

**EFFECTO DEL CARBONATO DE POTASIO EN LA EVOLUCIÓN
DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS BIOCRUDOS DE CONVERSIÓN
HIDROTÉRMICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA ALREDEDOR
DEL PUNTO CRÍTICO DEL AGUA**

**POTASSIUM CARBONATE EFFECT ON BIOCRUDE FUNCTIONAL
GROUPS EVOLVING FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS UNDERGOING
HYDROTHERMAL CONVERSION CLOSE TO THE CRITICAL POINT
OF WATER**

**EFEITO DO CARBONATO DE POTÁSSIO NA FORMAÇÃO DOS GRUPOS
FUNCIONAIS DOS BIOPETRÓLEOS OBTIDOS POR CONVERSÃO
HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PRÓXIMO
DO PONTO CRÍTICO DA ÁGUA**

*Alejandro A. Castro¹, Andrés Anzola², Iván Cagua², Luis I. Rodríguez², Yazmín Agámez¹,
Orlando Hernández¹, José de J. Díaz¹*

Recibido 17/12/07 – Aceptado 24/07/08

RESUMEN

Un tipo de biomasa pobre en lignina, del género *Pennisetum*, fue sometida al proceso de conversión hidrotérmica en presencia de carbonato de potasio como catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo en ambientes cercanos al punto crítico del agua. Los productos de reacción no acuosos (biocrudo) se separaron por decantación y se analizaron por espectrometría infrarroja. Los biocrudos obtenidos contienen compuestos con funcionalidades aromáticas, olefínicas, hidroxiladas, éteres, y para el caso del biocrudo obtenido

bajo la condición subcrítica funciones carbonilo. La fracción gaseosa y el biocrudo aumentan en presencia del carbonato de potasio.

Palabras clave: biomasa, biocrudo, carbonato de potasio, agua subcrítica, combustibles.

ABSTRACT

A type of poor-lignin biomass (*Pennisetum* sp.) was hydrothermally converted in the presence of potassium carbonate as catalyst. The reactions were carried out

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, D.C., Colombia. aacastrov@unal.edu.co

² Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, D.C., Colombia.

close to the critical point of the water. The non-aqueous (biocrude) reaction products were separated by decantation and were analyzed by infrared spectrometry. The biocrude products so obtained contained compounds having aromatic, olephinic, hydroxylated and ether functionalities; sub-critical biocrude had carbonyl functions. The gaseous and biocrude fractions increased in the presence of potassium carbonate.

Key words: biomass, bio-oil, potassium carbonate, subcritical water, fuels.

RESUMO

Um tipo de biomassa pobre em lenhina, do género *Pennisetum*, foi submetido ao processo de conversão hidrotérmica na presença de carbonato de potássio como catalisador. As reacções foram conduzidas em condições próximas do ponto crítico da água. Os produtos de reacção não aquosos (biopetróleo) foram separados por decantação e analisados por espectroscopia de infravermelho. Os biopetróleos obtidos contêm compostos com funcionalidades aromáticas, olefínicas, hidroxiladas, éteres e, no caso do biopetróleo obtido sob condição subcrítica, funções carbonilo. A fracção gasosa e a quantidade de biopetróleo aumentam na presença de carbonato de potássio.

Palavras-chave: biomassas, biopetróleo, carbonato de potássio, água subcrítica, combustíveis.

INTRODUCCIÓN

La transformación de biomasa lignocelulósica en productos de mayor valor agregado y densidad energética ha sido objeto

de amplio estudio desde la década de 1980 (1). La aplicación de catalizadores en ambientes acuosos cercanos al punto crítico permite incrementar el avance de la reacción y reducir pérdidas por formación de carbonizados (2). Los catalizadores alcalinos han mostrado ser adecuados para este tipo de conversiones, dado que promueven la formación de aceites y desfavorecen la formación de carbonizados y alquitranes (3-4). Existen modificaciones en el proceso de conversión hidrotérmica para utilizar los productos de transformación termoquímica de biomasa en combustibles renovables; ejemplo de esto es el uso de solventes como etilenglicol (5), tetralina (6), fenol (7) y metanol (8); sin embargo, los procesos que emplean agua como único medio de reacción son más difundidos debido a su simplicidad, eficiencia, bajo costo y beneficios ambientales (9). El agua por sí misma presenta actividad catalítica en las proximidades del punto crítico; no obstante, es insuficiente para lograr una transformación completa de la biomasa (10). El uso del carbonato de potasio como catalizador suplementario se ha difundido entre los grupos de investigación que desarrollan procesos para utilizar la biomasa como una fuente alternativa de recursos energéticos e insumos químicos (2-3, 9, 11).

La mayoría de trabajos publicados muestran sus resultados con base en la licuefacción hidrotérmica de serrines de madera (1, 3, 6, 11-12), los cuales poseen una considerable proporción de lignina. En este trabajo se emplea una hierba perenne de crecimiento precoz, que es particularmente rica en celulosa, azúcares y hemicelulosa, en el proceso de licuefacción hidrotérmica. Se realizaron los ensayos de espectroscopía infrarroja para evaluar el

efecto del carbonato de potasio en la evolución de los grupos funcionales existentes en los productos de conversión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó una hierba del género *Pennisetum* sp., proporcionada por el consorcio Carroz. La composición nutricional fue determinada en el Laboratorio de Nutrición Animal de la Universidad Nacional de Colombia. Como catalizador se utilizó carbonato de potasio grado analítico (Carlo Erba Reagenti s.r.l.) disuelto en agua desoxigenada y desionizada a una concentración 1 M. En la preparación de la muestra, la biomasa se secó para facilitar su reducción de tamaño en un molino de cuchillas. La fracción con tamaño inferior a 800 micras se separó y se empleó como reactivo en los procedimientos posteriores, mezclada con agua destilada o con la solución de catalizador, en proporción 4:1 para todas las experiencias.

Los ensayos se realizaron a 643 K (condición subcrítica) y 650 K (condición supercrítica) en un reactor de alta presión (Autoclave Engineers, 300 mL) equipado con un agitador magnético y un sistema

de calentamiento/enfriamiento controlado. Se empleó una velocidad de calentamiento de 5 K/min para todos los ensayos hasta la temperatura de reacción, se mantuvo durante 15 minutos y posteriormente se enfrió el sistema a una velocidad de 15 K/min. Los productos de reacción no acuosos, y que se denominan "biocrudos", se separaron por decantación y se almacenaron en recipientes sellados de vidrio. Los gases se ventearon y cuantificaron por balance de masa. El catalizador se recuperó mediante destilación y calcinación de los fondos.

El contenido de nitrógeno de los biocrudos se analizó en un equipo LECO CHN-600. El análisis de los grupos funcionales se llevó a cabo en un espectrómetro infrarrojo Paragon-1000/FTIR- 500 (Perkin Elmer). Los datos se procesaron con el software Spectrum for Windows®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición nutricional de la biomasa se muestra en la tabla 1. De los datos presentados en la tabla 1 puede observarse el alto contenido de humedad de la biomasa utilizada en este estudio. Para cualquier

Tabla 1. Análisis proximal (nutricional) de la biomasa.

Componente	% base húmeda	% base seca
Contenido de humedad	79,33	--
Celulosa	5,80	28,06
Hemicelulosa	3,60	17,43
Lignina	1,62	7,85
Proteínas	3,36	16,27
Azúcares	2,52	12,19
Grasas	0,43	2,08
Cenizas	2,79	13,50
Otros componentes	0,54	2,62

Tabla 2. Rendimiento de biocrudo, residuos y gases obtenidos por conversión hidrotérmica de la biomasa.

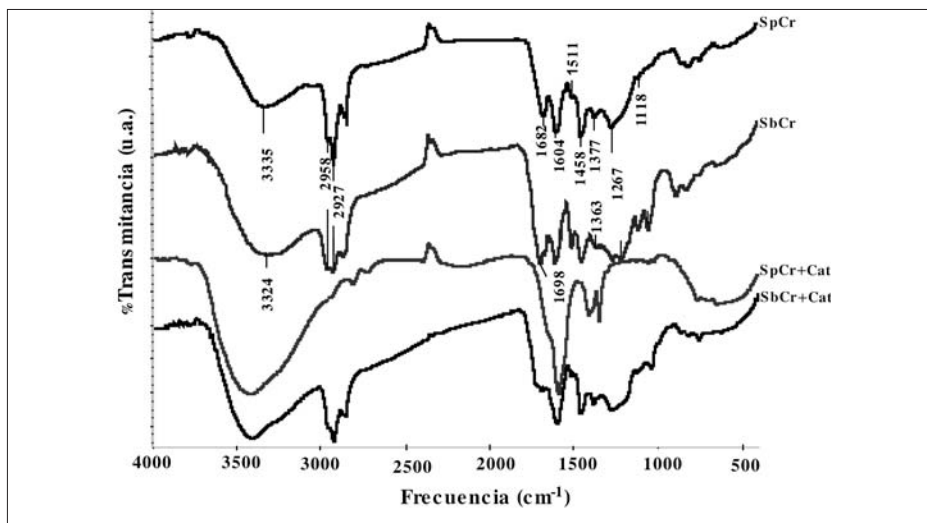
Ensayo [‡]	Biocrudo %	Residuo sólido	Gas	Fracción acuosa
(SpCr)	61,29	15,77	9,51	13,43
(SpCr+Cat)	61,51	2,17	13,35	22,97
(SbCr)	25,97	21,45	6,48	46,10
(SbCr+Cat)	25,28	7,60	9,42	57,70

[‡]SpCr representa la condición supercrítica; SbCr representa la condición subcrítica; Cat representa empleo catalizador.

proceso que se diseñe por vía seca, este valor podría ser un problema por cuanto habría necesidad de retirarla con un alto consumo de energía; sin embargo, para procesos por vía húmeda como el propuesto en el presente trabajo es beneficioso ya que el agua interviene como reactivo. También es importante resaltar el alto contenido de proteínas de la materia prima que, eventualmente, podrían extraerse para preparar alimentos concentrados para animales. Los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina sobre base seca corresponden a más del 50% de la biomasa.

Los rendimientos a biocrudo y otros productos se muestran en la tabla 2. La condición de operación supercrítica incrementa los rendimientos a biocrudo. El uso del catalizador disminuye el residuo sólido y aumenta la fracción acuosa y los gases, para condiciones subcríticas y supercríticas.

La Figura 1 muestra los espectros infrarrojos de los productos de conversión en condiciones supercríticas sin catalizador (SpCr) y con catalizador (SpCr+Cat), y subcríticas sin catalizador (SbCr)


Figura 1. Espectros infrarrojos en KBr de los biocruídos producidos.

y con catalizador (SbCr + Cat). La tabla 3 resume las bandas encontradas en los espectros infrarrojos de los biocrudos y su asignación a grupos funcionales.

Los productos obtenidos en condiciones supercrítica y subcrítica sin catalizador presentan espectros similares, cuya única diferencia en la asignación de los grupos funcionales presentes es la aparición de una banda fuerte alrededor de 1698 cm^{-1} en el ensayo bajo condición subcrítica sin catalizador que se asigna a grupos carbonilo (-C=O) (13-14). Adicionalmente, en estos espectros, SpCr y SbCr, se observa una banda ancha en torno a 3335 y a 3324 cm^{-1} , respectivamente, asignada al estiramiento del grupo -OH (13-14); las bandas en 2958 y 2927 cm^{-1} corresponden a vibraciones características del enlace -CH alifático, y las localizadas alrededor de 1377 cm^{-1} para la condición SpCr y 1363 cm^{-1} para SbCr denotan la presencia de grupos metilo terminales (-CH_3) (13-14). Las bandas localizadas en torno a 1604 y 1458 cm^{-1} , co-

rrespondientes a la vibración de tensión del doble enlace conjugado (-C=C-), evidencian la presencia de anillos aromáticos (13-14).

Cabe señalar que el biocrudo obtenido en condición supercrítica exhibe bandas en torno a 1682 y 1511 cm^{-1} atribuidas a la vibración de estiramiento del doble enlace o grupos olefínicos (-C=C-) (13-14). En el biocrudo producido en la condición subcrítica se encuentra la banda correspondiente a grupos olefínicos localizada alrededor de 1512 cm^{-1} . La presencia de grupos éteres aromáticos en los productos SpCr y SbCr es visible debido a la existencia de la banda en 1267 cm^{-1} relacionada con el estiramiento C-O-C asimétrico y las bandas alrededor de 1118 y 1116 cm^{-1} presentes de los espectros SpCr y SbCr, respectivamente, asignadas al estiramiento simétrico del grupo éter (13-14).

El efecto del catalizador en los procesos en condiciones cercanas al punto crítico

Tabla 3. Asignación de las bandas más importantes encontradas en los espectros de los biocrudos.

Grupo funcional	Bandas observadas (cm^{-1})			
	SpCr	SpCr + Cat	SbCr	SbCr + Cat
-OH	3335	3412	3324	3404
-CH ₂ -	2927 2958		2927 2958	2924 2856
-CH ₃	1377	1385	1363	1378
-C=O			1698	
-C=C- (aromático)	1604 1458	1589	1605 1452	1596 1458
-C-O-R	1118 1267		1116 1267	1122 1267
(-C=C-)	1511		1512	1500

co del agua, mostradas en los espectros SpCr+Cat y SbCr+Cat en la figura 1, es más evidente en el biocrudo obtenido en la condición supercrítica donde desaparecen las bandas correspondientes a las vibraciones características del enlace -CH alifático localizadas en torno a 2958 y 2927 cm^{-1} y las bandas ubicadas alrededor de 1267 cm^{-1} , 1118 y 1116 cm^{-1} , asignadas a grupos éter (13-14). En el espectro del biocrudo SbCr+Cat se conservan, respecto al obtenido sin catalizador, la mayor parte de las bandas pero desaparece la del carbonilo.

La reducción y casi desaparición en condición supercrítica de las bandas correspondientes a grupos -CH alifático cuando se emplea catalizador se atribuye a la gasificación de sustituyentes y extremos de cadena lábiles, lo cual podría explicar el incremento de la fase gaseosa en

los productos de conversión (ver tabla 2). Los gases no fueron analizados en detalle, pero se determinó que contienen moléculas combustibles (CO , CH_4) mediante un detector, TIF 8800^a.

Las rutas típicas de conversión hidrotérmica recogidas en trabajos previos (10) muestran la prevalencia de moléculas aromáticas y aldehídos entre los productos líquidos de conversión hidrotérmica de biomasa lignocelulósica, como se muestra en la figura 2; sin embargo, los biocrudos obtenidos en las condiciones de este trabajo reflejan la presencia de un producto que contiene grupos aromáticos, olefínicos, hidroxilados, éteres, y además, en condición subcrítica se encuentran los grupos carbonilo.

Karagöz y colaboradores (3-4) han mostrado que los catalizadores alcalinos

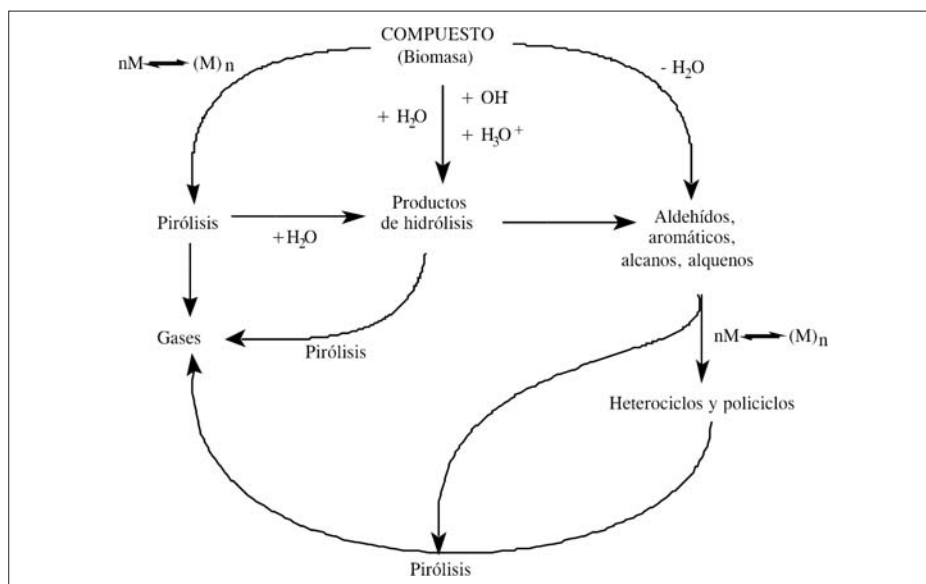


Figura 2. Esquema global de rutas y productos de conversión hidrotérmica de macromoléculas orgánicas de la biomasa (10).

favorecen las reacciones de descomposición de aldehídos hacia fenoles, concordando con el modelo propuesto por Srokol (12) donde los ensayos se han hecho en condición subcrítica (553-633 K). Al comparar los espectros infrarrojos de los biocrudos obtenidos en el presente trabajo en condiciones de presión y temperatura semejantes a los referenciados, se observa la banda correspondiente a la tensión del grupo hidroxilo; sin embargo, a partir de la evidencia experimental actual no se puede asociar con la presencia de fenoles.

Los biocrudos obtenidos en condición subcrítica presentan bandas correspondientes a grupos éter (entre 1000 y 1270 cm^{-1}). Estos biocrudos proceden principalmente de la degradación de carbohidratos (celulosa, hemicelulosa) y lignina, más que de la hidrólisis directa y posterior degradación (15-17). Es probable que durante la licuefacción de la biomasa empleada se produzcan simultáneamente reacciones de retrogresión (anti-licuefacción) para estabilizar radicales libres procedentes de la ruptura de enlaces C-O y C-C, que podrían volver a formar éteres y dobles enlaces en otras moléculas por medio de abstracción de hidrógeno (18). Las moléculas con carbonilos reactivos podrían reaccionar con hidroxilos disponibles para formar éteres, a semejanza de la reacción comercial para producir polímeros termoestables como fenol-formaldehído. Esta reacción también sería aplicable a los biocrudos obtenidos por vía supercrítica, sin embargo, sólo presentan una banda atribuible al grupo funcional éter y su intensidad es mucho menor.

El contenido de nitrógeno encontrado en los biocrudos oscila entre 0,4 y 1,3 %,

y puede estar presente bajo la forma de pirroles, indoles y piridinas (19-20); no obstante, en los espectros IR no se observan bandas atribuibles a aminas o derivados de estas, las cuales podrían estar solapadas con la de los hidroxilos por estar localizadas entre 3400 y 3440 cm^{-1} .

CONCLUSIONES

Los espectros infrarrojos de los biocrudos obtenidos por licuefacción hidrotérmica de la biomasa utilizada en esta investigación evidencian la formación de compuestos con funcionalidades aromáticas, olefínicas, hidroxiladas, éteres, y para el caso del biocrudo obtenido bajo la condición subcrítica funciones carbonilo.

El efecto del catalizador alcalino en los procesos en condiciones cercanas al punto crítico del agua es evidente en el biocrudo obtenido en la condición supercrítica donde desaparecen las bandas correspondientes a las vibraciones características del enlace -CH alifático y las asociadas con grupos éter. En el biocrudo subcrítico se conservan la mayor parte de las bandas pero desaparece la del carbonilo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los ingenieros químicos Hernando Robles y Hugo Carrizosa, del consorcio Carroz, por el suministro de la variedad de biomasa empleada en este estudio; a Johon Pavaas, por su valiosa colaboración en la toma de los espectros; a la DIB por el patrocinio de esta investigación a través del proyecto DIB-8003064 y a Colciencias por el apoyo a través del proyecto 1101-405-20173.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Goudrian F.; Peferoen, D. G. R. Liquid fuels. From biomass via a hydrothermal process. *Chem. Eng. Sci.* 1990. **45** (8): 2729-2734.
- Castro, A. A. La tercera vía en bio-combustibles: imitar a la naturaleza. *Innovación y ciencia.* 2007. **14** (1): 40-51.
- Karagöz, S.; Bhaskar, T.; Muto, A.; Sakata, Y. Effect of Rb and Cs carbonates for Production of Phenols from liquefaction of Wood Biomass. *Fuel.* 2004. **83**: 2293-2299.
- Karagöz, S.; Bhaskar, T.; Muto, A.; Sakata, Y. Upgrading of Biomass: Effect of K₂CO₃ Concentration and Biomass/Water Ratio on Product Distribution. *Bioresource Technology.* 2006. **97**: 90-98.
- Rezzoug, S. A.; Capart, R. Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment. *Appl. Energy.* 2002. **72**: 631-644.
- Yan, Y.; Xu, J.; Li, T.; Ren, Z. Liquefaction of sawdust for liquid fuel. *Fuel Proces. Technol.* 1990. **60**: 135-143.
- Saisu, M.; Sato, T.; Watanabe, M.; Adschiri, T.; Arai, K. Conversion of Lignin with Supercritical Water-Phenol Mixtures. *Energy & Fuels.* 2003. **17**: 922-928.
- Erzengin, M.; Küçük, M. M. Liquefaction of sunflower stalk by using supercritical extraction. *Energy Conversion and Management.* 1998. **39** (11), 1203-1206.
- Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Clifford, A. A.; Eckert, C. A.; Franck E. U. Supercritical water: A medium for chemistry. *Chemical & Engineering News.* 1991. **52** (69): 26-39.
- Castro, A. A. Compendio teórico y propuesta de ensayos preliminares sobre la conversión hidrotérmica de biomasa para su aprovechamiento como combustibles líquidos en la gestión de residuos orgánicos. Trabajo de grado en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá (Colombia). 2005.
- Luijkx, G. C. A. Hydrothermal conversion of carbohydrates and related compounds. Tesis de doctorado en Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de Delft, (Países Bajos). 1994.
- Srokol, Z.; Bouche, A.-G.; Estrik, A. van; Strik, R. C.; Maschmeyer, T.; Peters, J. A. Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds. *Carbohydrate Research.* 2004. **339**: 1717-1726.
- Silverstein, R. M.; Webster, F. X. Spectrometric identification of organic compounds, 6th ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1998.
- Simon, W.; Clerc, T. Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos Tomo I, tablas. Madrid: Editorial Alhambra S.A. 1970.

15. Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, M.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adshiri, T.; Arai, K. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *J. Supercritical Fluids*. 1998. **13**: 261-268.
16. Sasaki, M.; Fang, Z.; Fukushima, Y.; Adshiri, T.; Arai, K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. **39**: 2883-2890.
17. Sasaki, M.; Furukawa, M.; Minami, K.; Adshiri, T.; Arai, K. Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol Condensation in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. **41**: 6642-6649.
18. Saini, A. K.; Coleman, M. M.; Song, Ch.; Schobert, H. H. Antiliqefaction: model systems for enhanced retrogressive crosslinking reactions under coal liquefaction conditions. *Energy & Fuels*. 1993. **7**: 328-330.
19. Kelemen, S. R.; Freund, H.; Gorbaty, M. L.; Kwiatek, P. J. Thermal Chemistry of Nitrogen in Kerogen and Low-Rank Coal. *Energy & Fuels*. 1999. **13**: 529-538.
20. Kelemen, S. R.; Afeworki, M.; Gorbaty, M. L.; Kwiatek, P. J.; Solum, M. S.; Hu, J. Z.; Pugmire, R. J. XPS and 15N NMR Study of Nitrogen Forms in Carbonaceous Solids. *Energy & Fuels*. 2002. **16**: 1507-1515.

