

# Informe final publicable de proyecto

## Evaluación de la madera no comercial de pino para la producción de carbón activado con destino a la potabilización de agua

Código de proyecto ANII: FSA\_1\_2018\_1\_151861

Fecha de cierre de proyecto: 01/04/2022

**TANCREDI MOGLIAZZA, Nestor Alcides** (Responsable Técnico - Científico)

**BRENA BARRAGÁN, Beatriz** (Investigador)

**RUBBO CASSINA, Agustín** (Investigador)

**DÍAZ MARTÍNEZ, Daniela** (Investigador)

**REYES PLASCENCIA, Carmina** (Investigador)

**QUIROGA GUIGOU, Diego** (Investigador)

**CARRASCO-LETELIER, Leonidas** (Investigador)

**PINA RIVEIRO, Ana Claudia** (Investigador)

**RESQUIN PÉREZ, Fernando** (Investigador)

**UMPIÉRREZ VÁZQUEZ, Eleuterio Francisco** (Investigador)

**AMAYA VEZZOSO, Alejandro** (Investigador)

---

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN AGROPECUARIA \\

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN AGROPECUARIA. INIA TACUAREMBÓ \\

FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

## Resumen del proyecto

En Uruguay existen unas 180.000 ha de pino plantadas en los Departamentos de Tacuarembó y Rivera, cuyo fuste no tiene uso comercial, por lo cual se abandona en el campo. Se evaluó la posibilidad de preparar carbón activado, cuyo consumo en Uruguay alcanzó las 1900 t en 2017 y es utilizado mayormente para tratamiento de aguas.

Se preparó carbón activado en polvo y granulado por varias vías, físicas y químicas, utilizando para la granulación alquitrán como aglomerante. Para evaluar si sus características son adecuadas para su uso en la potabilización de agua se estudió la porosidad de los carbones y su capacidad para remover azul de metileno y contaminantes típicos como la atrazina y microcistinas. Se observaron propiedades muy interesantes en algunos de los carbones obtenidos, particularmente los carbones en polvo obtenidos por método químico. Este producto podría aplicarse a nivel nacional para el tratamiento de agua potable por parte de OSE y eventualmente convertirse en un producto de exportación.

**Ciencias Agrícolas / Agricultura, Silvicultura y Pesca / Silvicultura / tecnología de la madera**

**Palabras clave: productos forestales / carbón activado / química de la madera /**

### **Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.**

De acuerdo a datos de la DGF-MGAP actualmente existen unas 260.000 ha de pino plantadas las cuales están concentradas en los departamentos de Tacuarembó, Rivera, Paysandú, Durazno y Cerro Largo (MGAP, 2012). Esas plantaciones tienen como destino la producción de madera sólida con varias cosechas (final e intermedias) a lo largo del ciclo del cultivo y están compuestas por P.taeda y P.elliotti en una relación de 70 y 30%, respectivamente. Las cosechas intermedias (raleos) se producen alrededor de los años 11 y 18 y la tasa rasa próximo a los años 22 a 25. Por el tipo de aprovechamiento la parte procesable del fuste está comprendida desde la base hasta un diámetro con corteza de aproximadamente 24 cm a partir del cual, en la mayoría de los casos, no tiene un uso comercial permaneciendo en campo. Esto determina un bajo grado de aprovechamiento del fuste del orden del 60% que contrasta con las plantaciones de Eucalyptus en las cuales esta porción del árbol tiene un destino celulósico. De acuerdo a estimaciones realizadas por el proyecto PROBIO (2015) las cantidades de biomasa residual en la tala rasa, primer y segundo raleo comercial son de 70, 17 y 19 toneladas secas por hectárea, respectivamente. Esta biomasa está compuesta por las fracciones madera, corteza, ramas y acículas (hojas) en distintas proporciones dependiendo del momento de extracción (cosecha final o intermedias). En promedio la madera con corteza representa alrededor del 30% del peso total de residuos que permanecen en campo después de la cosecha. Cabe destacar que para el cálculo de estos valores fue utilizado un valor de diámetro comercial en punta fina de 19 cm lo cual determina que la disponibilidad de biomasa con los sistemas actuales de aprovechamiento del fuste sea mayor a la referida anteriormente. Es importante tener en cuenta que los resultados empíricos muestran que el grado de extracción de esa biomasa residual (por razones logísticas y de sustentabilidad del sistema) es del orden de 60 a 80% del total del material residual obtenido en la cosecha comercial. Este nivel de aprovechamiento se reduce en la medida que se utilice la madera con corteza y la porción de ramas y hojas de la parte superior del fuste (menor a 22-24 cm). Desde el punto de vista de la extracción de nutrientes las hojas y las ramas concentran en buena medida algunos minerales como el nitrógeno, potasio y calcio. Por tanto el uso de estas fracciones reduciría el reciclado de nutrientes provocando una mayor salida de los mismos del sistema (del Pino et al. 2010, PROBIO 2015). Por otro lado, teniendo en cuenta la baja relación peso/volumen que presentan estas fracciones, la recolección y extracción de los mismos requieren del uso de una maquinaria específica (forwarder para residuos, chipeadora, etc) que resulta en un aumento de los costos de tonelada de biomasa producida. A su vez, este tipo de materiales cumplen la función de protección de suelo de la compactación producida por la maquinaria durante la cosecha y de la erosión producida por la lluvia, en particular en las etapas comprendidas entre la tala rasa y el cierre de copa producido por la siguiente plantación. Estas razones, determinan que a priori las fracciones que presentan el mayor interés para su utilización como materia prima para la producción de biocombustibles y derivados sea la madera con corteza. Tanto en la tala rasa como en los raleos comerciales los sistemas de cosecha utilizados (CTL o full tree, siendo el primero el predominante) implican que el árbol sea apeado, trozado y posteriormente apilado. En este esquema, la cosecha y extracción de la madera con destino a la producción de productos derivados podría realizarse con el mismo tipo de maquinaria que el utilizado actualmente y a un reducido costo comparado con las alternativas de extracción de todos los residuos incluyendo el resto de la copa (Babetreal 5, 2018). Según datos suministrados por las empresas (que incluyen a las plantaciones del litoral oeste) en el año 2015 se cosecharon (mediante tala rasa y raleos) unas 9500 hectáreas de pino. En función de estas estimaciones la disponibilidad media de biomasa residual por año estaría próxima a las 60.000 toneladas de

mantenerse la superficie actualmente plantada. Esta cifra tendrá oscilaciones más o menos importantes en función del área cosechada anualmente en el largo plazo. Teniendo en cuenta que las inversiones forestales son de turnos relativamente prolongados se prevé por tanto que la misma esté disponible en, al menos, los próximos 20 a 25 años.

Esta biomasa, a su vez, tiene la particularidad de que está concentrada en distancias relativamente cortas (un radio aproximado de los 50 km) lo cual es determinante desde el punto de la viabilidad económica de un emprendimiento de aprovechamiento de los residuos. Las operaciones de cosecha forestal no tienen una estacionalidad marcada, aunque durante los meses de invierno se ven reducidas debido a los efectos negativos que provoca la maquinaria en las condiciones del suelo. Esto resulta en que la disponibilidad de biomasa es más o menos constante a lo largo del año con la particularidad de que la misma debe ser almacenada en sitios de acopio para el secado previo a su uso en planta. No obstante esto, importa señalar que parte de esta superficie se prevé que en los próximos años sea sustituida con especies de eucaliptos en particular en la zona norte. Si bien esa porción del fuste en las plantaciones de *E. grandis* en la actualidad tienen un destino celulósico podrían eventualmente ser una materia prima para la producción de productos derivados. La biomasa residual proveniente de esta especie tiene ventajas con respecto al pino en el sentido de que contiene menor proporción de lignina sumado al hecho de que su extracción se realiza sin corteza la cual tiene menor contenido de celulosa y hemicelulosas. A diferencia de lo que ocurre con los eucaliptos, los pinos plantados en el país tienen un bajo grado de aprovechamiento de madera debido a lo explicado anteriormente. Esto determina que después de la cosecha permanezcan en campo importantes cantidades de biomasa ya que no existe un mercado definido para este tipo de productos. Esto es de particular relevancia teniendo en cuenta que existe una extensa superficie plantada y concentrada en un radio de pocos kilómetros, fundamentalmente en la zona norte aunque también se destacan algunas áreas del litoral oeste. El uso de este tipo de biomasa que hoy es considerada un residuo en la producción de madera sólida podría estar perfectamente acoplada a las operaciones de cosecha convencionales utilizadas en este tipo de sistemas forestales sin incurrir en costos adicionales a los registrados actualmente. Es necesario por tanto, adaptar tecnologías de transformación de esa materia prima en productos de alto valor agregado. Tales como recientemente se ha logrado obtener de *Pinus pinaster* polifenoles con capacidades antioxidantes de interés para la industria farmacéutica y/o alimentaria (Celhay, 2013; Celhay et al., 2014); carbón activado para potabilizar agua (Meullemiestre et al., 2013; Meullemiestre, 2014), potencialmente contaminada con cianotoxinas (por eutroficación de cursos de agua por la agricultura) o bioetanol (Bonifacino et al., 2018; Lopretti et al., 2016).

El carbón activado es el principal material adsorbente que se utiliza comercialmente. Consiste en un material con alto contenido de carbono y alta porosidad, que por adsorción superficial puede retener distintos tipos de sustancias, tales como contaminantes en medio líquido o gaseoso. Por tal razón se utiliza principalmente en el tratamiento de aguas, en especial para potabilización. El carbón activado puede prepararse a partir de cualquier material con un contenido de carbono moderado, como carbón mineral o vegetal, residuos agrícolas o forestales.

Los métodos de preparación, que se clasifican en método físico o térmico y método químico, son bien conocidos desde 1900 y son la base de una industria desarrollada en todo el mundo, principalmente Europa, Norteamérica y Asia. En el método físico el material de partida se carboniza previamente a 600-800°C y el carbonizado resultante se "activa" por gasificación parcial a 800°C con CO<sub>2</sub> o vapor de agua; la reacción del carbono con estos gases (por ejemplo: C + CO<sub>2</sub> = 2CO) produce la porosidad necesaria, que puede controlarse para que sea principalmente microporosa (poros de ancho inferior a 2 nm). En el método químico, el material se mezcla con un "agente activante" (generalmente KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u otros) y la mezcla al ser calentada a 400°C o más se piroliza y deshidrata, aumentando el porcentaje de carbono final y o telas o como monolitos (Çeçen y Akta#351;, 2012; Bottani y Tascón, 2008; Marsh y Rodríguez Reinoso, 2006; Bansal y Goyal, 2005).

La demanda mundial en 2018 fue de 2 millones de t y su producción crece a un ritmo de 8% anual (Freedonia, 2014).

El carbón activado no se produce en Uruguay. Por el contrario, es importado en su totalidad, en un volumen que ha ido creciendo hasta alcanzar las 1900 t en 2017 (Uruguay XXI, 2018); el principal uso es la potabilización de agua por el organismo estatal OSE, aunque también es usado como decolorante por la industria alimentaria y para recuperación de oro en minería. En el caso de OSE, los datos recientes indican un uso creciente: 79 t en 2011, 164 t en 2012, 175 t en 2013, 286 t en 2014 y 944 en 2015, con un promedio de 700 t anuales en el período (comunicación interna y Nota de apoyo de OSE). Se utiliza tanto carbón activado en polvo como granulado.

En este proyecto se planteó la posibilidad de producir carbón activado a partir de una materia prima de baja utilización y con las propiedades más adecuadas para el tratamiento de potabilización de agua a nivel nacional. Esto implica producir un adsorbente con características fisicoquímicas adecuadas para la remoción de los contaminantes más comunes que se suelen encontrar en las fuentes de agua en Uruguay. Se planteó la preparación de carbón activado en polvo a partir de la madera de pino y carbón activado granulado a partir de la misma madera, cáscara de arroz (que le aportaría dureza por su alto contenido en sílice) y un aglomerante adecuado. La obtención de carbones activados adecuados para potabilización de agua permitiría encarar un estudio de viabilidad económico para la sustitución del carbón activado importado por carbón activado

nacional, con las ventajas estratégicas correspondientes, y considerar producir y exportar el producto al exterior, logrando así una importante valorización de los residuos de partida, un mejoramiento de las condiciones de operación del sector forestal dedicado al pino y un posible mercado de exportación de un producto nacional.

## **Metodología/Diseño del estudio**

### **CUANTIFICACION, UBICACIÓN Y EVALUACIÓN DE COSTOS E IMPACTOS DE RESIDUOS DE PINO**

En el marco de este proyecto INIA compartió sus resultados del proyecto "Desarrollo de estrategias tecnológicas y análisis de sustentabilidad para producción de etanol y coproductos" (FSA\_1\_2018\_1\_151861) financiado por ANII, en el que INIA: (1) cuantificó la disponibilidad actual y en largo plazo de la cantidad de residuos de pino por hectárea de las cosechas (intermedias y finales) en las regiones de Tacuarembó y Rivera; (2) realizó una cartografía de la disponibilidad de residuos en perímetros de un radio aproximado a los 50 km; (3) estimó los costos de extracción (recolección) y transporte a una planta en la región Norte; (4) estimó la extracción de nutrientes; (5) estimó el balance y rentabilidad energética de los ecodiseños de procesos propuestos para la cosecha de residuos y (6) ajustó las ecuaciones para predecir la disponibilidad de residuos en función de parámetros del crecimiento de los árboles. También proporcionó las muestras de madera de pino para desarrollar los ensayos.

Actividades que fueron desarrolladas por el Ing. Agr. Fernando Resquín y el BQ. Leonidas Carrasco-Letelier de INIA.

### **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO**

a) Acondicionamiento y caracterización de la madera de pino y cáscara de arroz. La madera de pino (*Pinus elliottii*) y la cáscara de arroz se molieron, tamizaron y caracterizaron por análisis elemental (C,H,N,S y O por diferencia), análisis inmediato por termogravimetría en N<sub>2</sub> (humedad, volátiles y carbono fijo), porcentaje de cenizas por norma UNE-EN-14775, determinación de densidad aparente por norma UNE-EN 15103 y micrografías SEM.

b) Se adquirió un equipo automático de adsorción de calidad reconocida internacionalmente, Micromeritics ASAP 2020. El mismo se instaló en el edificio Anexo de Facultad de Química fue puesta a punto por el Prof. Alejandro Amaya, en colaboración con el Ayudante Diego Quiroga.

c) Activación física. Se obtuvo carbón activado en polvo con vapor de agua a distintas temperaturas y tiempos

d) Activación química. Se obtuvo carbón activado en polvo utilizando como agentes activantes H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y KOH a 600°C y 60 min.

e) Carbón activado granular: se preparó a partir de las muestras de carbón activado en polvo aglomerando con alquitrán de madera y agregando cáscara de arroz en polvo para aumentar la dureza.

f) Caracterización de los carbones activados. Se determinaron los rendimientos. En el equipo adquirido, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y se determinaron área específica superficial por método BET, volumen y distribución de microporos, distribución DFT y volumen total.

g) Adsorción de azul de metileno. Se estudiaron las cinéticas e isotermas de adsorción de azul de metileno para cinco diferentes muestras de carbón activado, en polvo y granular, como una medida de su desempeño como adsorbentes en fase líquida.

### **EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL CARBÓN ACTIVADO GENERADO**

Se realizaron estudios para determinar la capacidad de adsorción de atrazina y microcistina, contaminantes muy presentes en la actualidad en las aguas a potabilizar. Los análisis de atrazina los realizó el grupo integrado por el Prof. Eleuterio Umpiérrez y la Ayudante Daniela Díaz utilizando GC-ECD.

El estudio de adsorción de microcistinas (standard y bloom de microcistinas) lo realizó el grupo dirigido por la Prof. Beatriz Brena con la colaboración del Ayudante Agustín Rubbo.

## **Resultados, análisis y discusión**

### **CUANTIFICACION Y UBICACIÓN DE RESIDUOS**

Los resultados del proyecto han permitido cuantificar la disponibilidad de la biomasa residual de pino de las plantaciones del norte del país que actualmente no tienen un uso comercial. En los rodales comerciales se ha detectado que el nivel de aprovechamiento del fuste de los árboles están en el orden del 65 % permaneciendo en campo la porción restante sin posibilidades actuales de utilización debido a los requerimientos de las plantas de procesamiento. Esto determina que la porción del fuste con diámetros entre 24 y 6 cm con corteza no sea utilizada lo cual a escala de la superficie plantada en los grupos de suelos Coneat nro. 7 representa un importante volumen de madera.

Como resultado de este proyecto se han estimado los niveles de biomasa potencialmente utilizable por hectárea en las cosechas intermedias (raleos) y final (tala rasa). Esto ha permitido proyectar la cantidad y ubicación de la biomasa disponible

actual y en un plazo de 20 años para los departamentos de Tacuarembó y Rivera.

A su vez se ajustaron modelos de estimación del volumen de madera residual a nivel de árbol individual en función de parámetros como la altura y el diámetro a la altura del pecho.

#### HUELLA DE CARBONO DE LA PRODUCCIÓN DE MADERA DE PINO PARA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

El valor de la Huella de Carbono de la producción de madera de pino que se utilizaría en la producción de carbón activado corresponde a 0.69 kg CO<sub>2</sub>-eq.m<sup>-3</sup>.año<sup>-1</sup>, sin considerar el secuestro de carbono de las raíces.

Los mayores aportes están dados por las operaciones de cosecha y en segundo lugar por el raleo y la preparación del suelo.

La madera de pino presenta una Huella de Carbono que ofrece un espacio importante para incrementarla, durante la transformación a carbón activado, sin llegar a superar la huella de carbono de materias primas similares.

#### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

Para la activación por método físico, los rendimientos en base seca a temperaturas entre 700°C y 850°C estuvieron entre 18% y 13% para 60 min de activación y entre 21% y 13% para 30 min. Para la activación por método químico los rendimientos de carbón activado lavado y seco están entre 12% y 16% para KOH y entre 31% y 37% para H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, variando según la proporción madera/agente.

En los ensayos de granulación, los únicos carbones de los que se obtuvieron granulados de resistencia mecánica adecuada fueron los preparados por método físico, utilizando alquitrán de pirólisis de madera de pino como aglomerante, en relación másica 1:1. Los granulados con adición de cáscara de arroz no presentaron buenas propiedades mecánicas.

La determinación de área BET indicó valores de entre 600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> hasta 2090 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para carbones en polvo activados por método físico; el valor máximo correspondió a al carbón activado a 800°C por 1 hora. Para método químico, y relación másica 1:1, con KOH el área fue de 700 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fue de 2450 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Cabe mencionar que a nivel comercial un área de 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> es considerado un valor muy bueno. En todos los casos los carbones activados fueron fundamentalmente microporosos. Para los carbones activados granulares no fue posible determinar el área, se trabajará en mejorar esta caracterización.

Los estudios cinéticos de adsorción de azul de metileno a 29°C indicaron un muy buen ajuste al modelo de reacción de pseudo segundo orden, mientras que solo el CA\_H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se ajusta bien al modelo de pseudo primer orden. Por otra parte, solo el CA\_KOH obtuvo un buen ajuste a los modelos de Elovich y de Difusión interparticular, lo que demuestra una fuerte presencia de fenómenos de difusión intraparticular e interparticular para este carbón activado. Para los CA en polvo el tiempo de equilibrio fue inferior a 100 min, en tanto para el CA\_H<sub>2</sub>O\_G fue de 500 min.

En cuanto a las isotermas de adsorción de azul de metileno, se observó que las isotermas de las muestras CA\_KOH y CA\_H<sub>2</sub>O\_G se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, las muestras CA\_H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y CA\_H<sub>2</sub>O\_800°C tuvieron un mejor ajuste al modelo de Temkin y un CA Comercial (Merck) tuvo un mejor ajuste al modelo de Jovanovic. Para ninguna de las muestras se obtuvo un buen ajuste del modelo de Langmuir. Los valores máximos de capacidad se obtuvieron a bajas concentraciones (< 1 mgL<sup>-1</sup>) y fueron del orden de 220 mg g<sup>-1</sup> para el CA\_H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y CA\_H<sub>2</sub>O\_800°C.

#### EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL CARBÓN ACTIVADO GENERADO

##### Adsorción de atrazina

Se utilizó atrazina Sigma Aldrich, 99,8% de pureza y pentacloronitrobenzeno como estándar interno en la determinación por GC. Se trabajó a 21°C. Las cinéticas indicaron que el tiempo de equilibrio era de entre 8 y 28 horas para los carbones activados obtenidos, en tanto llegaba a 58 hs para el CA Comercial de referencia. Las isotermas fueron curvas sigmoideas con mesetas que alcanzan las 0,1-0,2 microgramos (ug) de atrazina adsorbida por mg de carbón y un máximo a mayor concentración cercano a los 0,3 ug mg<sup>-1</sup> para el CA\_H<sub>2</sub>O\_G, 0,4 ug mg<sup>-1</sup> para el CA\_KOH y el CA\_H<sub>2</sub>O\_800°C y 0,5 ug mg<sup>-1</sup> para el CA\_H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, similar al CA Comercial. Las concentraciones máximas con que se trabajó fueron de 20 ug L<sup>-1</sup>. Según la Norma UNIT 833:2008 vigente, el máximo permitido en aguas potables es de 3 ug L<sup>-1</sup>. Se observa en todos los casos que hasta una concentración inicial de 5 ug L<sup>-1</sup> el agregado de 10 mg de CA remueve prácticamente un 100% de la atrazina, por lo que los resultados son auspiciosos.

##### Adsorción de microcistinas MCs.

El estudio de adsorción de bloom de microcistinas se realizó a 20°C; en el estudio cinético se comprobó que el modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor ajustó para todos los CA; en los tres casos los t<sub>1/2</sub> fueron menores a 15 minutos. En cuanto a las isotermas, el modelo de Freundlich mostró un mejor ajuste. Esto estaría indicando que la superficie de adsorción es heterogénea. En los tres casos la capacidad de adsorción alcanza los 8 mg g<sup>-1</sup> para concentraciones de 6 mg L<sup>-1</sup>.

Se estudió también la adsorción de MCs puras a efectos de comparación. Para todos los CA estudiados, utilizando 27 ugL<sup>-1</sup>, el porcentaje de remoción de MCs a una concentración de 25 ugL<sup>-1</sup> (niveles de MCs elevados que pueden llegar a observarse en las tomas de agua potable) fueron como mínimo de 97.5%, aún en presencia del bloom.

## Conclusiones y recomendaciones

Las estimaciones de madera de pino residual en los departamentos de Tacuarembó, Rivera, Cerro Largo y Treinta y Tres indican un máximo cercano a las 600.000 m<sup>3</sup> para 2023-2024, un mínimo cercano a los 60.000 m<sup>3</sup> en 2028 y un nuevo máximo de 750.000 m<sup>3</sup> en 2036.

El valor de la Huella de Carbono de madera de pino para producción de carbón activado se estimó en 0.69 kg CO<sub>2</sub>-eq.m<sup>-3</sup>.año<sup>-1</sup>, sin considerar el secuestro de carbono de las raíces.

La madera de pino presenta una Huella de Carbono que ofrece un espacio importante para incrementarla, durante la transformación a carbón activado, sin llegar a superar la huella de carbono de materias primas similares.

Los carbones activados en polvo preparados a partir de madera de pino tanto por método físico como químico presentaron características muy buenas de porosidad y buenas capacidades de adsorción en fase líquida, medida por adsorción de azul de metileno. El carbón activado granular presentó dificultades en su preparación y caracterización, por lo que se deberá buscar a futuro mejoras en el método de preparación.

En la evaluación del comportamiento de los carbones activados en polvo se obtuvo una remoción adecuada de microcistinas. Un bloom conteniendo 25 ugL<sup>-1</sup> de MCs disueltas (superior a lo que se encuentra usualmente en las tomas de agua bruta de las plantas de tratamiento), tratado con 27 mgL<sup>-1</sup> de CA, alcanzaría una concentración de 0.6 ugL<sup>-1</sup> de MCs, quedando por debajo de la concentración máxima permitida para agua potable

También se evaluaron buenas capacidades de adsorción de Atrazina, contaminante típico del agua potable, ya que 10 mg de cualquiera de los CA preparados removieron casi la totalidad del contaminante hasta concentraciones de 5 ug L<sup>-1</sup>, concentración por encima del máximo permitido. La máxima capacidad de adsorción la presentó el CA obtenido por método químico con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## Referencias bibliográficas

### Para Madera y Carbón Activado

- Amaya A., Píriz J., Tancredi N., Cordero T. Activated carbon pellets from Eucalyptus tar and char. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (3), 987-991, 2007.
- Amaya A., Medero N., Tancredi N., Silva H., Sardello F., Deiana C. Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technology*, 98 (8), 1635-1641, 2007.
- Amaya, A., Corengia, M., Cuña, A., De Vivo, J., Sarachik, A., Tancredi, N. Preparation of charcoal pellets from Eucalyptus wood with different binders. *Journal of Energy and Natural Resources*, 4 (2), 34 – 39, 2015.
- Bottani, E. y Tascón, J. (Eds.), *Adsorption by carbons*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- Celhay, C. Fractionnement de coproduits de pin maritime (*Pinus pinaster*) et de peuplier (*Populus tremula*) pour l'obtention d'extraits polyphénoliques à activité antioxydante: procédé d'extraction aqueuse en extracteur bi-vis et étude des conditions subcritiques (Doctoral dissertation), 2013.
- Celhay, C., Mathieu, C. E., Candy, L., Vilarem, G., & Rigal, L. Aqueous extraction of polyphenols and antiradicals from wood by-products by a twin-screw extractor: Feasibility study. *Comptes Rendus Chimie*, 17(3), 204-211, 2014.
- Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Tancredi N., Píriz J., Vivó G., Rodríguez J. Influence of surface composition and pore structure on Cr(III) adsorption onto activated carbons. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(24), 6042-6048, 2002.
- Deiana, A. C., Sardella, M. F., Silva, H., Amaya, A., Tancredi, N. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. *J. of Hazardous Materials*, 172, 13-19 2009.
- Del Pino, A. Hernandez, J, Arrarte, J. Descomposición de los residuos de Pinus taeda en Uruguay. 2010. En: Jornada de actualización Técnica, 10 años de investigación en producción forestal. Montevideo\_2010.
- Dirección Nacional de Energía. Planificación, Estadística y Balance. Informe encuesta leña, 2012.
- Ferhan Çeçen and Özgür Aktaç, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, Wiley, Weinheim, 2012.
- Freedonia. Informe técnico sobre industria del carbón activado. 2014.
- Granados, R. Venturini, A. Amaya, M. Sergio, N. Tancredi, C. Deiana. Activated carbons obtained from rice husk: influence of leaching on textural parameters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(14), 4754-4757, 2008.
- Harry Marsh y Francisco Rodríguez Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Leal da Silva, E., Ortega, M.R., Correa, P., Cuña, A., Tancredi, N., Malfatti, C. Influence of activated carbon porous texture in catalyst activity for ethanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (27), 14760-14767, 2014.
- M.P. Monge, M. P., Magnoli, A. P., Bergesio, M. V., Tancredi, N., Magnoli, C. E., Chiacchiera, S. M. Activated carbons as potentially useful non-nutritive additives to prevent the effect of fumonisin B1 on the sodium bentonite activity against chronic aflatoxicosis *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33, 1043-1052, 2016.
- MGAP-consultada en diciembre de 2012. <http://www.mgap.gub.uy/unidad-ejecutora/direccion-general-forestal/informacion-tecnica/estadisticas-y-mercados/recurso-forestal>.
- Milich P., Möller F., Píriz J., Vivó G., Tancredi N. The influence of preparation methods and surface properties of activated carbons on Cr(III) adsorption from aqueous solutions. *Sep. Sci. and Tech.*, 37 (6), 1453-1467, 2002.
- Roop Chand Bansal y Meenakshi Goyal. *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis, Boca Raton, 2005.
- Tancredi N., Cordero T., Medero N., Möller F., Píriz J., Plada C. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *J. of Colloid and Interface Science*, 279 (2), 357-363, 2004.
- Tancredi N., Cordero T., Rodríguez Mirasol J., Rodríguez J. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *J. Fuel*, 75 (15), 1701-1706, 1996.
- Tancredi N., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J. Activated carbons from eucalyptus wood. Influence of the carbonization temperature. *J. Separation Science and Technology*, 32(6), 1115 - 1126, 1997.
- Tancredi N., Gabús M., Yoshida M. I., Cuña, A. Thermal studies of wood impregnated with ZnCl<sub>2</sub>. *Eur. J. Wood Prod.* 75 (4), 633-638, 2017.
- Uruguay XXI. Información proporcionada a solicitud, 2018

### Para Huella de Carbono

- Allen, M.R., Barros, V.R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., Church, J.A., Clarke, L., Dahe, Q., Dasgupta, P., Dubash, N.K., others, 2014. IPCC fifth assessment synthesis report-climate change 2014 synthesis report.

Arena, N., Lee, J., Clift, R., 2016. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. *Journal of Cleaner Production* 125, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.073>

Beretta-Blanco, A., & Carrasco-Letelier, L. (2021). Relevant factors in the eutrophication of the Uruguay River and the Río Negro. *Science of The Total Environment*, 761, 143299.

Barker, J.R., Baumgardner, G.A., Lee, J.J., McFarlane, J.C., 1995. Carbon sequestration and forest management at DOD Installations: An exploratory study. Environmental Research Laboratory, EPA, Corvallis.

Berg, S., 1997. Some aspects of LCA in the analysis of forestry operations. *J. Clean. Prod.* 5, 211–217. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(97\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(97)00040-1)

Berg, S., Karjalainen, T., 2003. Comparison of greenhouse gas emissions from forest operations in Finland and Sweden. *For. Int. J. For. Res.* 76, 271–284. <https://doi.org/10.1093/forestry/76.3.271>

Berg, S., Lindholm, E.-L., 2005. Energy use and environmental impacts of forest operations in Sweden. *J. Clean. Prod.* 13, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.09.015>

Beyer, R., & Rademacher, T. (2021). Species Richness and Carbon Footprints of Vegetable Oils: Can High Yields Outweigh Palm Oil's Environmental Impact?. *Sustainability*, 13(4), 1813.

Beyer, R.M., Durán, A.P., Rademacher, T.T., Martin, P., Tayleur, C., Brooks, S.E., Coomes, D., Donald, P.F., Sanderson, F.J., 2020. The environmental impacts of palm oil and its alternatives. <https://doi.org/10.1101/2020.02.16.951301>

Beyer et al., (2020) The environmental impacts of palm oil and its alternatives. <https://doi.org/10.1101/2020.02.16.951301>

del-Campo, B. g., Morris, M. d., Laird, D. a., Kieffer, M. m., Brown, R. c., 2015. Optimizing the production of activated carbon from fast pyrolysis char. *Technology* 03, 104–113. <https://doi.org/10.1142/S2339547815400026>

Ferrari, G. M. (2020). Water flow and temperature as main factors that regulate phytoplankton and cyanobacterial blooms in a large subtropical river. *Innotec*, (20 jul-dic), 30-66.

Garcia, R., Freire, F., 2014. Carbon footprint of particleboard: A comparison between ISO/TS 14067, GHG Protocol, PAS 2050 and Climate Declaration. *J. Clean. Prod.* 66, 199–209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.073>

Gorissen, A., de Visser, A., 2004. Modelling carbon sequestration: with a focus on grassland, effects on climate and management. *Plant Research International*.

GreenDelta, 2014. OpenLCA.

Gu, H., Bergman, R., Anderson, N., Alanya-Rosenbaum, S., 2018. Life cycle assessment of activated carbon from woody biomass. *Wood and Fiber Science*. 50(3): 229-243 50, 229–243.

ISO, 2018a. ISO 14067:2018(en), Greenhouse gases — Carbon footprint of products — Requirements and guidelines for quantification, ISO 14067.

ISO, 2018b. ISO 14064-1:2018(en), Greenhouse gases — Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals, ISO 14064-1.

ISO, 2013. ISO/TR 14069:2013(en), Greenhouse gases — Quantification and reporting of greenhouse gas emissions for organizations — Guidance for the application of ISO 14064-1, ISO 14069.

Kim, M.H., Jeong, I.T., Park, S.B., Kim, J.W., 2019. Analysis of environmental impact of activated carbon production from wood waste. *Environmental Engineering Research* 24, 117–126. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.104>

Nair, P. K., Mohan Kumar, B., & Naresh Kumar, S. (2018). Climate change, carbon sequestration, and coconut-based ecosystems. In *The Coconut Palm (Cocos nucifera L.)-Research and Development Perspectives* (pp. 779-799). Springer, Singapore.

Pandey, D., Agrawal, M., 2014. Carbon footprint estimation in the agriculture sector, in: *Assessment of Carbon Footprint in Different Industrial Sectors*, Volume 1. Springer, pp. 25–47..

PROBIO, 2015. Mejoramiento en la calidad de la información vinculada con la utilización de la biomasa forestal. MVOTMA, INIA, Tacuarembó, Uruguay.

Rachid-Casnati, C., Mason, E.G., Woollons, R.C., 2019. Using soil-based and physiographic variables to improve stand growth equations in Uruguayan forest plantations. *IForest - Biogeosciences For.* 12, 237. <https://doi.org/10.3832/ifer2926-012>

Rachid-Casnati, C., Resquin, F., Carrasco-Letelier, L., 2021. Availability and Environmental Performance of Wood for a Second-Generation Biorefinery. *Forests* 12, 1609. <https://doi.org/10.3390/f12111609>

Sharma, R., Pradhan, L., Kumari, M., Bhattacharya, P., 2020. Assessment of Carbon Sequestration Potential of Tree Species in Amity University Campus Noida. *Environ. Sci. Proc.* 3, 52. <https://doi.org/10.3390/IECF2020-08075>

Turner, D., Lee, J., Koerper, G.J., Barker, J., 1993. Forest sector carbon budget of the United States: Carbon pools and flux under alternative policy options. Environmental Protection Agency.

Unwin, G.L., Kriedemann, P.E., 2000. Principles and process of carbon sequestration by trees (Technical paper No. 64). Research and Development Division. State Forest of New South Wales, Sydney, Australia.

Yagasaki, Y., Shirato, Y., 2014. Assessment on the rates and potentials of soil organic carbon sequestration in agricultural lands



in Japan using a process-based model and spatially explicit land-use change inventories—Part 1: Historical trend and validation based on nation-wide soil monitoring. *Biogeosciences* 11, 4429–4442.

Para MCs

Aubriot, L., Bonilla, S., Falkner, G. (2011) Adaptive phosphate uptake behaviour of phytoplankton to environmental phosphate fluctuations. *FEMS Microbiol. Ecol.* 77, 1–16

Ávila, O. M. (2012). Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Bogotá, Colombia.

Bonilla, S., Haakonsson, S., Somma, A., Gravier, A., Britos, A., Vidal, L., De León, L., Brena, B. M., Pérez, M., Piccini, C., Martínez de la Escalera, G., Chalar, G., González-Piana, M., Martigani, F., Aubriot, L. (2015) Cianobacterias y cianotoxinas en ecosistemas límnicos de Uruguay. *INNOTEC* 2015, 10, 9 – 22

Castellar, G. C., Vilorio, C. A., Morrison, C. A., Angulo, E. R., & Zambrano, A. M. (2017). Evaluación de un carbón activado comercial en la remoción del colorante DB2. *Revista colombiana de ciencia animal*, 9(2), 164-170.

Catherine, A., Bernard C., Spoo L. and Bruno, M. in Jussi Meriluoto, Spoo and Codd. Chapter 11. Microcystins and Nodularins in *Handbook of cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis*, Wiley. 2017

Chalar, G. (2009) The use of phytoplankton patterns of diversity for algal bloom management. *Limnologica* 39, 200–208.

Chorus, I and Bartram, J. Editors. *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management* Edited by WHO, 1999.

Chorus, I. and Welker, M. *Toxic cyanobacteria in water*. 2nd ed. Boca Ratón: CRC Press. 2021.

Cook, D. and Newcombe, G. (2002) Removal of microcystin variants with powdered activated carbon. *Water Science & Technology: Water Supply* 2(5/6), 201-207.

Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1994) Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon, *Water Research*, 28 (8) 1735-1742.

Hart, J., Fawell, J. K. and Croll, B. (1998) The fate of both intra- and extracellular toxins during drinking water treatment. *Water Supply* 16(1/2), 611-616.

Kruk, C., Martínez, A., Martínez, G., Trinchin, R., Manta, G., Segura, A., Piccini, C., Brena, B., Yannicelli, B., Fabiano, G., Calliari, D. (2021) Rapid freshwater discharge on the coastal ocean as a mean of long distance spreading of an unprecedented toxic cyanobacteria bloom, *Science of The Total Environment*, 754, 142362.

Mashile, P. P., Mpupa, A., & Nomngongo, P. N. (2018). Adsorptive removal of microcystin-LR from surface and wastewater using tyre-based powdered activated carbon: Kinetics and isotherms. *Toxicon*, 145, 25-31.

Montenegro Calvo, M. J. (2017). Evaluación del proceso de adsorción en tres tipos de carbón activado granular para una fuente de agua superficial. Universidad de los Andes, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Bogotá, Colombia.

Newcombe, G. (2002) Removal of algal toxins from drinking water using ozone and GAC. AWWA Research Foundation Report, American Water Works Association, Denver, CO.

Penedo Medina, M., Manals Cutiño, E. M., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110-124.

Pérez, M; González-Spienza. G.; Sienna, D; Ferrari, G.; Last, M.; Last, J; Brena, B M. (2013) Limited analytical capacity for cyanotoxins in developing countries may hide serious environmental health problems. Simple and affordable methods may be the answer. *Journal of Environmental Management (E)*, 114, 63 – 71.

Spoo, L. and Catherine, A. (2017). Tables of Microcystins and Nodularins. Appendix 3. In *Handbook of cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis*. Wiley.

UKWIR (1996) Pilot scale GAC tests to evaluate toxin removal. UK Water Industry Research Ltd. Report No. 96/DW/07/1, London, UK.

US Environmental Protection Agency, USEPA (2014) Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water System. EPA/810/F11001

US Environmental Protection Agency, USEPA (2016) Water Treatment Optimization for Cyanotoxins. EPA 810-B-16-007.

WHO 1998 Guidelines for Drinking-water Quality. Second edition, Addendum to Volume 2, Health Criteria and Other Supporting Information. World Health Organization, Geneva.

WHO 2020 a. Cyanobacterial toxins: Anatoxin-a and analogues; Cylindrospermopsins; Microcystins; Saxitoxins. Background documents for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality and Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Geneva: World Health Organization.

WHO 2020 b. Cyanobacterial toxins: microcystins. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality and Guidelines for safe recreational water environments. Geneva: World Health Organization

(WHO/HEP/ECH/WSH/2020.6)

## **Licenciamiento**

Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional. (CC BY-NC)