 104, 710-713.
88. Martínez-Sánchez, M. A.; Orgiles-Barcelo, C.; Martín-Martínez, J. M.; Rodríguez-Reinoso, F., Activated carbons from chromium-tanned leather waste. In *Pyrolysis and Gasification*, Ferrero, G. L.; Maniatis, K.; Buekens, A.; Bridgewater, A. V., Eds. Elsevier: USA, 1989; pp 439-443.
89. Oliveira, L. C. A.; Coura, C. V. Z.; Guimaraes, I. R.; Gonçalves, M., Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 192, (3), 1094-1099.
90. Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Costa, L. C. M., Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. *Mater. Lett.* **2008**, 62, (21-22), 3710-3712.
91. Putshak'a, J. D.; Akpabio, I. O., Adsorption performance of activated carbon from leather buffing waste. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2010**, 105, 313-319.
92. Yilmaz, O.; Cem Kantarli, I.; Yuksel, M.; Saglam, M.; Yanik, J., Conversion of leather wastes to useful products. *Resour., Conserv. Recycl.* **2007**, 49, (4), 436-448.
93. Kong, J.; Yue, Q.; Huang, L.; Gao, Y.; Sun, Y.; Gao, B.; Li, Q.; Wang, Y., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Chem. Eng. J.* **2013**, 221, (0), 62-71.
94. Kong, J.; Yue, Q.; Wang, B.; Huang, L.; Gao, B.; Wang, Y.; Li, Q., Preparation and characterization of activated carbon from leather waste microwave-induced pyrophosphoric acid activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **In press**, (0).
95. EP0423967, P., “Un método para producir carbón activo granular”. **1991**.

96. US5064805, P., "Production of high quality activated carbon". **1989**.
97. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. Academic Press: London, 1999.
98. Illán-Gómez, M. J.; García-García, A.; Salinas-Martínez De Lecea, C.; Linares-Solano, A., Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation. *Energ. Fuel* **1996**, 10, (5), 1108-1114.
99. Lillo-Ródenas, M. A.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. *Carbon* **2001**, 39, (5), 751-759.
100. Alcañiz-Monge, J.; Lillo-Ródenas, M. A.; Bueno-López, A.; Illán-Gómez, M. J., The influence of iron chloride addition to the precursor pitch on the formation of activated carbon fibers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 100, (1-3), 202-209.
101. Oliveira, L. C. A.; Pereira, E.; Guimaraes, I. R.; Vallone, A.; Pereira, M.; Mesquita, J. P.; Sapag, K., Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 165, (1-3), 87-94.
102. Lozano-Castelló, D.; Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon* **2001**, 39, (5), 741-749.
103. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* **2003**, 41, (2), 267-275.
104. Abdel-Nasser A.; El-Hendawy, An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb<sup>2+</sup> cations. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, (6), 3723-3730.
105. Lillo-Ródenas, M. A.; Ros, A.; Fuente, E.; Montes-Morán, M. A.; Martín, M. J.; Linares-Solano, A., Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chem. Eng. J.* **2008**, 142, (2), 168-174.
106. Ahmadpour, A.; Do, D. D., The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* **1997**, 35, (12), 1723-1732.
107. Díaz-Terán, J.; Nevskaja, D. M.; Fierro, J. L. G.; López-Peinado, A. J.; Jerez, A., Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 60, (1-3), 173-181.
108. Park, S. J.; Jung, W. Y., Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 250, (1), 196-200.
109. Guo, J.; Lua, A. C., Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 254, (2), 227-233.
110. Lillo-Ródenas, M. A.; Juan-Juan, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon* **2004**, 42, (7), 1371-1375.
111. Foo, K. Y.; Hameed, B. H., Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. *Chem. Eng. J.* **2012**, 184, (0), 57-65.
112. Isil-Gurten, I.; Ozmak, M.; Yagmur, E.; Aktas, Z., Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Biomass Bioenerg.* **2012**, 37, (0), 73-81.

113. Foo, K. Y.; Hameed, B. H., Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Chem. Eng. J.* **2012**, 180, (0), 66-74.
114. Haynes, W. M., *Handbook of Chemistry and Physics*. 94th Edition. Taylor & Francis: New York, 2013-2014.
115. Rodríguez-Reinoso, F., Introduction to Carbon Technologies. **1997**.
116. Cazorla-Amorós, D.; Ribes-Pérez, D.; Román-Martínez, M. C.; Linares-Solano, A., Selective porosity development by calcium-catalyzed carbon gasification. *Carbon* **1996**, 34, (7), 869-878.
117. López-González, J. d. D.; Martínez-Vilchez, F.; Rodríguez-Reinoso, F., Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon* **1980**, 18, (6), 413-418.
118. Muñoz-Guillena, M. J.; Illán-Gómez, M. J.; Martín-Martínez, J. M.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de la Cea, C., Activated carbons from Spanish coals 1. Two stage CO<sub>2</sub> activation. *Energy & Fuels* **1992**, 6, (1), 9-15.
119. Kerry Satterthwaite – Roskill Senior Analyst, UN mercury treaty further boosts new activated carbon market worth US\$ Billions. **2014**.
120. <http://www.transparencymarketresearch.com/activated-carbon-market.html>.
121. Freedonia, World Activated Carbon, Industry Study with Forecasts for 2016 & 2021. **2012**, 415.
122. <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/activated-carbon.aspx>.
123. Luna, D.; González, A.; Gordón, M.; Martín, N., Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco. *ContactoS* **2007**, 64, 10.
124. Stavropoulos, G. G.; Zabaniotou, A. A., Minimizing activated carbons production cost. *Fuel Process Technol* **2009**, 90, (7-8), 952-957.
125. Roskill, I. S., Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook, 9th edition 2013. **2013**.
126. Desarrollo de nuevos sistemas para la limpieza de gases con captura de mercurio como una mejora a los nuevos procesos de producción de energía con captura de CO<sub>2</sub>. *Investigador principal: M Rosa Martínez Tarazona, CTM2011-22921 PLAN nacional de I+D+i* **2012-2014**.
127. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723-1732.
128. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., IUPAC Reporting Physisorption Data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
129. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press Inc. 2ª edición, Orlando, Florida, USA* **1982**.
130. Young, D. M.; Crowell, A. D., *Physical Adsorption of Gases*. Butterworths: London, 1962.
131. Washburn, E. W., *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **1921**, 7, 115-116.
132. Dreisbach, F.; Losch, H. W.; Harting, P., Highest pressure adsorption equilibrium data: measurement with magnetic suspension balance and analysis with a new adsorbent/adsorbate-volume. *Adsorption Science and Technology* **2002**, 8, 95-109.
133. Ahmadpour, A.; Do, D. D., The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* **1996**, 34, (4), 471-479.
134. Karaosmanoglu, F.; Cift, B. D.; Ergudenler, A. I., Determination of reaction kinetics of straw and stalk of rapeseed using thermogravimetric analysis. *Energy Sources* **2001**, 23, 767-774.

135. Matsumoto, H.; Shimizu, M.; Sato, H., The contaminant removal efficiency of an air cleaner using the adsorption/desorption effect. *Building and Environment* **2009**, 44, (7), 1371-1377.
136. Rubel, A. M.; Stencel, J. M., Effect of Pressure on NO<sub>x</sub> Adsorption by Activated Carbons. *Energy & Fuels* **1996**, 10, (3), 704-708.
137. Chen, S.; Jin, L.; Chen, X., The effect and prediction of temperature on adsorption capability of coal/CH<sub>4</sub>. *Procedia Engineering* **2011**, 26, (0), 126-131.
138. Malbrunot, P.; Vidal, D.; Vermesse, J., Storage of gases at room temperature by adsorption at high pressure. *Applied Thermal Engineering* **1996**, 16, (5), 375-382.
139. Crosdale, P. J.; Moore, T. A.; Mares, T. E., Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology* **2008**, 76, (1&2), 166-174.
140. Plaza, M. G.; Pevida, C.; Martín, C. F.; Feroso, J.; Pis, J. J.; Rubiera, F., Developing almond shell-derived activated carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 71, (1), 102-106.
141. Plaza, M. G.; González, A. S.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C., Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy* **2014**, 114, (0), 551-562.
142. Chen, H.; Zhao, C.; Yang, Y., Enhancement of attrition resistance and cyclic CO<sub>2</sub> capture of calcium-based sorbent pellets. *Fuel Process Technol* **2013**, 116, (0), 116-122.
143. Gil, M. V.; Martínez, M.; García, S.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Pevida, C., Response surface methodology as an efficient tool for optimizing carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Process Technol* **2013**, 106, (0), 55-61.
144. Lu, C.; Su, F.; Hsu, S.-C.; Chen, W.; Bai, H.; Hwang, J. F.; Lee, H.-H., Thermodynamics and regeneration of CO<sub>2</sub> adsorption on mesoporous spherical-silica particles. *Fuel Process Technol* **2009**, 90, (12), 1543-1549.
145. Olivares-Marín, M.; Maroto-Valer, M. M., Preparation of a highly microporous carbon from a carpet material and its application as CO<sub>2</sub> sorbent. *Fuel Process Technol* **2011**, 92, (3), 322-329.
146. Plaza, M. G.; Thurecht, K. J.; Pevida, C.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Snape, C. E.; Drage, T. C., Influence of oxidation upon the CO<sub>2</sub> capture performance of a phenolic-resin-derived carbon. *Fuel Process Technol* **2013**, 110, (0), 53-60.
147. Bermúdez, J.; Dominguez, P.; Arenillas, A.; Cot, J.; Weber, J.; Luque, R., CO<sub>2</sub> Separation and Capture Properties of Porous Carbonaceous Materials from Leather Residues. *Materials* **2013**, 6, (10), 4641-4653.
148. Fuderer, A.; Rudelstorfer, E. 3 896 849 US Patent. 3 896 849, 1976.
149. Casas, N.; Schell, J.; Pini, R.; Mazzotti, M., Fixed bed adsorption of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures on activated carbon: experiments and modeling. *Adsorption* **2012**, 18, 143-161.
150. Pevida, C.; Plaza, M. G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J. J., Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, (22), 7165-7172.
151. Bagreev, A.; Bashkova, S.; Bandosz, T. J., Adsorption of SO<sub>2</sub> on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes. *Langmuir* **2002**, 18, (4), 1257-1264.
152. Arenillas, A.; Smith, K. M.; Drage, T. C.; Snape, T. C., CO<sub>2</sub> capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel* **2005**, 84, 2204-2210.

153. Drage, T. C.; Arenillas, A.; Smith, K. M.; Pevida, C.; Piippo, S.; Snape, C. E., Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea–formaldehyde and melamine–formaldehyde resins. *Fuel* **2007**, 86, (1-2), 22-31.
154. Gray, M. L.; Soong, Y.; Champagne, K. J.; Baltrus, J.; Jr., R. W. S.; Toochinda, P.; Chuang, S. S. C., CO<sub>2</sub> capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 35, 31-36.
155. Huang, H. Y.; Yang, R. T.; Chinn, D.; Munson, C. L., Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 2427–2433.
156. Maroto-Valer, M. M.; Lu, Z.; Zhang, Y.; Tang, Z., Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from high carbon fly ashes. *Waste Manage. Res.* **2008**, 28, 2320-2328.
157. Maroto-Valer, M. M.; Tang, Z.; Zhang, Y., CO<sub>2</sub> capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1487-1502.
158. Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J., CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* **2007**, 86, 2204-2212.
159. Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arias, B.; Casal, M. D.; Martín, C. F.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J. J., Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents. *J. Environ. Eng.* **2009**, 135, 426-432.
160. Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J., Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 92, (2), 601-606.
161. Przepiórski, J.; Skrodzewicz, M.; Morawski, A. W., High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 225, 235-242.
162. Ryckebosch, E.; Drouillon, M.; Vervaeren, H., Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, 1633-1645.
163. Srenscek-Nazzal, J.; Kaminska, W.; Michalkiewicz, B.; Koren, Z. C., Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses. *Industrial Crops and Products* **2013**, 47, 153-159.
164. Lozano-Castelló, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel* **2002**, 81, (14), 1777-1803.
165. Matranga, K. R.; Myers, A. L.; Gland, E. D., Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. *Chem Eng Sci* **1992**, 47, (7), 1569-1579.
166. Tan, Z.; Gubbins, K. E., Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures. *J Phys Chem* **1990**, 94, (15), 6061-6069.
167. AP 42, Fifth Edition. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume 1: Stationary Point and Area Sources. Chapter 9: Food and Agricultural Industries. Section 9.15 Leather Tanning. In Office of Air Quality Planning and Standards. U.S. Environmental Protection Agency: U.S., 1997; pp 1-5.
168. Conrad, E. T.; Mitchell, G. L.; Bauer, D. H., *Assessment of Industrial Hazardous Waste Practices: Leather Tanning and Finishing Industry*. Environmental Protection Agency: U.S., 1976; p 233.
169. Seo, H.-S.; Yang, M.; Song, M.-S.; Kim, J.-S.; Kim, S.-H.; Kim, J.-C.; Kim, H.; Shin, T.; Wang, H.; Moon, C., Toluene inhibits hippocampal neurogenesis in adult mice. *Pharmacol Biochem Be* **2010**, 94, (4), 588-594.
170. Khan, F. K.; Ghosal, A. K., Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prevent. Proc.* **2000**, 13, 527-545.

171. Anfruns, A.; Martín, M. J.; Montes-Morán, M. A., Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents. *Chem. Eng. J.* **2011**, 166, (3), 1022-1031.
172. Li, J.; Li, Z.; Liu, B.; Xia, Q.; Xi, H., Effect of relative humidity on adsorption of formaldehyde on modified activated carbon. *Chin. J. Chem. Eng.* **2008**, 16, (6), 871-875.
173. Martínez de Yuso, A.; Izquierdo, M. T.; Valenciano, R.; Rubio, B., Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. *Fuel Process Technol* **2013**, 110, (0), 1-7.
174. Tham, Y. J.; Latif, P. A.; Abdullah, A. M.; Shamala-Devi, A.; Taufiq-Yap, Y. H., Performances of toluene removal by activated carbon derived from durian shell. *Bioresource Technol.* **2011**, 102, (2), 724-728.
175. Gironi, F.; Piemonte, V., VOCs removal from dilute vapour streams by adsorption onto activated carbon. *Chem. Eng. J.* **2011**, 172, (2-3), 671-677.
176. Ioannidou, O.; Zabaniotou, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production--A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2007**, 11, (9), 1966-2005.
177. Chiang, Y. C.; Chiang, P. C.; Huang, C. P., Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon* **2001**, 39, 523-534.
178. Chiang, Y. C.; Chiang, P. E.; Chiang, P. C.; Chang, P. E.; Chang, E. E., Effects of surface characteristics of activated carbons on VOC adsorption. *Journal of Environmental Engineering* **2001**, 127, 54-62.
179. Kawasaki, N.; Kinoshita, H.; Oue, T.; Nakamura, T.; Tanada, S., Study on adsorption kinetic of aromatic hydrocarbons onto activated carbon in gaseous flow method. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 275, 40-43.
180. Kim, D.; Cai, Z.; Sorial, G. A., Determination of gas phase adsorption isotherms-a simple constant volume method. *Chemosphere* **2006**, 64, 1362-1368.
181. Kingsley, M. L.; Davidson, J. H., Adsorption of toluene onto activated carbons exposed to 100 ppb ozone. *Carbon* **2006**, 44, 560-564.
182. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A., Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon* **2005**, 43, 1758-1767.
183. Park, S. W.; Choi, B. S.; Lee, J. W., Breakthrough data analysis of adsorption of toluene vapor in a fixed-bed of granular activated carbon. *Separation Science and Technology* **2007**, 42, 2221-2233.
184. Ryu, Y. K.; Kim, K. L.; Lee, C. H., Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 2510-2518.
185. Shin, H. C.; Park, J. W.; Park, K.; Song, H. C., Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution* **2002**, 119, 227-236.
186. Ubago-Pérez, R.; Carrasco-Marín, F.; Fairén-Jiménez, D.; Moreno-Castilla, C., Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 92, 64-70.
187. Luo, L.; Ramirez, D.; Rood, M. J.; Grevillot, G.; Hay, K. J.; Thurston, D. L., Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies. *Carbon* **2006**, 44, 2715-2723.
188. Park, J. W.; Lee, S. S.; Choi, D. K.; Lee, Y. W.; Kim, Y. M., Adsorption equilibria of toluene, dichloromethane, and trichloroethylene onto activated carbon fiber. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2002**, 47, 980-983



189. Yi, F. Y.; Lin, X. D.; Chen, S. X.; Wei, S. Q., Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber. *Journal of Porous Materials* **2009**, 16, 521-526.
190. Yun, J. H.; Hwang, K. Y.; Choi, D. K., Adsorption of benzene and toluene vapors on activated carbon fiber at 298, 323, and 348 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1998**, 43, 843-845.
191. Benkhedda, J.; Jaubert, J. N.; Barth, D.; Perrin, L., Experimental and modeled results describing the adsorption of toluene onto activated carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2000**, 45, 650-653.
192. Fairen-Jiménez, D.; Carrasco-Marin, F.; Moreno-Castilla, C., Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows. *Langmuir* **2007**, 23, (20), 10095-10101.
193. Maldonado-Hodar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F.; Pérez-Cadenas, A. F., Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 148, 548-552.
194. Ryu, Y. K.; Lee, H. J.; Yoo, H. K.; Lee, C. H., Adsorption equilibria of toluene and gasoline vapors on activated carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2002**, 47, 1222-1225.
195. Kim, K. J.; Kang, S. S.; You, J.; Chung, M. C.; Woo, M. W.; Jeong, W. J.; Park, N. C.; Ahn, H. G., Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons. *Catalysis Today* **2006**, 111, 223-228.
196. Lee, S. W.; Park, H. J.; Lee, S. H.; Lee, M. G., Comparison of adsorption characteristics according to polarity difference of acetone vapor and toluene vapor on silica-alumina fixed-bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, 14, 10-17.
197. Kosuge, K.; Kubo, S.; Kikukawa, N.; Takemori, M., Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Langmuir* **2007**, 23, 3095-3102.
198. Lillo-Ródenas, M. A.; Carratala-Abril, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations. *Fuel Processing Technology* **2002**, 77, 331-336.
199. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon* **2005**, 43, (8), 1758-1767.
200. Bagreev, A.; Rahman, H.; Bandosz, T. J., Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon* **2001**, 39, 1319-1326.
201. Miguel, G. S.; Lambert, S. D.; Graham, J. D., Thermal regeneration of granular activated carbons using inert atmospheric conditions. *Environmental Technology* **2002**, 23, 1337-1346.
202. Popescu, M.; Joly, J. P.; Carré, J.; Danatoiu, C., Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons. *Carbon* **2003**, 41, 739-748.
203. Sabio, E.; González, E.; González, J. F.; González-García, C. M.; Ramiro, A.; Gañan, J., Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon* **2004**, 42, 2285-2293.
204. Yun, J. H.; Choi, D. K.; Moon, H., Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds. *Chemical Engineering Science* **2000**, 55, 5857-5872.

205. Sheintuch, M.; Matatov-Meytal, Y. I., Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catalysis Today* **1999**, 53, 73-80.
206. Alvarez, P. M.; Beltran, F. J.; Gómez-Serrano, V.; Jaramillo, J.; Rodríguez, E. M., Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research* **2004**, 38, 2155-2165.
207. Horng, R. S.; Tseng, I. C., Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 154, 366-372.
208. Huling, S. G.; Jones, P. K.; Ela, W. P.; Arnold, R. G., Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC. *Water Research* **2005**, 39, 2145-2153.
209. Mourand, J. T.; Crittenden, J. C.; Hand, D. W.; Perram, D. L.; Notthakun, S., Regeneration of spent adsorbents using homogeneous advanced oxidation. *Water Environmental Research* **1995**, 67, 355-363.
210. Okawa, K.; Suzuki, K.; Takeshita, T.; Nakano, K., Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. *Water Research* **2007**, 41, 1045-1051.
211. Stavitskaya, S. S.; Goba, V. E.; Tsyba, N. N., Comparison of various procedures for regeneration of activated carbons used for recuperation of ethyl acetate. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2002**, 75, 1956-1959.
212. Toledo, L. U.; Silva, A. C. B.; Augusti, R.; Lago, R. M., Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere* **2003**, 50, 1049-1054.
213. United Nations Environment Programme (UNEP) Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions, releases, and environmental transport 42 pp available in <http://www.unep.org>.
214. United Nations Environment Programme (UNEP) <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Mercury/Negotiations/tabid/3320/Default.aspx>.
215. European Pollutant Release and Transfer Register <http://prtr.ec.europa.eu>.
216. S.O. Santos. Challenges in understanding the fate of mercury during oxyfuel combustion. IEA Greenhouse Gas R&D Programme Cheltenham, United Kingdom. MEC7 Workshop DLCS, Strathclyde University, 18th June 2010
217. Mitsui, Y.; Imada, N.; Kikkawa, H.; Katagawa, A., Study of Hg and SO<sub>3</sub> behavior in flue gas of oxy-fuel combustion system. *Int. J. Green. Gas Control* **2011**, 55, 5143-5150.
218. Chojnacki, A.; Chojnacka, K.; Hoffmann, J.; Góreckia, H., The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Miner. Eng.* **2004**, 17, 933-937.
219. Pavlish, J. H.; Sondreal, E. A.; Mann, M. D.; Olson, E. S.; Galbreath, K. C.; Laudal, D.; Benson, S. A., Status Review of Mercury Control Options for Coal-fired Power Plants. *Fuel Process. Technol.* **2003**, 82, 89-165.
220. Zhuang, Y.; Thompson, J. S.; Zygarlicke, C. J.; Pavlish, J. H., Impact of Calcium Chloride Addition on Mercury Transformations and Control in Coal Flue Gas. *Fuel* **2007**, 89, 2351-2359.
221. Ghorishi, B.; Gullett, B. K., Sorption of mercury species by activated carbons and calcium-based sorbents: effect of temperature, mercury concentration and acid gases. *Waste Manage. Res.* **1998**, 16, 582-593.
222. Otani, Y.; Emi, H.; Kanaoka, C.; Uchijima, I.; Nishino, H., Removal of mercury vapor from Air with sulphur-impregnated absorbents. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 708-711.

223. Vidic, R. D.; Siler, D. P., Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents. *Carbon* **2001**, 39, 3-14.
224. H-C, H.; Rood, M. J.; ASCE, M.; Rostam-Abadi, M.; Chen, S.; Chang, R., Mercury adsorption properties of sulphur-impregnated adsorbents. *J. Environ. Eng.* **2002**, 1080-1089.
225. Asasian, N.; Kaghazchi, T., Optimization of activated carbon sulfurization to reach adsorbent with the highest capacity for mercury adsorption. *Separ. Sci. Technol.* **2013**, 48, 2059-2072.
226. His, H.-C.; Chen, C.-T., Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulphur-impregnated activated carbon. *Fuel* **2012**, 98, 229-235.
227. Morris, E. A.; Kirk, D. W.; Jia, C. Q., Roles of sulphuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulphur-impregnated activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 7905-7912.
228. Sjostrom, S.; Durham, M.; Bustard, C. J.; Martin, C., Activated carbon injection for mercury control: Overview. *Fuel* **2010**, 89, 1320-1322.
229. López-Antón, M. A.; Tascón, J. M. D.; Martínez-Tarazona, M. R., Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. *Fuel Process. Technol.* **2002**, 77-78, 353-358.
230. Hsi, H. C.; Chen, S.; Abadi, M.; Rood, M. J.; Richardson, C. F.; Carey, T. R.; Chang, R., Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapour from simulated coal combustion flue gases. *Energ. Fuel* **1998**, 12, 1061-1070.
231. Vidic, R. D.; McLaughlin, J. B., Uptake of elemental mercury vapors by activated carbons. *J. Air Waste Manage* **1996**, 46, 241-250.
232. Lee, S. H.; Park, Y. O., Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents. *Fuel Process. Technol.* **2003**, 84, 197-206.
233. Reddy, K. S. K.; Shoaibi, A. A.; Srinivasakannan, C., Elemental mercury adsorption on sulphur-impregnated porous carbon-A review. *Environ. Technol.* **2014**, 35, 18-26.
234. Olson, E. S.; Miller, S. J.; Sharma, R. K.; Dunham, G. E.; Benson, S. A., Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture. *J. Hazard. Mater.* **2000**, 74, 61-69.
235. Skodras, G.; Diamantopoulou, I.; Zabaniotou, A.; Stavropoulos, G.; Sakellariopoulos, G. P., Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 749-758.
236. Tan, Z.; Qiu, J.; Zeng, H.; Liu, H.; Xiang, J., Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Fuel* **2011**, 90, 1471-1475.
237. Asasian, N.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M., Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, 18, 283-289.
238. Klasson, K. T.; Lima, I. M.; Boihem, J. L. L.; Wartelle, L. H., Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures. *J. Environ. Manage.* **2010**, 91, 2466-2470.
239. Mao, H.; Chen, C.; Liao, X.; Shi, B., Catalytic hydrogenation of quinoline over recyclable palladium nanoparticles supported on tannin grafted collagen fibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 341, 51-56.
240. Briggs, D., *Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS*. Cambridge University Press: Cambridge, 1998.

241. Lapuente, R.; Quijada, C.; Huerta, F.; Cases, F.; Vázquez, J. L., X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Composition of Polyphenol Films Formed on Pt by Electropolymerisation of Phenol in the Presence of Sulphide in Carbonate Medium. *Polymer Journal* **2003**, 35, (12), 911-919.
242. Lebugle, A.; Subirade, M.; Gueguen, J., Structural characteristics of a globular protein investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: comparison between a legumin film and a powdered legumin. *Biochimica et Biophysica Acta* **1995**, 1248, 107-114.
243. Ramanathan, T.; Fisher, F. T.; Ruoff, R. S.; Brinson, L. C., Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1290-1295.
244. Titirici, M. M.; Thomas, A.; Yu, S. H.; Muller, J. O.; Antonietti, M., A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4205-4212.
245. Schofield, P.; Mbugua, D. M.; Pell, A. N., Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology* **2001**, 91, (1-2), 21-40.
246. He, L.; Gao, S.-y.; Wu, H.; Liao, X.-p.; He, Q.; Shi, B., Antibacterial activity of silver nanoparticles stabilized on tannin-grafted collagen fiber. *Materials Science and Engineering C* **2012**, 32, 1050-1056.
247. Wu, H.; Wu, C.; He, Q.; Liao, X.; Shi, B., Collagen fiber with surface-grafted polyphenol as a novel support for Pd(0) nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic application. *Materials Science and Engineering: C* **2010**, 30, (5), 770-776.
248. Biniak, S.; Szymanski, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **1997**, 35, (12), 1799-1810.
249. Nahil, M. A.; Williams, P. T., Surface chemistry and porosity of nitrogen-containing activated carbons produced from acrylic textile waste. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 184, (0), 228-237.
250. Kelemen, S. R.; Kwiatek, P. J., Quantification of organic oxygen species on the surface of fresh and reacted Argonne premium coal. *Energy Fuels* **1995**, 9, 841-848.
251. Jansen, R. J. J.; Bekum, H. V., XPS of Nitrogen-containing Functional Groups on Activated Carbon. *Carbon* **1995**, 33, (8), 1021-1027.
252. Cuesta, A.; Martinez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Bradley, R. H., Chemical Transformations Resulting From Pyrolysis and CO<sub>2</sub> Activation of Kevlar Flocks. *Carbon* **1997**, 35, (7), 967-976.
253. Lorenc-Grabowska, E.; Gryglewicz, G.; Diez, M. A., Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel* **2013**, 114, 235-243.
254. Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P., Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* **1996**, 34, 983-998.
255. Burg, P.; Fydrych, P.; Cagniant, D.; Nanse, G.; Bimer, J.; Jankowska, A., The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods. *Carbon* **2002**, 40, 1521-1531.
256. Puente, G. d. I.; Pis, J. J.; Menéndez, J. A.; Grange, P., Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, 43, 125-138.
257. Braghiroli, F. L.; Fierro, V.; Izquierdo, M. T.; Parmentier, J.; Pizzi, A.; Celzard, A., Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin. *Carbon* **2012**, 50, 5411-5420.

258. Schmiers, H.; Friebel, J.; Streubel, P.; Hesse, R.; Köpsel, R., Change of chemical bonding of nitrogen of polymeric N-heterocyclic compounds during pyrolysis. *Carbon* **1999**, *37*, 1965-1978.
259. Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M., Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* **1995**, *33*, 1641-1653.
260. Pietrzak, R.; Jurewicz, K.; Nowicki, P.; Babel, K.; Wachowska, H., Nitrogen-enriched bituminous coal-based active carbons as materials for supercapacitors. *Fuel* **2010**, *89*, 3457-3467.
261. Zhu, Q.; Money, S. L.; Russell, A. E.; Thomas, K. M., Determination of the Fate of Nitrogen Functionality in Carbonaceous Materials during Pyrolysis and Combustion Using X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy. *Langmuir* **1997**, *13*, (7), 2149-2157.
262. László, K.; Tombácz, E.; Josepovits, K., Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon* **2001**, *39*, 1217-1228.
263. Bagreev, A.; Bashkova, S.; Bandosz, T., Dual role of water in the process of methyl mercaptan adsorption on activated carbon. *Langmuir* **2002**, *18*, 8553-8559.
264. Harding, A. W.; Foley, N. J.; Norman, P. R.; Francis, D. C.; Thomas, K. M., Diffusion barriers in the kinetics of water vapor adsorption/desorption on activated carbons. *Langmuir* **1998**, *14*, 3858-3864.
265. Dubinin, M. M., Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon* **1980**, *18*, 355-364.
266. Do, D. D.; Do, H. D., A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon* **2000**, *38*, 767-773.
267. Carrott, P. J. M., Molecular sieve behaviour of activated carbons. *Carbon* **1995**, *33*, (9), 1307-1312.
268. Iiyama, T.; Kobayashi, Y.; Kaneko, K.; Ozeki, S., In situ small-angle X-ray scattering study of cluster formation in carbon micropores. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects* **2004**, *241*, 207-213.

