

Animalia jatorridun hondakinen balio-ematea: aktibazio-estrategiak eta erabilgarritasuna hainbat industria-prozesutan

(Animal-waste valorisation: activation strategies and industrial applications)

Unai Iriarte^{1*}, Urtzi Arteagabeitia¹, Eva Epelde², Jose Luis Ayastuy²,
Irene Sierra¹

¹ Ingeniaritza Kimikoa Saila, Farmazia Fakultatea (UPV/EHU-Gasteiz)

² Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU-Leioa)

LABURPENA: Animalien haragi- eta hezur-hondakinak gero eta arazo larriagoa bihurtu dira egungo kontsumo-ohituren ondorioz. XX. mendearen amaieran «behi eroen gaixotasuna» izenaz ezagutu genuen osasun-krisia eta gero, erabilpenik gabe geratu ziren abereen elikadurarako erabiltzen ziren animalia-hondakinen ehunka tona. Harrezkero, nabarmen handitu da zabortegietara bideratutako hondakin kantitatea. Geroztik egindako ikerketen arabera, hainbat aplikaziotan ikusi da hezur-ikatz material oso erabilgarria izan daitekeela. Adibidez, kutsatzaileen degradazio- edo ezabatze-prozesuetan, erabilgarritasun hau erakusten du neurri batean hezur-ikatzaren osagai nagusia den apatitoa, uretan duen disolbagarritasun txikiagatik eta ioiak trukatzeko duen ahalmen handiagatik. Hezur-ikatzetik eratorritako materialak ere modu arrakastatsuan erabili dira euskarri katalitiko gisa eta prozesu elektrokimikoetan. Material horren aplikagarritasuna bere egitura porotsuarekin dago zuzenean lotuta. Lan honetan, hezurretatik material erabilgarriak lortzeko gaur egun ikertzen ari diren prozesuak azalduko dira. Hezur-ikatzaren porotasun-maila ezberdina garatzeko, beharrezkoak dira aktibazio kimiko edo kimiko-fisiko egokiak. Aktibazio kimiko-fisikoa soilik fisikoa baino abantailatsua izan ohi da, ezaugarri hobeak lortzen direlako solidoan, bai etekinaren aldetik eta bai gainazal-azaleraren aldetik (biak handiagoak). Halaber, tratamendu kimiko-fisikoa erabiltzen denean kiskaltze-tenperatura txikiagoa erabil daitekeenez, ehundura-ezaugarri hobeak erdiesten dira, orohar. Metodo eta teknika ezberdinen aplikazioei esker, animalia-hondakin solidoen balio-ematea bideragarria dela frogatuko da. Halaber, halako teknologia garatzeko gai izan gero, zabortegietako metaketak nabarmen murriztuko lirakeke, beti ere ingurumenaren jasagarritasuna bermatuz.

HITZ GAKOAK: animalia-hondakinak; apatitoa; aktibazio kimiko eta fisikoa.

ABSTRACT: Waste animal bones have become a serious concern due to the current consumer habits. After the so called «mad cow disease» crisis, hundreds of tons of waste animal bones, which were so far used to manufacture animal feed, had no way out anymore. Consequently, the amount of waste that reaches dumping sites notably increased. Several research studies, carried out since then, have concluded that bone char can be a useful material in several applications. For instance, in pollutant remediation, since its main constituent –apatite– is a water-soluble mineral, which possesses a high ion-exchange capacity. Bone char has also been successfully used as catalytic support and in electrochemical applications. Indeed, its applicability depends on its porous structure. This work aims to present the strategies that are nowadays in use for bone char preparation. Adequate porosity requires physical and/or chemical activation. A combination of chemical and physical activation is commonly a better choice since it provides a char with more advantageous properties, in terms of product yield and textural properties. Moreover, a previous chemical treatment allows reducing the highest treatment temperature. Different methods and techniques are available for the valorisation of waste animal bones. The development of adequate treatment strategies could reduce the waste disposal in landfills, with the consequent environmental benefit.

KEYWORDS: animal-waste; apatite; chemical and physical activation.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Unai Iriarte. Ingeniaritza Kimikoa Saila, Farmazia Fakultatea, UPV/EHU (Gasteiz). – unai.iriarte@ehu.eus – https://orcid.org/0000-0001-6269-6427

Nola aipatu / How to cite: Iriarte, Unai; Arteagabeitia, Urtzi; Epelde, Eva; Ayastuy, Jose Luis; Sierra, Irene (2023). «Animalia jatorridun hondakinen balio-ematea: aktibazio-estrategiak eta erabilgarritasuna hainbat industria-prozesutan». *Ekaia*, 43, 2023, 341-356. (https://doi.org/10.1387/ekaia.22936).

Jasotze-data: 2021, ekainak 24; Onartze-data: 2022, urtarrilak 20.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

1986. urtean, Erresuma Batuan «behien entzefalopatia espongiforme» izenaz ezagutzen den osasun-krisia gertatu zen. Gaixotasun honek, gizar-tean sekulako kezka sortzeaz gain, zientzialarien artean ere ardurua handia sortu zuen, prioi izeneko eragile kutsakor berri baten agerpenagatik [1]. Denbora laburrean, gainera, Asian eta Amerikan zehar hedatu zen. Prioi proteinek etengabeko nahasmen neurodegeneratiboak eragin ditzakete; abereen kasuan behi eroen sindromea sortuz eta, gizakion kasuan, Creutzfeldt-Jakob gaixotasuna. Osasun-krisiaren jatorria animalia-haragiekin eta -hezurrekin (behi, txerri zein ardi) egindako irinak zirela ondorioztatu zen, irin bihurtzeko prozesuetan hondakin horiei egindako tratamendu termikoa ez baita nahikoa prioiak desaktibatzen (WHO, 2005) [2]. Horregatik, hondakin-mota horiek ganadua elikatzen erabiltzea debekatu egin zen Europar Batasunean [3] eta, ondorioz, erabilerarik gabe gelditu ziren krisi aurretik irtenbidea zeukaten ehunka animalia-hondakin tona.

Animalien haragi- eta hezur-hondakinak ugaritzearen ondorioz, azken hamarkadan areagotu egin dira hondakin solidoen arazoak. Horri irtenbide bat emateko, animalia-jatorria duten hondakinei irtenbide jasangarri bat eman diezaioketen metodo eta tratamendu berriak aztertu behar dira. Ildo horretatik, epe laburrean arazoari eman dakizkiokeen irtenbideak aztertzen dira lan honetan.

Animalia-hezurren hondakinak osagai organikoak eta inorganikoak osatuta daude. Osagai organikoak gantzak eta proteinak dira gehien bat. Osagai inorganikoa, aldiz, fosfato eta karbonato gatzak eta karbonoz osatuta dago. Hondakinari balioa emateko, beharrezkoa da osagai organikoa eza-batzea eta, nolabait, hondakina geldotzea.

Hondakina geldotzeko, oro har, tratamendu termikoa egin daiteke, pirolisiz zein errekontzaz. Pirolisian substantzia baten degradazio termikoa gertatzen da oxigenorik gabeko egoeran. Hori dela eta, substantzia horiek be-roarekin deskonposatzen dira, inolako errekontza-erreakziorik gertatu gabe. Errekontza, aldiz, oxigenoa duen atmosferan egindako tratamendu termikoa da. Jatorrizko animalia-hondakinak kiskali ondoren lortutako azken produktua substantzia trinko bat da, pisutan % 70-76 inguru kaltzio hidroxiapatitua ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dena eta % 7-9 inguru kaltzio karbonatoa (CaCO_3) [4].

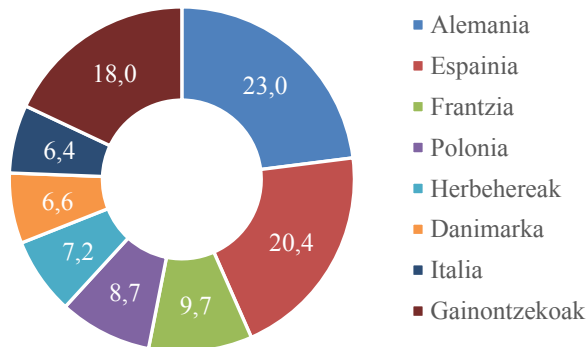
Hidroxiapatitua (HAp) apatitoen familiako mineral bat da, hezurren zein hortz-haginen osagai arrunta, gogortasuna ematen diena, hain zuzen ere. Horretaz gain baditu beste ezaugarri berezi batzuk, hala nola bere egitura osatzen duten Ca^{2+} eta OH^- taldeak trukatzeko ahalmena. Izatez, animalia-hondakinetatik eratorritako hidroxiapatitoak sodio eta magnesio katioiak eduki ditzake. Aldiz, OH^- taldea beste anioi batek ordezkatu dezake, hala nola kloroak, fluorak edo bromoak, edo baita beste atomo-talde ba-

tzuek (sulfatoak eta karbonatoak) [5]. Horrela, apatitoen familiakoak diren kloroapatito, fluoroapatito eta bromoapatitoak, eta apatito karbonatodun edo sulfatodunak deritzen mineral isomorfoak eraten dira.

Hidroxiapatittoa kimikoki ere sintetizatu daiteke, adibidez pH egokian $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eta H_3PO_4 hauspeatuz [6]. Dituen propietate fisiko-kimikoengatik hainbat erabilera proposatu dira hidroxiapatitoarentzat; besteak beste, zurgatzaile gisa erabiltzea biodegradagaitzak eta kaltegarriak diren substantziak (kutsatzaile organikoak eta metal astunak) isurkinetatik ezabatze [7, 8], edo sistema katalitikoek euskarri gisa [9], edo baita aplikazio elektrokimikoetako elektrodo gisa eta orobat biomedikuntzako erabile-
rak [10].

Animalia-hondakinen tratamendu egokia eginda, apatitoz osatutako materiala erdietsi daiteke. Animalia-hondakinei balioa emateko prozedura egokiak garatzea lortuz gero, aplikazio askotarako erabil daitezkeen apatitozko materiala ekoitzi daiteke, hondakin baliogabea den lehengai batetik abiatuta.

Espainia da Europar Batasuneko bigarren txerri-ekoizle handiena (1. irudia). Adibidez, 2020 urtean 14 milioi tona txerri-haragi ekoitzi ziren bertan [11]. Ondorioz, alternatiba errentagarria izan daiteke hidroxiapatitooan oinarritutako materialak txerri-hezurretatik prestatzea, prozesu hori ekonomikoki bideragarria eta ingurumenarekiko adiskidetsua dela kontuan hartuta.



1. irudia. Europar Batasuneko herrialdeen txerri-ekoizpen kopuruak 2019an (ehunekotan emanda).

2. PRESTAKETA

Argitalpen zientifikoetan aurkitu daitezkeen ikerkuntza-lanen arabera hondakin-hezurak geldotzeko eta material solido eta porotsu bihurtzeko

tratamendu erabilienak direnak aipatzen dira hurrengo ataletan. Eraldatze-prozesu horien helburua azken produktuaren ezaugarri fisiko eta kimiko batzuk garatzea da. Tratamendu hauek, maiz, aktibazio bezala adierazten dira.

2.1. Tratamendu fisikoa

Aktibazio fisikoa bakarrik erabili dela esaten da hondakina berotze-prozesu bidez soilik eraldatzen denean. Kasu honetan, kontrolatu beharreko aldagaiak gehienezko kiskaltze-tenperatura, tratamendu-denbora eta erabilitako atmosfera dira.

Animalia-hezurren aktibazio-baldintzak azken produktuari emango zaion erabileraren arabera ezartzen dira. Oro har, lehenik eta behin hezurrean itsatsitako haragia eta koipea ezabatu behar dira, eta solido osoan berotze-prozesua homogeneoa izan dadin, 2-5 cm inguruko aleetan xehetu. Ondoren, urarekin garbitzen da eta 105-110 °C tartean lehortzen da [12-14].

Aktibazio fisikoa 300 eta 800 °C bitarteko tenperaturan egin ohi da ordu gutxi batzuen eta egun osoaren tarteko iraupenaz. Kiskaltzeko bi modu daude: atmosfera oxidatzailea erabiltzea eta atmosfera inerte erabiltzea; hau da, pirolisia egitea. Pirolisian, beroak deskonposatzen du hondakina. Tratamendu honen produktuak gasak, likidoak eta hondar solidoak dira. Produktuaren etekina (lortutako hezur-ikatz masa hasierako hezur masak) hondakin-konposizioaren, pirolisi-tenperaturaren eta berotze-abiaduraren arabera da. Pirolisi-tenperatura txikitzen produktu likido gehiago sortzen da; tenperatura handiek, aldiz, gas-produktuen sorrera sustatzen dute. Pirolisian sortutako gasean, ingurumenerako eta giza osasunerako kaltegarriak diren hainbat substantzia aurki daitezke, hala nola H₂S, NH₃, SO_x eta NO_x bezalako espezietak. Horregatik, gasa ingurumenera isuri aurretik, beharrezkoa da hura arazteko tratamenduak erabiltzea [15]. Pirolisia egiteko gehien erabiltzen den gasa nitrogenoa den arren, beste atmosfera batzuk ere aztertu dira, produktu solidoaren ezaugarri fisiko-kimikoak aldatzeko. Adibidez, CO₂ erabilia, azken produktu solidoaren porotasuna eta azalera espezifikoa handitzen dira [16].

2.2. Tratamendu kimiko-fisikoa

Aktibazioa egiteko, tratamendu fisikoaren aurretik tratamendu kimikoa egin daiteke. Ikertzaile batzuen arabera, solidoaren egitura porotsua hobeto garatzen da aktibazio kimikoa eta fisikoa konbinatuz [17]. Iriarte-Velasco eta lankideen [18] lanean ikus daiteke aktibazio kimikoarekin sortutako gasek poroen eraldatze-mekanismoan duten eragina eta ekarpena.

Aktibazio kimikoa egin aurretik egokitu egin behar da hondakina, hezurrean dagoen haragia eta koipeak kenduz eta tenperatura ertainetan kis-

kaliz, pirolisi- zein errektuntza-baldintzetan [19]. Tratamendu kimikoarekin ez dira aktibazio fisiko soilarekin erabiltzen diren baldintza zorrotzak erabiltzen. Ohikoak dira 400-500 °C tartea eta lau ordutik beherako iraupena [12, 20]. Baldintza horiekin, hondar solido aitzindaria erdiesten da, eta haren gainean modu egokian egin daiteke tratamendu kimikoa.

Aktibazio kimikorako, substantzia ezorganikoak erabiltzen dira gehien bat. Ohikoak dira gatzak ($ZnCl_2$, K_2CO_3), alkali hidroxidoak (KOH, NaOH) [21] eta azidoak (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl) [22]. Solido aitzindaria aktibatzaile-disoluzioan murgildu eta nahi den denboraz mantentzen da, irabiatuta. Ordu gutxi batzuetatik egun osoko tarteraino da ohiko iraupena [23]. Aktibatzailearen kontzentrazioak eragin itzela dauka eta erabilitako aktibatzailearen erreaktibotasunaren eta kontaktu-denboraren arabera aukeratzen da. Hainbat ikerkuntza-lan aurkitu daitezke aktibatzaile-disoluzioa 0,01-3 M tarteko kontzentrazioekin eginda [12, 24, 25]. Bukatzeko, disoluziotik ateratzen da solidoa eta labean berotzen da aktibazio fisikoa burutzeko, horrela solidoaren egitura porotsua garatzen baita eta, bide batez, erabilitako substantzia kimikoak ezabatzen dira.

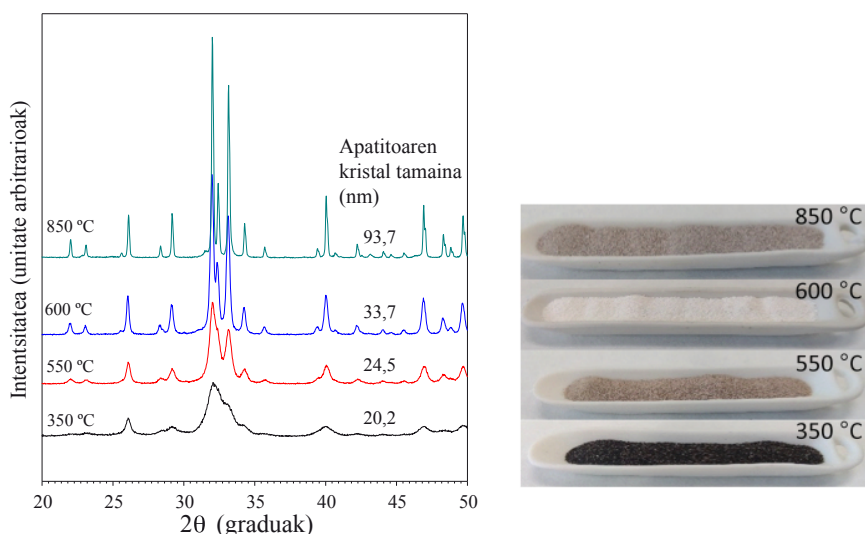
3. LORTUTAKO HEZUR-IKATZAREN KARAKTERIZAZIOA

Solidoaren aktibazio-tratamendua egin ondoren, hainbat teknika erabiltzen dira lortutako materialaren (hezur-ikatza) egitura eta haren propietateak aztertzeko eta neurtzeko.

Ehundura propietateak nitrogenoaren adsortzio-desortzio bidez neurtzen dira. Analisia egiteko, lagina -196 °C-raino hozten da. Halaber, lagina desgasifikatu egin behar da, hutsean, poroak hustutzeko (nitrogenoaren adsortzioa oztopatzen duten hezetasunez eta gasez beteta egoten baitira). Laburbilduz, laginak zer nitrogeno kantitate hartu duen eta zein presiotan hartzen duen jakinda, solidoaren azalera espezifiko (eskaintzen duen azalera solido gramoko, m^2/g) eta poro-tamainen banaketa (tamaina bakoitzeko poroak azalera duen ekarpena) eratorri daitezke, hainbat metodotan oinarrituta. Ohiko metodoen artean Brunauer, Emmett & Teller (BET), dentsitate funtzionalaren teoria (DFT) eta Barrett, Joyner & Halenda (BJH) metodoak daude. Metodo bakoitzak poroen ezaugarri jakin batzuetarako emaitza zuzena ematen duenez gero, metodo horien artean aproposena aukeratu behar da laginaren poro-ezaugarrien arabera. Poro-tamainaren arabera, hiru poro talde bereizten dira: 2 nm-tik beherakoak (mikroporo), 2-50 nm tartekoak (mesoporo) eta 50 nm-tik gorakoak (makroporo). Lortutako solidoan ekarpen handiena duen poro motak ematen dio izena solidoari. Adibidez, solido-mesoporotsu deitzen zaio batez ere mesoporoak dituen solidoari.

Erdietsitako material solidoaren kristal-egitura X izpien difrakzio (XRD) bidez aztertzen da (2. irudia). Esperimentalki lortutako espektroa

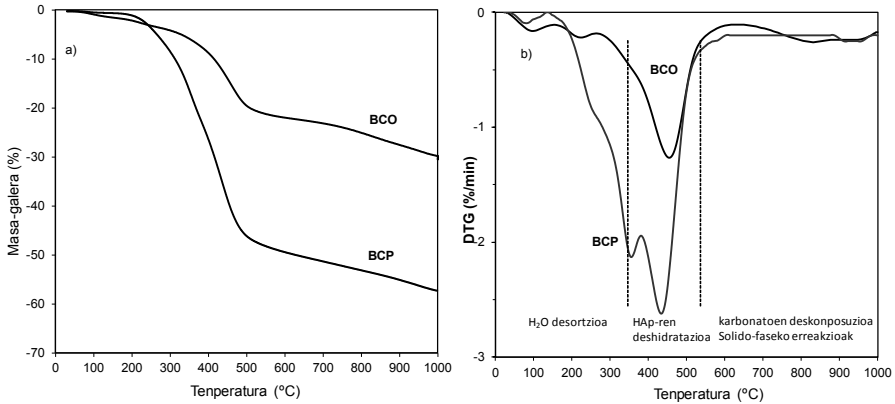
datu-baseetako espektroekin alderatuz, lortutako materialak apatito familiako egitura duela ondorioztatu dute hainbat ikertzailek. Kristalinitate-maila (hau da, partikulen ordenatze-maila geometrikoa hiru dimentsiotan) aldakorra da erabilitako aktibazio-baldintzen arabera. Tratamendu fisikoan erabilitako tenperatura handiagoa den heinean solidoaren kristalinitate-maila ere handiagoa izaten da, hau da, geometrikoki ordenatuago daude partikulak eta unitate-gelaxka (kristal-sarean defini daitekeen paralelepipedorik txikiena) handiagoa eratzen dute. Aldiz, poro-kopurua murriztu egiten da, poro-egitura eratzen duten hormak apurtu egiten baitira beroaren eraginez [26].



2. irudia. Hezur kiskalia eta haren XRD espektroak. Tenperatura handieneko bi laginak nitrogenotan berotuta (pirolisia) daude eta tenperatura txikieneko biak airean kiskalita (atmosfera oxidatzailean) daude, tenperatura ezberdinetan.

Lortutako solidoaren egonkortasun termikoari buruzko informazioa analisi termograbitrikoak (TGA) ematen du. Saiakuntza tipikoan, 200-900 °C tarteko tenperaturaraino berotzen da solidoa, aire-jarioan 5-10 °C/min berotze-abiadurarekin [13,23]. Analisi honekin, lortutako solidoa zein tenperaturatan deskonposatzen den jakin daiteke (3. irudia). Informazio hau kritikoa da hezur-ikatz erabiliko den aplikazio batzuetan. Adibidez, katalizatzaileen euskarri moduan erabiltzen bada, egonkorra izan behar du erreazio-tenperaturan. 3a eta 3b irudien arabera, 500 °C ingururaino gertatzen da solidoaren deskonposatze handiena, eta, hortik goragoko tenperaturan, egonkorragoa da (masa gutxiago galtzen da). Ikusten denez,

aktibatu gabeko solidoak masa gutxiago galtzen du azido fosforikoarekin tratatutakoarekin alderatuz gero.

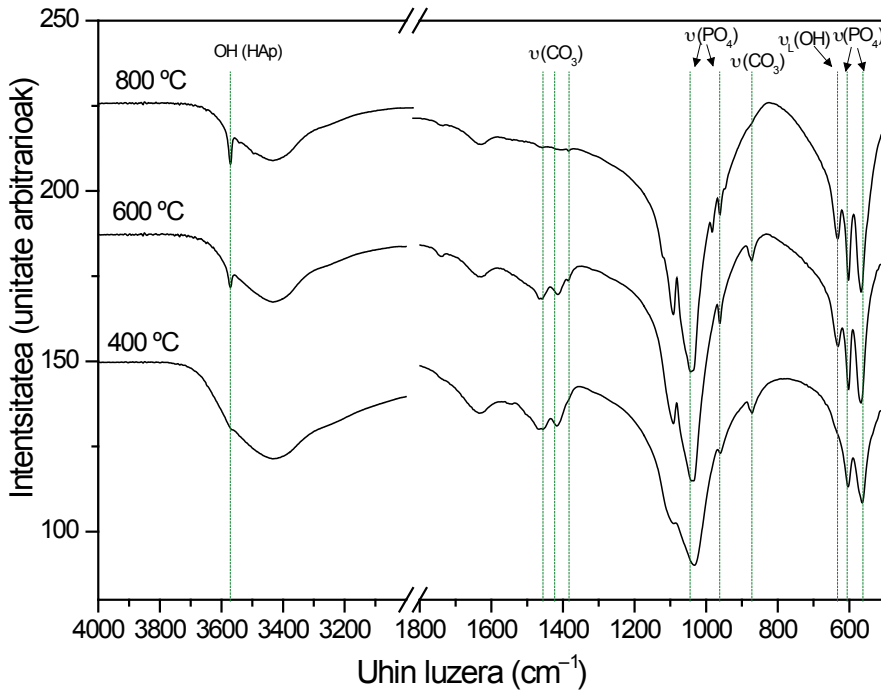


3. irudia. HAp euskarriaren azterketa termograbitrikoa, aktibatu gabea (BCO) eta H₃PO₄-arekin aktibatua. a) Guztizko masa-galera b) Masa-galera abidura. [18].

Hainbat teknika erabiltzen dira gainazalaren morfologia eta egitura zehazteko. Haien artean, ekortze-mikroskopia elektronikoa (SEM) dago, solidoaren «argazki-irudiak» ematen dituenena. Halaber, gainazalaren analisi kimikoa X izpiak erabiltzen dituzten tekniken bidez egin daiteke, hala nola X izpien bidezko espektroskopia fotoelektronikoa (XPS) edo X izpien energia-dispersio analisia (EDX).

Infragorri-espektroskopia (FTIR) bitartez gainazaleko talde molekularrei buruzko informazioa lor daiteke. Saiakuntza hau egiteko, lagina birrintzen da eta lortutako hautsarekin (KBr-arekin nahastuz) pikor edo pastillatxoak prestatzen da prentsaren presiopean. Pastillatxoak mehea izan behar du IR uhinek zeharkatu egin behar baitute. Neurketa egin ondoren lortutako datuak software baten laguntzaz aztertzen dira, eta bibrazio-maiztasuna, absorbantzia zein transmitantzia moduan eman daiteke. FTIR seinalea 500-4.000 cm⁻¹ tartean neurtzen da (4. irudia). Halako teknikaren bitartez ikusten diren apatitoen ezaugarri diren transmitantzia-seinaleak hauek dira: 567, 603 eta 1.037 cm⁻¹ inguruko gailurrek P-O loturaren bibrazioa adierazten dute, PO₃⁻ funtzio-taldearen adierazgarri; 1.415 eta 1.456 cm⁻¹ seinale-bikotea karbonatoko C-O loturaren bibrazio simetrikoiari dagokio. Halaber, hidroxiapatitua bada solidoaren osagai nagusia, bereizgarriak diren OH⁻ funtzio-taldeak nabarmenduko dira, 633 eta 3.572 cm⁻¹ inguruan. Aldiz, azken transmitantzia-seinale horiek ez badira agertzen, hidroxilo ioiak beste anioiren batek ordezkatu dituen seinale da (fluoroapatita edo kloroapatita motako solidoak, adibidez). FTIR analisiarekin, halaber, karbonatoan

aberatsa ote den edo materia organiko arrastorik ote duen jakin daiteke. Ezaugarri hauek guztiak, noski, garrantzitsuak izan daitezke hezur-ikatzari emango zaion erabileraren arabera, materialaren izaera kimiko eta fisikoan eragiten baitute.



4. irudia. Hainbat tenperaturatan kiskaldutako hezur hondakinen FTIR analisia.

4. ERABILPEN ADIBIDE BATZUK

Azken hamarkadan ikerketa ugari egin da animalia-hezurren hondakinak eraldatu eta balioa ematen dieten irtenbide egokiak aztertzeko. Lortutako hezur-ikatzarentzat aplikazio anitz proposatu dira, hondakin horiei bigarren erabilera bat emateko.

Adibidez, hondakin horien balorizazio energetikoa aztertu da, zentral termikoetan edo zementugintzan erabili ohi den erregaiari animalia-hondakin horien zati txiki bat gehituz [27, 28]. Jasangarritasunaren ikuspuntutik ez da hezur-hondakinentzako irtenbide egokiena, errektuntzan dioxina eta furanoak aska daitezkeelako [29] eta NO_x bezalako espezie kaltegarriak sortu daitezkeelako [30].

Apatitoaren fosfato-eduki handiagatik, ongariak egiteko ere erabili da hezur-hondakina. Ameriketako Estatu Batuetan, adibidez, nekazaritza-jardueretan mantenugai-nahasteak egiteko erabili izan da [31].

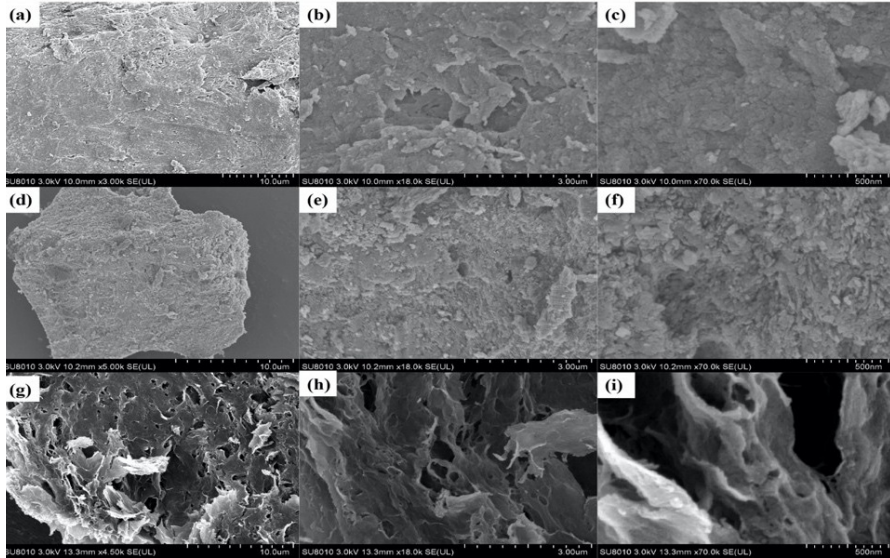
Goodman eta lankideek (2013) [32], adibidez, pirolizatutako behi-hezurretatik abiatuz, azalera eta porotasun handiko karbonozko monolitoak prestatu eta karakterizatu dituzte, superkondensadore-elektrodo gisa erabiltzeko. Prestakuntzan, animalia-hondakinak 1.000 °C-ra pirolizatu zituzten (ohiko tenperatura baino handiagoa) hidroxipatittoa guztiz ezabatzeko eta karbonoz osaturiko materiala emateko. SEM irudiek jatorrizko hezurren poro-egitura hierarkikoa mantentzen dela erakusten dute, makroporo eta mesoporoz osatua. Lortutako karbono-monolitoek grafeno itxurako xafak dituzte, elkar itsatsi gabekoak eta, ondorioz, eroankortasun elektriko eta azalera handiko (BET gainazala 1.383 m²/g) egiturak dira.

Aurrerapenak egin dira ortopedian behien eta txerrien hezurretatik eskuratutako hidroxipatitozko protesiekin [33]. Adibidez, gizakiotan galdu diren ehunak ordezkatzeko edo hezurretako akatsak tratatzeko erabili izan da [34]. Ikertzaile horien kasuan, metodo ezberdinak erabili zituzten HAP eskuratzeko eta hezurak ordezkatu ahal izateko.

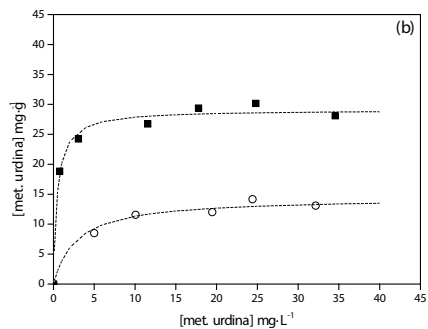
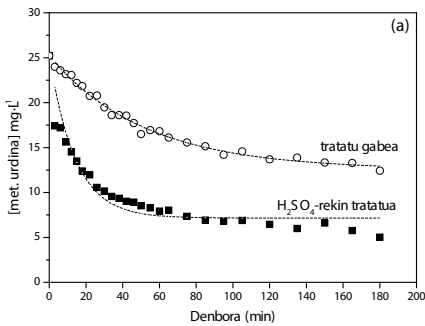
Aurretik aipatutako erabilpenez gain, hezur- eta animalia-hondakinei balioa emateko irtenbide arruntenak material zurgatzaile eta katalizatzaile-euskarri bihurtzea dira. Yang eta lankideek (2020) [12], behien hondakin-hezurretatik abiatuta, konposatu organiko lurrunkorren adsortzio azkar eta eraginkorrerako baliagarri den material porotsua lortu dute, aktibazio kimiko-fisikoa erabiliz. Lehenbizi, hondakina 450 °C-an, pirolisi baldintzetan, geldotzen dute. Tratamendu kimikoan erabilitako K₂CO₃-aren deskonposizioan solidoaren gainazaleko zimurtasuna handitzen duten hainbat gas-espezie askatzen direla ikusi zuten. 5. irudian hainbat modutan aktibatutako hezur kiskaliaren gainazal-egitura erakusten da. Ikus daiteke hezurak H₃PO₄-arekin tratatuz material mesoporotsua erdiesten dela. Aldiz, K₂CO₃-arekin aktibatzean, hainbat «akats» eta tarte txiki eratzen dira gainazalean, eta handitu egiten da mikroporo kopurua. Gainera, ikusi dute akats horiek nabarmen azkartzen dutela konposatu organiko lurrunkorren adsortzio-prozesua.

Obadih eta lankideek (2012) [35] palma-olioaren transesterifikaziorako katalizatzaile eraginkor gisa erabili dute animalien hondakin-hezurretatik lortutako apatittoa. Hezur-hondakina hainbat tenperaturatan kiskaltzen dute (200, 400, 600 eta 800 °C), hezurretako kaltzio fosfata hidroxipatittoa bihurtzeko. Hezurren zati ezorganikoa gehien bat kaltzioz eta fosforoz osatuta zegoela ikusi dute, baina beste elementu batzuk ere ikusi dituzte, kantidad txikiagoetan (C, Na eta Mg). Ikertzaile hauen arabera, hezurren kiskaltze-tenperatura handitu ahala, lortutako solidoaren katalisi-aktibitatea ere

handitu egiten da, hidroxiapatito gehiago lortzen delako. Hala ere, tenperatura 800 °C baino handiagoetan, desagertu egiten da efektu hori.



5. irudia. Hondakin-hezur aktibatua gainazalaren SEM irudiak. (a)-(c): Hezur kiskalia, (d)-(f): Azidoarekin (H_3PO_4) aktibatuta eta (g)-(i): Alkali bidez (K_2CO_3) aktibatuta. Yang eta lankideak (2020) [12].

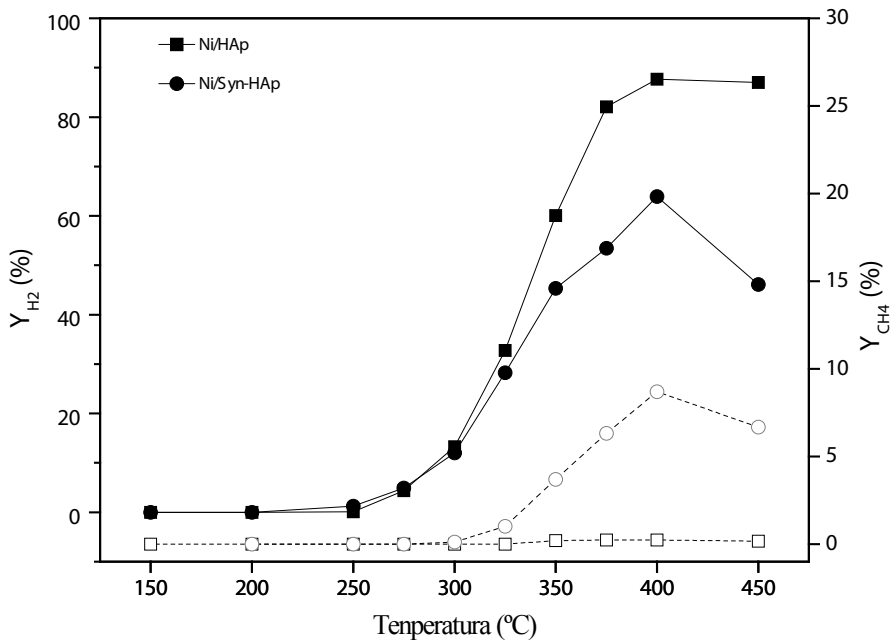


6. irudia. Metileno urdinaren adsortzio-zinetika (a) eta -oreka (b) aktibaziorik gabeko solidoan eta aktibazio kimiko-fisikoa izan duen solidoan.

UPV/EHUko Iriarte-Velasco eta lagunek [36, 37] txerri-hezurretatik eratorritako hidroxiapatita prestatu dute eta balioztatu katalisirako euskarri zein tinten adsortziorako zurgatzaile baliagarriak direla. Adsortziorako

zurgatzaile gisa erabiltzeko prestakuntzan, aktibazio kimiko-fisikoa burutu dute, 800 °C-ra kiskaliz airean. Aktibazio kimikoan NaOH, K₂CO₃ eta H₂SO₄ erabiltzean, solidoaren gainazal espezifikoa handitzen da (%53ko handitze maximoa lortu arte); KOH tratamenduak eragin txikia dauka solidoaren egitura porotsuan, eta H₃PO₄ tratamenduak, aldiz, guztiz ezabatzen ditu gainazal espezifikoa eta poro-bolumena. Lortutako solidoa tinta organikoen adsortzioan erabili dute (6. irudia). Ikus daitekeen moduan, H₂SO₄ tratamenduarekin lortutako solidoak aktibaziorik gabeko solidoak baino askoz ere arinago zurgatzen du metilenoaren urdina (erabilitako tinta esanguratsua) eta, gainera, adsortzio-gune gehiago ditu. Horien guztien eragilea egitura porotsu desberdina da; izan ere, H₂SO₄-arekin aktibatutako solidoan mikroporoak poroen % 70 dira, eta kopurua % 45eraino jaisten da aktibatu gabekoan.

Katalizatzaile-euskarri moduan ere erabili dute ikertzaile hauek hezurretik lortutako hidroxiapatittoa [37]. Aplikazio katalitikoa hidrogenoa kutsatzen duen CO ezabatzea izan da. Aintzat izan dezagun hidrogenoa lortzeko gaur egun erabiltzen diren prozesu termokimikoetan hidrogenoaz gain CO ere lortzen dela, eta hark PEM (Proton Exchange Membrane) erregai-pilen anodoa kutsatzen duela. Beraz, hidrogenoa ekoizteaz gain kendu egin behar zaio CO, besteak beste, Water-Gas Shift (WGS) izeneko erreakzio kimikoan. WGS erreakzio honetarako ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ezinbestekoa da eraginkorrak, egonkorak eta hautakorak diren katalizatzaileak garatzea hidrogeno-ekonomia sustatzeko. Aldibereko erreakzioak ere gerta daitezke, COaren metanazioa, adibidez. Erreakzio honek hidrogenoa kontsumitzen du eta, ondorioz, prozesuaren eraginkortasuna txikitu. WGS erreakzioan, euskarri aplikaziorako tratamendu fisikoa egin zaie bakarrik hezurrei (airetan kiskali dira 500 °C-ra, 5 °C/min arrapalaz). Solidoaren gainean WGS erreakziorako eraginkorrak diren metalen artean (Ni, Cu, Co eta Fe) eraginkorrena Ni dela ikusi dute, % 10eko edukiarekin. Erreferentzia gisa erabili den sintetikoki prestatutako hidroxiapatitarekin COaren bihurtze-maila handiagoa lortzen duten arren, metano gehiago ekoizten du (hau da, hidrogeno-etekin txikiagoa ematen du). 7. irudian ikus daiteke hezurren aktibazio-baldintzen arabera modu esanguratsuan hobetu daitekeela erdietsitako materialaren katalisi-aktibitatea. Hezurretik lortutako euskarriarekin hidrogeno-etekin handiagoa lortzen da, hidroxiapatita sintetikoak baino gune basiko gehiago dituelako eta, kantitate txikian bada ere, eragin nabarmena duten metal alkalinoak dituelako.



7. irudia. Hidrogenoaren eta metanoaren etekinen temperatura-bilakaera nikelaren euskarri bezala erabiliz hidroxiapatito sintetikoa (Syn-HAp) eta txerri-hezurretatik eratorritako hidroxiapatittoa (HAp).

5. ONDORIOAK

Abereak elikatzeko animalia-haragi eta -hezurrekin egindako irina erabiltzearen debekuaren ostean, hondakin solidoek eragindako arazo sorta areagotu egin da azken hamarkadan. Animalia-jatorria duten hondakinei irtenbide jasangarria emango bazaio, metodo eta tratamendu berriak aztertu behar dira.

Hainbat ikerketa-taldek dihardute hondakin horiei erabilera berriak bilatzen, beti ere garapen iraunkorra bermatzeko, animalia-hezurretan aberatsa den hidroxiapatitooaren ezaugarri faboragarrietan oinarrituta. Horretarako, balio-emate teknologia edo prozedura berriak garatu beharra dago. Aktibazio-prozedura egokia eraginez gero, hainbat aplikaziotarako baliagarria den azken produktua erdietsi daiteke.

Apatito naturala katalizatzaile-euskarri eta tinta organikoen zurgatzaile gisa erabili da nagusiki. Hala ere, badago animalia-hondakin horien balorizazio energetikoa egitea proposatu duenik, erregaiari zati txiki bat gehituz. Gainera, hezur horietatik abiatuz, eraginkortasun handiko superkondentsadore-elektrodo gisa erabiltzeko karbono monolitoak ere prestatzea lortu da.

Material horren aplikagarritasuna zuzenean lotuta dagoenez bere egitura porotsuarekin, aktibazio kimiko edo/eta fisikoaren beharra dago porotasun-maila desberdina garatzeko. Aktibazio kimikoa soilik fisikoa baino abantailatsuagoa da, gehienbat, lortutako etekina handiagoa delako eta lortzen den azken materialaren gainazal-azalera handiagoa delako. Halaber, aurrez aktibazio kimikoa egitean, tenperatura txikiagoak behar dira aktibazio fisikoan.

Aktibazioaren eraginkortasuna hainbat faktoreren menpekoa da. Hala nola hondakinaren konposizioa, erabilitako aktibatzaile mota, gehienezko tenperatura, denbora eta kiskaltzea burutu den atmosfera. Horregatik, faktore horiek modu ezberdinean konbinatzeak eragin nabarmena du lortutako materialean eta, beraz, material horren aplikazioan.

Kimikoki sintetizatutako apatitoek erakusten duten aktibitate katalitikoarekin alderatuz, euskarri naturalak etorkizunean aukera ugari izan ditzakeela ondoriozta daiteke. Halaber, hainbat jatorritatik lortutako HAP naturalarekin egindako ikerketak beharrezkoak dira erreproduzigarritasun arazoak gainditzeko.

ESKER ONA

Artikulu honek UPV/EHUren, Eusko Jaurlaritzaren (GV-2018-00038 proiektua) eta Espainiako Ekonomia eta Lehiakortasun Ministeritzaren (ENE2016-74850-R) dirulaguntza jaso du.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ROBERTS, G.W. eta JAMES, S. 1996. «Prion diseases: transmission from mad cows?». *Current biology*, 1, 1247-1249.
- [2] WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2005, Manual de bioseguridad en el laboratorio. <https://www.who.int>.
- [3] DIRECTIVA 1999/31/CE, de 21 de octubre de 200,9 por la que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano.
- [4] K. ISHIKAWA, K., MIYAMOTO, Y., TSUCHIYA, A., HAYASHI, K., TSURU, K., OHE G. 2018 «Physical and histological comparison of hydroxyapatite, carbonate apatite, and β -tricalcium phosphate bone substitutes». *Materials*, 11, 704-719.
- [5] CACCIOTTI, I. 2016. Cationic and Anionic Substitutions in Hydroxyapatite. *Handbook of Bioceramics and Biocomposites-en*. Springer, Suitza.
- [6] MOHD PU'AD, N.A.S., ABDUL HAQ, R.H., MOHD NOH, H., ABDULLAH, H.Z., IDRIS, M.I. eta LEE, T.C. 2020. «Synthesis method of hydroxyapatite: A review». *Materials Today: Proceedings*, 29, 233-239.

- [7] CIOBANU, G., HARJA, M., RUSU, L., MOCANU, A. eta LUCA, C. 2014. «Acid black 172 dye adsorption from aqueous solution by hydroxyapatite as low-cost adsorbent». *Korean Journal of Chemical Engineering*, **31**, 1021-1027.
- [8] KIM, Y. eta LEE, Y.J. 2014. «Characterization of mercury sorption on hydroxylapatite: Batch studies and microscopic evidence for adsorption». *Journal of Colloid and Interface Science*, **430**, 193-199.
- [9] CHUN, S.Y., AN, S.W., LEE, S.J., KIM, J.T. eta CHANG, S.W. 2014. «Optimization of sulfamethoxazole degradation by TiO₂/hydroxyapatite composite under ultraviolet irradiation using response surface methodology». *Korean Journal of Chemical Engineering*, **31**, 994-1001.
- [10] AWASTHI, S., PANDEY, S.K., ARUNAN, E., eta SRIVASTAVA, S. «A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives». *Journal of materials chemistry B*, **9**, 228-249.
- [11] MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN, Estadísticas agrarias: Ganadería. Argitaratua azaroak 2020, <https://www.mapa.gob.es>
- [12] YANG, Y., SUN, C., LIN, B. eta HUANG, Q. 2020. «Surface modified and activated waste bone char for rapid and efficient VOCs adsorption». *Chemosphere*, **256**, 127054.
- [13] ALKURDI, S.S.A., AL-JUBOORI, R.A., BUNDSCHUH, J., BOWTELL, L. eta MCKNIGHT, S. 2020. «Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal». *Environmental Pollution*, **262**, 114221.
- [14] PATEL, S., HAN, J. eta GAO, W. 2015. «Sorption of 17 β -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 1562-1569.
- [15] FOGARASSY, C., TOTH, L., CZIKKELY, M. and FINGER, D.C. «Improving the Efficiency of Pyrolysis and Increasing the Quality of Gas Production through Optimization of Prototype Systems» *Resources*, **8**, 182-196.
- [16] ROJAS-MAYORGA, C.K., SILVESTRE-ALBERO, J., AGUAYO-VILLARREAL, I.A., MENDOZA-CASTILLO, D.I. eta BONILLA-PETRICIOLET, A., 2015. «A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents». *Microporous and Mesoporous Materials*, **209**, 38-44.
- [17] JIMENEZ-CORDERO, D., HERAS, F., ALONSO-MORALES, N., GILARRANZ, M.A. eta RODRIGUEZ, J.J. 2013. «Development of porosity upon physical activation of grape seeds char by gas phase oxygen chemisorption-desorption cycles». *Chemical Engineering Journal*, **231**, 172-181.
- [18] IRIARTE-VELASCO, U., AYASTUY, J.L., ZUDAIRE, L. eta SIERRA, I. 2014. «An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char». *Chemical Engineering Journal*, **251**, 217-227.
- [19] DEYDIER, E., GUILLET, R., SARDA, S. eta SHARROCK, P. 2005. «Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material?». *Journal of Hazardous Materials*, **121**, 141-148.
- [20] ZHOU, X., ZENG, Z., ZENG, G., LAI, C., XIAO, R., LIU, S., HUANG, D., QIN, L., LIU, X., LI, B., YI, H., FU, Y., LI, L. eta WANG, Z. 2020. «Persulfate activa-

- tion by swine bone char-derived hierarchical porous carbon: Multiple mechanism system for organic pollutant degradation in aqueous media». *Chemical Engineering Journal*, **383**, 123091.
- [21] WEI, S., ZHANG, H., HUANG, Y., WANG, W., XIA, Y. eta YU, Z. 2011. «Pig bone derived hierarchical porous carbon and its enhanced cycling performance of lithium-sulfur batteries». *Energy & Environmental Science*, **4**, 736-740.
- [22] BILAL SHAKOOR, M., ALI, S., RIZWAN, M., ABBAS, F., BIBI, I., RIAZ, M., KHALIL, U., KHAN NIAZI, N eta RINKLEBE, J. 2020. «A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water». *International Journal of Phytoremediation*, **22**, 111-126.
- [23] PENG, W., ZHANG, H., LÜ, F., SHAO, L. eta HE, P. 2021. «Char derived from food waste based solid digestate for phosphate adsorption». *Journal of Cleaner Production*, **297**, 126687.
- [24] LIU, K., LI, F., TIAN, Q., NIE, C., MA, Y., ZHU, Z., FANG, L., HUANG, Y. eta LIU, S. 2021. «A highly porous animal bone-derived char with a superiority of promoting nZVI for Cr(VI) sequestration in agricultural soils». *Journal of Environmental Sciences*, **104**, 27-39.
- [25] DENG, L., ZHANG, Y., WANG, Y., YUAN, H., CHEN, Y. eta WU, Y. 2021. «In situ N-, P- and Ca- codoped biochar derived from animal bones to boost the electrocatalytic hydrogen evolution reaction». *Resources, Conservation and Recycling*, **170**, 105568.
- [26] BISWAS, P.P., LIANG, B., TURNER-WALKER, G., RATHOD, J., LEE, Y.C., WANG, C.C., eta CHANG, C.K. 2021. «Systematic changes of bone hydroxyapatite along a charring temperature gradient: An integrative study with dissolution behavior». *Science of the Total Environment*, **766**, 142601.
- [27] SENNECA, O. 2008. «Characterisation of meat and bone mill for coal co-firing». *Fuel*, **87**, 3262-3270.
- [28] SKODRAS, G., GRAMMELIS, P. eta BASINAS, P. 2007. «Pyrolysis and combustion behaviour of coal- MBM blends». *Bioresource Technology*, **98**, 1-8.
- [29] CONESA, J.A., FULLANA, A. eta FONT, R. 2005. «Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues». *Chemosphere*, **59**, 85-90.
- [30] CUMMINS, E.J., MCDONNELL, K.P. eta WARD, S.M. 2006. «Dispersion modelling and measurement of emissions from the co-combustion of meat and bone meal with peat in a fluidised bed». *Bioresource Technology*, **97**, 903-913.
- [31] MARTIN GRAFE, M., KURTHA, J.K., PANTEN, K., RAJ, A.D., BAUM, C., ZIMMER, D., LEINWEBER, P., SCHLOTTER, M. eta SCHULZ, S. 2021. «Effects of different innovative bone char based P fertilizers on bacteria catalyzing P turnover in agricultural soils». *Agriculture ecosystems Environment*, **314**, 107419.
- [32] GOODMAN, P.A., LI, H., GAO, Y., LU, Y.F., STENGER-SMITH, J.D. eta REDEPENNING, J. 2013. «Preparation and characterization of high surface area,

- high porosity carbon monoliths from pyrolyzed bovine bone and their performance as supercapacitor electrodes». *Carbon*, **55**, 291-298.
- [33] SOBCZAK-KUPIEC, A., WZOREK, Z., KIJKOWSKA, R. eta KOWALSKI, Z. 2013. «Effect of calcination conditions of pork bone sludge on behaviour of hydroxyapatite in simulated body fluid». *Bulletin of Materials Science*, **36**, 755-764.
- [34] STAVROPOULOS, A. eta KARRING, T. 2010. «Guided tissue regeneration combined with a deproteinized bovine bone mineral (Bio-Oss) in the treatment of intrabony periodontal defects: 6-year results from a randomized-controlled clinical trial». *Journal of Clinical Periodontology*, **37**, 200-210.
- [35] OBADIAH, A., SWAROOPA, G.A., KUMAR, S.V., JEGANATHAN, K.R. eta RAMASUBBU, A. 2012. «Biodiesel production from Palm oil using calcined waste animal bone as catalyst». *Bioresource Technology*, **116**, 512-516.
- [36] IRIARTE-VELASCO, U., SIERRA, I., ZUDAIRE, L., eta AYASTUY, J. L. 2016. «Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones». *Food and Bioproducts Processing*, **98**, 341-353.
- [37] IRIARTE-VELASCO, U., AYASTUY, J.L., BOUKHA, Z., BRAVO, R. eta GUTIERREZ-ORTIZ, M.A. 2018. «Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction». *Renewable Energy*, **115**, 641-648.