

ACTIVACIÓN CONVENCIONAL Y ASISTIDA POR MICROONDAS DE BIOMASAS FORESTALES EN CARBONES ACTIVADOS PARA REMOCIÓN DE FENOL EN AGUA

G.V. Nunell^{1,2}, P.R. Bonelli^{1,2} y A.L. Cukierman^{1,2,3}

¹Universidad de Buenos Aires, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Depto. de Industrias, PINMATE, Int. Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria, (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.

²CONICET, Godoy Cruz 2290. (C1425FQB) Buenos Aires, Argentina.

³Universidad de Buenos Aires, Fac. de Farmacia y Bioquímica, Depto. de Tecnología Farmacéutica, Cátedra de Tecnología Farmacéutica II, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.
Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

Recibido:28-08-17; Aceptado:30-10-17.

RESUMEN.- Se emplearon piñas de la especie *Pinuscanariensis* (PC) y madera de *Parkinsoniaaculeata* (PA) para la obtención de carbones activados (CAs) mediante activación química, utilizando H₃PO₄ como agente activante. Se estudió la incidencia del precursor y del tipo de tratamiento térmico aplicado (convencional y mediante asistencia por microondas) en la obtención de CAs sobre sus principales características y sobre su efectividad en la remoción de fenol en agua. Todos los CAs resultaron predominantemente mesoporosos. Los CAs obtenidos mediante asistencia por microondas presentaron un área BET algo inferior a la de los CAs desarrollados con calentamiento convencional, pero evidenciaron un mayor contenido de grupos funcionales superficiales. La remoción de fenol resultó independiente del precursor para los CAs obtenidos mediante calentamiento convencional, mientras que el CA derivado de PC con calentamiento por microondas presentó un nivel de remoción algo superior. Esto se atribuyó a su mayor área superficial BET y a su mayor contenido de funcionalidades ácidas superficiales.

Palabras claves: carbones activados; activación química, microondas, residuos forestales, Fenol.

CONVENTIONAL AND MICROWAVE-ASSISTED ACTIVATION OF FOREST BIOMASSES INTO ACTIVATED CARBONS FOR PHENOL REMOVAL FROM WATER

ABSTRACT.- *Pinuscanariensis* cones(PC) and *Parkinsoniaaculeata* wood sawdust(PA) were used to obtain activated carbon (ACs) by chemical activation, using H₃PO₄ as an activating agent. The incidence of the precursor and the type of thermal treatment applied (conventional and by microwave assistance) in obtaining ACs on their main characteristics and effectiveness in the removal of phenol from water were studied. All ACs were predominantly mesoporous. The ACs obtained through microwave assistance showed a BET surface area somewhat lower than that obtained when applying conventional thermal treatment, although they evidenced a higher content of surface functional groups. Removal of phenol was found independent of the precursor when using the CAs obtained by conventional heating, while when applying microwave heating the PC-derived CA had a somewhat higher removal capacity. This was attributed to its larger BET surface area and to its greater content of surface acidic functionalities.

Keywords: Activated carbons; chemical activation, microwave, residues, phenol.

1. INTRODUCCION

Los carbones activados (CAs) son uno de los materiales adsorbentes más comúnmente aplicados tanto a escala industrial como en uso doméstico. Algunas de sus aplicaciones son el tratamiento de agua potable, purificación ambiental mediante la remoción de trazas de sustancias indeseables presentes en aire, el mejoramiento del sabor y olor de productos alimenticios, como así también están siendo usados de manera creciente y a gran escala en procesos de almacenamiento de gas natural e H₂, entre otros. Los CAs poseen características no polares, que les confieren un carácter hidrofóbico, posibilitando su aplicación tanto en

procesos de adsorción en fase líquida como en fase gaseosa (Kwiatkowski y Broniek, 2017).

En particular, se ha observado un notable incremento en el uso de CAs destinados al tratamiento de aguas residuales, debido a una nueva regulación estadounidense que restringe el empleo de desinfectantes químicos para el tratamiento de aguas municipales. Como consecuencia de la mayor diversidad de aplicaciones, su costo relativamente bajo, facilidad de regeneración y, en especial, debido a los progresivos problemas de contaminación del medio ambiente conjuntamente con los crecientes requerimientos legislativos en este sentido, se prevé una creciente demanda

a nivel internacional de CAs, al menos hasta 2025 (Roskill, 2017).

La capacidad adsorptiva y la selectividad de los CAs dependen de su estructura porosa y de la química de su superficie. Estas características se encuentran afectadas tanto por el material precursor empleado para su desarrollo, como por las diferentes variables de operación involucradas en el proceso de activación (Ahmed 2016; Suhas et al., 2017). El costo del material precursor empleado como así también el costo de la energía asociada a la manufactura de los CAs aumentan de manera considerable el costo de producción. Debido a esto, las investigaciones se están focalizando en el estudio de nuevos precursores de bajo costo o bien en el empleo de materiales residuales, como así también en metodologías de obtención más económicas (Abbaszadeh et al., 2016, Cukierman y Bonelli, 2017). En particular, el empleo de residuos agrícolas resulta atractivo no sólo desde el punto de vista económico sino también sustentable desde un punto de vista medioambiental (Malhotra et al., 2016). En esta dirección, estudios recientes se han centralizado en el desarrollo de CAs mediante activación química aplicando energía de microondas en la etapa de tratamiento térmico, a fin de reducir tiempos y costos de producción (Rashidi y Yusup, 2017). No obstante, la mayoría de los trabajos emplea KOH como agente reactivo y la obtención del CA utilizando este agente requiere de un paso de carbonización previo al proceso de activación, que se realiza en horno eléctrico convencional.

En este contexto, en el presente trabajo se desarrollan CAs a partir de piñas de la especie *Pinus canariensis*, en base a su gran disponibilidad y carácter renovable, y a partir de aserrín proveniente de la especie *Parkinsonia aculeata* (PA), conocida vulgarmente como cina-cina. Éste último fue seleccionado en base a que es una especie que se encuentra ampliamente distribuida en Argentina y es considerada como invasora en África tropical, Hawaii y otras islas del océano Pacífico (DeMaio, 2002). Esta especie es muy persistente y tiene la habilidad de crecer en diferentes tipos de suelos formando matorrales densos y espinosos que impiden el acceso de animales a los cursos de agua. Por lo tanto, además de causar erosión, es también considerada una

amenaza para la ganadería. En particular, en Australia, es considerada una amenaza para el medioambiente y para la agricultura debido a su expansión, ocupando más de tres cuartos de la superficie territorial (Van Klinken et al., 2009). Los CAs se desarrollan mediante el proceso de activación química, empleando una solución de ácido fosfórico como agente activante, aplicando en forma comparativa dos tipos de tratamiento térmico diferentes en su fase de obtención: calentamiento convencional y calentamiento por asistencia de microondas. Se determina y compara la incidencia del tipo de tratamiento térmico aplicado sobre las propiedades químicas, texturales y morfológicas de los CAs resultantes y sobre su desempeño en la adsorción de fenol, seleccionado como contaminante orgánico representativo, presente en solución acuosa diluida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los carbones activados se prepararon a partir de piñas provenientes de la especie *Pinus canariensis* (PC), provenientes de Pinamar (costa Atlántica Argentina) y aserrín de la especie *Parkinsonia aculeata* (PA), proveniente de un sector rural aledaño a la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires. Previo a su utilización como precursores, los mismos fueron secados al sol, molidos, lavados, secados en estufa hasta peso constante y tamizados.

La caracterización de los precursores se realizó mediante análisis próximo, empleando una termo balanza @TA Instruments SDTQ600, análisis elemental, empleando un instrumento Carlo Erba EA 1108. Se determinó el contenido de biopolímeros constituyentes (extractivos, lignina, holocelulosa). Los extractivos solubles presentes en los precursores se determinaron empleando una mezcla etanol:tolueno (relación en volumen 1:2), según las normas TAPPI T204 om-88 para extractivos de maderas y pulpas. El contenido de biopolímeros se determinó empleando muestras libres de extractivos. El contenido de lignina insoluble se determinó siguiendo la norma TAPPI 222 om-02 para maderas y pulpas. El contenido porcentual de lignina en base seca y libre de extractivos, se determinó según:

$$\text{Lignina (\%)} = 100 \times \frac{\text{masa de lignina insoluble en ácido (g)}}{\text{masa de muestra libre de extractivos (g)}} \quad (1)$$

En todos los casos, las determinaciones se realizaron por duplicado. Las diferencias resultaron inferiores al 0.5% entre duplicados. Los valores informados corresponden al promedio entre los duplicados. El contenido porcentual de holocelulosa (hemicelulosa + celulosa), en base seca y libre de extractivos, se obtuvo por diferencia de acuerdo a: holocelulosa (%) = 100 - lignina (%).

El comportamiento térmico de los precursores se analizó mediante ensayos de termogravimetría, empleando la termobalanza anteriormente mencionada. El análisis de la química superficial de los precursores se realizó mediante espectroscopía FT-IR, empleando un equipo Perkin-Elmer® IR Spectrum BXL.

Para la obtención de los CAs se seleccionó un tamaño de partícula promedio de 750 µm. Una fracción de ésta se impregnó con una solución de ácido fosfórico al 50% p/p en una relación ácido a precursor de 2:1. Para el caso de los CAs desarrollados mediante tratamiento térmico

convencional (-C), cada precursor impregnado se mantuvo en estufa a 110 °C por 2 h. Luego, éste se introdujo en un reactor de acero calefaccionado por un horno eléctrico y se sometió a tratamiento térmico a 450 °C por el transcurso de 30 min, dentro de un horno eléctrico. Para el caso de los CAs desarrollados mediante asistencia por microondas (-MW), cada precursor impregnado se colocó en un recipiente de cuarzo. Éste se introdujo directamente en un horno de microondas convencional (Moulinex®) y se sometió a calentamiento a máxima potencia (850 W) durante 2 minutos. Los CAs resultantes se lavaron y se secaron en estufa a 110 °C.

Para la caracterización de los CAs, se determinó el contenido de cenizas, según norma ASTM, usando la balanza termogravimétrica antes mencionada. Se llevó a cabo, además, el análisis elemental y se determinó el contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables (GFOs), carbonilos, fenoles, lactonas y carboxilos, y de las funcionalidades básicas superficiales

mediante un procedimiento modificado basado en el método de Boehm (Nunell et al., 2016). Se determinó el pH de los CAs. La caracterización textural de las muestras se realizó a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C), empleando un sortómetro automático Micromeritics ASAP 2020 HV. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_t) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa (p/p₀=0.99). El radio medio de poro (W) se estimó a partir de: $W = 2V / S_{BET}$. La distribución del tamaño de poros se determinó a partir de las isothermas de adsorción empleando el método basado en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

A fin de examinar la capacidad de adsorción de fenol de los CAs, se determinaron las isothermas de adsorción de fenol mediante ensayos en batch utilizando soluciones acuosas de fenol de concentración entre 0.5 y 11 mmol/L y dosis de 0.5 g de adsorbente en 50 ml de solución; los ensayos se llevaron a cabo empleando un agitador oscilante termostatzado aplicando una velocidad de agitación de 250 rpm y una temperatura constante de 25 °C. El pH de las muestras se ajustó en 6. Las suspensiones se agitaron por un período prolongado, para el cual se constató que se alcanzaban condiciones de equilibrio. El cambio de la concentración de fenol en las soluciones, se determinó por medio de espectrofotometría UV-VIS, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UVmini 1240. Para determinar la concentración remanente en solución, a cada muestra previamente filtrada con membranas de 0.22 μm, se le midió la absorbancia a 269nm (Thue et al., 2016). Para la descripción de las isothermas se aplicó el modelo de Freundlich. Este modelo asume heterogeneidad superficial y distribución no uniforme de energía de adsorción sobre la superficie y no predice la saturación de la superficie sólida por el adsorbato; por lo tanto, el cubrimiento superficial es matemáticamente ilimitado (Singh et al., 2012). El mismo está representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F (C_e)^{n_F} \quad (2)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto sorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente (mmol/g), K_F es una constante empírica que indica la capacidad relativa de adsorción [(mmol/g)(L/mmol)^{n_F}] y n_F , un parámetro característico, relacionado con la intensidad de la adsorción. n_F indica, además, si el tipo de isoterma es irreversible ($n_F=0$), favorable ($0 < n_F < 1$), o desfavorable ($n_F > 1$) (Mahmoodi et al., 2011). Los parámetros característicos del modelo se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, minimizando la función objetivo (FO), definida como el cuadrado del error según la siguiente expresión:

$$FO = \sum_{i=1}^N (q_{ei,exp} - q_{ei,calc})^2 \quad (3)$$

En esta expresión, N es el número de puntos experimentales y $q_{ei,exp}$ y $q_{ei,calc}$, la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente, en el equilibrio, determinada experimentalmente y calculada, respectivamente. Con el propósito de evaluar la bondad de ajuste del modelo, se calculó la desviación estándar, de acuerdo a:

$$S = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (q_{ei,exp} - q_{ei,calc})^2}{(N - P_m)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

donde P_m es el número de parámetros característicos del modelo aplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis próximos, análisis elemental y la determinación del contenido de biopolímeros constituyentes, para los precursores empleados en el desarrollo de los carbones activados, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características químicas de los precursores empleados para el desarrollo de los carbones activados.

	<i>Pinus canariensis</i>	<i>Parkinsonia aculeata</i>
Análisis Próximo	(%p/p, base seca)	
Volátiles	69.1	77.4
Carbono Fijo	30.0	21.2
Cenizas	0.9	1.4
Análisis Elemental	(%p/p, base seca y libre de cenizas)	
C	52.9	48.0
H	6.0	5.7
N	0.6	0.2
O ^a	40.5	46.1
Biopolímeros constituyentes	(%p/p, base seca y libre de extractivos)	
Extractivos	6.2	3.0
Lignina	37.6	24.0
Holocelulosa ^b	62.4	76.0
^a Estimado por diferencia., ^b Celulosa + hemicelulosa.		

Como puede apreciarse en la Tabla 1, ambos precursores presentan un elevado contenido de volátiles, y composiciones elementales que concuerdan con otros resultados publicados en la literatura para diversos

materiales lignocelulósicos (Apaydın-Varol y Pütün, 2012; Treviño-Cordero et al., 2013). El contenido de cenizas para los precursores es algo superior al de los valores informados para otras especies (Shen et al., 2010); esta característica

resulta frecuente en especies de rápido crecimiento (Vernersson et al., 2002). PA tiene un contenido de lignina típico de maderas duras (Brodin et al., 2017), mientras que PC presenta la composición típica de una piña madura (Ofomaja y Naidoo, 2011) y por tanto presenta un mayor contenido en lignina.

En la Figura 1 se presentan comparativamente las curvas termogravimétricas para la degradación térmica de ambos precursores, en atmósfera inerte. Éstas muestran la variación de la fracción másica instantánea, $W = m/m_0$, siendo m y m_0 , las masas instantánea e inicial de las muestras, respectivamente, con la temperatura.

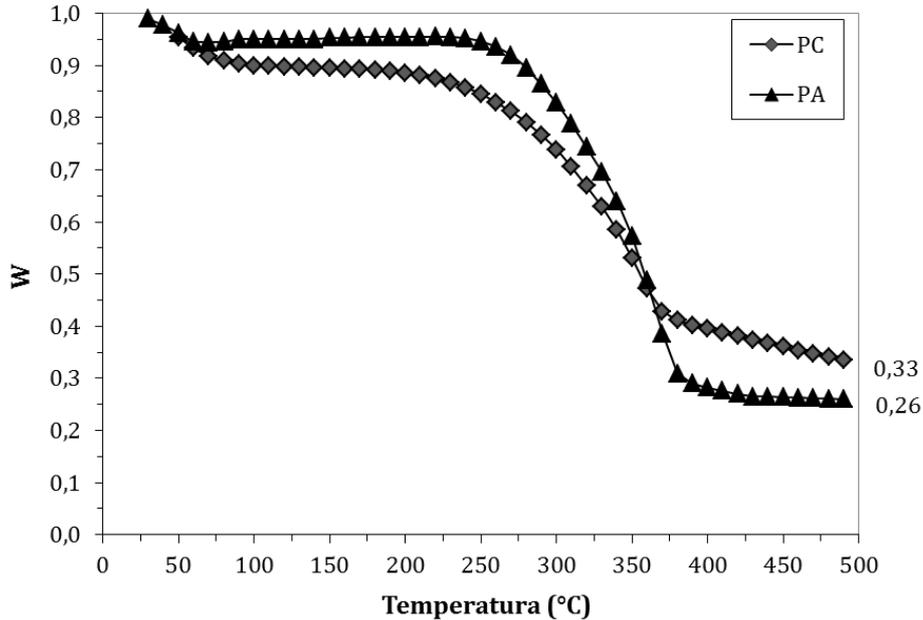


Fig. 1. Curvas termogravimétricas para la degradación térmica de Pinuscanariensis(PC) y Parkinsoniaaculeata(PA).

El patrón de descomposición térmica para la pirólisis de biomásas por lo general puede dividirse en dos etapas; la primera involucra una disminución abrupta de la fracción másica que ocurre a temperaturas entre ~225 °C y 375 °C, donde ocurriría la degradación de hemicelulosa y la descomposición de celulosa, y la segunda etapa tiene lugar a temperaturas más elevadas (>375 °C) con una variación moderada de la fracción másica. La degradación de la lignina comienza a temperaturas cercanas a los 300 °C y continúa hasta temperaturas superiores a los 800 °C, con una velocidad de degradación más lenta que la de la celulosa. (Wongsiriamnuay y Tippayawong, 2010). Como puede

observarse en la figura 1, el comportamiento de degradación térmica observado para PA presenta, una caída más abrupta que el de PC en el rango de temperaturas entre 250 y 400 °C. Debido a esto, la degradación de PA alcanzó una menor fracción másica residual a la máxima temperatura. Este comportamiento es consistente con su mayor contenido en volátiles y menor contenido de lignina.

Los espectros IR correspondientes a los diferentes precursores se presentan en la figura 2. En ésta se representa el porcentaje de transmitancia (T%) en función del número de onda.

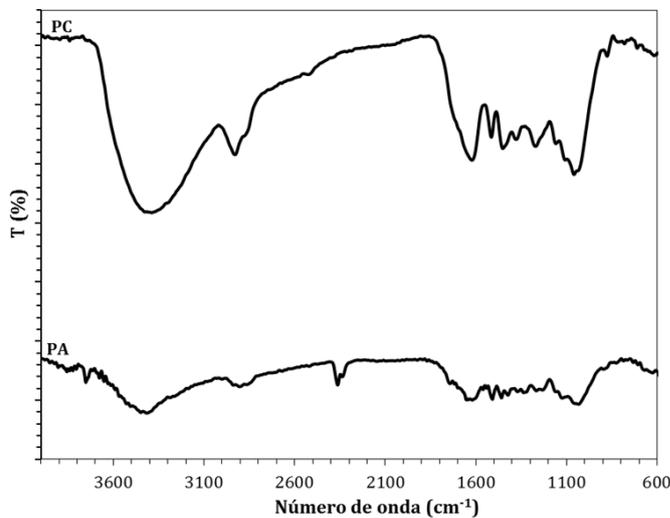


Fig. 2. Espectros IR correspondientes a las especies Pinuscanariensis (PC) y Parkinsoniaaculeata (PA).

Como puede apreciarse en la figura 2, los espectros de los precursores presentan diferentes características. La banda prominente que se observa en ambas muestras entre 3400 y 3300 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento $-\text{OH}$ y se atribuye a la presencia de fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos. Esta banda también se relaciona con uniones de tipo puente de H y con la humedad de la muestra (Apaydin-Varol y Pütün, 2012). Las muestras presentan dos bandas entre 2922 y 2850 cm^{-1} , que se atribuyen a estiramientos vibracionales C-H simétricos y asimétricos correspondientes a grupos metilos y metileno presentes en estructuras alifáticas, olefínicas y aromáticas. Estos tipos de bandas se vinculan comúnmente a la presencia de lignina (Monteil-Rivera et al., 2013). En particular, las mismas resultan de mayor intensidad para PC, en concordancia con su mayor contenido de lignina. Para PA, se observan dos bandas entre 2440 y 2350 cm^{-1} , probablemente debido a la vibración de cetonas. Estas bandas no se observan en PC. Ambos precursores muestran una banda intensa entre 1750-1600 cm^{-1} , que se atribuye a vibraciones $\text{C}=\text{O}$ presentes en grupos carbonilos, cetonas, aldehídos o grupos éster y a uniones $\text{C}=\text{C}$ correspondiente a vibraciones olefínicas, presentes en anillos aromáticos (Popescu et al., 2013). Las

estructuras de tipo aromática se confirman, además, por la presencia de una banda a 1060 cm^{-1} , que se observa con mayor intensidad para PC. Las bandas entre 1600 y 1450 cm^{-1} se deben a vibraciones entre uniones $\text{C}=\text{C}$ presentes en estructuras aromáticas. La intensidad relativa de este tipo de banda varía cuando los anillos aromáticos poseen sustituyentes de tipo electronegativo, debido al efecto que los electrones producen sobre la distribución de densidad electrónica (Peng et al., 2009). Las bandas alrededor de 1100 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento de uniones C-O-C y C-O presentes en celulosa y hemicelulosa (Popescu et al., 2013). En general, la intensidad de las bandas indica que las uniones químicas predominantes en todas las muestras analizadas son O-H, C-H, C=O y C-O, mientras que también se detectaron uniones $\text{C}=\text{C}$ atribuibles a estructuras aromáticas y olefínicas. La presencia de las principales bandas coincide con la de otros trabajos de la literatura, en los que se emplea espectroscopía IR para la caracterización de la química superficial de materiales ligno celulósicos (Kilic et al., 2012). En la Tabla 2 se presentan los contenidos de cenizas y el análisis elemental para los carbones activados desarrollados.

Tabla 2. Contenido de cenizas y análisis elemental para los carbones activados obtenidos a partir de *Pinus canariensis* (PC) y *Parkinsonia aculeata* (PA) mediante tratamiento térmico convencional (-C) y con asistencia por microondas (-MW).

	PC-C	PC-MW	PA-C	PA-MW
Cenizas^a	4.1	9.5	8.3	10
Análisis Elemental	(%p/p, base seca y libre de cenizas)			
C	88.2	72.7	77.0	72.5
H	3.4	2.3	2.5	2.9
N	0.4	0.3	0.3	0.5
O ^b	8.0	24.6	20.2	24.1
pH	5.1	3.2	5.1	4.8
Rendimientos (%)	41	48	47	45
^a % p/p, base seca; ^b Estimado por diferencia.				

Como puede observarse en la Tabla 2, el proceso de activación química conduce a modificaciones similares en la estructura del precursor. Éstas resultan independientes del precursor empleado y del tipo de calentamiento aplicado en la obtención de los CAs. Los CAs presentan una disminución en el contenido de H y O debido a la deshidratación del precursor y a la liberación de materiales volátiles, mientras que se evidencian incrementos en los contenidos de C y de cenizas. Al comparar los CAs obtenidos a partir de los dos precursores aplicando el mismo tipo de calentamiento, puede observarse que los CAs desarrollados a partir de PA presentaron un mayor contenido de cenizas, mientras que al comparar el contenido de cenizas para los CAs obtenidos a partir de un mismo precursor, éste resultó mayor para los CAs desarrollados mediante asistencia de microondas. Esto podría deberse a que el calentamiento más completo de las partículas intensificaría la oxidación del precursor. Todos los CAs presentaron pH ácido, siendo los más ácidos aquellos obtenidos mediante asistencia de microondas. Los rendimientos alcanzados en la obtención de los CAs resultaron similares (41-48%) independientemente del tipo de precursor y el método de calentamiento empleados. Los contenidos totales e

individuales de grupos funcionales oxigenados ácidos (GFOs) presentes en la superficie de los CAs se ilustran en la figura 3.

Como puede apreciarse, sólo los CAs obtenidos a partir de PA presentaron funcionalidades básicas superficiales. Los CAs obtenidos con asistencia de microondas presentaron mayores contenidos de GFOs en su superficie, aunque no evidenciaron cantidades detectables de grupos carbonilos. El contenido de éstas, también resultó mayor para el CA obtenido mediante asistencia por microondas. El mayor desarrollo de funcionalidades observado para estos CAs podría atribuirse al calentamiento interno y en volumen de las partículas y a que los cortos tiempos del proceso de activación al emplear microondas evitarían la descomposición térmica de algunos de ellos, respecto al calentamiento convencional (Nunell et al., 2016). En la figura 4 se ilustran las isoterms de adsorción de N_2 (-196°C) determinadas para los CAs obtenidos. Estas muestran los volúmenes de N_2 adsorbidos en función de la presión relativa, p/p_0 , siendo p , la presión de equilibrio y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo.

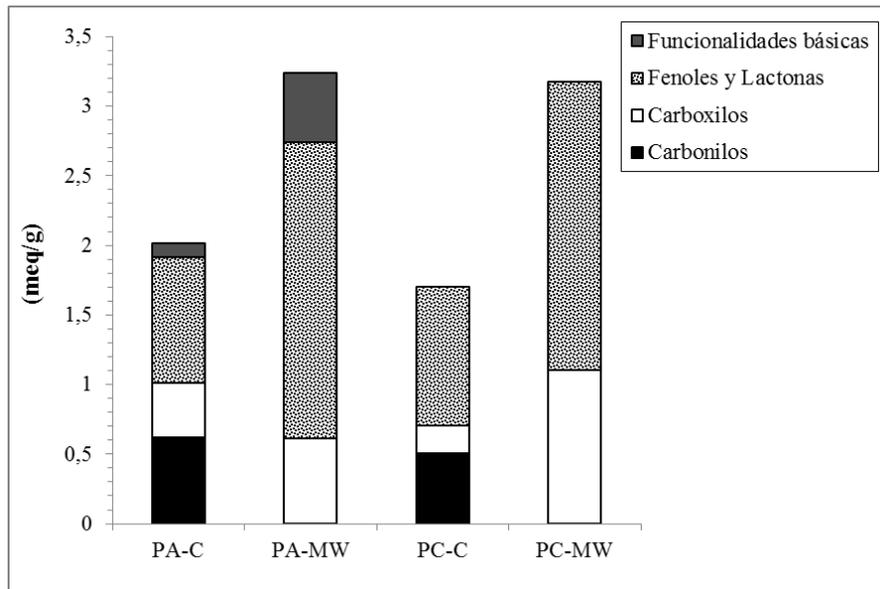


Fig. 3. Contenidos totales e individuales de grupos funcionales oxigenados ácidos presentes en la superficie de los CAs obtenidos a partir de *Pinuscanariensis* (PC) y *Parkinsoniaaculeata* (PA) mediante tratamiento térmico convencional (-C) y con asistencia por microondas (-MW).

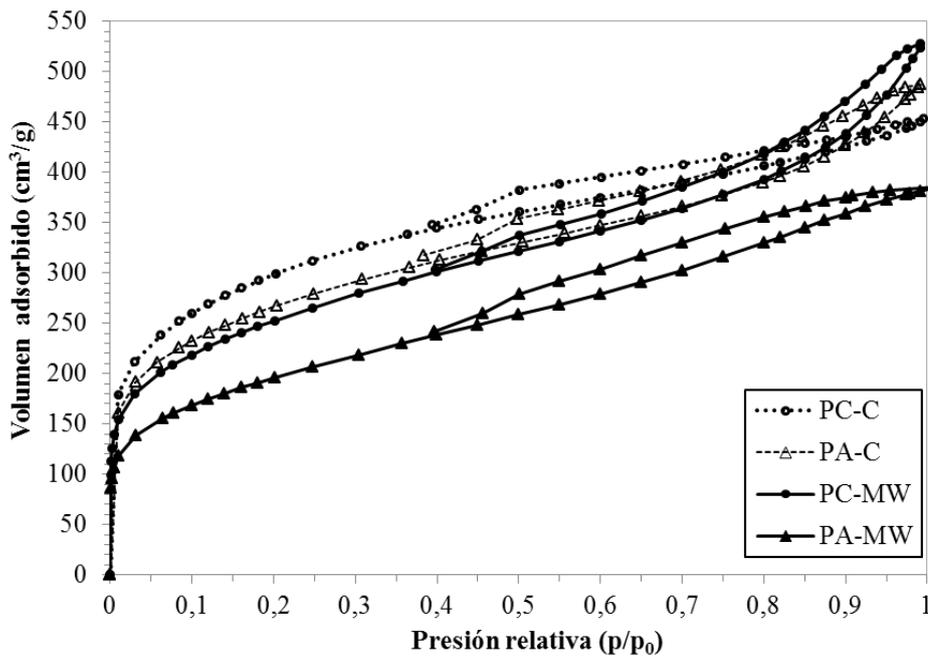


Fig. 4: Isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C) para los carbones activados obtenidos a partir de *Pinuscanariensis* (PC) y *Parkinsoniaaculeata* (PA) mediante tratamiento térmico convencional (-C) y con asistencia por microondas (-MW).

Como puede apreciarse en la figura 4, las isothermas obtenidas para todos los CAs desarrollados evidencian características intermedias entre las isothermas de tipo I y las de tipo IV, según la clasificación IUPAC. A bajas presiones relativas, muestran características de las isothermas de tipo I, típicas de materiales microporosos (hasta 2 nm), mientras que a presiones relativas intermedias y elevadas presentan una pendiente similar a la que caracteriza a las isothermas de tipo IV, indicando la presencia de microporos y de mesoporos (de 2 a 50 nm) en sus matrices porosas. En

particular, se observa que la pendiente de la isoterma para PC-MW, a elevadas presiones relativas, resulta más pronunciada que para las otras muestras, sugiriendo un desarrollo de meso poros más acentuado en esta muestra. Todas las muestras presentan lazos de histéresis de tipo H4, asociados a adsorción en monocapa-multicapa, seguida por condensación capilar en poros estrechos. Las características texturales de los carbones activados, estimadas a partir de las isothermas de adsorción de N₂, se detallan en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades texturales de los carbones activados los obtenidos a partir de *Pinuscanariensis* (PC) y *Parkinsoniaaculeata* (PA) mediante tratamiento térmico convencional (-C) y con asistencia por microondas (-MW).

Muestra	S_{BET}^a (m^2/g)	V_t^b (cm^3/g)	V_{μ}^c (%)	V_m^d (%)	W^e (Å)
PC-C	1082	0.7	31.3	68.7	24.9
PA-C	968	0.7	25.9	74.1	29.1
PC-MW	913	0.7	12.3	87.7	32.3
PA-MW	709	0.6	13.8	86.2	32.5

^aÁrea superficial BET; ^bVolumen total de poros; ^cVolumen de microporos calculado por el método de DFT; ^dVolumen de mesoporos calculado por diferencia; ^eRadio promedio de poro.

Como puede observarse en la tabla 3 al comparar los CAs obtenidos a partir de un mismo método de calentamiento, se observa que los CAs provenientes de *Pinuscanariensis* presentaron mayor área superficial específica que aquellos obtenidos a partir de *Parkinsoniaaculeata* tanto al aplicar tratamiento térmico convencional como calentamiento por microondas. Esto podría deberse al mayor contenido en lignina de este precursor que le otorgaría mayor resistencia a la temperatura en las estructuras porosas desarrolladas (Burhenne et al., 2013). Para un mismo precursor se observa que al aplicar calentamiento por microondas se obtiene un área superficial BET algo inferior a la obtenida al aplicar calentamiento convencional. Todos los CAs resultaron ser

predominantemente mesoporosos, independientemente del tipo de precursor o calentamiento aplicado. No obstante, los CAs obtenidos mediante calentamiento por microondas presentaron una mayor contribución de mesoporos al volumen total de poros. El volumen total de poros resultó similar en todos los casos ($0.6-0.7 cm^3/g$). En la figura 5 se presentan las isotermas de adsorción de fenol para los CAs obtenidos. En éstas, se representa la cantidad de fenol adsorbida por unidad de masa de adsorbente, (q_e), en función de la concentración de fenol presente en solución en condiciones de equilibrio (C_e). En la misma figura se presenta, además, la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo Freundlich.

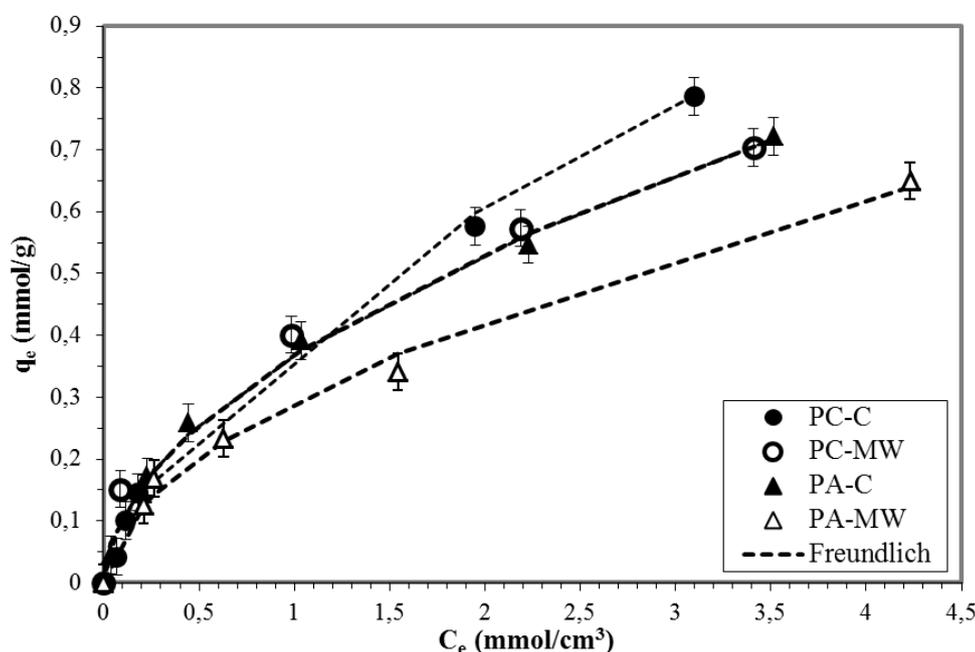


Fig. 5: Isotermas de adsorción de fenol para los carbones activados obtenidos a partir de *Pinuscanariensis* (PC) y *Parkinsoniaaculeata* (PA) mediante tratamiento térmico convencional (-C) y con asistencia por microondas (-MW). Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo de Freundlich. Condiciones experimentales: $C_o = 0.5-11 mmol/L$; $pH = 6$; $t = 4 h$; $T = 25 °C$; $D = 0.5 g/50 mL$.

Como puede observarse en la figura 5, el modelo de Freundlich permitió una descripción satisfactoria de los datos experimentales, sugiriendo que la adsorción de fenol tendría lugar en multicapas. En la tabla 4 se detallan los

parámetros característicos del modelo, como así también los valores correspondientes a la desviación estándar (s) y al coeficiente de correlación para la adsorción de fenol sobre los diferentes CAs obtenidos.

Tabla 4. Parámetros característicos del modelo de Freundlich estimados para las isotermas de adsorción de fenol empleando los diferentes CAs obtenidos a partir de *Pinus canariensis* (PC) y *Parkinsonia aculeata* (PA) mediante tratamiento térmico convencional (-C) y con asistencia por microondas (-MW).

Modelo	Parámetro	PC-C	PC-MW	PA-C	PA-MW
Freundlich	n_F	0.60	0.42	0.53	0.54
	$K_F[(\text{mmol/g})(\text{L/mmol})^{n_F}]$	0.40	0.41	0.37	0.29
	s (%)	1.9	1.3	1.6	2.0
	R^2	0.996	0.999	0.996	0.994

Como puede observarse en la tabla 4, todas las isotermas presentan un parámetro característico (n_F) favorable ($0 < n_F < 1$). Los valores de capacidad relativa de adsorción (K_F) de fenol, para los CAs obtenidos a partir de los dos precursores mediante activación química convencional presentan valores similares ($K_F = 0.40 - 0.37[(\text{mmol/g})(\text{L/mmol})^{n_F}]$), indicando que el precursor empleado en el desarrollo del CA no ejerce una influencia pronunciada para este tipo de calentamiento. En cambio, al aplicar calentamiento por energía de microondas la capacidad relativa de adsorción de fenol para el carbón activado obtenido a partir de PC resultó ligeramente mayor a la estimada para el desarrollado a partir de PA. La mayor capacidad de remoción de fenol se relacionaría con la mayor área superficial BET de PC-MW ($913 \text{ m}^2/\text{g}$), en comparación a la de PA-MW ($709 \text{ m}^2/\text{g}$). No obstante, al comparar la performance de adsorción de fenol de PA-C con la de PC-MW se observa que si bien el primero posee mayor área superficial BET, éste presenta una capacidad relativa de remoción de fenol ligeramente inferior a la del CA obtenido por microondas. Esto podría deberse al mayor contenido de funcionalidades ácidas superficiales presentes en este último.

4. CONCLUSIONES

Ambos precursores y tratamientos de calentamiento aplicados en el proceso de activación, convencional y por microondas, condujeron a la obtención de CAs con propiedades químicas y texturales satisfactorias, comparables a las de muestras comerciales y de otras descritas en la literatura. El precursor empleado influyó tanto en el área superficial BET como en la cantidad y tipo de funcionalidades presentes en la superficie de los CAs resultantes. Los CAs derivados de *Parkinsonia aculeata* presentaron, además de funcionalidades ácidas, funcionalidades básicas en su superficie. La asistencia de microondas en el proceso de obtención de CAs aparece como una alternativa atractiva debido al menor consumo energético y a una reducción notable en los tiempos de desarrollo, tanto en la fase de impregnación del precursor como en el tratamiento térmico involucrado en el desarrollo del CA. Los CAs obtenidos mediante asistencia por microondas si bien presentaron un desarrollo poroso ligeramente inferior al de las muestras obtenidas por tratamiento térmico convencional, evidenciaron un mayor contenido de funcionalidades superficiales. La capacidad relativa de adsorción de fenol resultó satisfactoria en todos los casos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, de la Universidad de Buenos Aires, y de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

REFERENCIAS

- Abbaszadeh, S., Wan Alwi, S.R., Webb, C., Ghasemi, N., Muhamad, I.L., (2016). *Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste*. J. Clean. Prod. 118, 210-222.
- Ahmed, M.J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 89-99.
- Apaydın-Varol, E., Pütün, E., (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 29-36.
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., Laborie, M. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 177-184.
- Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M.T., Area, M.C., Chinga-Carrasco, G. (2017). Ligno cellulósicos as sustainable resources for production of bioplastics.- A review. *Journal of Cleaner Production*, 162, 646-664.
- Cukierman, A.L., Bonelli, P.R. (2017). Agricultural wastes as potential feedstock for activated carbons development. *Agricultural Research Updates* 18, 1-30.
- DeMaio P., Karlin U.O., Medina M. (2002). Árboles nativos del centro de Argentina, L.O.L.A (Literature of Latin America).
- Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., Pütün, A.E., (2012). Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl_2 , K_2CO_3 , NaOH and H_3PO_4 . *Applied Surface Science*, 261, 247-254.
- Kwiatkowski, M., Broniek, E., (2017). An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 529, 443-453.
- Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C., (2011). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: *Kinetic equilibrium and thermodynamic studies*. *Desalination*, 268, 117-125.
- Malhotra, P., Payal, R., Jain, A., (2016). Whether to worry with waste: a review on activated carbon precursors from various waste materials. *International Journal of Advanced Research*, 4, 14-20.
- Monteil-Rivera, F., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., Hawari, J., (2013). Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Industrial Crops and Products*, 41, 356-364.
- Nunell, G.V., Fernández, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., (2012). Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from waste water. *Biomass and Bioenergy* 44, 87-95.

- Nunell, G.V., Fernández, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., (2016). Development and characterization of microwave-assisted activated carbons from Parkinson e a cul eata wood. *Adsorption* **22**, 347–356.
- Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., (2011). Biosorption of copper from a aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chemical Engineering Journal* **175**, 260–270.
- Peng, F.U., Song, H.U., XIANG Jun, X., Lushi, S., Tao, Y., Anchao, Z., Junying, Z., (2009). Mechanism Study of Rice Straw Pyrolysis by Fourier Transform Infrared Technique. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **17**, 522-529.
- Popescu, M.C., Froidevaux, J., Navi, P., Popescu, C.M., (2013). Structural modifications of Tiliacora wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **1033**, 176-186.
- Rashidi, N.A., Yusup, S., (2017). A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal* **314**, 277–290.
- Roskill., (2017). *Activated Carbon: Global Industry, Markets & Outlook*. 10th edition. ISBN: 978 1 910922 21 7.
- Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H., Tan, J., (2010). The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management* **51**, 983-987.
- Singh, S.K., Townsend, T.G., Mazyck, D., Boyer, T.H. (2012). Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro- and meso-porous activated carbon. *Water Research*. **46**, 491-499.
- Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Singh, R., Singh, L.P., Chaudhary, M. (2017). An innovative approach to develop micro porous activated carbons in oxidising atmosphere. *Journal of Cleaner Production* **156**, 549-555.
- Thue, P. S., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Sieliechi, J.M., Machado, F.M., Dotto, G.L., Vaghetti, J.C.P., Dias, S.L.P. (2017). Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from a aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **70**, 374–381.
- Treviño-Cordero, H., Juárez-Aguilar, L.G., Mendoza-Castillo, D.I., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Morán, M.A., (2013). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of Prunus domestica and Jacar and amimosifolia for the removal of heavy metal dyes from water. *Industrial Crops and Products* **42**, 315–323.
- Van Klinken R.D., Campbell S.D., Heard T.A., McKenzie J., March N. (2009). The Biology of Australian Weeds Parkinsonia aculeata L. *Plant Protection Quarterly*. **24**, 100–117.
- Vernersson, T., Bonelli, P.R., Cerrella, E.G., Cukierman A.L., (2002). Arundinaxcane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* **83**, 95–104.
- Wongsiriamnuay, T., Tippayawong, N., (2010). Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* **101**, 5638-5644.