

**METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE FENOLES PRESENTES EN BIOOIL A
PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL**

ÁLVARO JAVIER MANCILLA MANRIQUE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE FENOLES PRESENTES EN BIOOIL A
PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL**

ÁLVARO JAVIER MANCILLA MANRIQUE

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

María Paola Maradei García, Ph.D

Co-director

Ing. Juan Sebastián Vecino Mantilla

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	12
1 METODOLOGÍA.....	18
1.1 CARACTERIZACIÓN POR GC-FID-MS DE LA FRACCIÓN FENOLICA PRESENTE EN EL BIOOIL DE BAGAZO DE CAÑA Y RAQUIS DE PALMA	19
1.2 PRODUCCIÓN DEL LOTE DE ESTUDIO.....	20
1.3 PRIMERA EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS PRESENTES EN EL BIOOIL	20
1.4 SEGUNDA EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS	22
2 RESULTADOS Y ANÁLISIS	23
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIOOIL POR GC/MS Y GC/FID.....	23
2.2 PRODUCCIÓN LOTE DE ESTUDIO	26
2.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO USANDO COMO DISOLVENTE EL AGUA	27
2.4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO USANDO COMO DISOLVENTE DICLOROMETANO	30
2.5 COMPARACIÓN DE LAS EXTRACCIONES CON AGUA Y DICLOROMETANO	33
2.6 CONCENTRACIÓN FRACCIÓN FENOLICA USANDO ETILACETATO, MIBK Y TOLUENO	34
3. CONCLUSIONES	37
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	42
ANEXOS	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología de extracción.	18
Figura 2. Montaje extracción en frío.....	21
Figura 3. Separación fracción soluble e insoluble.	22
Figura 4. Media e intervalos del 95% de LSD fracción soluble en agua.	29
Figura 5. Media e intervalos del 95% de LSD fracción soluble en diclorometano..	32
Figura 6. Media e intervalos del 95% de LSD de los coeficientes de distribución del fenol en diclorometano.....	33

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Composición fracción fenólica del bagazo de caña panelera.	23
Tabla 2. Composición fracción fenólica del raquis de palma.	24
Tabla 3. Composición de lignina en biomasas residuales de Santander.	26
Tabla 4. Condiciones de operación para la producción de biooil (muestra R7)	26
Tabla 5. Rendimiento de la fracción soluble e insoluble en la extracción con agua.	27
Tabla 6. ANOVA fracción soluble en agua.	28
Tabla 7. Resultados test de comparación múltiple.	28
Tabla 8. Rendimientos de la fracción soluble e insoluble en la extracción con diclorometano.	30
Tabla 9. ANOVA fracción soluble en diclorometano.	31
Tabla 10. Resultados test de comparación múltiple.	31
Tabla 11. Coeficientes de distribución de la fracción fenólica para las relaciones de extracción 1:5, 1:10, 1:15 y 1:20.	32
Tabla 12. Rendimientos de la fracción soluble e insoluble del Tolueno, MIBK y Etilacetato.	35
Tabla 13. Coeficientes de distribución de la extracción con Tolueno, MIBK y Etilacetato	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. UNIDAD DE PIRÓLISIS.....	47
ANEXO B. CROMATOGRAMA GC/FID y GC/MS	49
ANEXO C. TEST DE COMPARACIÓN MÚLTIPLE (LSD)	51
ANEXO D. CROMATOGRAMA HPLC	52
ANEXO E. GRÁFICAS DE MEDIAS PARA LOS DEMÁS COMPUESTOS FENÓLICOS.....	53
ANEXO F. GRÁFICAS DE SOLUBILIDADES DE ALGUNOS COMPUESTOS FENÓLICOS.....	57

TABLA DE SÍMBOLOS

Abreviatura	Significado
EJ	Exajulio
τ	Tiempo de residencia del gas en el reactor
Mha	Mega hectárea
kha	kilo hectárea
kton	kilo tonelada
T	Temperatura
Dp	Diámetro de partícula
MIBK	Metil Isobutil Cetona (Methyl Isobutyl Ketone)

RESUMEN

TITULO: METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE FENOLES PRESENTES EN BIOOIL A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL*

AUTOR: ÁLVARO JAVIER MANCILLA MANRIQUE**

PALABRAS CLAVE: Biomasa, biooil, fenoles, disolvente, coeficiente de distribución.

DESCRIPCIÓN

La presencia de compuestos fenólicos en el biooil producido por la pirólisis de biomasa residual propias del departamento de Santander es de gran importancia puesto que su aplicación industrial es muy amplia, por ejemplo como aditivo en la industria de alimentos, sirve de base para la producción de germicidas, son usados en la síntesis de medicamentos, entre otros. La extracción líquido-líquido se presenta como una alternativa sencilla y muy eficiente para la recuperación de la mayor parte de la fracción fenólica por medio del uso de varios disolventes afines a estos. El uso de GC/FID y GC/MS puede determinarse cuál de todos los disolventes es el más adecuado hallando un coeficiente de distribución que indica el rendimiento y cuanta cantidad se separa en cada extracción.

En este trabajo se lleva a cabo el desarrollo de una metodología de extracción líquido-líquido de la fracción fenólica presente en el biooil de biomasa residual previamente caracterizada. Se llevaron a cabo dos etapas, en la primera se utilizó agua y diclorometano en relaciones volumétricas 1:5, 1:10, 1:15 y 1:20. Encontrándose rendimientos de fracción soluble (superiores al 95%) e insoluble y los coeficientes de distribución de la fracción fenólica para cada uno de los disolventes, finalizando con la selección del mejor disolvente para este caso. En la segunda etapa se utilizó en relaciones másicas de 1:5 y 1:10 etilacetato, tolueno y metil isobutil cetona (MIBK) como disolventes para la concentración de los compuestos fenólicos. Finalmente se escogió al mejor disolvente para esta segunda parte y se estableció la metodología adecuada.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. María Paola Maradei García, Ph.D; Codirector. Juan Sebastian Vecino Mantilla, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: PHENOL EXTRACTION METHODOLOGY PRESENT IN BIOOIL OF RESIDUAL BIOMASS*

AUTHOR: ÁLVARO JAVIER MANCILLA MANRIQUE**

KEY WORDS: Biomass, biooil, phenols, dissolvents, distribution coefficient

DESCRIPTION

The presence of phenolic compounds in the biooil produced by pyrolysis of residual biomass Santander Department is of great importance since their industrial application is very wide, such as an additive in food industry, provides the basis for the production germicides, are used in the synthesis of medicines, among others. The liquid-liquid extraction is presented as a simple and very efficient alternative for the recovery of the greater part of the phenolic fraction through the use of several related to these dissolvent. Using GC/FID and GC/MS can be determined which of the dissolvents is best suited finding a distribution coefficient that indicates the performance and how much amount is removed at each extraction.

This work is carried out to develop a methodology for liquid-liquid extraction of the phenolic fraction present in biooil of residual biomass previously characterized. Were carried out two steps, first water and dichloromethane was used in volumetric rates 1:5 , 1:10, 1:15 and 1:20. Finding yields soluble fraction (over 95%) and insoluble and the distribution coefficients of the phenolic fraction for each of the dissolvents, ending with the selection of the best solvent for this case. In the second stage was used in mass rates of 1:5 and 1:10 ethyl acetate, toluene and methyl isobutyl ketone (MIBK) as dissolvent to the concentration of phenolic compounds. Finally chose the best solvent for the second part and the appropriate methodology was established.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. María Paola Maradei García, Ph.D; Codirector. Juan Sebastian Vecino Mantilla, Ingeniero Químico.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se puede observar que el agotamiento de los combustibles fósiles, así como los problemas ambientales y de seguridad energética debido a su uso excesivo, han impulsado a nivel mundial la búsqueda de nuevas formas de energía limpia y renovable que permitan la independencia de este tipo de combustibles [1]. Durante los últimos años la biomasa se ha ido posicionando como una fuente energética alternativa que promete, de manera considerable, la solución de estos problemas energéticos globales [2].

La biomasa es una fuente de energía renovable que puede ser transformada en combustible sólido, líquido o gaseoso mediante procesos de conversión [3]. Sus características la convierten en una buena opción para ser aprovechada ya que: posee una emisión neutra de CO₂, existen importantes reservas a nivel mundial [4] y presentan un alto contenido de energía [5]. El mayor potencial energético de la biomasa se deriva de los residuos forestales y agrícolas del mundo, el cual se estima en 30 EJ/año frente a una demanda energética de 400 EJ/año [3].

La selección del proceso de conversión de la biomasa en energía depende de algunas características propias de dicha materia prima tales como: tipo de biomasa, poder calorífico, humedad, composición química, cantidad de material disponible, entre otros [6]. De acuerdo a lo anterior, existen dos tipos de procesos de conversión principales que son los bioquímicos y termoquímicos [7].

Los procesos bioquímicos están basados en la conversión de la biomasa en alcoholes (fermentación para la producción de etanol) [7] o gas, denominado biogás, que consiste básicamente en una mezcla mayoritaria de CH₄ y CO₂ (digestión anaerobia) [8].

La combustión, gasificación y pirólisis integran los llamados procesos de conversión termoquímica. La combustión es la quema directa de la biomasa para convertir la energía química almacenada en energía mecánica, calórica o eléctrica [6, 7]. Este tipo de proceso no es adecuado para biomásas con alto contenido de agua (mayor al 60%p) puesto que cantidades superiores influyen directamente en la eficiencia del proceso, provocando combustión incompleta debido a la disminución de la temperatura máxima posible de combustión. Además, pueden presentarse problemas de corrosión en los equipos por la re condensación del vapor de agua [8, 9].

La gasificación es la descomposición térmica completa de la biomasa a elevadas temperaturas (800 a 900°C) para la obtención de gases combustibles de bajo poder calorífico (gas de síntesis), en presencia de bajas concentraciones de agentes oxidantes como aire, CO₂, O₂, etc., para su uso en motores de combustión interna, turbinas y equipos de producción de calor y potencia [7, 10].

Por otra parte, la pirólisis es la descomposición térmica de la biomasa en completa ausencia del oxígeno [6, 7] y es aplicada desde hace mucho tiempo en la producción de carbón vegetal [11]. Actualmente, es considerada una de las tecnologías más prometedoras para la obtención de combustibles y productos químicos de alto valor agregado puesto que a partir de la pirólisis es posible producir simultáneamente material sólido (biochar), gas (syngas) y combustible líquido (biooil) [12], encontrándose de este último rendimientos de hasta 75%p [13, 14].

El biooil, o líquido pirolítico, contiene más de 300 componentes de diferente peso molecular representado en una mezcla de agua (15–30%p) [15] y compuestos orgánicos como: ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, compuestos fenólicos y otros [8]. Presenta un color marrón oscuro con un olor ahumado muy distintivo [6]. Tiene un alto potencial para ser usado como un sustituto de los

aceites comerciales como el diesel, según lo confirman los resultados obtenidos en pruebas de combustión hechas en calderas y motores de inyección directa [8]. El uso industrial del biooil se centra en la fabricación de productos químicos oxigenados de valor agregado diferentes a combustibles, siendo los compuestos fenólicos los que llaman más la atención en esta mezcla tan compleja [16, 17]. Los fenoles se clasifican como compuestos orgánicos similares a los alcoholes que, a diferencia de estos, los primeros poseen enlaces de hidrógeno muy fuertes. El fenol es el compuesto más importante entre este grupo con fórmula estructural C_6H_5OH . A presión y temperatura ambiente es un sólido higroscópico cristalino [18] y presenta un color blanco cuando es completamente puro [19].

La producción de fenol a nivel mundial se estima alrededor de 6 ton/año con una tendencia de crecimiento muy significativa [19] ya que es utilizado en diversas aplicaciones, como por ejemplo; en la producción de resinas adhesivas para la laminación, en revestimientos de protección para maderas contrachapadas, en materiales de aislamiento, como base para la producción de germicidas, en la síntesis de productos farmacéuticos, como aditivos para los alimentos, entre muchas otras [16, 20].

Más del 99% de la producción mundial de fenol se realiza a partir de la oxidación del cumeno, el cual es obtenido por la reacción del benceno y propileno; productos provenientes de la refinación del petróleo [21]. Si la reacción se da en fase gaseosa se utilizan catalizadores como el ácido fosfórico (H_3PO_4) y cuando es en fase líquida, el cloruro de aluminio ($AlCl_3$) es el más utilizado. Actualmente, el estudio del uso de zeolitas catalíticas en este proceso podría ofrecer grandes ventajas gracias a su bajo costo y a la posible remoción, regeneración y reutilización del mismo casi de manera indefinida [22].

La obtención de fenol por oxidación del cumeno no suele presentar rendimientos muy altos debido a que en esta reacción se debe asegurar que solo el 25% del

cumeno alimentado se consume para la formación del hidroperóxido de cumeno; compuesto muy inestable y que puede descomponerse violentamente si no se controlan cuidadosamente los niveles de acidez, presión (1-10atm) y temperatura (90-130°C). El cumeno sin reaccionar debe ser posteriormente separado y el fenol producido purificado, utilizando operaciones como la destilación fraccionada. Dichas etapas adicionales involucran un incremento en los costos de operación [21].

Por lo tanto, la presencia de compuestos fenólicos en sustancias como el biooil se presenta como una buena alternativa para sustituir los producidos a partir de la oxidación del cumeno [20]. La información disponible en la literatura sobre la extracción de los fenoles a partir de líquido pirolítico (biooil) proveniente de la biomasa es muy limitada, debido principalmente a su complejidad y alto costo de separación [23].

Colombia por su posición geográfica y variedad de climas, ofrece condiciones favorables para el desarrollo de actividades agropecuarias, además cuenta con un área de 114,17Mha de las cuales el 44,77% son destinadas para el desarrollo de la actividad agrícola. La industria panelera es uno de los grandes motores en el departamento de Santander, encontrándose 218kha cultivada con una generación de bagazo de 1135,87kton/año que es utilizado en gran parte como combustible en calderas del mismo proceso [5, 24]. Del mismo modo, en el departamento, la industria de palma de aceite cuenta con 49,01kha cultivadas generando 352,60kton/año de biomasa residual representada en: fibra del mesocarpio, concha, racimos vacíos (Raque o en inglés Empty Fruit Bunch) y troncos, los cuales han sido ampliamente estudiados a nivel mundial, específicamente en Malasia, para su uso en la fabricación de productos de valor agregado que aún no cuentan con una aceptación comercial muy alta [5, 12].

La pirólisis de este tipo de residuo representa, por lo tanto, una alternativa para su uso en la producción de sustancias químicas de interés industrial como los fenoles. La investigación debe, sin embargo, enfocarse en los procesos de separación aguas abajo del tratamiento térmico de la biomasa.

Algunos estudios en torno a la separación de compuestos presentes en mezclas orgánicas se orientan mayoritariamente a compuestos químicos tales como metanol, acetona, furanos, ácido acético y mezclas de fenoles [20]. Los procesos generalmente reportados para mezclas de fenoles incluyen la adsorción, destilación fraccionada y extracción líquido-líquido.

La adsorción hace referencia a la transferencia de masa de líquidos o gases en contacto con un sólido. Esta técnica es muy utilizada junto con la desorción en la remoción y recuperación de compuestos orgánicos (fenoles) en aguas residuales [25, 26]. Por otra parte, la destilación fraccionada consiste en la separación de mezclas muy complejas con componentes de volatilidades similares, sin embargo no se recomienda usar en el biooil debido a la inestabilidad térmica y química que este presenta [14].

La extracción líquido-líquido, o llamada también extracción con disolventes, es la separación de los componentes de una solución líquida (extracto) por contacto con otro líquido insoluble (refinado). En comparación con otras técnicas de transferencia de masa, ésta suele ser menos costosa debido a su simplicidad y fácil manejo [26, 27]. Los disolventes más usados son el n-pentano, tolueno, metanol, éter dietílico, n-hexano, diclorometano y agua, siendo este último el más barato. La mayoría de disolventes orgánicos volátiles causan daño en la atmósfera contribuyendo a la degradación del ozono atmosférico y a su vez son muy perjudiciales para la salud humana debido a que pueden ser fácilmente inhalados o absorbidos a través de la piel. Por eso, cabe resaltar que su manipulación debe hacerse con estrictas normas de seguridad [14].

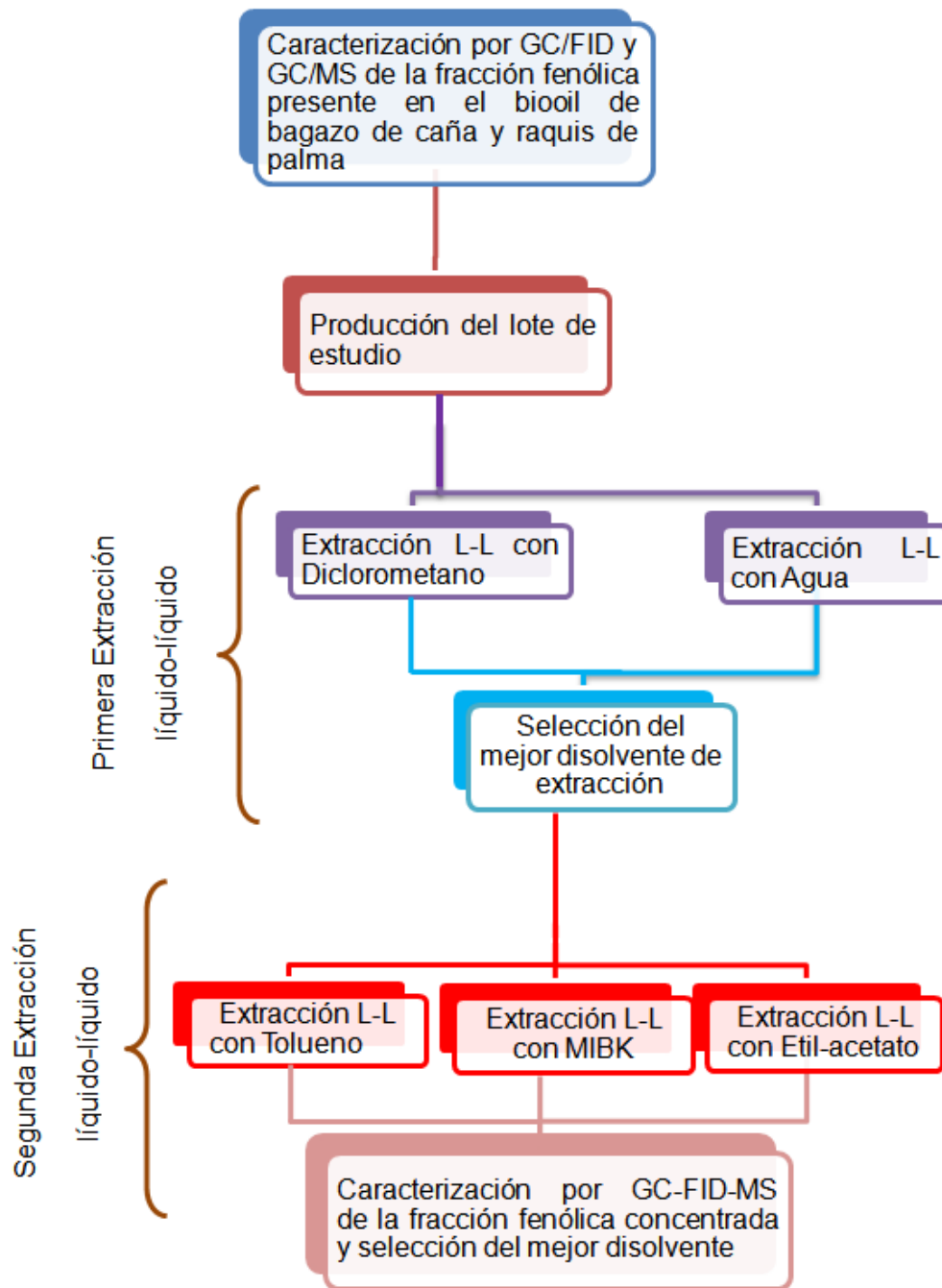
Existen algunos requisitos fundamentales que se deben tener en cuenta si se desea mejorar la eficiencia de la extracción líquido-líquido. De hecho, la selectividad (que tan a fin es el disolvente con la sustancia de interés a separar), el coeficiente de distribución (siendo la relación de la concentración de la sustancia de interés entre el extracto y refinado (ver Ecuación 1) altamente dependiente de la composición, el solvente y la temperatura [28]), la densidad (cuanto mayor sea la diferencia de densidades de las fases líquidas saturadas, mejor será la separación), la reactividad química (disolvente estable y químicamente inerte frente a los demás componentes del sistema), la intensidad de agitación para una mejor y rápida transferencia de masa [29] y el costo [26, 28], son algunos de los aspectos más importantes en este tipo de operaciones.

$$K_i = \frac{\text{Concentración del componente } i \text{ en el Extracto}}{\text{Concentración del componente } i \text{ en el Refinado}} \quad (1)$$

Siendo un hecho que la literatura no reporta un proceso fundamental de extracción de los fenoles presentes en el biooil, el objetivo de este proyecto es plantear una metodología de extracción líquido-líquido eficiente de la fracción fenólica presente en el biooil (fenol, dimetilfenol, guaicol, o-, m- y p-cresol, siringol, entre otros) producido durante la pirólisis intermedia de dos importantes biomásas residuales del departamento de Santander; bagazo de caña de panelera y raquis de palma africana, con miras al desarrollo futuro de un proceso rentable.

1 METODOLOGÍA

Figura 1. Metodología de extracción.



1.1 CARACTERIZACIÓN POR GC-FID-MS DE LA FRACCIÓN FENOLICA PRESENTE EN EL BIOOIL DE BAGAZO DE CAÑA Y RAQUIS DE PALMA

Se tomó como base los trabajos de Álvarez [30] y Tarazona [6] que permitieron la recuperación de muestras de biooil obtenidas a partir de pirólisis intermedia de bagazo de caña panelera, del municipio de Piedecuesta (Santander), y de raquis de palma africana, del municipio de Puerto Wilches (Santander). En total, 7 muestras de biooil de bagazo y 9 de raquis producidas a diferentes condiciones de operación fueron analizadas. Para ello, 0,100g de cada una de las muestras fue disuelta en 1ml de diclorometano.

La identificación y cuantificación de los compuestos fenólicos se llevó a cabo por GC/MS y GC/FID, utilizando una columna de polaridad intermedia DB-1701(30m x 0,25mm x 0,25µm) y helio como gas de arrastre. El método utilizado fue el siguiente: la temperatura inicial del horno se mantuvo a 40°C por 2min, posteriormente se aplicó una rampa de 4°C/min hasta 280°C, manteniéndose finalmente en este valor durante 8min. La temperatura del inyector y el detector fue de 250 y 280°C, respectivamente. La relación splitt en el GC/FID fue de 7:1.

Para la cuantificación de los compuestos fenólicos se empleó n-heptano como patrón externo, los factores de respuesta relativos (RRF) (ver Ecuación 2) se tomaron de la literatura [31]:

$$RRF = \frac{\text{Area del compuesto de interes} * (\text{Concentración de heptano})}{\text{Concentración del compuesto de interes} * (\text{Area del heptano})} \quad (2)$$

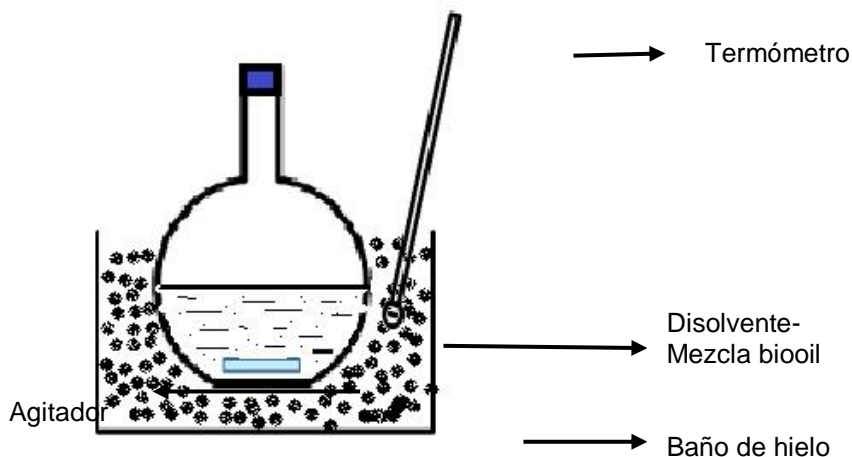
1.2 PRODUCCIÓN DEL LOTE DE ESTUDIO

La concentración de fenoles calculada para cada una de las muestras, permitió determinar las mejores condiciones de operación en las cuales la composición fenólica era más alta. De acuerdo a estos resultados se seleccionó la mejor muestra y se procedió a la producción del lote de estudio según lo planteado por Tarazona [6] y Álvarez [30]. Las especificaciones de la unidad piloto de pirólisis utilizada en el proceso se detalla en el Anexo A.

1.3 PRIMERA EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS PRESENTES EN EL BIOOIL

Se empleó la técnica de extracción líquido-líquido con un disolvente polar (agua) y uno apolar (diclorometano) para una primera concentración de los fenoles, haciendo un montaje similar al planteado por los estudios de Scholze [32] y Boonpo [33] que consiste en un recipiente cerrado trabajando a una temperatura de 4 a 5°C y con agitación continua (Ver Figura 2). Las pruebas se llevaron a cabo a diferentes relaciones volumétricas (1:10, 1:15, 1:20) entre la mezcla de biooil y el disolvente. Se hicieron 2 lavados, el primero con una duración de 2h y el siguiente de 4h con el fin de que a mayor cantidad de solvente utilizado se asegurase una extracción completa de la fracción fenólica.

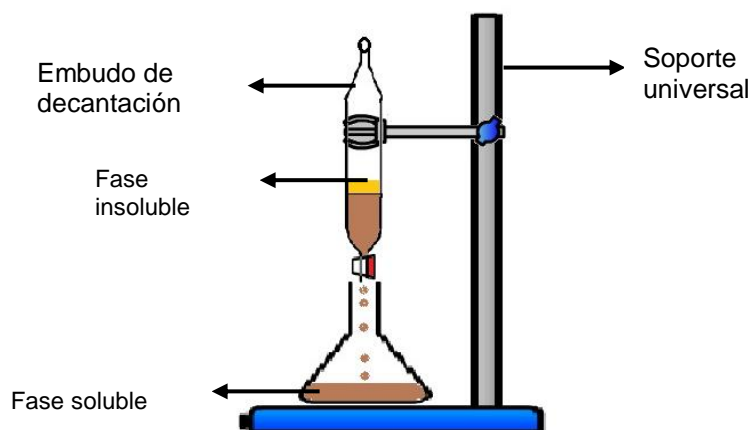
Figura 2. Montaje extracción en frío.



Finalizado lo anterior, se continuó con la separación de la fase soluble e insoluble obtenida de esta primera extracción para su posterior identificación y cuantificación (Ver Figura 3). En el caso de la fracción soluble en diclorometano, se empleó la técnica GC/FID y GC/MS con el método planteado en la caracterización del biooil.

Por otra parte, para el caso de la fracción soluble en agua, se utilizó cromatografía líquida HPLC/UV/MS a una longitud de onda de 280nm con una solución 94%v ácido acético y 6%v metanol como fase móvil, a un flujo de 1,5ml/min y como fase estacionaria una columna Eclipse XDB-C18 de octadecilsiloxano de 250mm x 4.6mm y 5µm. El espectrómetro de masas ESI-IT fue utilizado con un voltaje en el capilar de 4500V con un flujo de 8l/min de N₂.

Figura 3. Separación fracción soluble e insoluble.



1.4 SEGUNDA EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS

Para esta etapa se procedió a utilizar tres disolventes con distintas polaridades: tolueno, metil isobutil cetona (MIBK) y etilacetato con el fin de aumentar la concentración de la fracción fenólica en el extracto, empleando dos relaciones volumétricas diferentes, 1:5 y 1:10 de la fase soluble con el disolvente. Se tomó como base el montaje hecho en la primera concentración.

Por último, se realizó la separación de las dos fases formadas para su cuantificación y caracterización por medio de GC/FID y GC/MS empleando el método mencionado en la primera parte del proceso con una modificación del Split a 1:25.

2 RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIOOIL POR GC/MS Y GC/FID

Las muestras de biooil obtenidas de bagazo de caña panelera (B) y raquis de palma africana (R), de acuerdo a los trabajos terminados por Álvarez [30] y Tarazona [6], fueron caracterizadas para determinar la fracción fenólica de cada muestra. Los resultados de la cuantificación para cada una de las biomásas en estudio se presentan en la Tabla 1 y 2.

Tabla 1 Composición fracción fenólica del bagazo de caña panelera.

Mues- tra	Condiciones de Operación *		Fracción Fenólica							Total
			Fenol	Guayacol	o-cresol	m-cresol	p-creseol	2,4 dimetilfenol	Siringol	
			%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p	
B1	T	500	2,056 ± 0,0591	1,501 ± 0,043	0,769 ± 0,022	0,778 ± 0,022	0,020 ± 0,001	0,206 ± 0,006	2,800 ± 0,081	8,130
	τ	65,66								
	Dp	<0,5								
B2	T	480	1,581 ± 0,046	1,320 ± 0,038	0,618 ± 0,018	0,599 ± 0,017	0,014 ± 0,001	0,162 ± 0,005	1,922 ± 0,006	6,216
	τ	33,03								
	Dp	0,5-0,85								
B3	T	520	1,407 ± 0,041	1,096 ± 0,032	0,521 ± 0,002	0,470 ± 0,014	0,012 ± 0,001	0,140 ± 0,004	1,550 ± 0,045	5,196
	τ	49,95								
	Dp	1,0-1,4								
B4	T	460	1,578 ± 0,454	1,292 ± 0,037	0,633 ± 0,018	0,560 ± 0,016	0,012 ± 0,001	0,155 ± 0,005	1,866 ± 0,005	6,096
	τ	49,20								
	Dp	0,85-1,0								
B5	T	540	1,780 ± 0,051	1,252 ± 0,036	0,646 ± 0,019	0,584 ± 0,017	0,018 ± 0,001	0,174 ± 0,005	1,821 ± 0,052	6,275
	τ	49,89								
	Dp	<0,5								
B6	T	560	1,865 ± 0,054	1,001 ± 0,003	0,776 ± 0,022	0,630 ± 0,018	0,052 ± 0,001	0,304 ± 0,009	1,730 ± 0,050	6,358
	τ	77,31								

Mues- tra	Condiciones de Operación *		Fracción Fenólica							Total
			Fenol	Guayacol	o-cresol	m-cresol	p-creseol	2,4 dimetilfenol	Siringol	
			%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p	
	Dp	0,5-0,85								
B7	T	562	1,822 ± 0,052	0,913 ± 0,026	0,797 ± 0,023	0,578 ± 0,017	0,072 ± 0,002	0,319 ± 0,009	1,628 ± 0,047	6,129
	τ	71,66								
	Dp	1,0-1,4								

* T [°C]τ[s] Dp [mm]

Tabla 2. Composición fracción fenólica del raquis de palma.

Mues- tra	Condiciones de Operación *		Fracción Fenólica							Total
			Fenol	Guayacol	o-cresol	m-cresol	p-creseol	2,4 dimetilfenol	Siringol	
			%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p	
R1	T	500	4,943 ± 0,142	0,774 ± 0,022	0,550 ± 0,016	0,160 ± 0,005	0,043 ± 0,001	0,153 ± 0,004	1,642 ± 0,047	8,266
	τ	47,24								
	Dp	<0,5								
R2	T	480	6,619 ± 0,190	1,043 ± 0,030	0,638 ± 0,018	0,110 ± 0,003	0,068 ± 0,002	0,168 ± 0,005	2,434 ± 0,070	11,077
	τ	23,50								
	Dp	0,5-0,85								
R3	T	520	5,840 ± 0,168	0,957 ± 0,028	0,500 ± 0,014	0,076 ± 0,002	0,039 ± 0,001	0,087 ± 0,003	2,410 ± 0,069	9,907
	τ	49,95								
	Dp	1,0-1,4								
R4	T	460	5,936 ± 0,171	0,810 ± 0,023	0,607 ± 0,018	0,101 ± 0,003	0,080 ± 0,002	0,175 ± 0,005	2,226 ± 0,064	9,936
	τ	49,20								
	Dp	0,85-1,0								
R5	T	540	3,413 ± 0,098	0,595 ± 0,017	0,513 ± 0,015	0,160 ± 0,005	0,062 ± 0,002	0,019 ± 0,001	1,328 ± 0,038	6,089
	τ	31,26								
	Dp	<0,5								
R6	T	527	4,215 ± 0,121	0,828 ± 0,028	0,522 ± 0,015	0,093 ± 0,003	0,082 ± 0,002	0,191 ± 0,006	1,883 ± 0,054	7,815
	τ	22,58								
	Dp	0,5-0,85								
R7	T	578	7,472 ± 0,215	0,956 ± 0,028	1,005 ± 0,029	0,178 ± 0,005	0,175 ± 0,005	0,368 ± 0,011	2,689 ± 0,077	12,844
	τ	45,69								
	Dp	0,85-1,0								
R8	T	577	5,381 ±	0,850 ±	0,773 ±	0,149 ±	0,140 ±	0,309 ±	2,132 ±	9,731

Mues- tra	Condiciones de Operación *		Fracción Fenólica							Total
			Fenol	Guayacol	o-cresol	m-cresol	p-cresol	2,4 dimetilfenol	Siringol	
			%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p	
	τ	16,40	0,155	0,024	0,022	0,004	0,004	0,009	0,061	
	Dp	1,0-1,4								
R9	T	603	4,724 ± 0,136	0,498 ± 0,014	0,564 ± 0,016	0,120 ± 0,004	0,962 ± 0,028	0,218 ± 0,006	1,379 ± 0,039	8,466
	τ	39,66								
	Dp	<0,5								

* T [°C] τ [s] Dp [mm]

La fracción fenólica está en mayor concentración en las muestras provenientes de raquis (R) que en las de bagazo (B), como se puede evidenciar comparando la prueba B3 con R3 (B4 con R4, igualmente); las cuales fueron hechas a las mismas condiciones de operación. Igualmente, se observa que el fenol es el compuesto más abundante. La diferencia entre pruebas se debe principalmente a las diversas condiciones de operación a las que fue sometida la biomasa durante el proceso de pirólisis y a la composición estructural química de la materia prima.

La pirólisis de la lignina, macromolécula fenólica, presente en cada tipo de biomasa, produce una amplia gama de productos de los cuales los más característicos son los compuestos fenólicos sencillos y sus derivados [23]. En la Tabla 3 se presenta la concentración de lignina en algunos tipos de biombras propias del departamento de Santander, incluidas las muestras de estudio. Comparando específicamente los contenidos de lignina (Tabla 3) con los contenidos de fenoles presentes de biooil producido a partir de bagazo de caña y raquis de palma (Tabla 1 y 2, respectivamente) es posible confirmar que existe una relación directa de la composición fenólica con la lignina. Así, a mayor concentración de lignina en la biomasa mayor será la fracción fenólica en su biooil. Esta información también podría ser útil en estudios posteriores para el uso de otras biombras potenciales de la región en la obtención de fenoles por pirólisis, como por ejemplo, la cacota de cacao.

Tabla 3. Composición de lignina en biomasas residuales de Santander.

Biomasa	Concentración de Lignina [%p]	Referencia
Cacota de cacao	25,30	[34]
Bagazo de Fique	15,76	[34]
Raquis de Palma	23,92	[6]
Bagazo caña de azúcar	21,10	[35]

2.2 PRODUCCIÓN LOTE DE ESTUDIO

A partir de los resultados obtenidos se procedió a la selección de la biomasa que presentó mayor concentración de la fracción fenólica, siendo elegida la muestra R7 de raquis de palma como la mejor prueba. El cromatograma de la caracterización de esta muestra se detallada en el Anexo B.

Con las correspondientes condiciones de operación (ver Tabla 4) se procedió a la producción del respectivo lote de estudio. A éstas pruebas se les hizo el procedimiento planteado por Tarazona [6] y se encontró similitud con los rendimientos reportados en su estudio: 45,9%p de biooil, 28,4%p de biochar y 21,4%p de syngas, para un cierre de balance de aproximadamente 96%.

Tabla 4. Condiciones de operación para la producción de biooil (muestra R7)

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Presión (bar)	1
Temperatura (°C)	578
Diámetro de partícula (mm)	0,85 - 1
Tiempo de residencia (s)	45,69
Flujo de N ₂ (L/min)	0,184
Masa de biomasa (g)	72,16
Longitud del lecho (cm)	25

2.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO USANDO COMO DISOLVENTE EL AGUA

Los resultados de los rendimientos de la fracción soluble e insoluble son presentados en la Tabla 5.

Tabla 5. Rendimiento de la fracción soluble e insoluble en la extracción con agua.

Relación	Fracción Soluble (%p)	Fracción Insoluble (%p)	Pérdidas (%p)
1:10	99,57 ± 0,11	0,33 ± 0,09	0,10 ± 0,01
1:15	99,45 ± 0,05	0,50 ± 0,05	0,06 ± 0,01
1:20	99,51 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,09 ± 0,03

Se aprecia que los rendimientos de la fracción soluble (Donde se espera encontrar los fenoles) no difieren en gran medida, pero para determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa en los valores obtenidos, se empleó el test de comparación múltiple DSM de Fisher (Diferencia Significativa Mínima o LSD, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite comparar las medias de los niveles de un factor en dos etapas:

Etapa 1: Probar la hipótesis nula de igualdad de medias mediante un ANOVA. Si el valor p es superior o igual a 0,05 no existiría diferencia significativa entre las medias de los niveles con un 95% de confianza, si no lo es su diferencia sería significativa. El ANOVA para los resultados de la fracción soluble en agua se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. ANOVA fracción soluble en agua.

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0,0156	0,0078	1,5300	0,3479
Dentro de grupos	0,0153	0,0051		
Total	0,0309			

En este caso el valor p es superior a 0,05, por lo tanto, los resultados de la fracción soluble en agua no presentaron una diferencia significativa, de ahí que sea opcional pasar a una siguiente etapa si se desea tener un análisis más riguroso.

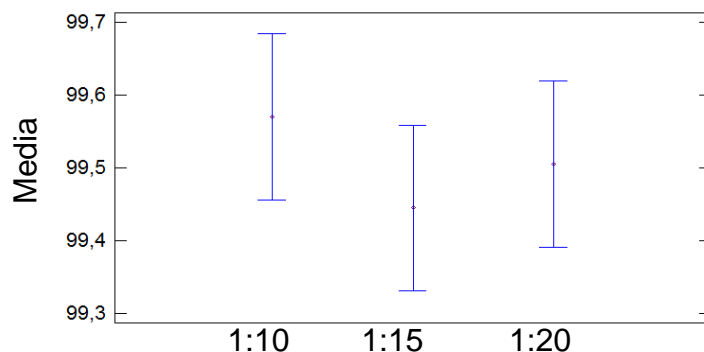
Etapa 2: Se crea un valor común (umbral) basado en el test de la t de Student. Seguido a esto, se realizan las diferencias entre las medias de los niveles, las cuales sí están por encima del umbral calculado indicarán una diferencia significativa, sí no lo están su diferencia no lo será.

Para la fracción soluble en agua de las relaciones volumétricas, el umbral (LSD) calculado fue 0,2273. En la Tabla 7 se muestran las diferencias de las medias entre las relaciones usadas y se observa que ninguna de estas supera el umbral. Por lo tanto, se corrobora que no existe diferencia significativa entre ellas. Esta apreciación se puede observar también de manera gráfica en la Figura 4.

Tabla 7. Resultados test de comparación múltiple.

Contraste	Diferencia		LSD	Significativo
1:10 – 1:15	0,1250	<	0,2273	No
1:10 – 1:20	0,0650	<		No
1:15 – 1:20	0,0600	<		No

Figura 4. Media e intervalos del 95% de LSD fracción soluble en agua.



Para una mejor comprensión del fundamento teórico de este análisis remitirse al Anexo C. El software Statgraphics Centurión se empleó como herramienta para el desarrollo de los cálculos estadísticos.

De acuerdo a lo planteado en la metodología se continuó con la determinación de la composición química, específicamente de los compuestos fenólicos, presente en la fracción soluble en cada una de las relaciones volumétricas usadas. El cromatograma de estos resultados se muestra en el Anexo D.

Se tomó al fenol como compuesto base para este análisis teniendo como criterio su abundancia dentro del biooil. El tiempo de retención de esta sustancia fue de 10,55 min calculado con la ayuda de un patrón y siendo visible únicamente en la relación más grande (1:20). En este caso, la concentración correspondiente al área del pico se calculó a partir de una curva de calibración y cuyo valor fue de 0,0276%p (276ppm) para tener un coeficiente de distribución de 0,0037.

2.4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO USANDO COMO DISOLVENTE DICLOROMETANO

Para la extracción con diclorometano se emplearon cuatro relaciones volumétricas de las cuales tres fueron similares a las usadas en la extracción con agua (1:10, 1:15 y 1:20). La cuarta fue una relación más baja (1:5) y se seleccionó teniendo en cuenta que el uso de este tipo de disolvente representa costos y emisiones contaminantes, por tanto, una reducción en el volumen empleado ayudaría a mitigar estos efectos. Los resultados de los rendimientos de la fracción soluble e insoluble son presentados en la Tabla 8.

Tabla 8. Rendimientos de la fracción soluble e insoluble en la extracción con diclorometano.

Relación	Fracción soluble (%p)	Fracción insoluble (%p)	Pérdidas (%p)
1:5	97,35 ± 0,02	2,33 ± 0,05	0,30 ± 0,06
1:10	97,93 ± 0,06	1,78 ± 0,01	0,29 ± 0,06
1:15	97,94 ± 0,02	1,53 ± 0,01	0,54 ± 0,02
1:20	98,25 ± 0,06	1,23 ± 0,04	0,53 ± 0,03

Con esta información se procedió a determinar si existía o no diferencia estadísticamente significativa entre la fracción soluble de las relaciones volumétricas empleadas (Donde se espera encontrar los fenoles). Para ello se procedió a realizar el test LSD de manera similar a lo planteado en la extracción con agua. Los resultados para la primera etapa de análisis se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. ANOVA fracción soluble en diclorometano.

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0,8272	0,02757	135,3400	0,0002
Dentro de grupos	0,0082	0,0020		
Total	0,8354			

Para este caso el valor p es inferior a 0,05 por lo tanto se dice que existe una diferencia significativa con un nivel de confianza del 95%. Como la hipótesis nula fue rechazada se continuó con la etapa 2 del análisis estadístico y sus resultados se muestran en la Tabla 10. De esta manera se confirma que efectivamente existe una diferencia entre las cuatro relaciones empleadas. Gráficamente los resultados expuestos anteriormente se muestran en la Figura 5.

Tabla 10. Resultados test de comparación múltiple.

Contraste	Diferencia		LSD	Significativo
1:5 – 1:10	0,5750	>	0,1253	Sí
1:5 – 1:15	0,5800	>		Sí
1:5 – 1:20	0,8900	>		Sí
1:10 – 1:15	0,0050	<		No
1:10 – 1:20	0,3150	>		Sí
1:15 – 1:20	0,3100	>		Sí

Teniendo como base lo anterior, se podría afirmar finalmente que la relación 1:20 presentó mayor rendimiento de fracción soluble. Sin embargo, al compararla con cualquiera de las otras tres relaciones la diferencia de extracción entre ellas es inferior al 1% (Ver Tabla 8) y no necesariamente podría corresponder a la fracción fenólica de interés. Para confirmar cuál de las cuatro relaciones volumétricas fue la más adecuada para extraer los compuestos fenólicos, se procedió a calcular los coeficientes de distribución, que en este caso relaciona la composición de cada fenol en el diclorometano con el biooil inicial. Estos resultados son mostrados en la Tabla 11.

Figura 5. Media e intervalos del 95% de LSD fracción soluble en diclorometano.

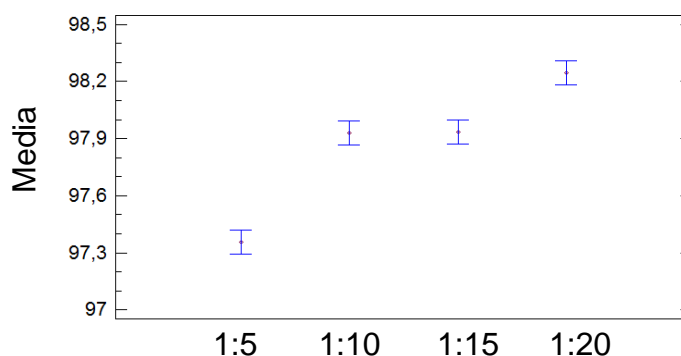


Tabla 11. Coeficientes de distribución de la fracción fenólica para las relaciones de extracción 1:5, 1:10, 1:15 y 1:20.

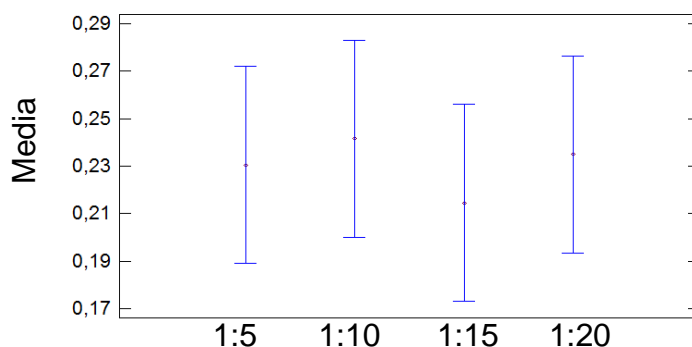
Relación	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m-Cresol	p-Cresol	2,4-dimetilfenol	Siringol
5:1	0,231 ± 0,007	0,149 ± 0,009	0,181 ± 0,035	0,182 ± 0,034	0,188 ± 0,060	0,190 ± 0,055	0,198 ± 0,017
10:1	0,242 ± 0,038	0,150 ± 0,002	0,175 ± 0,010	0,173 ± 0,013	0,151 ± 0,014	0,167 ± 0,022	0,198 ± 0,011
15:1	0,215 ± 0,006	0,164 ± 0,014	0,156 ± 0,005	0,154 ± 0,030	0,131 ± 0,040	0,148 ± 0,040	0,171 ± 0,013
20:1	0,235 ± 0,025	0,158 ± 0,029	0,171 ± 0,019	0,169 ± 0,008	0,156 ± 0,025	0,164 ± 0,004	0,190 ± 0,008

Nuevamente, se utilizó el análisis de comparación múltiple para definir si existía una variación significativa entre los coeficientes de distribución de la fracción fenólica en las relaciones volumétricas empleadas. Tomando como punto de comparación al fenol, que es el compuesto mayoritario, se observó que no hubo diferencia en los resultados para la primera etapa del análisis estadístico ANOVA, el valor p fue de 0,8262. De esta manera, se puede afirmar que no hay una diferencia entre los valores comparados. Gráficamente esto se muestra en la Figura 6. Resultados similares se obtuvieron para los demás compuestos fenólicos y dicha información se encuentra disponible en el Anexo E.

De acuerdo a lo anterior no se hace necesario el uso de una relación volumétrica alta (1:20) si se pueden obtener resultados similares empleando una más baja (1:5), con una disminución del uso de disolvente en más de un 50%, traduciéndose en una posible reducción del costos de operación.

Finalmente, a partir de la información obtenida de la composición química de las extracciones y asumiendo que la solución extraída, y concentrada a un volumen de 7ml, es mayoritariamente diclorometano, se pudo determinar la masa de la fracción fenólica que, al compararla con la cantidad presente en el biooil crudo, permitió conocer que el rendimiento de la extracción empleando diclorometano en cada relación volumétrica alcanzó valores superiores al 90%.

Figura 6. Media e intervalos del 95% de LSD de los coeficientes de distribución del fenol en diclorometano.



2.5 COMPARACIÓN DE LAS EXTRACCIONES CON AGUA Y DICLOROMETANO

Para continuar con la siguiente etapa de extracción y teniendo en cuenta los análisis realizados anteriormente se procedió a la selección del mejor disolvente con su correspondiente relación volumétrica.

El agua no resultó ser un disolvente apropiado para la recuperación de la fracción fenólica en el biooil, en este caso se hace necesario el uso de grandes cantidades para lograr una separación mínima de la sustancia de interés. Esto se puede confirmar en lo mostrado en las gráficas de solubilidad del Anexo E donde a la temperatura de extracción solo se logra solubilizar 0,01M en el caso del fenol y cantidades muy bajas para el o-cresol y p-cresol.

Caso contrario ocurrió al emplear diclorometano donde incluso a relaciones volumétricas bajas de disolvente se logró recuperar más del 90% de la fracción fenólica en el biooil. Esta afirmación coincide con lo que se muestra en las gráficas de solubilidad del Anexo E que para el caso del fenol, que es el compuesto mayoritario en esta mezcla, es posible solubilizar hasta 11,37M a las condiciones de temperatura del proceso. Además, autores como Jinhua *et al.* [16] corroboran que el uso de este disolvente es adecuado para la separación de compuestos fenólicos.

Con base a lo anterior se seleccionó como disolvente más apropiado de esta primera etapa de extracción al diclorometano en una relación 1:5.

2.6 CONCENTRACIÓN FRACCIÓN FENOLICA USANDO ETILACETATO, MIBK Y TOLUENO

Para esta segunda extracción se decidió emplear tres diferentes disolventes con distintas polaridades, de acuerdo a lo reportado por algunos estudios como el de Zilnik [15] para concentrar la fracción fenólica. Los resultados de los rendimientos de fracción soluble e insoluble de las extracciones son mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Rendimientos de la fracción soluble e insoluble del Tolueno, MIBK y Etilacetato.

Solvente	Relación	Fracción soluble(%p)	Fracción insoluble(%p)	Perdidas(%p)
Tolueno	1:5	93,99	0,10	2,52
	1:10	96,99	0,02	1,12
MIBK	1:5	95,43	0,38	0,82
	1:10	97,30	0,03	0,75
Etilacetato	1:5	92,73	0,01	2,83
	1:10	95,43	0,01	2,91

Comparando las relaciones de 1:5 y 1:10 en cada prueba se observó que la fracción soluble aumentó con la cantidad de disolvente empleado, siendo para esta segunda extracción el MIBK quien presentó el mayor rendimiento (97,3%p).

Para cuantificar la fracción fenólica presente en los disolventes, se concentró cada relación hasta un volumen de 7ml para así poder comparar su selectividad por medio de los coeficientes de distribución mostrados en la Tabla 13. Para todos los solventes estudiados, la relación 1:10 mostró los mejores resultados.

Tabla 13. Coeficientes de distribución de la extracción con Tolueno, MIBK y Etilacetato

Solvente	Relación	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m-cresol	p-Cresol	2,4-Dimetilfenol	Siringol
Tolueno	1:5	0,698	0,888	0,734	0,555	0,551	0,594	0,697
	1:10	0,771	1,137	0,701	0,683	0,621	0,642	0,715
MIBK	1:5	0,765	0,861	0,731	0,591	0,475	0,477	0,787
	1:10	0,904	1,002	0,811	0,813	0,716	0,794	0,828
Etil Acetato	1:5	0,868	0,931	0,736	0,699	0,549	0,587	0,855
	1:10	0,995	0,960	0,889	0,865	0,643	0,734	1,010

El disolvente más apropiado para la extracción fue el etilacetato pues presentó mayor afinidad con 4 de los 7 compuestos fenólicos presentes (fenol, o-cresol, m-

cresol y siringol; señalados en negrilla sobre la Tabla 13). Sin embargo, aunque el guayacol mostró coeficientes de distribución más altos con el tolueno y MIBK (1,137 y 1,002, respectivamente, para la relación 1:10), se observó que valores similares de coeficientes de distribución se pueden obtener utilizando cualquiera de las relaciones volumétricas de etilacetato (0,931 y 0,960 para las relaciones 1:5 y 1:10, respectivamente). En el caso del p-cresol y 2,4-dimetilfenol mostraron ser más afines al MIBK.

Lo anterior concuerda con las gráficas de solubilidad mostradas en el Anexo F donde para el caso del fenol, o-cresol y p-cresol, la solubilidad a la temperatura de extracción en tolueno es baja (2,01M, 0M, 0M) comparada con la del etilacetato (11,37M, 9,61M, 9,61M). Por otra parte, los resultados coinciden también con el estudio realizado por Zilnik *et al.* quienes muestran que efectivamente al trabajar con etilacetato en la extracción de fenoles presentes en aceites de pirólisis se obtienen mejores coeficientes de distribución que empleando otros disolventes como el MIBK [15].

3. CONCLUSIONES

De acuerdo al objetivo trazado se logró plantear una metodología efectiva de extracción líquido-líquido para la recuperación de la fracción fenólica presente en el biooil producido a partir de pirólisis intermedia de biomasa residual del departamento de Santander.

El diclorometano, en la relación volumétrica 1:5, fue el disolvente más adecuado para la separación de los fenoles en el biooil en una primera etapa, debido a su afinidad con este tipo de compuestos, la fácil manipulación durante el proceso y su recuperación para posteriores extracciones.

El etilacetato, comparado con otros disolventes como el tolueno y el MIBK, demostró ser el mejor disolvente para la concentración en la segunda etapa de extracción. Altos valores en los coeficientes de distribución de la mayoría de compuestos que integran la fracción fenólica (4 de 7) lo demuestran.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Castro Vega A. *Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica (tesis pregrado)*. Bogotá D. C: Universidad Nacional de Colombia; 2011.
- [2] Lahijani P, Alimuddin Z. *Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study*. *Bioresource Technology*. 2010; vol. 102: pp. 2068-2076.
- [3] McKendry P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. *Bioresource Technology*. 2001; vol. 83: pp. 37-46.
- [4] Weerachanchai P, Tangsathitkulchai C, Tangsathitkulchai M. *Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue*. *Korean J. Chem. Eng.* 2011; vol. 28: pp. 2262-2273.
- [5] Escalante Hernández H, Orduz Prada J, Zapata Lesmes, Cadona Ruiz M, a Duarte Ortega M. *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia*. Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2010.
- [6] Tarazona Cardenas S. *Optimización del proceso de Producción de Bio-Oil a partir de Raquis de Palma de Aceite por Pirólisis Intermedia*. Bucarmanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [7] McKendry P, *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. *Bioresource Technology*. 2006; vol. 83: pp. 47-54.
- [8] Yaman S. *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*. *Energy Conversion and Management*. 2004; vol. 45: pp. 651-671.
- [9] Nussbaume T. *Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction*. *Energy & Fuels*. 2003; vol. 17: pp. 1510-1521.
- [10] Bridwater A, Toft A, Brammer J. *A techno-economic comparison of power*

- production by biomass fast pyrolysis whit gasification and combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2002; vol. 6: pp. 181-248.
- [11] Bridgwater A. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy. 2012; vol. 38: pp. 68-94.
- [12] Azri Sukiran M, Mee Chin C, Abu Bakar N. *Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches*. American Journal of Applied Sciences. 2009; vol. 6: pp. 869-875.
- [13] De Wild P. *BIOMASS PYROLYSIS FOR CHEMICALS (tesis doctoral)*. Groningen, Holanda: Universidad de Groningen; 2011.
- [14] Vitasari C, Meindersma G, De Haan A. *Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals*. Bioresource Technology. 2011; vol. 102: pp. 7204-7210.
- [15] Fele Zilnik L, Jazbinsek A. *Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil*. Separation and Purification Technology. 2012; vol. 86: pp. 157-170.
- [16] Li J, Wang C, Yang Z. *Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2010; vol. 89: pp. 218-224.
- [17] Murwanashyaka J, Pakdel H, Roy C. *Seperation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil*. Separation and Purification Technology. 2001; vol. 24: pp. 86-94.
- [18] Gilala J. *DETERMINATION OF PHENOLS IN WATER BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH A UV-DETECTOR (tesis de licenciatura)*. Poznan, Polonia; Universidad de Ciencia Aplicadas CENTRAL OSTROBOTHNIA; 2010.
- [19] Busca G, Berardinelli S, Arrighi L. *Technologies for the removal of phenol from*

- fluid streams: A short review of recent developments*. Journal of Hazardous Materials. 2008; vol. 160: pp. 265-288.
- [20] MD Kawser J, Farid Nash A. *Oil Pal Shell as a Source of Phenol*. Journal of Oil Palm Research. 2000; vol. 12: pp. 86-94.
- [21] Greener INDUSTRY. [sitio de internet]. Disponible en: <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/7PhenolProdMethods2.htm>. Acceso el 12 de Diciembre de 2013
- [22] Weber Manfred, Weber Markus. *Phenols*. En: *Phenolics Resins: A century progress*. Pilato L, Editor. USA: Springer; 2010. pp. 9-23
- [23] Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. *Production of monomeric phenol by thermodynamical conversion of biomass: A review*. Bioresource Technology. 2001; vol. 79: pp. 277-299.
- [24] Congeneración: Ejemplo de energía alternativa, amigable y sostenible (sitio en Internet). Asocaña. Sector Azucarero Colombiano. Diponible en: <http://www.eldulcesabordelprogreso.com/home/contentDetail/idCntnt/74>. Acceso el 15 de Diciembre de 2013
- [25] Vaca V. et al., *Adsorción para la remoción de compuestos fenólicos presentes en el efluente de un reactor biológico*. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. 2012; vol. 35 (3): pp. 252-260.
- [26] Treybal R. *Extracción Líquida*. En: *Operaciones de Transferencia de Masa*. García Rodríguez A, Lozano F, Editores. México: McGRAW-HILL; pp. 529-600.
- [27] Palma M, Paiva J, Zilli M, Converti A. *Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction*. Chemical Engineering and Processing. 2007; vol. 46: pp. 764-768.
- [28] Joaquín Ocon García and Gabriel Tojo Barreiro, "Problemas de Ingeniería química-Operaciones básicas," no. II.
- [29] Jiang H, Fang Y, Fu Y, Guo Q. *Studies on the extraction of phenol in*

- wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2003; vol. B101: pp. 179-190.
- [30] Álvarez Gil P. *Optimización del proceso de producción de Bio-Oil apartir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia (Tesis pregrado)*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2012.
- [31] Katritzky A, Ignatchenko E, Barcock R, Lobanov V. *Prediction of Gas Chromatographic Retention Times and Response Factors Using a General Quantitative Structure-Property Relationship Treatment*. 1994; pp. 1799-1807.
- [32] Scholze B, Meier D. *Characterization of the water insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001; vol. 60: pp. 41-54.
- [33] Boonpo J, Udomsap P, Yoosuk B, Sukkasi S. *Towards Commercialization of Alternative Biofuel: Improving the Stability of Pyrolysis Liquid by Physical Fractionation*. The Second TSME International Conference on Mechanical Engineering; 2011 oct 19-2; Krabi, Thailand. pp. 8.
- [34] Gomez Rueda D, Parra Cepeda J. *Caracterización fisicoquímica de residuos agrícolas en Santander: Cacao, cítricos, fique y tomate*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2013.
- [35] GarcíaPérez M, Chaala A, Roy C. *Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002; vol. 65: pp. 111-136.

BIBLIOGRAFÍA

Álvarez Gil P. Optimización del proceso de producción de Bio-Oil apartir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia (Tesis pregrado). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2012.

Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenol by thermodynamical conversion of biomass: A riview. *Bioresource Technology*. 2001; vol. 79: pp. 277-299.

Azri Sukiran M, Mee Chin C, Abu Bakar N. Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. *American Jornual of Applied Sciences*. 2009; vol. 6: pp. 869-875.

Boonpo J, Udomsap P, Yoosuk B, Sukkasi S. Towards Commercialization of Alternative Biofuel: Improving the Stability of Pyrolysis Liquid by Physical Fractionation. *The Second TSME International Conference on Mechanical Engineering*; 2011 oct 19-2; Krabi, Thailand. pp. 8.

Bridgwater A. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*. 2012; vol. 38: pp. 68-94.

Bridgwater A, Toft A, Brammer J. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis whit gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002; vol. 6: pp. 181-248.

Busca G, Berardinelli S, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; vol. 160: pp. 265-288.

Castro Vega A. Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica (tesis pregrado). Bogotá D. C: Universidad Nacional de Colombia; 2011.

Congeneración: Ejemplo de energía alternativa, amigable y sostenible (sitio en Internet). Asocaña. Sector Azucarero Colombiano. Disponible en: <http://www.eldulcesabordelprogreso.com/home/contentDetail/idCntnt/74>. Acceso el 15 de Diciembre de 2013

De Wild P. BIOMASS PYROLYSIS FOR CHEMICALS (tesis doctoral). Groningen, Holanda: Universidad de Groningen; 2011.

Escalante Hernández H, Orduz Prada J, Zapata Lesmes, Cadona Ruiz M, a Duarte Ortega M. Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia. Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2010.

Fele Zilnik L, Jazbinsek A. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*. 2012; vol. 86: pp. 157-170.

García Pérez M, Chala A, Roy C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002; vol. 65: pp. 111-136.

Gilala J. DETERMINATION OF PHENOLS IN WATER BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH A UV-DETECTOR (tesis de licenciatura). Poznan, Polonia; Universidad de Ciencia Aplicadas CENTRAL OSTROBOTHNIA; 2010.

Gomez Rueda D, Parra Cepeda J. Caracterización fisicoquímica de residuos agrícolas en Santander: Cacao, cítricos, fíque y tomate. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2013.

Greener INDUSTRY. [sitio de internet]. Disponible en: <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/7PhenolProdMethods2.htm>. Acceso el 12 de Diciembre de 2013

Jiang H, Fang Y, Fu Y, Guo Q. Studies on the extraction of phenol in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2003; vol. B101: pp. 179-190.

Joaquín Ocon García and Gabriel Tojo Barreiro, "Problemas de Ingeniería química-Operaciones básicas," no. II.

Katritzky A, Ignatchenko E, Barcock R, Lobanov V. Prediction of Gas Chromatographic Retention Times and Response Factors Using a General Quantitative Structure-Property Relationship Treatment. 1994; pp. 1799-1807.

Lahijani P, Alimuddin Z. Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study. *Bioresource Technology*. 2010; vol. 102: pp. 2068-2076.

Li J, Wang C, Yang Z. Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010; vol. 89: pp. 218-224.

McKendry P, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*. 2006; vol. 83: pp. 47-54.

McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 2001; vol. 83: pp. 37-46.

MD Kawser J, Farid Nash A. Oil Palm Shell as a Source of Phenol. *Journal of Oil Palm Research*. 2000; vol. 12: pp. 86-94.

Murwanashyaka J, Pakdel H, Roy C. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*. 2001; vol. 24: pp. 86-94.

Nussbaume T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels*. 2003; vol. 17: pp. 1510-1521.

Palma M, Paiva J, Zilli M, Converti A. Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction. *Chemical Engineering and Processing*. 2007; vol. 46: pp. 764-768.

Scholze B, Meier D. Characterization of the water insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001; vol. 60: pp. 41-54.

Tarazona Cardenas S. Optimización del proceso de Producción de Bio-Oil a partir de Raquis de Palma de Aceite por Pirólisis Intermedia. Bucarmanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2013.

Treybal R. Extracción Líquida. En: Operaciones de Transferencia de Masa. García Rodríguez A, Lozano F, Editores. México: McGRAW-HILL; pp. 529-600.

Vaca V. et al., Adsorción para la remoción de compuestos fenólicos presentes en el efluente de un reactor biológico. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*. 2012; vol. 35 (3): pp. 252-260.

Vitasari C, Meindersma G, De Haan A. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresource Technology*. 2011; vol. 102: pp. 7204-7210.

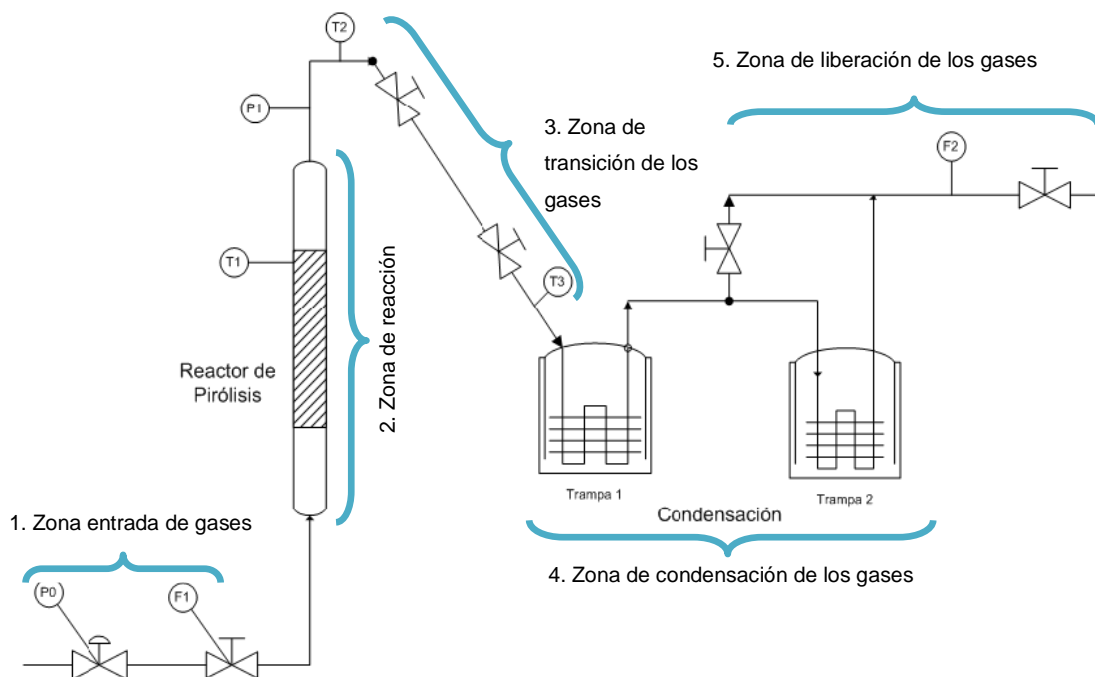
Weber Manfred, Weber Markus. Phenols. En: *Phenolics Resins: A century progress*. Pilato L, Editor. USA: Springer; 2010. pp. 9-23

Weerachanchai P, Tangsathitkulchai C, Tangsathitkulchai M. Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue. *Korean J. Chem. Eng.* 2011; vol. 28: pp. 2262-2273.

Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 2004; vol. 45: pp. 651-671.

ANEXOS

ANEXO A. UNIDAD DE PIRÓLISIS.



Tomado de: Tarazona [6]

1. Zona entrada de gases: El nitrógeno es alimentado por la parte inferior del reactor, regulado por una válvula on-off

2. Zona de reacción: El reactor está fabricado en acero inoxidable con 54cm de longitud, un diámetro interno y externo de 3,5 y 3,9cm respectivamente. Rejillas a la entrada y salida para evitar el arrastre de material sólido. El calentamiento está a cargo de un horno tubular eléctrico construido en ladrillo refractario con cascara de acero inoxidable con una potencia máxima de 240W a 220V, con rampas de calentamiento promedio a 33°C/min.

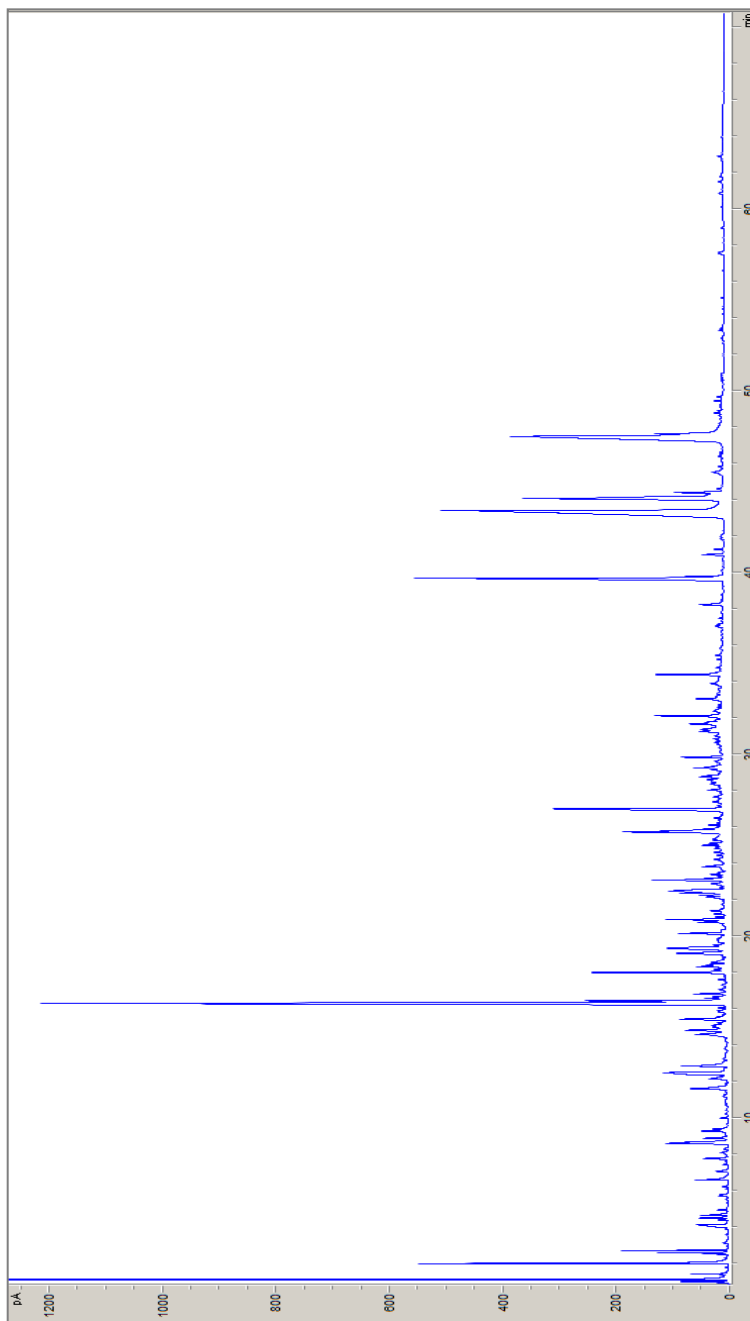
3. Zona de transición: Tubería que va de la salida del reactor al sistema de enfriamiento, con un cordón de calentamiento para evitar la previa condensación del biooil y el retorno de este al reactor. El cordón alcanza una temperatura de 300°C

4. Zona de condensación de los gases: Trampas de enfriamiento 1 y 2 elaboradas en acero inoxidable, donde se carga hielo y CO₂ sólido (hielo seco) respectivamente. Se recogen los vapores condensables (agua y biooil)

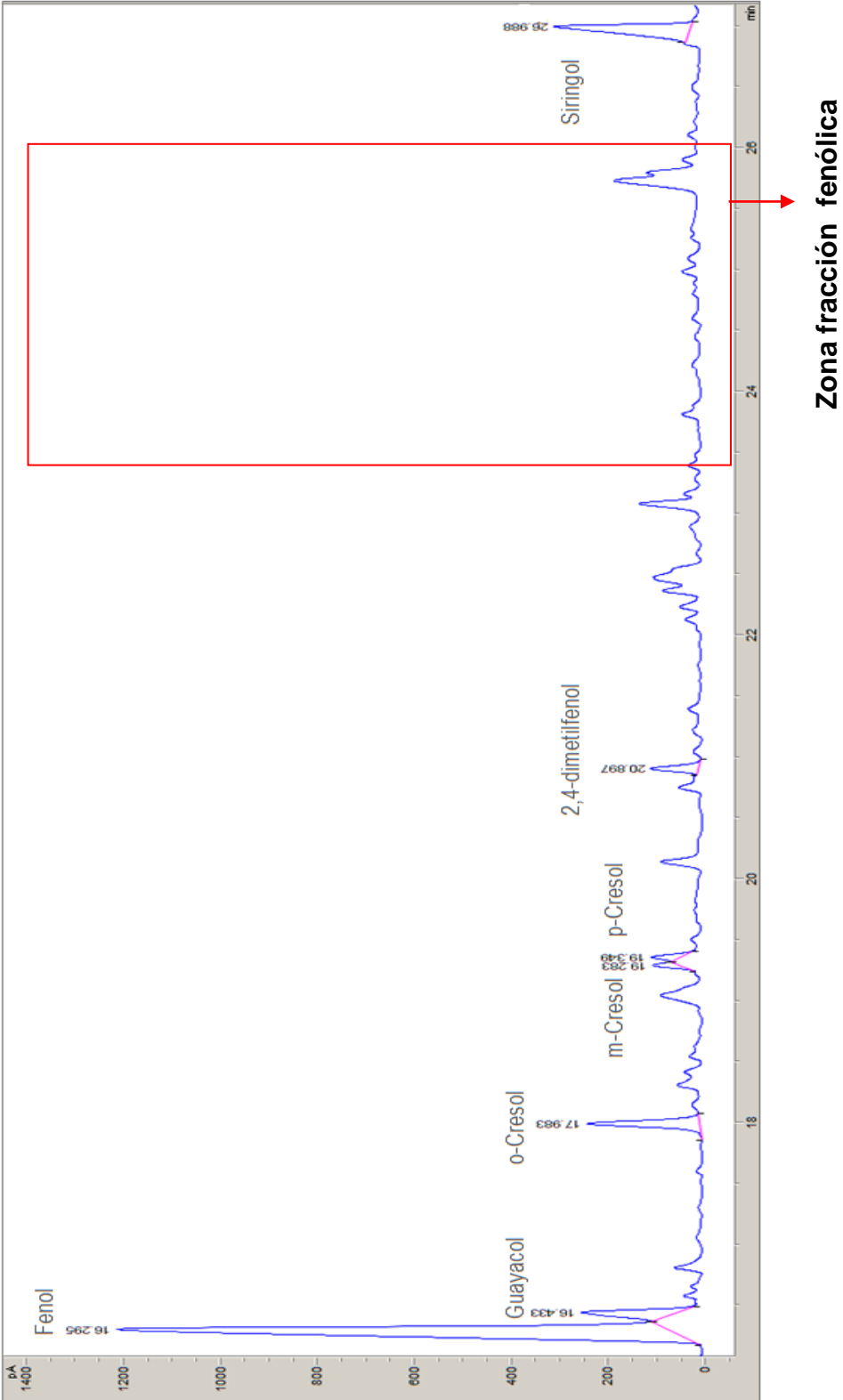
5. Zona de liberación de los gases: Los gases siguen su paso hacia un medidor de flujo de marca Cole-Parmer (rango 0-1,4L/min) y siguen hacia la salida de la unidad piloto. Con este flujómetro se lleva el registro de los gases de síntesis producidos durante la prueba para la posterior cuantificación del cierre de balance.

ANEXO B. CROMATOGRAMA GC/FID y GC/MS

Caracterización de biooil muestra R7



Zona fracción fenólica del biooil muestra R7



ANEXO C. TEST DE COMPARACIÓN MÚLTIPLE (LSD)

El test de comparación múltiple emplea básicamente las siguientes ecuaciones

$$\text{LSD} = t_{N-T, \frac{\alpha}{2}} \times \sqrt{S_E^2 \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}$$

$$y_i - y_j \stackrel{?}{\leq} \text{LSD}$$

En donde

-N es el número total de observaciones.

-T es el número de niveles del factor

- n_i, n_j son los tamaños muestrales de los niveles i y j.

- S_E^2 se conoce como la estimación de la varianza del error o residual.

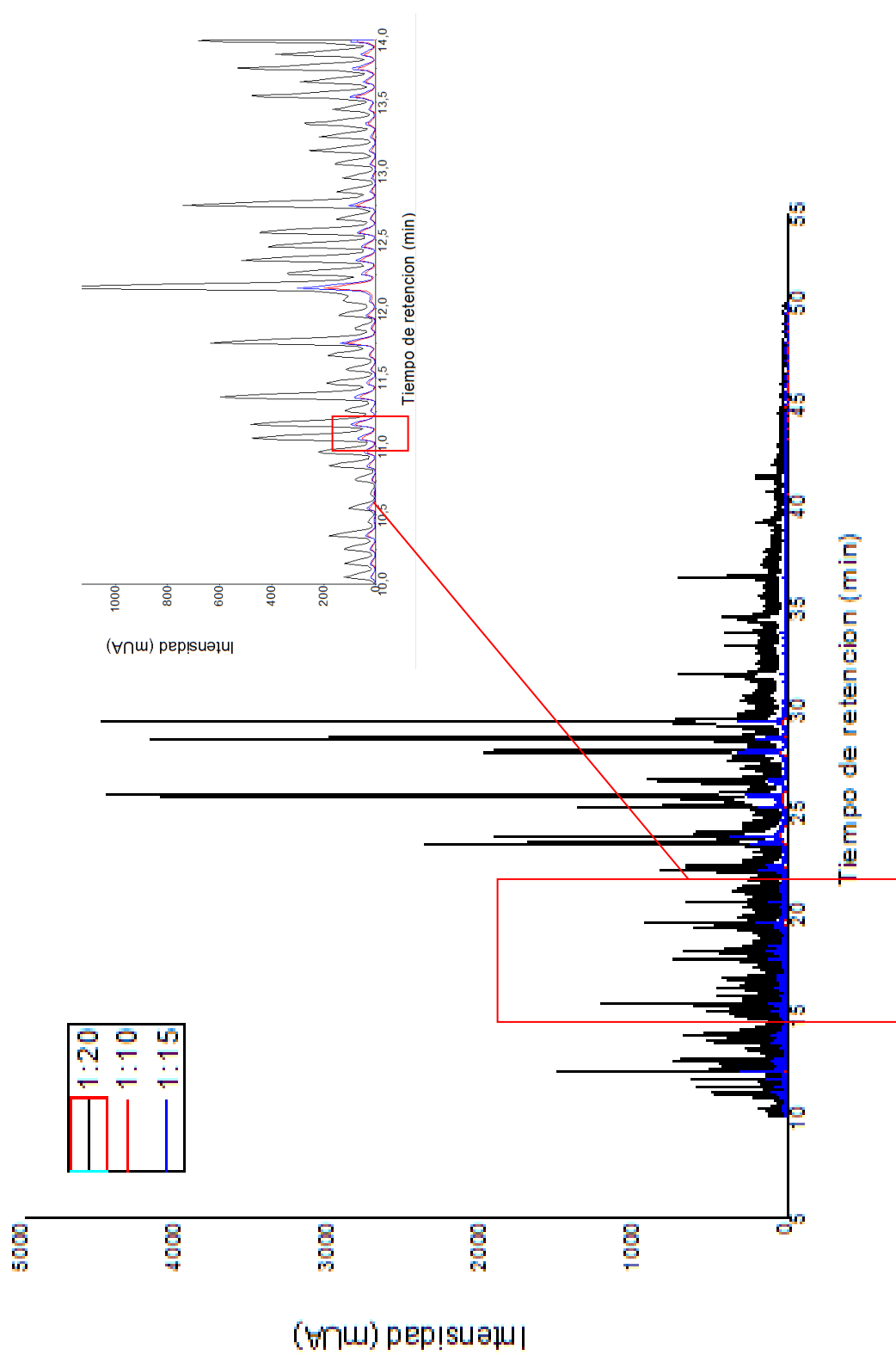
- y_i, y_j corresponden a las medias muestrales de los niveles i y j.

- $t_{N-T, \frac{\alpha}{2}}$ es la distribución t de Student con N-T grados de libertad y a un nivel de

significancia de $\frac{\alpha}{2}$

- $\stackrel{?}{\leq}$ Corresponden a $< \text{ o } \geq$

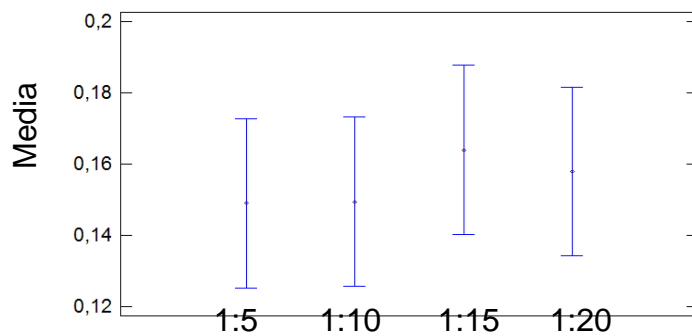
ANEXO D. CROMATOGRAMA HPLC



ANEXO E. GRÁFICAS DE MEDIAS PARA LOS DEMÁS COMPUESTOS FENÓLICOS

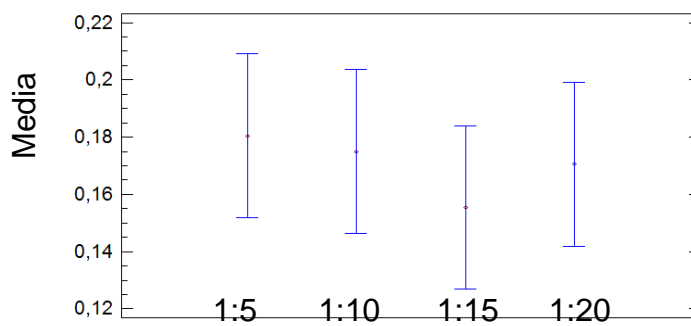
GUAYACOL

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0.0003	0.0001	0.3600	0.7865
Dentro de grupos	0.0011	0.0003		
Total	0.0015			



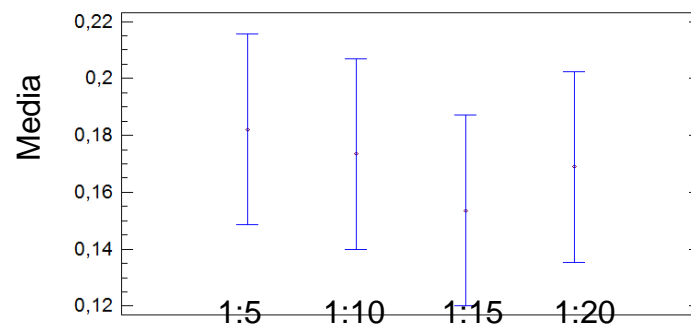
o-CRESOL

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0.0007	0.0002	0.5500	0.6770
Dentro de grupos	0.0017	0.0004		
Total	0.0024			



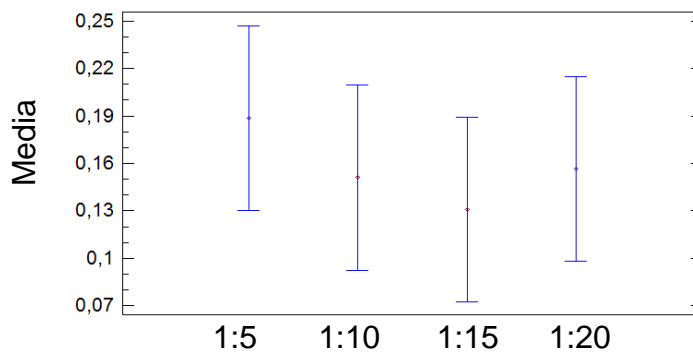
m-CRESOL

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0.0009	0.0003	0.4900	0.7075
Dentro de grupos	0.0023	0.0006		
Total	0.0032			



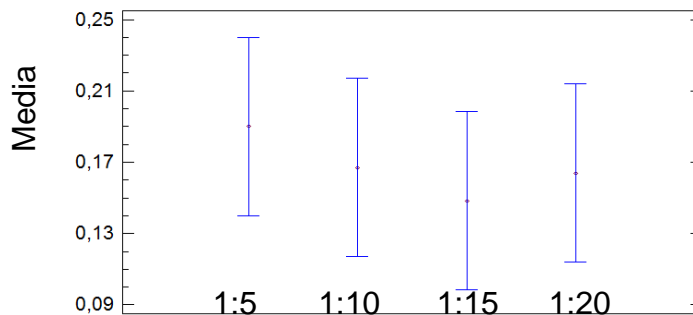
p-CRESOL

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0.0034	0.0011	0.6400	0.6274
Dentro de grupos	0.0071	0.0018		
Total	0.0104			



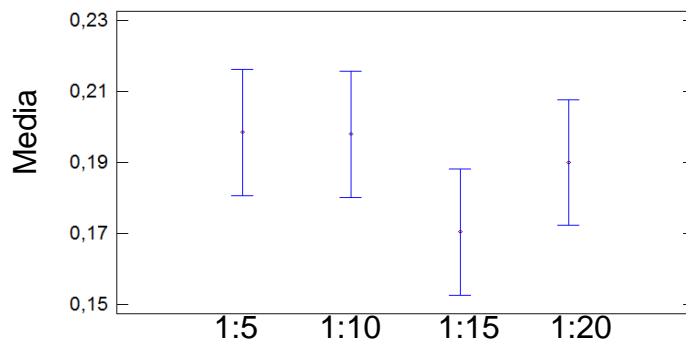
2,4-DIMETILFENOL

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0.0018	0.0006	0.4500	0.7302
Dentro de grupos	0.0052	0.0013		
Total	0.0070			



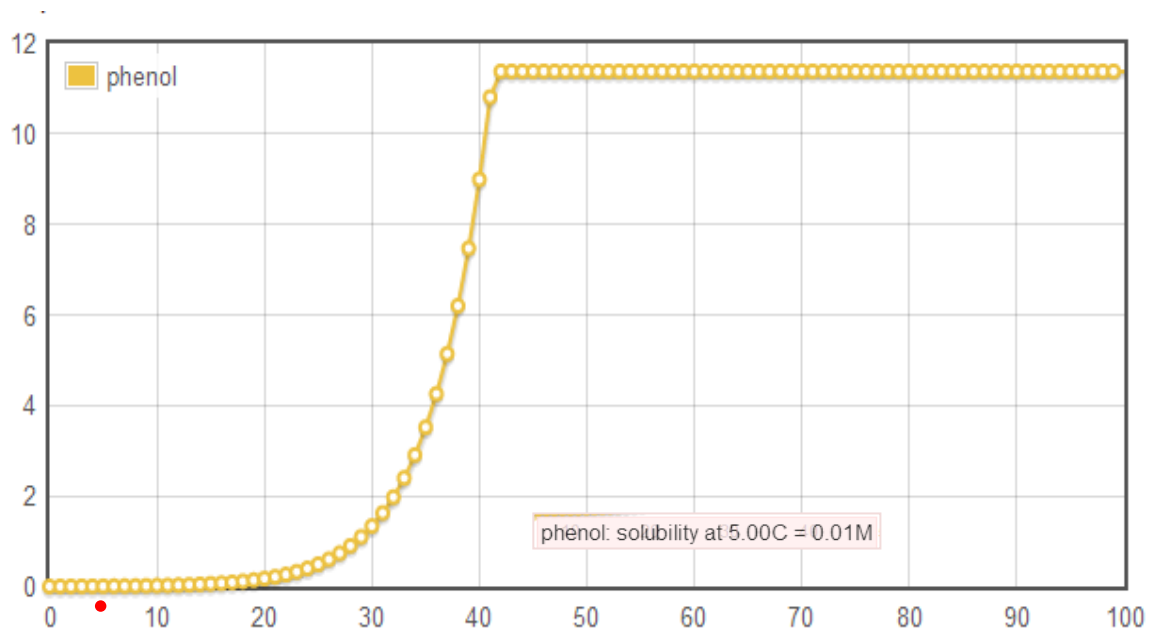
SIRINGOL

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0.0010	0.0003	2.1000	0.2430
Dentro de grupos	0.0007	0.0002		
Total	0.0018			



ANEXO F. GRÁFICAS DE SOLUBILIDADES DE ALGUNOS COMPUESTOS FENÓLICOS

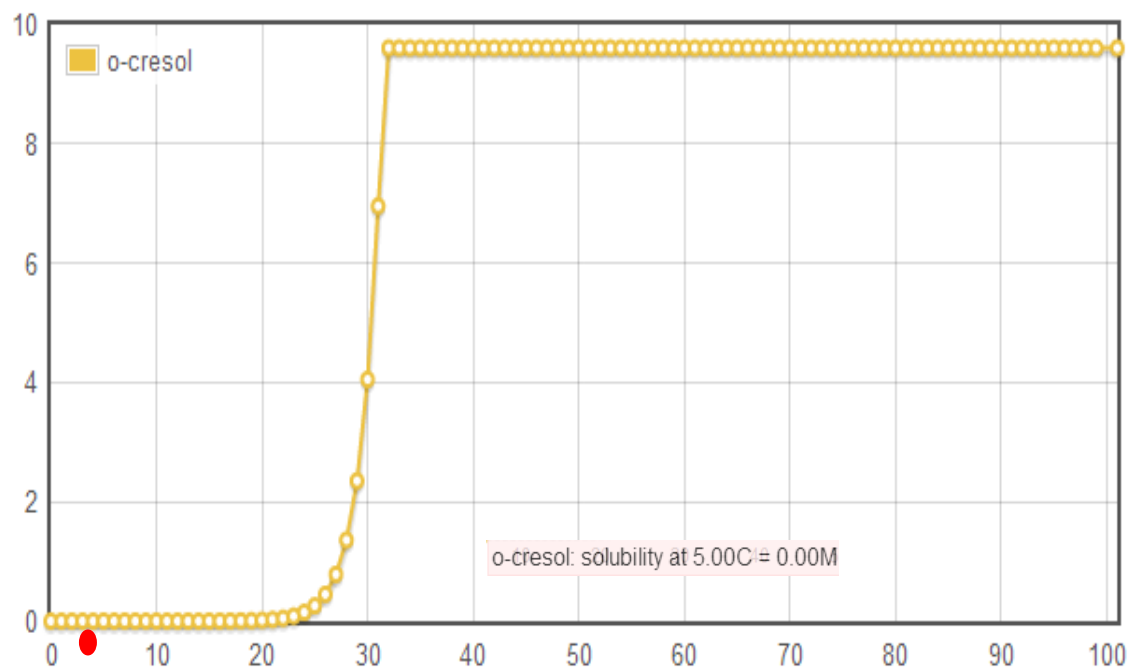
1. Solubilidad de fenol en agua



Tomado de:

<http://xsrv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=971&cs=0.490&solvent=water&solmp=&solbp=100&limreact=0&limprod=0>

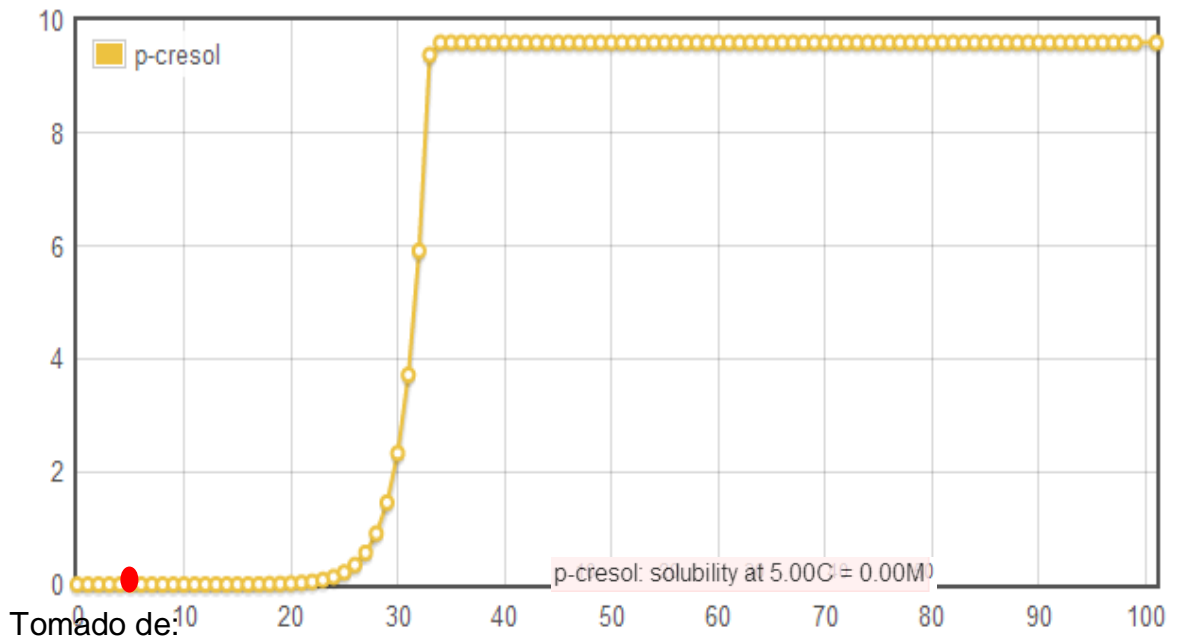
2. Solubilidad de o-Cresol en agua



Tomado de:

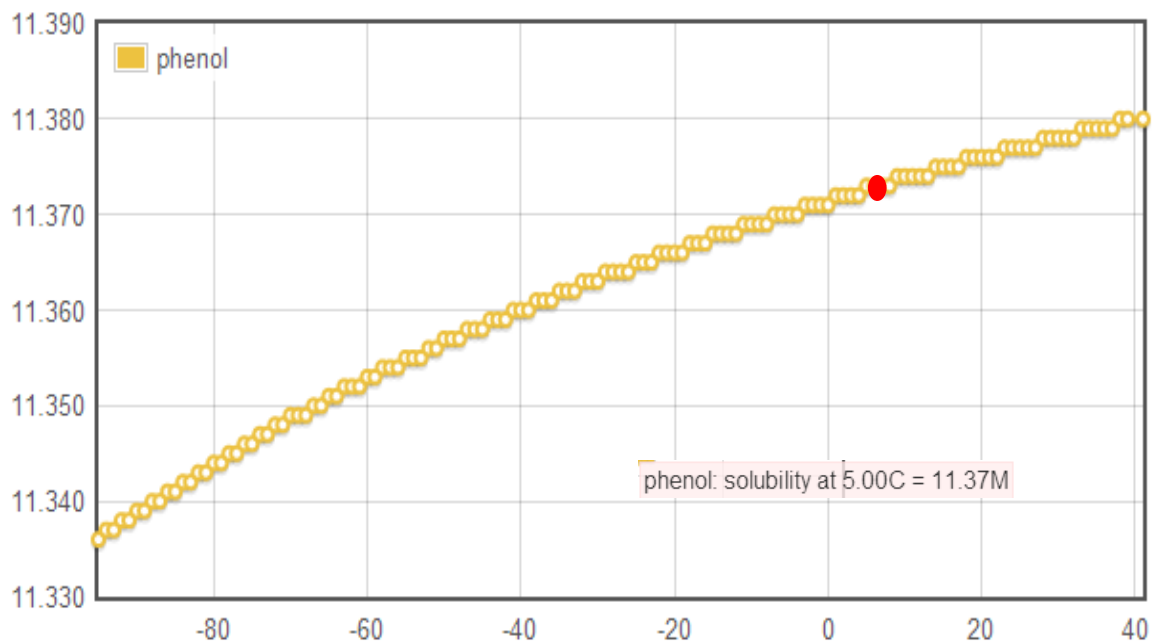
<http://xsrv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13835772&cs=0.257&solvent=water&solmp=&solbp=100&limreact=0&limprod=0>

3. Solubilidad del p-Cresol en agua



<http://lxsv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13839082&cs=0.214&solvent=water&solmp=&solbp=100&limreact=0&limprod=0>

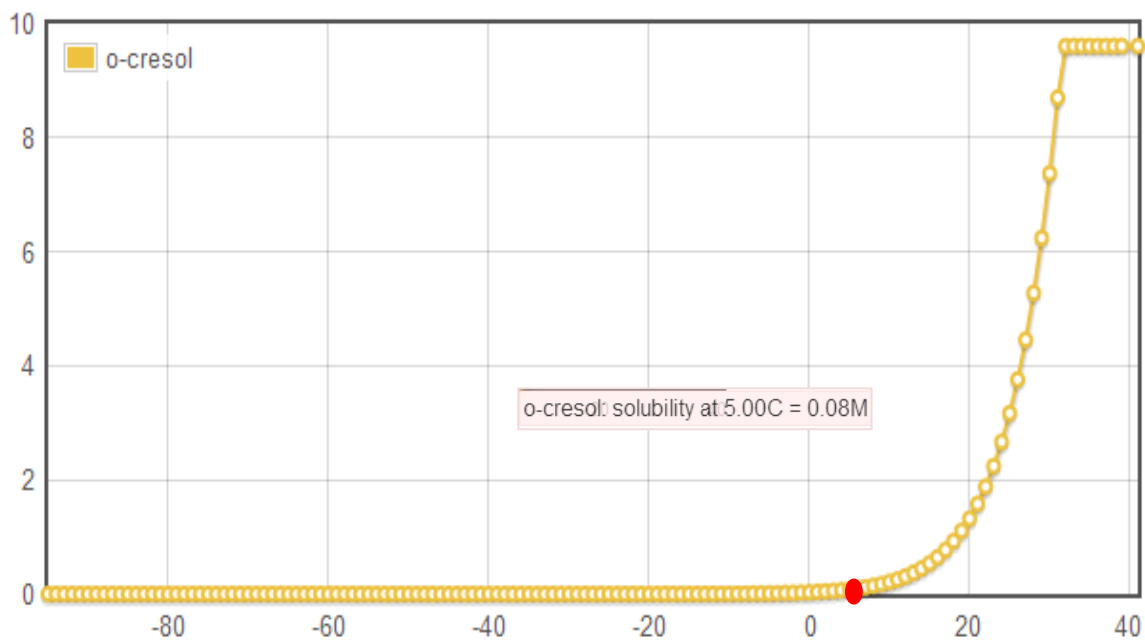
4. Solubilidad de fenol en diclorometano



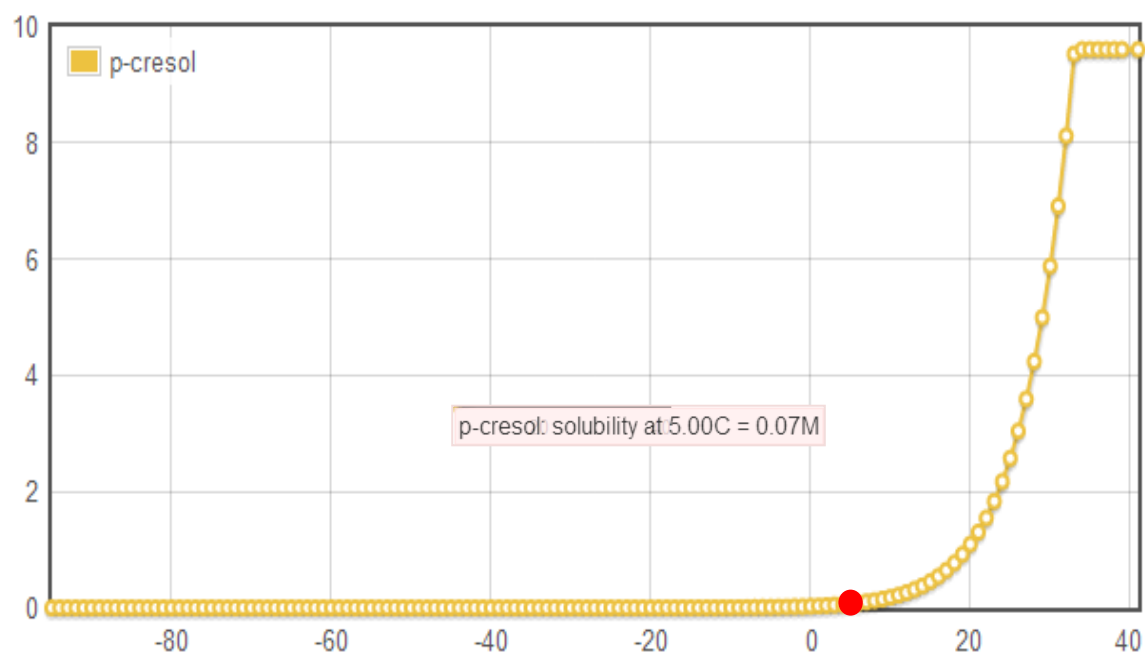
Tomado de:

<http://lxsrv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=971&cs=11.377&solvent=dichloromethane&solmp=-95&solbp=39.6&limreact=0&limprod=0>

5. Solubilidad de o-Cresol en diclorometano



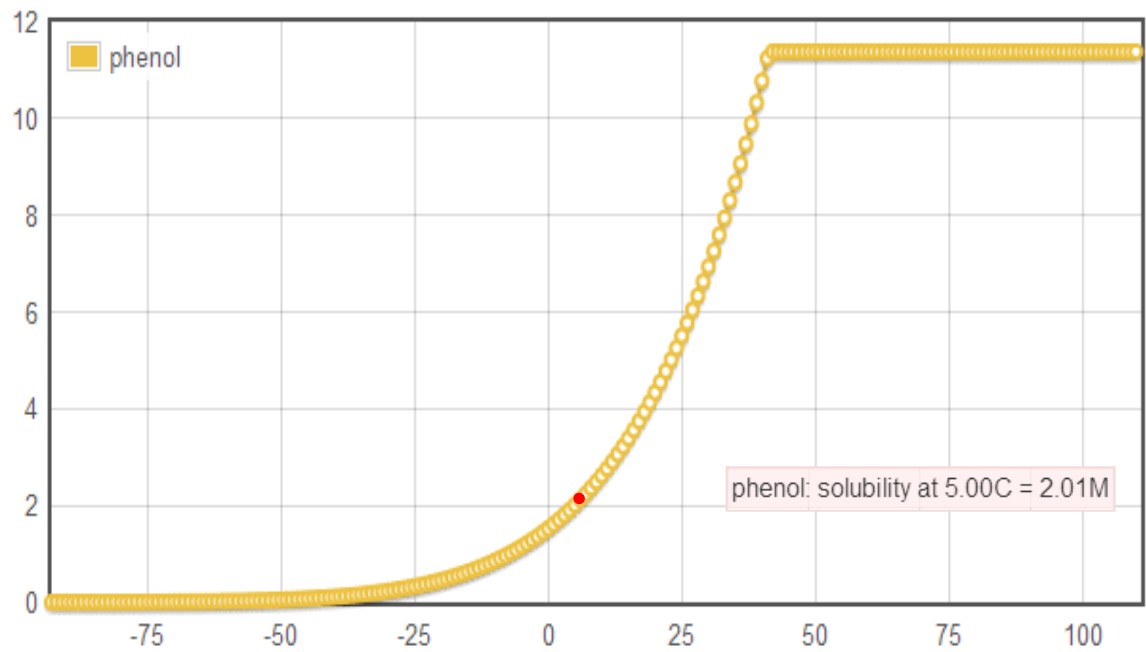
6. Solubilidad del p-Cresol en diclorometano



Tomado de:

<http://lxsv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13839082&cs=2.573&solvent=dichloromethane&solmp=-95&solbp=39.6&limreact=0&limprod=0>

7. Solubilidad de fenol en tolueno

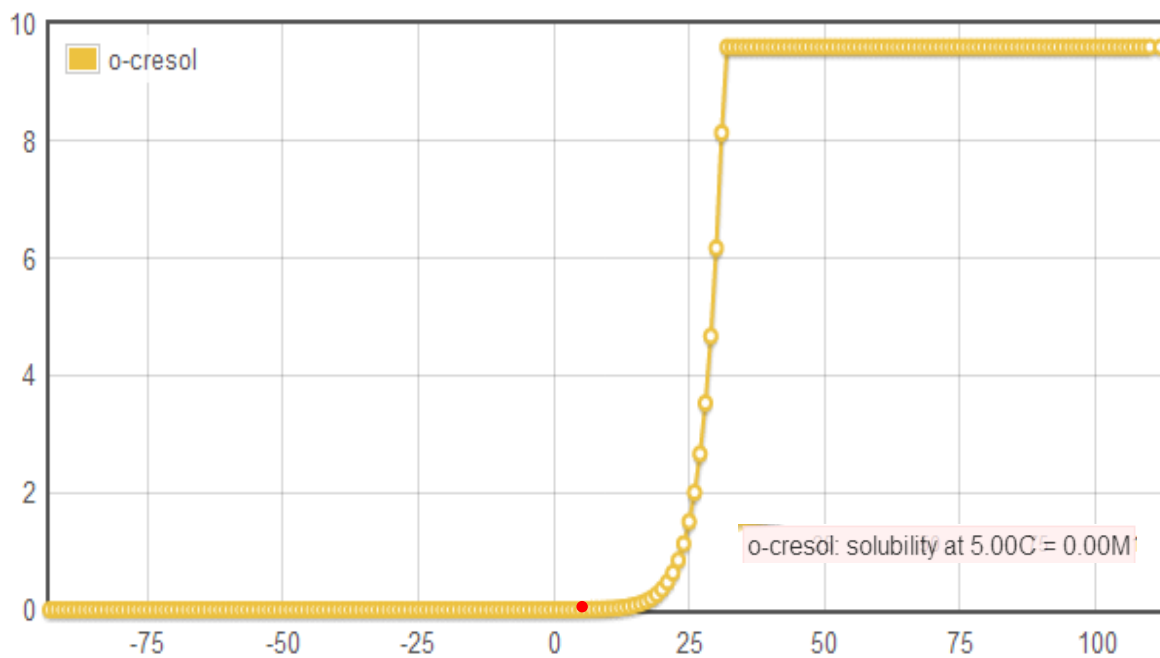


Tomado

de:

<http://lxsv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=971&cs=5.508&solvent=toluene&solmp=-93&solbp=110.6&limreact=0&limprod=0>

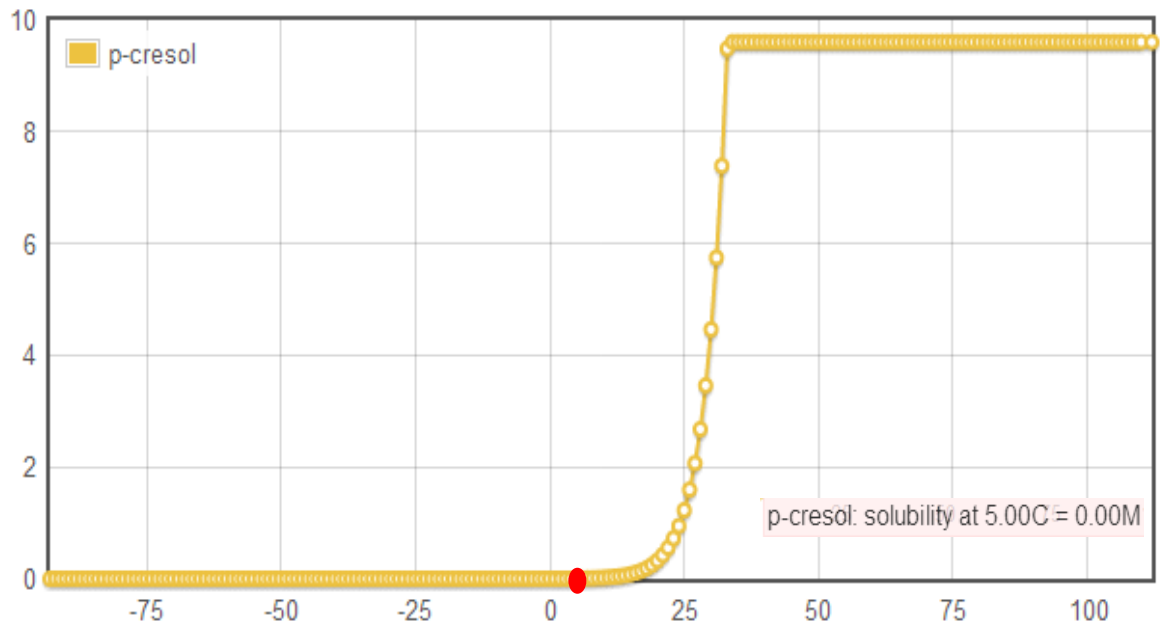
8. Solubilidad de o-Cresol en tolueno



Tomado de:

<http://lxrv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13835772&cs=1.505&solvent=toluene&solmp=-93&solbp=110.6&limreact=0&limprod=0>

9. Solubilidad p-Cresol en tolueno

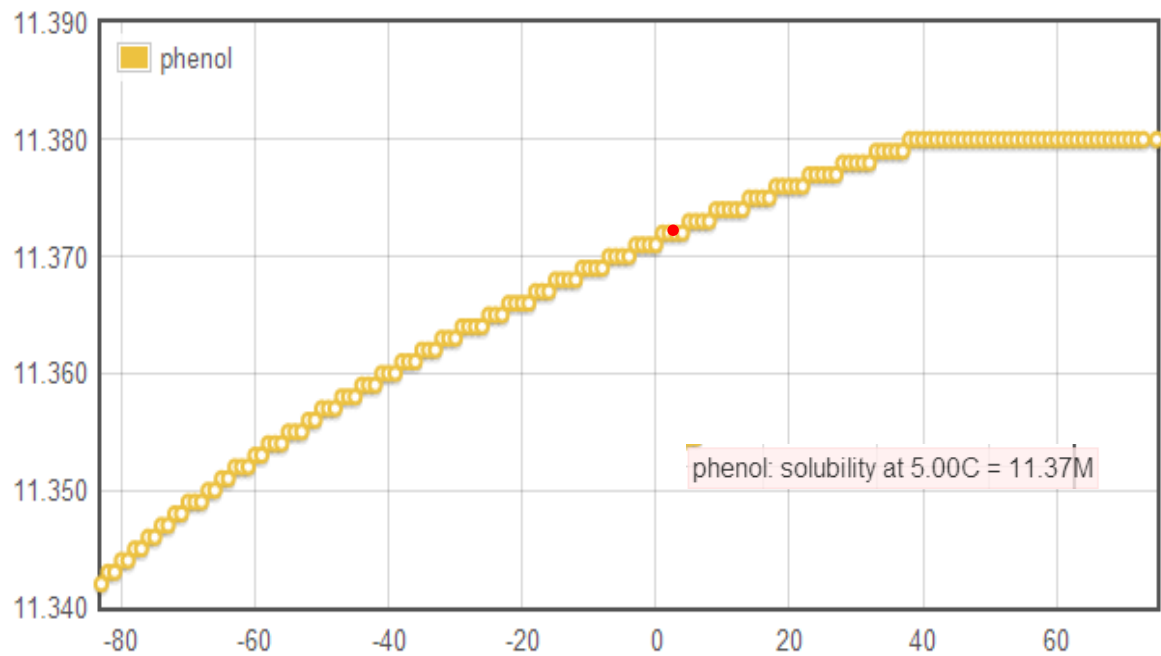


Tomado

de:

<http://lxsrv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13839082&cs=1.228&solvent=toluene&solmp=-93&solbp=110.6&limreact=0&limprod=0>

10. Solubilidad del fenol en etilacetato

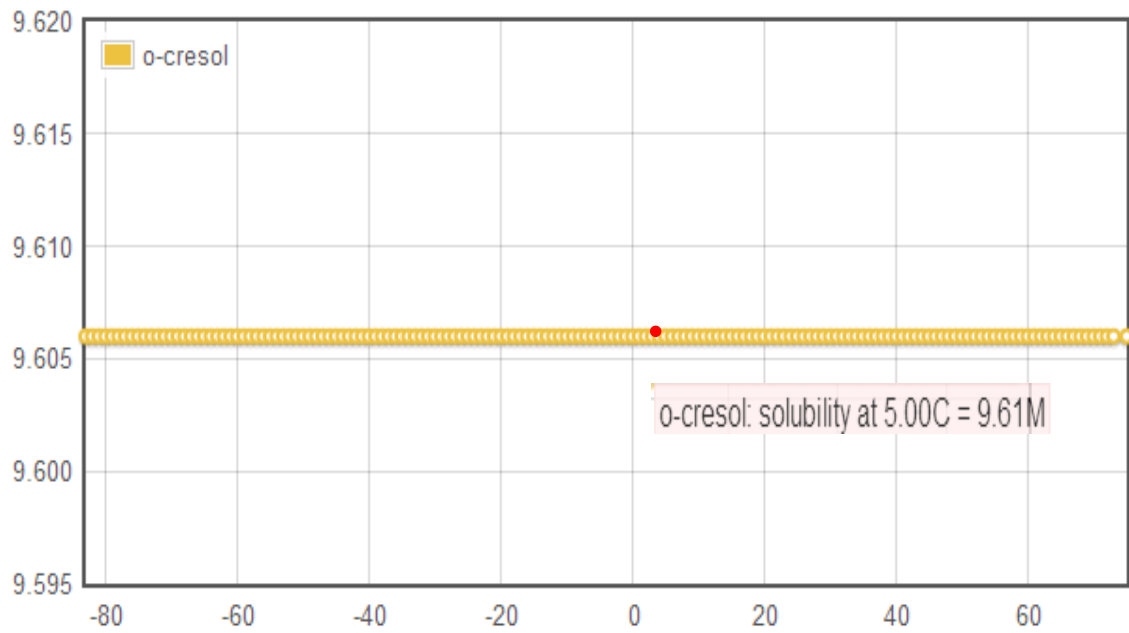


Tomado

de:

<http://lxsr7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=971&cs=11.377&solvent=ethyl%20acetate&solmp=-83.6&solbp=73.9&limreact=0&limprod=0>

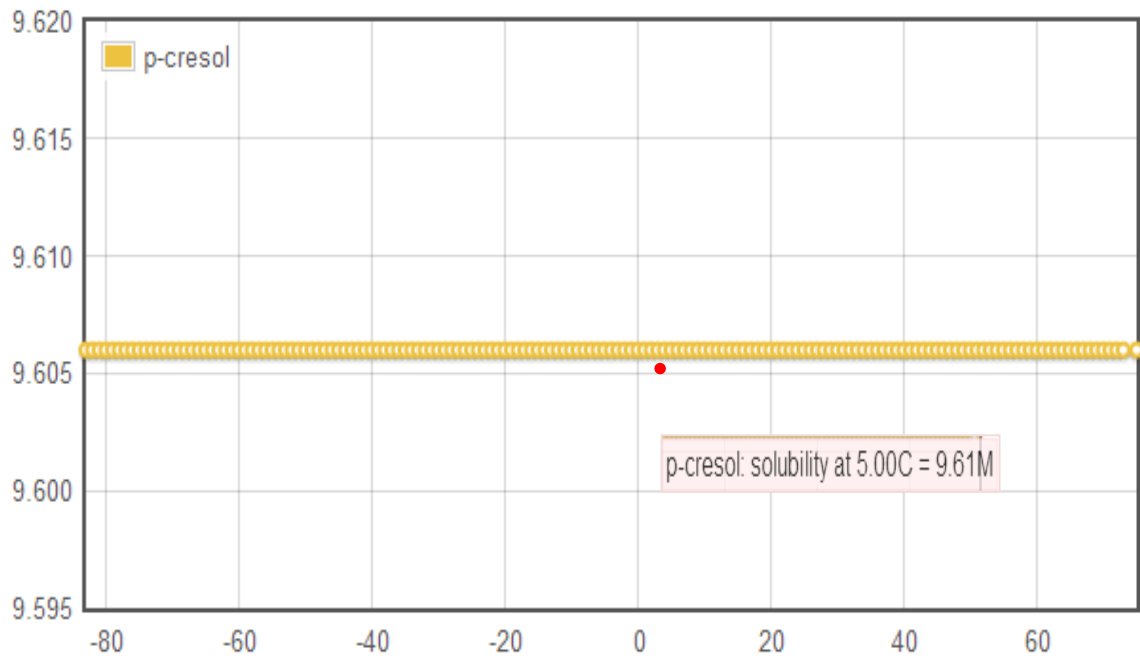
11. Solubilidad de o-Cresol en etilacetato



Tomado de:

<http://lxsrv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13835772&cs=9.606&solvent=ethyl%20acetate&solmp=-83.6&solbp=73.9&limreact=0&limprod=0>

12. Solubilidad de p-Cresol en etilacetato



Tomado de:

<http://lxsv7.oru.edu/~alang/solubility/soltemp.php?csids=13839082&cs=9.606&solvent=ethyl%20acetate&solmp=-83.6&solbp=73.9&limreact=0&limprod=0>