

Informe final publicable de proyecto

Producción de adsorbentes de contaminantes acuosos mediante la valorización de lignina residual.

Código de proyecto ANII: FCE_3_2022_1_172592

Fecha de cierre de proyecto: 01/10/2025

REYES PLASCENCIA, Carmina (Responsable Técnico - Científico)

AMAYA VEZZOSO, Alejandro (Investigador)

DE VIVO GIUSTO, Jorge Pascual (Investigador)

MORA, Kiby (Investigador)

PINA RIVEIRO, Ana Claudia (Investigador)

TANCREDI MOGLIAZZA, Nestor Alcides (Investigador)

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

\\ UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA \\

FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

Este proyecto buscó convertir los residuos de madera de pino, un desecho abundante en Uruguay, en materiales capaces de limpiar el agua contaminada.

La idea central fue aprovechar la lignina, una sustancia presente en la madera que normalmente se descarta durante la producción de bioetanol. Para ello se estudió su transformación en carbón activado, un material con una estructura porosa que atrapa contaminantes disueltos en el agua, como los colorantes industriales.

El proceso tuvo varias etapas. Primero, la madera fue tratada químicamente (organosolv) para separar la lignina y los carohidratos, estos últimos utilizados para la producción de bioetanol. Luego, esa lignina se sometió a altas temperaturas y presión en presencia de agua, un proceso llamado carbonización hidrotermal, para obtener un sólido rico en carbono. Finalmente, ese sólido fue activado uímicamente con hidróxido de potasio para desarrollar su estructura porosa y maximizar su capacidad de adsorber contaminantes.

Los resultados mostraron que los carbones activados obtenidos son muy eficaces para eliminar el azul de metileno, un colorante típico de la industria textil, del agua. El mejor material desarrollado logró adsorber hasta 265 mg de colorante por gramo de carbón, un valor comparable a los mejores materiales reportados a nivel internacional. También se estudió si tratar la superficie del carbón con soda cáustica mejoraba aún más su desempeño, obteniéndose capacidades de hasta 340 mg/g en algunos casos.

En conjunto, el proyecto demostró que es posible producir, a partir de residuos forestales nacionales, materiales de alta calidad para el tratamiento de efluentes, contribuyendo tanto al cuidado del ambiente como al aprovechamiento sustentable de recursos disponibles en el país.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Físico-Química, Ciencia de los Polímeros, Electroquímica / Fenomenos de superficie

Palabras clave: Adsorbentes / Métodos hidrotérmicos / Valorización de residuos /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

Antecedentes

La contaminación del agua es uno de los principales problemas ambientales a nivel global. Entre los contaminantes más frecuentes en los efluentes industriales se encuentran los colorantes, utilizados masivamente en industrias como la textil, papelera y alimentaria. La mayoría de estos compuestos no son biodegradables, lo que significa que persisten en el ambiente una vez que son descargados en cuerpos de agua. Su presencia impide el paso de la luz solar, inhibe la fotosíntesis y altera las cadenas alimentarias acuáticas. Algunos de ellos, además, son tóxicos para los seres humanos y otros organismos vivos (Fortune Business Insights, 2020).

Frente a esta problemática, las autoridades de numerosos países han implementado regulaciones cada vez más estrictas para el tratamiento de efluentes industriales. Entre los métodos disponibles para eliminar

estos contaminantes del agua, la adsorción es el más utilizado, ya que combina alta eficiencia con relativa simplicidad de operación y costos razonables (Üner et al., 2016). El carbón activado es el adsorbente más empleado en este tipo de tratamientos, gracias a su estructura porosa muy desarrollada y su gran superficie interna, que le permiten retener grandes cantidades de contaminantes (Singh et al., 1996; González-García, 2018).

Sin embargo, el carbón activado tiene un costo considerable y Uruguay lo importa casi en su totalidad. Según datos proporcionados por Obras Sanitarias del Estado, entre 2010 y 2018 se adquirió un promedio de 640 toneladas de este material por año, a un costo aproximado de un dólar por kilogramo (Lamotte, 2019). Esto representa un gasto significativo para el país y una dependencia externa en un insumo estratégico para la potabilización y el tratamiento del agua.

A nivel global, se proyectaba que el mercado de carbón activado creciera de 3,12 mil millones de dólares en 2021 a 4,50 mil millones en 2028, siendo el tratamiento de agua el segmento con mayor demanda, representando más del 30 % del mercado (Fortune Business Insights, 2020; Mordor Intelligence, 2021).

Por otro lado, Uruguay cuenta con una industria forestal en expansión. Las especies más cultivadas son el eucalipto y el pino, con más de 300.000 hectáreas plantadas al momento del inicio de este proyecto, y la Dirección General Forestal estableció una meta de plantación y reforestación de 1.942.000 hectáreas para el año 2030 (Pou Ferrari, 2016). El procesamiento de la madera de pino en aserraderos genera grandes volúmenes de residuos que no tienen un aprovechamiento claro. Se estima que los principales aserraderos del país producen cerca de 477.000 toneladas anuales de residuos de madera de pino en base seca (Böthig y Arrejuría, 2021). Estos materiales, ricos en lignina y celulosa, representan una oportunidad concreta para su transformación en productos de mayor valor agregado.

En este contexto, el concepto de biorrefinería cobra especial relevancia. Una biorrefinería es una instalación que aprovecha integralmente la biomasa, transformando sus distintos componentes en productos útiles. En el caso de la madera de pino, la celulosa puede utilizarse para producir bioetanol (Mutturi et al., 2014; da Silva et al., 2018), mientras que la lignina, que hasta ahora representa una corriente residual sin uso, podría transformarse en carbón activado. Esta perspectiva integrada no solo reduce los residuos generados sino que también mejora la viabilidad económica del proceso.

La lignina es el componente de la madera con mayor contenido de carbono, lo que la convierte en un precursor muy adecuado para la producción de materiales carbonosos (González-García, 2018; Rodríguez Correa et al., 2017). Para extraerla de la biomasa de forma eficiente se puede utilizar el pretratamiento organosolv, un proceso que emplea solventes orgánicos como el etanol junto con agua y un catalizador alcalino. Este tratamiento permite separar la lignina en una fase líquida, dejando la celulosa en la fracción sólida para su posterior fermentación. Las condiciones del proceso, incluyendo temperatura, concentración de etanol y concentración del catalizador alcalino, determinan en gran medida el rendimiento de recuperación de lignina (Ruiz et al., 2011; Gonçalves et al., 2016).

Uno de los métodos más prometedores para la carbonización de la lignina es la carbonización hidrotermal, que consiste en someter el material a temperaturas elevadas en presencia de agua a presión, típicamente entre 180 y 250 °C. Durante este proceso, la estructura de la lignina sufre reacciones de deshidratación, descaroilación y ruptura de enlaces, seguidas de la formación de radicales fenólicos que condensan y repolimerizan produciendo un sólido denominado hydrochar (Wikberg et al., 2015; Zhu et al., 2014). Este hydrochar puede ser posteriormente activado químicamente para desarrollar la estructura porosa

necesaria para una buena capacidad de adsorción.

La activación química con hidróxido de potasio es particularmente efectiva para este tipo de materiales, ya que genera áreas superficiales muy elevadas y una alta microporosidad (Tay et al., 2009). La temperatura y el tiempo de activación tienen efectos importantes sobre la morfología de la superficie, el área específica y el tamaño de los poros (Danish y Ahmad, 2018). Asimismo, se ha reportado que la modificación superficial de los carbones activados mediante tratamientos alcalinos puede mejorar su afinidad por determinados contaminantes, al incorporar grupos funcionales cargados en su superficie (Villegas Aguilar et al., 2002; Shim et al., 2001). El estudio de adsorción del azul de metileno es ampliamente utilizado para evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados, por ser un método estandarizado que permite comparar de forma eficaz distintos materiales y por tratarse de un colorante de uso masivo en la industria textil (Jiang et al., 2022; Islam et al., 2015; El-Bery et al., 2022).

Problema de investigación

A pesar del potencial que representa la lignina residual del procesamiento de la madera de pino como precursor de carbón activado, su aprovechamiento con este fin no había sido suficientemente estudiado en el contexto de las biorrefinerías lignocelulósicas. En particular, existían al momento de iniciar este proyecto aspectos poco explorados en la literatura científica, como el efecto de incorporar el agente activante directamente durante el proceso de carbonización hidrotermal (Jain et al., 2015), el impacto de las condiciones de activación sobre las propiedades del material resultante y la posibilidad de mejorar la capacidad adsorbente mediante la funcionalización superficial de los carbones activados obtenidos a partir de lignina, sinergia que tampoco había sido reportada en la literatura.

Objetivos

El objetivo general del proyecto fue estudiar la producción y modificación estructural del hydrochar de lignina y su efecto en la adsorción de azul de metileno, un colorante catiónico ampliamente utilizado como modelo en estudios de adsorción por ser representativo de los contaminantes presentes en efluentes de la industria textil (Jiang et al., 2022; Hameed et al., 2007).

Para alcanzar ese objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos específicos. En primer lugar, recuperar lignina a partir de residuos de madera de pino mediante el pretratamiento organosolv, para ello se estudió el efecto de la concentración de etanol, la temperatura y la concentración de hidróxido de sodio en el proceso. En segundo lugar, estudiar el efecto de incorporar hidróxido de potasio como agente activante durante la síntesis hidrotermal. En tercer lugar, estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de activación química sobre la morfología y las propiedades texturales del carbón activado, mediante un diseño experimental en el rango de 560 a 840 °C y 18 a 102 minutos, rangos seleccionados en base a resultados reportados para materiales comparables (Jain et al., 2015; Jiang et al., 2022). En cuarto lugar, evaluar el efecto de la funcionalización básica con NaOH sobre la capacidad de adsorción de colorantes catiónicos (Villegas Aguilar et al., 2002). Finalmente, determinar la cinética e isoterma de adsorción de azul de metileno para los distintos materiales sintetizados, y estudiar el efecto del pH del medio sobre el proceso de adsorción.

Justificación

Desde una perspectiva económica y de soberanía tecnológica, el país depende actualmente de la

importación de carbón activado para sus procesos de potabilización y tratamiento de efluentes. Desarrollar la capacidad de producir este material a partir de recursos locales, como los residuos forestales de pino, representa una oportunidad concreta de reducir esa dependencia y generar valor a partir de materiales que hoy no tienen un aprovechamiento adecuado.

Desde el punto de vista científico, el proyecto aborda preguntas que aún no tenían respuesta clara en la literatura especializada, como el efecto de la incorporación del agente activante durante la síntesis hidrotermal y la posibilidad de que la activación y la funcionalización actúen de manera sinérgica para mejorar la capacidad adsorbente.

Finalmente, el proyecto se enmarca en el concepto de bioeconomía circular, promoviendo el aprovechamiento integral de la biomasa forestal disponible en el país y reduciendo los residuos generados por la industria maderera. Este enfoque es consistente con las estrategias nacionales e internacionales de desarrollo sostenible y uso eficiente de los recursos naturales, y sienta las bases para futuros desarrollos a escala industrial que podrían beneficiar tanto al sector productivo como a la sociedad uruguaya en su conjunto.

Metodología/Diseño del estudio

Acondicionamiento y caracterización de la biomasa

La materia prima utilizada fue madera de pino (*Pinus taeda* L.) de 12 años de edad, proveniente de plantaciones nacionales. Con el objetivo de estandarizar la granulometría y adecuar el tamaño de partícula a los requerimientos del reactor, la madera fue molida y tamizada para obtener fracciones de tamaño de partícula adecuado.

La caracterización de la biomasa incluyó la determinación del contenido de extractivos, lignina, humedad, cenizas, volátiles y carbono fijo, así como el análisis elemental para cuantificar los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia.

La cuantificación de extractivos se realizó mediante extracción Soxhlet con etanol, siguiendo el protocolo propuesto por Sluiter (2008). El contenido de lignina se determinó mediante el método estándar de hidrólisis ácida en dos etapas desarrollado por el NREL (Sluiter et al., 2012), que permite cuantificar tanto la lignina insoluble en ácido, denominada lignina Klason y determinada gravimétricamente, como la lignina soluble en ácido, cuantificada por espectrofotometría UV-visible. El contenido de humedad, cenizas y volátiles se determinó por métodos gravimétricos según las normas ASTM E871-82, E1755-01 y E872-82 respectivamente.

Deslignificación por pretratamiento organosolv

Con el objetivo de recuperar la lignina presente en la madera de pino, la biomasa fue sometida a un pretratamiento organosolv. En una primera etapa se aplicaron las condiciones establecidas en el plan de trabajo original, basadas en la metodología desarrollada por Ruiz et al. (2011). Sin embargo, bajo estas condiciones se obtuvo un grado de deslignificación muy bajo, por lo que fue necesario optimizar las variables del proceso.

Para ello se aplicó un diseño experimental central compuesto con tres factores: temperatura, concentración de etanol y concentración de NaOH, construido y analizado con el software Design-Expert 13. Los ensayos se realizaron en un reactor Parr disponible en el laboratorio, explorando rangos de temperatura, concentración

de etanol y concentración de NaOH seleccionados en base a la literatura especializada (Ruiz et al., 2011; Gonçalves et al., 2016). Este diseño permitió identificar las condiciones que maximizaron la recuperación de lignina en la fase líquida y cuantificar el efecto e interacción de cada variable sobre el rendimiento del proceso.

Finalizado cada tratamiento, la suspensión obtenida se filtró para separar la fracción sólida, rica en celulosa, del licor gastado, en el cual se encontraban disueltas la lignina y la hemicelulosa. La fracción sólida fue caracterizada mediante análisis elemental y determinación de lignina para verificar el grado de deslignificación alcanzado. La lignina presente en el licor gastado fue precipitada mediante acidificación, recuperada por centrifugación, lavada hasta neutralidad y secada hasta peso constante.

Adicionalmente, con el objetivo de estudiar la posibilidad de incorporar el agente activante desde esta etapa del proceso, se realizó un pretratamiento adicional sustituyendo el NaOH por KOH bajo las mismas condiciones que resultaron óptimas con NaOH.

Síntesis de hydrochars por carbonización hidrotermal

A partir de los licores gastados obtenidos en el pretratamiento organosolv se llevaron a cabo ensayos de carbonización hidrotermal (CHT). Previo a la CHT, el etanol presente en los licores fue eliminado mediante evaporación al vacío. Se evaluaron distintas condiciones de síntesis, incluyendo muestras neutralizadas, muestras con adición de KOH como agente activante, muestras preparadas con lignina comercial como referencia y muestras que conservaban el álcali remanente del proceso organosolv.

Todas las CHT se llevaron a cabo en el reactor Parr a temperatura y tiempo de reacción seleccionados en base a la literatura especializada (Wikberg et al., 2015; Zhu et al., 2014; Cheng et al., 2018), ajustando la relación lignina/líquido en base a antecedentes del propio grupo de trabajo (Reyes Plascencia y Tancredi, 2021). La recuperación de los sólidos se realizó por filtración o mediante secado directo según las características de cada muestra, estrategia definida a partir de las observaciones realizadas durante los ensayos. Los sólidos obtenidos fueron denominados HT, HT-NaOH, HT-LigCom-KOH y HT-KOH respectivamente y fueron caracterizados por análisis elemental y análisis termogravimétrico para determinar su contenido de carbono y cenizas.

Síntesis de carbones activados

Se utilizaron dos tipos de hydrochar como precursores para la activación química. El primero fue obtenido incorporando KOH directamente durante el proceso hidrotérmico y el segundo fue preparado mediante impregnación húmeda del hydrochar con una solución de KOH, manteniéndose en contacto durante varias horas y secándose posteriormente.

Para estudiar el efecto de las condiciones de activación sobre el material con KOH incorporado durante el proceso hidrotérmico, se implementó un diseño experimental central compuesto con dos factores, temperatura y tiempo, analizado mediante el software Design-Expert 13. Los rangos explorados fueron seleccionados dentro de los rangos óptimos reportados en la literatura para materiales comparables (Jain et al., 2015; Jiang et al., 2022). Para el material preparado por impregnación húmeda se estudiaron distintas temperaturas de activación con un tiempo fijo.

La activación de ambos materiales se llevó a cabo en una mufla acoplada a un sistema de flujo continuo de nitrógeno, que permitió mantener una atmósfera inerte durante todo el tratamiento térmico, previniendo la

oxidación del material. Finalizado el tratamiento, los carbones activados fueron lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, secados hasta peso constante y se calculó el rendimiento del proceso.

Los carbones activados seleccionados fueron caracterizados mediante análisis textural por adsorción/desorción de nitrógeno, determinándose el área BET, el área microporosa, el volumen de mesoporos y microporos y el radio promedio de poro. Adicionalmente se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (ATG).

Funcionalización superficial

La funcionalización de los materiales seleccionados se llevó a cabo mediante impregnación en medio alcalino con NaOH a temperatura ambiente, condiciones previamente utilizadas por el grupo de trabajo (Calastretti et al., 2021). Posteriormente, los materiales fueron lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados hasta peso constante. Este procedimiento se aplicó a un hydrochar, un carbón activado producido por impregnación húmeda y un carbón activado donde el agente activante fue incorporado durante el proceso hidrotérmico.

Estudios de adsorción de azul de metileno

Se realizaron ensayos de adsorción de azul de metileno a temperatura ambiente, estudiando la influencia de la concentración inicial del colorante y el tiempo de contacto. Los experimentos se llevaron a cabo bajo agitación y la variación de la concentración del colorante se midió mediante espectrofotometría UV-visible. Antes de cada medición se tomó una alícuota de la solución y se centrifugó para separar el adsorbente del líquido.

Para los estudios cinéticos, se puso en contacto el adsorbente con una solución de azul de metileno de concentración conocida y se midió la absorbancia en función del tiempo hasta alcanzar el equilibrio. La cantidad adsorbida en cada tiempo se calculó a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en cada punto, el volumen de solución y la masa de adsorbente utilizada.

Para la determinación de las isothermas de adsorción, se utilizaron soluciones con distintas concentraciones iniciales de colorante con una cantidad fija de adsorbente. Una vez alcanzado el equilibrio, el adsorbente fue separado por centrifugación y se midió la absorbancia del sobrenadante para determinar la concentración final del colorante.

Finalmente, el efecto del pH sobre la adsorción fue estudiado con el material que presentó la mayor capacidad adsorbente. Se prepararon soluciones de azul de metileno con distintos valores de pH en el rango de 2 a 13, se mezclaron con el adsorbente y, una vez alcanzado el equilibrio, se determinó la concentración final del colorante y se registró el pH final de cada solución.

Resultados, análisis y discusión

Caracterización de la biomasa

La madera de pino utilizada presentó una composición típica para este tipo de especie, con un contenido de lignina cercano al 34 %, un bajo contenido de cenizas y una proporción de carbono de aproximadamente 49 %. Estos valores son consistentes con los reportados en la literatura para maderas blandas y confirman que

la materia prima seleccionada es adecuada para la producción de precursores carbonosos. El bajo contenido de cenizas es particularmente relevante, ya que indica una escasa presencia de sales inorgánicas que podrían interferir en los procesos posteriores de carbonización y activación.

Deslignificación por pretratamiento organosolv

Las condiciones iniciales de pretratamiento, basadas en la metodología propuesta originalmente, resultaron insuficientes para lograr una deslignificación significativa, obteniéndose rendimientos muy bajos. Esto llevó a replantear el diseño experimental e incorporar un rango más amplio de variables, lo que permitió identificar condiciones considerablemente más eficientes.

El análisis estadístico del diseño experimental central compuesto reveló que la concentración de álcali y la temperatura fueron los factores con mayor influencia sobre el rendimiento de deslignificación, mientras que la concentración de etanol tuvo un efecto menor dentro del rango evaluado. Este resultado es relevante desde el punto de vista económico y ambiental, ya que sugiere que es posible trabajar con menores proporciones de solvente orgánico sin comprometer significativamente la recuperación de lignina, lo que reduce los costos del proceso y su impacto ambiental asociado al uso de solventes. Las condiciones óptimas identificadas permitieron alcanzar un grado de deslignificación superior al 60 %, superando el objetivo planteado inicialmente de al menos 50 % (Ruiz et al., 2011).

La sustitución del NaOH por KOH bajo las mismas condiciones óptimas resultó en una menor eficiencia de deslignificación, alcanzando aproximadamente la mitad del rendimiento obtenido con NaOH. Este resultado indica que, si bien el KOH puede incorporarse desde esta etapa con el objetivo de simplificar el proceso global, su uso como catalizador del organosolv no es tan eficiente como el NaOH para la extracción de lignina.

El análisis elemental de las ligninas obtenidas mostró un enriquecimiento en carbono y una disminución del contenido de oxígeno respecto a la madera de partida en prácticamente todas las condiciones evaluadas, con contenidos de carbono entre 59 y 68 % en la mayoría de los casos. Este enriquecimiento es atribuible a la pérdida de carbohidratos, más ricos en oxígeno, y a reacciones de condensación ocurridas durante el tratamiento. En algunos casos se obtuvieron ligninas con mayor contenido de carbono y menor contenido de oxígeno que una lignina comercial de referencia, lo que las posiciona como precursores de alta calidad para la producción de carbón activado. La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido mostró cambios estructurales en la biomasa tratada consistentes con una remoción efectiva de lignina, incluyendo adelgazamiento de las paredes celulares y pérdida de membranas en las estructuras traqueales, más pronunciados en los tratamientos con NaOH que con KOH.

Síntesis de hydrochars

La carbonización hidrotermal del licor gastado del organosolv demostró ser una vía efectiva para obtener materiales sólidos ricos en carbono. El análisis elemental de los hydrochars evidenció un aumento significativo en el contenido de carbono y una marcada reducción del oxígeno respecto a la biomasa de partida, confirmando la ocurrencia de procesos de carbonización. Los materiales sintetizados sin álcali y con lignina comercial presentaron los mayores grados de carbonización, con contenidos de carbono cercanos al 75 %, mientras que el material sintetizado con NaOH mostró menor grado de carbonización. El uso de KOH durante la CHT favoreció la carbonización respecto al NaOH, y permitió además retener el agente activante distribuido en la estructura del material, lo que constituye una ventaja significativa para las etapas

posteriores de activación al eliminar la necesidad de una impregnación separada. Desde el punto de vista del proceso, esto representa una simplificación relevante que podría traducirse en menores costos y tiempos de producción a escala industrial.

Síntesis y caracterización de carbones activados

La activación química con KOH generó carbones activados con áreas superficiales significativamente superiores a las del hydrochar precursor. El análisis estadístico del diseño experimental confirmó que la temperatura fue el factor más influyente sobre el rendimiento de activación, con un efecto no lineal: los rendimientos más bajos se obtuvieron a condiciones intermedias de temperatura y tiempo, mientras que en los extremos del dominio experimental se obtuvieron rendimientos mayores. Este comportamiento se atribuye a que en condiciones intermedias predominan las reacciones de gasificación y pérdida de masa, mientras que a temperaturas más elevadas y tiempos más prolongados se forman estructuras más estables con mayor desarrollo poroso.

El material activado a mayor temperatura y tiempo de activación presentó el área superficial más alta del conjunto, superando los 1000 m²/g, con una marcada microporosidad. En contraste, el material activado a menor tiempo bajo las mismas condiciones de temperatura mostró un perfil más mesoporoso. Esta diferencia en la distribución de tamaño de poros tuvo consecuencias directas sobre el comportamiento adsorbente de cada material, como se discute más adelante.

Los materiales preparados por impregnación húmeda mostraron rendimientos de activación considerablemente superiores a los obtenidos con el hydrochar con KOH incorporado durante el proceso hidrotérmico, aunque con áreas superficiales menores. Esto sugiere que la incorporación del activante durante la CHT, si bien simplifica el proceso, requiere condiciones de activación más severas para alcanzar un desarrollo poroso comparable.

Funcionalización superficial

El tratamiento de funcionalización con NaOH resultó en rendimientos cercanos al 100 % en todos los casos, lo que indica que los materiales son estables bajo las condiciones alcalinas utilizadas. Este resultado confirma la robustez de los materiales sintetizados y su capacidad para ser modificados superficialmente sin degradación significativa de su estructura.

Estudios de adsorción de azul de metileno

Los ensayos cinéticos mostraron diferencias claras en el comportamiento de los distintos materiales. El carbón activado con KOH incorporado durante el proceso hidrotérmico y activado a mayor temperatura y tiempo presentó tanto una adsorción inicial elevada como la mayor capacidad final, alcanzando valores de aproximadamente 260 mg/g. Este comportamiento fue atribuido a su mayor área superficial y microporosidad interconectada, que favoreció tanto la velocidad de difusión inicial como la capacidad máxima de retención del colorante. Los otros carbones activados sin funcionalizar se estabilizaron en valores menores, en torno a 140 mg/g, mientras que el hydrochar sin activar mostró capacidades de adsorción muy inferiores, lo que confirma que la etapa de activación es determinante para el desempeño adsorbente del material.

La funcionalización con NaOH aceleró la adsorción inicial en los materiales producidos por impregnación,

pero no mejoró la capacidad final en los materiales con mayor desarrollo poroso. Sin embargo, los carbones activados funcionalizados alcanzaron capacidades de adsorción en el rango de 300 a 340 mg/g, superando en algunos casos a los carbones activados sin funcionalizar. Esto sugiere que la funcionalización puede ser especialmente beneficiosa en materiales con menor desarrollo de microporos, donde los grupos funcionales incorporados en la superficie compensan parcialmente la menor área disponible, mejorando la afinidad por el colorante catiónico.

Las isotermas de adsorción mostraron que los carbones activados funcionalizados presentaron alta afinidad por el azul de metileno incluso a concentraciones bajas del colorante en solución, comportamiento consistente con isotermas tipo Langmuir, donde los sitios de adsorción tienen alta afinidad inicial. Este tipo de comportamiento es altamente deseable para aplicaciones de tratamiento de agua, donde frecuentemente se trabaja con concentraciones bajas de contaminante.

El estudio del efecto del pH evidenció que la capacidad de adsorción del material con mayor desempeño aumentó de forma clara y continua al incrementarse el pH del medio, desde valores bajos a pH ácido hasta valores máximos a pH básico. Este comportamiento es consistente con un mecanismo de atracción electrostática entre la superficie del adsorbente, que adquiere carga negativa a pH básico, y el azul de metileno, que es un colorante de carga positiva. Este resultado también indica que el punto de cero carga del material se encuentra en la zona ácida, y que condiciones básicas son las más favorables para la adsorción de este tipo de contaminantes.

Impactos del proyecto

Desde el punto de vista ambiental, los resultados obtenidos demuestran que es posible producir adsorbentes eficientes para el tratamiento de efluentes a partir de residuos forestales que actualmente no tienen un aprovechamiento adecuado. La valorización de estos residuos bajo un enfoque de biorrefinería contribuye a reducir la carga ambiental asociada a su disposición y a disminuir la presión sobre los recursos naturales, en línea con los principios de la bioeconomía circular.

Desde el punto de vista económico, el desarrollo de una ruta nacional de producción de carbón activado a partir de residuos de pino representa una oportunidad concreta de reducir la dependencia del país respecto a la importación de este insumo estratégico, cuya demanda a nivel nacional es significativa. A largo plazo, la implementación de esta tecnología a escala industrial podría generar nuevas fuentes de ingreso para el sector forestal, crear puestos de trabajo especializados.

Desde el punto de vista social, el acceso a tecnologías eficientes y de menor costo para el tratamiento del agua potable y de efluentes industriales beneficia directamente a la población, tanto en términos de calidad del agua como de reducción de costos para los organismos públicos encargados de su gestión. En un contexto de creciente presión sobre los recursos hídricos y de mayor exigencia regulatoria en materia ambiental, disponer de adsorbentes producidos localmente con alto desempeño representa un avance significativo para el país.

Conclusiones y recomendaciones

La madera de pino (*Pinus taeda* L.) demostró ser una materia prima adecuada para la producción de carbón activado. Su composición, con un contenido de lignina cercano al 34 % y un bajo contenido de cenizas, es consistente con lo esperado para maderas blandas y favorece la obtención de precursores carbonosos de calidad. Estos resultados confirman el potencial de los residuos forestales de pino disponibles en Uruguay

como punto de partida para una cadena de valorización de biomasa orientada a la producción de materiales funcionales.

El pretratamiento organosolv permitió deslignificar la biomasa de forma efectiva una vez optimizadas las condiciones del proceso. El análisis estadístico reveló que la concentración de álcali y la temperatura fueron los factores más influyentes sobre el rendimiento de lignina recuperada en el licor gastado, mientras que la concentración de etanol tuvo una influencia menor dentro del rango evaluado. Este hallazgo es relevante desde el punto de vista económico y ambiental, ya que abre la posibilidad de reducir el uso de solvente orgánico sin comprometer significativamente la eficiencia del proceso. Las condiciones óptimas identificadas permitieron alcanzar un grado de deslignificación superior al 60 %, superando el objetivo planteado inicialmente.

La sustitución de NaOH por KOH en el pretratamiento organosolv resultó en una menor eficiencia de deslignificación, alcanzando aproximadamente la mitad del rendimiento obtenido con NaOH. Si bien esta alternativa fue explorada con el objetivo de simplificar el proceso global incorporando el agente activante desde etapas tempranas, los resultados indican que el KOH no es tan eficiente como el NaOH para la extracción de lignina bajo las condiciones evaluadas. No obstante, la lignina obtenida con KOH presentó características morfológicas y elementales adecuadas para su uso como precursor carbonoso, por lo que esta vía no debe descartarse sino seguir siendo estudiada y optimizada.

La carbonización hidrotérmica del licor gastado del organosolv demostró ser una vía efectiva para obtener hydrochars con alto contenido de carbono y bajo contenido de oxígeno, confirmando la ocurrencia de procesos de carbonización. La adición de KOH durante el proceso hidrotérmico favoreció la carbonización respecto al uso de NaOH y permitió retener el agente activante en la estructura del material, lo que constituye una estrategia prometedora para simplificar y acortar el proceso de producción de carbón activado al eliminar la etapa de impregnación posterior. Esta integración de etapas tiene implicancias directas sobre la viabilidad económica del proceso a escala industrial, al reducir tiempos, insumos y operaciones unitarias.

La activación química con KOH generó carbones activados con áreas superficiales significativamente superiores al aumentar la temperatura y el tiempo de activación. El material con mayor área superficial y microporosidad, obtenido a mayor temperatura y tiempo de activación, superó los 1000 m²/g, valor comparable a los mejores carbones activados comerciales reportados en la literatura para materiales de origen lignocelulósico. El análisis estadístico del diseño experimental confirmó que la temperatura fue el factor más influyente sobre el rendimiento de activación, con un efecto no lineal que evidencia la existencia de una interacción entre temperatura y tiempo que debe tenerse en cuenta para optimizar el proceso.

En los ensayos de adsorción de azul de metileno, el carbón activado con KOH incorporado durante el proceso hidrotérmico y activado a mayor temperatura y tiempo fue el material de mayor desempeño, alcanzando una capacidad de adsorción cercana a 265 mg/g, muy superior a los demás carbones activados sin funcionalizar. Este comportamiento fue explicado por su mayor área superficial y microporosidad interconectada, que favoreció tanto la velocidad de adsorción inicial como la capacidad máxima. Estos valores son competitivos respecto a materiales reportados en la literatura para la adsorción de azul de metileno (Jiang et al., 2022; El-Bery et al., 2022; Hameed et al., 2007), lo que valida la ruta de síntesis desarrollada.

En cuanto a la funcionalización con NaOH, si bien no mejoró la capacidad de adsorción en los materiales con mayor desarrollo poroso, los carbones activados funcionalizados mostraron una adsorción inicial más rápida

y capacidades en el rango de 300 mg/g. Esto sugiere que la funcionalización puede ser especialmente beneficiosa en materiales con menor desarrollo de microporos, y que la combinación de activación y funcionalización puede ser una estrategia efectiva para determinadas aplicaciones donde se requiere una adsorción rápida desde el inicio del contacto con el efluente.

El estudio del efecto del pH demostró que la adsorción de azul de metileno es fuertemente dependiente de las condiciones del medio, aumentando de forma continua al incrementarse el pH desde valores ácidos hasta valores básicos. Este comportamiento es consistente con un mecanismo de atracción electrostática entre la superficie del adsorbente cargada negativamente a pH básico y el colorante catiónico, y sugiere que el punto de cero carga del material se encuentra en la zona ácida.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran la viabilidad técnica de valorizar el licor gastado del pretratamiento organosolv de residuos de pino para la producción de carbones activados con capacidades de adsorción competitivas, contribuyendo al concepto de biorrefinería lignocelulósica y al aprovechamiento integral de la biomasa forestal disponible en Uruguay.

A partir de los resultados obtenidos y las limitaciones identificadas durante el desarrollo del proyecto, se plantean las siguientes recomendaciones para orientar trabajos futuros.

Si bien los estudios realizados con azul de metileno permitieron evaluar el desempeño de los materiales sintetizados y compararlo con la literatura, se recomienda extender los estudios de adsorción a otros contaminantes relevantes para los efluentes industriales nacionales, incluyendo colorantes aniónicos, metales pesados y otros compuestos. Esto permitirá ampliar el espectro de aplicación de los materiales desarrollados y comprender mejor la influencia de los grupos funcionales superficiales sobre la selectividad del adsorbente frente a distintos tipos de contaminantes.

Se recomienda evaluar el desempeño de los mejores materiales en efluentes más complejos y en condiciones representativas de entornos reales. Los ensayos realizados en este proyecto utilizaron soluciones modelo con un único contaminante en agua destilada, condiciones que no reflejan la complejidad de los efluentes industriales reales, los cuales contienen mezclas de contaminantes, sales, materia orgánica y variaciones de pH que pueden afectar significativamente el proceso de adsorción. La evaluación en matrices más complejas es un paso imprescindible para avanzar hacia la validación tecnológica de los materiales desarrollados.

Finalmente, se recomienda avanzar hacia ensayos a mayor escala que permitan evaluar la reproducibilidad del proceso de síntesis, los costos de producción reales y la factibilidad de integrar esta tecnología en el marco de una biorrefinería lignocelulósica operativa en Uruguay. Este paso, junto con la divulgación de los resultados obtenidos a los actores del sector forestal e industrial interesados, es fundamental para que el conocimiento generado en este proyecto pueda traducirse en beneficios concretos para la sociedad uruguaya.

Productos derivados del proyecto

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
Artículo científico	Bioenergía y desarrollo sostenible: Alternativa en la producción de biocombustibles	Carmina Reyes Plascencia, Kiby Mora, Nestor Tancredi		https://hdl.handle.net/20.500.12008/54699	Finalizado
Póster	Valorization of Lignocellulosic Biomass by Hydrothermal Methods: Lignin Recovery and Production of Activated Carbon for Dye Removal	Carmina Reyes Plascencia, Kiby Mora, Nestor Tancredi		https://programme.conference-biomass.com/abstract.php?idabs=23714&idses=1972&idtopic=23	En proceso
Póster	Influencia de Parámetros Operativos del Proceso Organosolv en la Recuperación de Lignina	Kiby Mora, Carmina Reyes Plascencia, Nestor Tancredi		https://hdl.handle.net/20.500.12008/54697	Finalizado
Póster	Poster: Adsorción de colorante con lignina y lignina funcionalizada.	Carmina Reyes Plascencia, Kiby Mora		https://hdl.handle.net/20.500.12008/54686	Finalizado

Referencias bibliográficas

Böthig, S. & Arrejuría, S. (2021). *Residuos de la cadena de transformación mecánica de la madera en Uruguay*. Latitud. https://www.latitud.org.uy/media/Stephany-Arrejuria_Residuos-de-la-cadena-de-transformación-mecánica-de-la-madera-en-Uruguay.pdf

Calastretti, M., et al. (2021). Estudio de la adsorción de colorante mediante residuo de caña de azúcar, hydrochar e hydrochar funcionalizado. *Libro de resúmenes de ENAQUI 7*, 81.

Cheng, S., et al. (2018). Catalytic liquefaction of pine sawdust and in-situ hydrogenation of bio-crude over bifunctional Co-Zn/HZSM-5 catalysts. *Fuel*, 223, 252–260.

Danish, M. & Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1–21.

da Silva, A. R. G., et al. (2018). Evaluation of organosolv pretreatment for bioethanol production from lignocellulosic biomass: solvent recycle and process integration. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8, 397–411.

El-Bery, H. M., et al. (2022). High adsorption capacity of phenol and methylene blue using activated carbon derived from lignocellulosic agriculture wastes. *Scientific Reports*, 12, 5499.

Fortune Business Insights. (2020). *Activated carbon market size, share and COVID-19 impact analysis, 2021-2028*. <https://www.fortunebusinessinsights.com/activated-carbon-market-102175>

Gonçalves, F. A., et al. (2016). Bioethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis* and *Zymomonas mobilis* from delignified coconut fibre mature and lignin extraction according to biorefinery concept. *Renewable Energy*, 94, 353–365.

González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414.

Hameed, B. H., et al. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819–825.

Islam, M. A., et al. (2015). Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52, 57–64.

Jain, A., et al. (2015). Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 203, 178–185.

Jiang, F., et al. (2022). High-pressure carbon dioxide-hydrothermal enhance yield and methylene blue adsorption performance of banana pseudo-stem activated carbon. *Bioresource Technology*, 354, 127137.

Lamotte, L. (2019). En 2018 OSE compró seis veces más carbón activado que en 2010. *La Diaria*.

- Mordor Intelligence. (2021). *Activated carbon market: Growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts (2022-2027)*. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/activated-carbon-market>
- Mutturi, S., et al. (2014). Developments in bioethanol fuel-focused biorefineries. En *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation* (pp. 259–302). Elsevier Ltd.
- Pou Ferrari, R. (2016). *Forestación en Uruguay*. Plus-ultra.
- Reyes Plascencia, C. & Tancredi, N. (2021). Estudio de la distribución de biocrudo e hydrochar en la LHT de lodos de lignina. En *Libro de resúmenes del ENAQUI 7*, 247.
- Rodríguez Correa, C., et al. (2017). Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5, 8222–8233.
- Ruiz, H. A., et al. (2011). Development and characterization of an environmentally friendly process sequence (autohydrolysis and organosolv) for wheat straw delignification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164, 629–641.
- Shim, J.-W., et al. (2001). Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, 39.
- Singh, B., et al. (1996). Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water. *Carbon*, 34.
- Sluiter, A. (2008). *Determination of extractives in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Technical Report NREL/TP-510-42619.
- Sluiter, A., et al. (2012). *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Technical Report NREL/TP-510-42618.
- Tay, T., et al. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 481–485.
- Üner, O., et al. (2016). Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from *Citrullus lanatus* rind: Kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227.
- Uruguay XXI. (2021). *Sector forestal en Uruguay*. <https://www.investinuruguay.uy/es/sectores/forestal-madera-1/>
- Villegas Aguilar, et al. (2002). Incremento de la capacidad de adsorción de carbones activados obtenidos a partir de efluentes renovables mediante lavado con soluciones de NaOH. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 6.
- Wikberg, H., et al. (2015). Structural and morphological changes in Kraft lignin during hydrothermal carbonization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3, 2737–2745.

Zhu, Z., et al. (2014). Analysis of product distribution and characteristics in hydrothermal liquefaction of barley straw in subcritical and supercritical water. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 737–743.

Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional. (CC BY-NC-SA)