

**DESARROLLO DE UN MÉTODO EXTRACTIVO DE LA FRACCIÓN FENÓLICA
PRESENTE EN EL BIO-OIL PRODUCIDO POR PIRÓLISIS INTERMEDIA**

JUAN SEBASTIÁN VECINO MANTILLA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**DESARROLLO DE UN MÉTODO EXTRACTIVO DE LA FRACCIÓN FENÓLICA
PRESENTE EN EL BIO-OIL PRODUCIDO POR PIRÓLISIS INTERMEDIA**

JUAN SEBASTIÁN VECINO MANTILLA

**Trabajo de Grado Presentado como Requisito para
Optar al Título de Magister en Ingeniería Química**

Director

PhD. María Paola Maradei García

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

A Dios ante todo por ser mi guía, amigo y confidente.

*A mis padres, hermanos, familiares, amigos, profesores y
compañeros por su apoyo, por enseñarme que todo se aprende, que
todo esfuerzo al final tiene su recompensa pero que no todo es
trabajo , también hay que descansar.*

*Y “a esa luz, que cada noche ilumina mis sueños, gracias por dejarse
hallar”*

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo, doy gracias a Dios por tantas bendiciones durante estos casi 25 años de vida, por llevarme siempre de la mano como un papá lo hace con su hijo, cuidándome siempre de todo mal y peligro, por la vida, la salud, la familia y los amigos.

A mis padres **Héctor** y **Gloria**, por sus grandes enseñanzas de vida, su apoyo incondicional y su educación dentro de una familia con valores cristianos, que gracias a ellos soy el hombre de bien que sale a luchar en esta sociedad difícil de hoy día, los quiero.

A mis hermanos **Camilo, Silvia, Margarita y Lucía**, por los buenos ratos de alegrías y peleas que han hecho interesante el diario vivir de cada uno de los años que he compartido con ustedes, no hay hermanos como ustedes en ningún lugar del mundo, los quiero.

A mis preciados amigos **Julián, Liliana, Liseth y Zulma**, por estos largos años de amistad incondicional, de locuras sin límites, de eternos trasnochos, de injusticias compartidas, de logros alcanzados, de innumerables historias que espero recordar siempre, nunca cambien loquillos, los quiero.

A mis compañeros y amigos de maestría, **Ana Ardila, Ana Roso, Katherin, Paola, Diana, Gustavo, José Miguel, Kely, Johnatan y Diego**, por todos los buenos momentos vividos durante estos 2 años académicos, por lo que viene y porque nunca se pierda el vínculo, recuerden que somos los mejores de los mejores, los quiero.

A la escuela de Ingeniería Química, en especial a mi profe **Maria Paola Maradei** y a los profesores **Gilles Gauthier, Fernando Viejo, Debora Nabarlatz**, por sus enseñanzas, su apoyo, su confianza y su gran ejemplo, siempre la humildad del

ser humano por delante sin importar la cantidad de títulos, hace falta muchos como ustedes, que orgullo haber sido su estudiante, los quiero.

A mi casi hermano **Elkin Muñoz** por su valiosa amistad desde tiempos inmemorables, su apoyo incondicional y los buenos ratos compartidos, un amigo para atesorar, lo quiero.

A mi gran **Familia Vecino** y a mi gran **Familia Mantilla** por su apoyo siempre en todos mis proyectos, son parte del combustible de mis sueños, los quiero.

A **Pedro, Sindy y Álvaro**, quienes fueron mis hijos, mis estudiantes de pregrado, por su colaboración, ayuda y disponibilidad para el desarrollo de este proyecto, este logro también es de ustedes no se olviden de este padre, los quiero.

A la **Familia Rendón Pérez**, por su amabilidad y cariño conmigo a pesar de tantas dificultades y de manera especial a uno de sus miembros, **Mateo**, por tantos y tan buenos momentos durante este tiempo, de verdad usted es una gran persona, su compañía en este caminar hace más fácil y llevadero todo, nunca cambie, los quiero.

A las demás personas que forman parte de mi vida, por su apoyo y su confianza aquí la prueba de una nueva meta alcanzada, de una etapa más culminada y de un nuevo capítulo que comienza, los quiero.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1.1. PIRÓLISIS	19
1.2. BIO-OIL.....	24
1.3. FENOLES	26
1.4. EXTRACCIÓN DE FENOLES.....	29
1.4.1. Extracción líquido-líquido.....	31
2. OBJETIVOS.....	34
2.1. OBJETIVO GENERAL	34
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
3. METODOLOGÍA.....	35
3.1. PRODUCCIÓN	35
3.1.1. Materia prima y caracterización	35
3.1.2. Descripción de la unidad piloto de pirólisis	37
3.1.3. Optimización de la producción de bio-oil (SIMPLEX)	38
3.1.4. Puesta en marcha de la unidad piloto y producción de bio-oil.....	41
3.2. CARACTERIZACIÓN.....	42
3.3. EXTRACCIÓN	44
3.3.1. Método con solvente.....	44
3.3.2. Método con solvente-antisolvente	46
3.3.3. Método reactivo	47
3.4. SELECCIÓN	49
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	50
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA	50
4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIO-OIL PARA AMBAS BIOMASAS.....	52
4.2.1. Análisis estadístico: ANOVA.....	55
4.2.2. Influencia de la temperatura y el tiempo de residencia de los gases en el rendimiento del bio-oil	60
4.2.3. Influencia de la temperatura y el tiempo de residencia de los gases en el rendimiento de la fase acuosa y orgánica	61
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL.....	66

4.3.1. Caracterización cualitativa y cuantitativa de fenoles en el bio-oil	72
4.4. EXTRACCIÓN DE FENOLES.....	75
4.4.1. Método con solvente.....	75
4.4.2. Método solvente-antisolvente	87
4.4.3. Método reactivo	90
4.5. SELECCIÓN	95
5. CONCLUSIONES.....	97
REFERENCIAS.....	98
BIBLIOGRAFÍA	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Reacción para la producción de fenol.	28
Figura 2 Monómeros de la lignina.	29
Figura 3 Formación del fenolato de sodio.	32
Figura 4 Desarrollo metodológico para la extracción de fenoles.	35
Figura 5 Unidad piloto de pirólisis intermedia.	37
Figura 6 Montaje para extracción líquido-líquido.	44
Figura 7 Esquema metodología extracción reactiva.	47
Figura 8 Tendencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento de bio-oil de raquis de palma (a) y bagazo de caña (b).	61
Figura 9 Tendencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento de la fase orgánica (a) y la fase acuosa (b) (%p en base al bio-oil) del bio-oil producido por pirólisis de raquis de palma.	62
Figura 10 Tendencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento de la fase orgánica (a) y la fase acuosa (b) (%p en base al bio-oil) del bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña.	62
Figura 11 Rendimiento de la fase orgánica (◆), “syngas” (■) y biochar () en función del rendimiento de la fase acuosa producto de la pirólisis de bagazo de caña (a) y raquis de palma (b).	66
Figura 12 Media e intervalos del 95% de LSD en fracción soluble en agua.	78
Figura 13 Media e intervalos del 95% de LSD en fracción soluble en diclorometano.	81
Figura 14 Rendimientos de la extracción con reacción.	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Influencia de diversos factores en los rendimientos de los productos de pirólisis.	20
Tabla 2 Tipos de pirólisis.....	23
Tabla 3 Análisis para la caracterización de B y R.	36
Tabla 4 Condiciones de operación para obtener el mejor rendimiento de bio-oil. .	39
Tabla 5 Condiciones de las pruebas iniciales para la metodología SIMPLEX.	40
Tabla 6 Caracterización de la biomasa.	50
Tabla 7 Resultados obtenidos de la optimización SIMPLEX para bagazo y raquis.	53
Tabla 8 ANOVA para pirólisis de bagazo y raquis ($\alpha=0,95$).	56
Tabla 9 ANOVA del modelo ajustado para pirólisis de raquis de palma (R).	58
Tabla 10 ANOVA del modelo ajustado para pirólisis de bagazo de caña (B).....	59
Tabla 11 Contenido de humedad de las fase acuosa y orgánica del bio-oil producido a partir de bagazo de caña (B) y raquis de palma (R).	67
Tabla 12 pH, densidad y poder calorífico superior de las muestras de bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña (B) y raquis de palma (R).	68
Tabla 13 Composición química de la fase orgánica del bio-oil por GC/MS.....	70
Tabla 14 Fracción fenólica del bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña (B).	73
Tabla 15 Fracción fenólica del bio-oil producido por pirólisis de raquis de palma (R).	73
Tabla 16 Rendimiento de la fracción soluble e insoluble en la extracción con agua.	76
Tabla 17 ANOVA fracción soluble en agua.	77

Tabla 18 Resultados test de comparación múltiple fracción soluble en agua.	77
Tabla 19 Rendimientos de la fracción soluble e insoluble en la extracción con diclorometano.....	80
Tabla 20 ANOVA fracción soluble en diclorometano.....	80
Tabla 21 Resultados test de comparación múltiple fracción soluble en diclorometano.....	81
Tabla 22 Coeficientes de distribución de la fracción fenólica para las relaciones de extracción 1:5, 1:10, 1:15 y 1:20.	82
Tabla 23 Rendimientos de la fracción soluble e insoluble del tolueno, MIBK y etil-acetato.	84
Tabla 24 Coeficientes de distribución para compuestos fenólicos en las fracciones solubles de la extracción con tolueno, MIBK y etil-acetato.....	85
Tabla 25 Rendimiento de la extracción con solvente de la fracción fenólica.....	85
Tabla 28 Rendimiento de las extracciones solvente-antisolvente de la fracción fenólica [%p].....	87
Tabla 26 Análisis ANOVA de la extracción con reacción.	92
Tabla 27 Rendimiento total de extracción con reacción de la fracción fenólica. ...	95

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A METODOLOGÍA SIMPLEX	119
ANEXO B PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS.....	123
ANEXO C TABLA DE TOMA DE DATOS Y CIERRE DE BALANCE	128
ANEXO D MECANISMO DE REACCIÓN DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA PROPUESTO POR MILLER Y BELLAN Y SUS PARÁMETROS CINÉTICOS ...	130
ANEXO E CROMATOGRAMA DE CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA R7	132
ANEXO F TEST DE COMPARACIÓN MÚLTIPLE (LSD).....	134
ANEXO G CROMATOGRAMA HPLC DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EM AGUA	135
ANEXO H ANÁLISIS LSD PARA LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN DE LAS EXTRACCIONES CON DICLOROMETANO PARA LOS DEMÁS COMPUESTOS FENÓLICOS	136

LISTA DE ABREVIATURAS

R: raquis de palma africana.

B: bagazo de caña panelera.

GC/FID: cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de flama.

GC/MS: cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas.

K: coeficiente de distribución.

PCS: poder calorífico superior [MJ/kg].

T: temperatura [°C].

D_p: diámetro de partícula [mm].

τ: tiempo de residencia de los gases [s].

Q_{N₂}: flujo de nitrógeno [Nml/min].

A_τ: área transversal del reactor [cm²].

h: altura del lecho [cm].

ρ_{apa}: densidad aparente de las partículas de biomasa [kg/m³]

ρ_{real}: densidad real de las partículas de biomasa [kg/m³].

B_o: biomasa cargada [g].

bo: líquidos condensados en las trampas [g].

c: carbón remanente de la pirólisis [g].

g: gas producido [g].

R_R: rendimiento de bio-oil de raquis [%p].

R_B: rendimiento de bio-oil de bagazo [%p].

MIBK: Methyl isobutyl ketone (metil-isobutil-cetona).

LSD: test least significant difference (Diferencia Significativa Mínima).

Subíndice

i: compuesto o sustancia determinado.

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN MÉTODO EXTRACTIVO DE LA FRACCIÓN FENÓLICA PRESENTE EN EL BIO-OIL PRODUCIDO POR PIRÓLISIS INTERMEDIA*

AUTOR: Juan Sebastián Vecino Mantilla**

Palabras clave: pirólisis, biomasa, bio-oil, extracción, fenoles.

El bio-oil es una mezcla de alrededor de 300 tipos de compuestos orgánicos, incluido el fenol. Actualmente, los fenoles son producidos por derivados de la refinación del petróleo. Son utilizados como aditivos en combustibles, antioxidantes de alimentos y en la síntesis de otros compuestos químicos. Entonces, esta investigación se enfocó principalmente en la extracción de compuestos fenólicos presentes en el bio-oil producido por pirólisis intermedia en una unidad piloto a diferentes condiciones de operación (temperatura 460-600°C, tiempo de residencia de gases 16-80s y diámetro de partícula 0,5-1,4mm), usando dos importantes residuos agroindustriales del departamento de Santander: bagazo de caña y raquis de palma. Las muestras fueron caracterizadas usando GC/MS y GC/FID. La cantidad de compuestos fenólicos cambia con el tipo de biomasa y a diferentes condiciones de operación. Aquí, el bio-oil producido por raquis de palma a 578°C y 45,6s tuvo la fracción fenólica total más alta (13,14%p). Tres diferentes metodologías se probaron para la extracción de fenoles: la primera constó de dos etapas consecutivas de extracción líquido-líquido. Una desarrollada usando, individualmente, agua y diclorometano y la otra llevada a cabo usando solventes diferentes: tolueno, MIBK y etil acetato. En la primera extracción, los fenoles tuvieron gran afinidad con el diclorometano (relación 1:5 bio-oil:solvente) y en la segunda extracción con el etilacetato (relación 1:10 de concentrado:solvente). La segunda metodología fue la extracción solvente-antisolvente con dos etapas, los mismos solventes fueron empleados pero en este caso se encontraban mezclados con agua. Nuevamente, los mejores resultados fueron obtenidos empleando etilacetato (relación 1:5:10 concentrado:agua:solvente). La tercera metodología fue la de extracción con reacción usando una solución de NaOH, una filtración, una segunda reacción con HCl y finalmente, una extracción líquido-líquido con etil acetato. Es la segunda metodología implementada la que mostró mejores resultados para la extracción de fenoles con un rendimiento del 87%p.

*Tesis de Maestría en Ingeniería química.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Maestría en Ingeniería Química. Directora PhD. María Paola Maradei García

ABSTRACT

TITULO: METHODOLOGY FOR THE EXTRACTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM BIO-OIL PRODUCED BY INTERMEDIATED PYROLYSIS*

AUTOR: Juan Sebastián Vecino Mantilla**

Palabras clave: pirólisis, biomasa, bio-oil, extracción, fenoles.

Bio-oil is a mixture of about 300 types of organic compounds including phenols. Actually, phenols are produced from oil refinery. They can be used as fuels additives, food antioxidants and in the synthesis of others chemicals. This research is mainly focused on the extraction of phenolic compounds from bio-oil produced by intermediated pyrolysis in a pilot-scale batch reactor at different operating conditions (temperature 460–600 °C, gas residence time: 16–80 s and particle size: 0,5–1,4 mm), using two important agroindustrial wastes from Santander, Department in Colombia: sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch, to reduce the dependence on petro-based phenols in chemical industry. The samples were characterized using GC/FID and GC/MS. The amount of phenolic compounds changes with the kind of biomass and under different operating conditions. In this study, the bio-oil produced from empty fruit bunch at 578°C and 45.6s had the highest total phenolic fraction (13,14wt%). Three different methodologies were employed for phenols extraction: the first one two consecutive liquid-liquid extractions. One of them performed using, individually, water and dichloromethane and the other carried out in order to refine the first separation using solvents with different polarity: toluene, MIBK and ethyl acetate. In the first extraction, the phenols had a greater affinity with dichloromethane (ratio 1:5 bio-oil:solvent) and in the second with ethyl acetate (ratio 1:10 concentrate:solvent). The second methodology was the extraction with solvent-antisolvent, the same solvents were employed but in this time they were mixed with water. Again, the best results were obtained employing ethyl acetate (ratio 1:5:10 concentrate:water:solvent). The third method was a reaction-extraction with NaOH solution, a filtration, a second reaction with HCl and, finally, a liquid- liquid extraction with an ethyl acetate. The second methodology was selected the most appropriated for phenol extraction with a extraction yield around 87wt%.

*Thesis.

**Physical chemistry Faculty, Chemical Engineering Department, Master in Chemical Engineering. Advisors: PhD. María Paola Maradei García.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de las últimas décadas la biomasa se ha ido posicionando como una de las fuentes energéticas alternativas más prometedoras, puesto que ha podido contribuir, de manera sustancial y sostenible, a suplir la demanda energética mundial. Lo anterior, se debe a su versatilidad a lo hora de ser aprovechada en la producción de calor, electricidad y combustibles, la reducción significativa de emisiones contaminantes al medio, la disponibilidad de material, entre otros [1,2]. Por lo tanto, el desarrollo tecnológico y gran parte de las investigaciones actuales a nivel mundial se han enfocado en explotar al máximo su potencial, que hoy día, no solo involucra el aspecto energético, sino un aprovechamiento más integral: energía + productos de valor agregado.

Se considera biomasa a cualquier clase de material orgánico biodegradable, no fosilizado de origen microbiano, animal o vegetal [3] obtenido principalmente de actividades que involucran tratamientos de materia vegetal, específicamente las relacionadas con el área forestal, agroindustrial y cultivos energéticos.

En Colombia, factores geoclimáticos han favorecido el desarrollo de actividades agropecuarias, sobre las cuales se ha soportado gran parte de su economía. Se estima que alrededor del 45% de la superficie total del país está destinada para dicha actividad [4]. Por lo tanto, se pone en evidencia la importancia de este sector como una considerable fuente de biomasa; con un alto potencial para ser explotada y aprovechada en la producción de energía y compuestos de interés industrial en el país.

En cuanto a la actividad agrícola, para el año 2012, el país se había posicionado como el séptimo productor mundial de caña de azúcar y el cuarto en palma aceitera, según cifras de la FAO [5], siendo Santander el segundo departamento que más aportó en dicha producción con 208,12kton de palma aceitera y el primero en caña de azúcar destinada a la producción de panela con 240,46kton

para ese año [6]. Dicha actividad agrícola abastece a dos de las más importantes industrias del departamento, la industria panelera y aceitera, las cuales generan anualmente como producto de sus actividades más de 1135,87kton de bagazo de caña y 352,60kton de fibra del mesocarpio, concha, troncos y racimos vacíos (raquis) de palma [7].

Actualmente, aunque dichos residuos son principalmente empleados como materia prima para alimentar ganado, abonar tierras o satisfacer necesidades energéticas de sus procesos de extracción y transformación, es posible plantear usos alternativos de tal forma que a partir de ellos se puedan obtener productos energéticos y/o químicos de interés tanto industrial como comercial.

Dentro de estos usos alternativos de aprovechamiento de la biomasa residual se encuentran dos tipos de procesos de transformación: bioquímicos y termoquímicos. En los procesos bioquímicos las cadenas poliméricas complejas que integran la biomasa son reducidas a cadenas moleculares más simples debido a la acción bacteriana o enzimática. Dentro de esta categoría se encuentran la digestión anaeróbica para la producción de metano, la digestión aeróbica útil para la producción de digestatos sólidos de uso agrícola como fertilizante, la fermentación para la producción de alcoholes como etanol, metanol o butanol y la hidrólisis enzimática o ácida. Este tipo de procesos por lotes son bastante selectivos, con una producción discreta de productos y altos rendimientos aunque en periodos de tiempo prolongado (2 o más días) [8,9].

Por otro lado, los procesos de transformación termoquímica involucran la ruptura de las cadenas poliméricas de la biomasa en presencia de calor y en algunos casos también de catalizadores, para la producción de combustibles, químicos y energía eléctrica. Este tipo de procesos presentan mejores ventajas comparados con los procesos bioquímicos ya que tienen mayor flexibilidad a la hora de usar la materia prima. Generalmente son procesos en continuo, no selectivos, con una

producción de múltiples y complejos productos en cortos tiempos de reacción, con buenos rendimientos y de fácil escalado a nivel industrial [9,10].

Dentro de los procesos termoquímicos se destacan principalmente la combustión, la gasificación y la pirólisis, siendo este último el de mayor interés de los tres, puesto que a partir de él es posible convertir casi cualquier tipo de biomasa en productos sólidos (biochar), líquidos (bio-oil) y gaseosos (syngas) para uso energético, como materia prima en la síntesis de combustibles u otras aplicaciones. Por ejemplo, el biochar es muy útil para calentamiento, co-combustión, como fertilizante e incluso se están desarrollando investigaciones para usarlo como carbón activado [11,12]. El syngas puede ser usado en calderas de gas, turbinas de gas o motores de ignición o como materia prima en la síntesis Fischer-Tropsch para producir combustibles líquidos [11,13];**Error! Marcador no definido..**

Finalmente, el bio-oil es usado como sustituto de combustibles derivados del petróleo en calderas, hornos, turbinas y motores de combustión interna y externa, para calefacción o generación de electricidad [11,14,15]. También, existen actualmente proyectos basados en el uso de bio-oil como materia prima para la extracción de compuestos químicos útiles [15,16]. Esto último considera la opción de explorar e implementar esta tecnología en el aprovechamiento de los principales residuos agroindustriales del departamento de Santander: bagazo de caña panelera y raquis de palma africana en la producción de compuestos químicos de alto valor agregado.

1.1. PIRÓLISIS

Meier y Faix [17] definen la pirólisis como la descomposición o degradación térmica irreversible de la matriz orgánica de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) en ausencia de oxígeno. Producto de dicha degradación se generan numerosas sustancias químicas en forma de vapores, aerosoles y material sólido.

Como resultado de la condensación de los vapores y aerosoles se obtiene el bio-oil, una sustancia de olor ahumado característico y formado por dos fases. La fracción de volátiles no condensable es conocida como gas de síntesis o “syngas” y presenta una composición variada de CO, CO₂, CH₄, H₂ y otros compuestos hidrocarbonados de bajo peso molecular. El residuo sólido remanente es el carbón vegetal o “biochar” [18,19].

La composición de los productos del proceso de pirólisis y su proporción varían significativamente con las condiciones de operación, el tipo de reactor, el tipo de biomasa y el tipo de pirólisis empleado [15,20,21]. La Tabla 1 muestra la influencia de las variables, el tipo de biomasa y reactor en los rendimientos de los productos de la pirólisis.

Tabla 1 Influencia de diversos factores en los rendimientos de los productos de pirólisis.

Biomasa	Reactor	Condiciones de operación			Rendimiento [%p]			Ref
		Temp [°C]	Diámetro de partícula [mm]	Flujo de N ₂ [Nml/min]	Bio-oil	Biochar	Syngas	
Cascara de trigo	Lecho fijo	550	-	20	38,0	36,1	25,9	[22]
Mazorca de maíz	Lecho fijo	500	0,425 - 0,600	100	26,4	25,0	36,0	[23]
Torta de semillas de jatropha	Lecho fluidizado	470	0,125 – 1,400	41000	47,8	27,8	24,4	[24]
Torta de palmiste	Lecho fluidizado	500	0,600	15000	49,5	-	-	[25]

La temperatura es una de las variables de operación más importantes de este proceso pues es la encargada de proporcionar el calor de descomposición necesario para romper los enlaces que unen los biopolímeros de la biomasa. A bajas temperaturas (<300°C) se favorece la formación de carbón, mientras que a

altas temperaturas ($>550^{\circ}\text{C}$) ocurren fragmentaciones o reacciones secundarias masivas de los componentes orgánicos debido al alto grado de desorden molecular, dando como resultado compuestos más ligeros que favorecen el rendimiento del bio-oil y el syngas [20,21-26].

Otra de las variables importantes en la pirólisis es el tiempo de residencia de los vapores dentro del reactor, para tiempos de residencia altos, dichos vapores están expuestos a reacciones secundarias de craqueo, depolimerización o repolimerización favoreciendo, así, la formación de biochar y syngas. Por el contrario, tiempos de residencia de unos cuantos segundos o minutos son muy recomendados para obtener altos rendimientos de bio-oil. El control de esta variable está directamente relacionado con el flujo de nitrógeno, que además de generar la atmósfera inerte dentro del reactor, es el encargado de arrastrar los vapores fuera del mismo [9,20].

Por otro lado, la transferencia de calor entre la pared caliente del reactor y el material cargado está muy relacionada con su diámetro de partícula ya que la conductividad térmica de la biomasa es baja comparada con otros materiales (conductividad promedio de maderas de distinto tipo $0,183\text{W/m.K}$, carbón $0,238\text{W/m.K}$, níquel $52,30\text{W/m.K}$ [27]). Por ende, a partículas grandes es probable que se produzca una pobre transferencia de calor hacia superficies internas debido a la baja velocidad de calentamiento, dando lugar a bajas temperaturas promedio en la partícula, favoreciendo la formación de biochar y el incremento de reacciones secundarias [8,28]. Sin embargo, en partículas pequeñas el calentamiento es más uniforme y la resistencia a la salida de los gases y vapores es menor, evitando así, su participación en posibles reacciones secundarias, contribuyendo al aumento del rendimiento de los productos líquidos (bio-oil) [29,30]. Aunque, el diámetro de partícula adecuado para el proceso de pirólisis no ha sido establecido, puesto que está ligado al tipo de biomasa y el tipo de pirolizador empleado, se hace necesario considerar hasta qué punto es posible la

reducción del tamaño del material, ya que la operación de molienda constituiría un gasto extra a la hora de llevar a cabo el proceso productivo.

Además de los aspectos anteriormente mencionados, la pirólisis de la biomasa y la distribución de los derivados de este proceso también van a estar influenciados por la composición química de la materia prima empleada (celulosa, lignina, hemicelulosa, extraíbles, compuestos inorgánicos). Los productos principales de la descomposición de la celulosa, la hemicelulosa y los extraíbles están formados por vapores condensables y gases (fracción volátil), mientras que la lignina contribuye en gran medida a la formación de la fracción sólida y vapores condensables. Así mismo, se ha demostrado que la presencia de compuestos inorgánicos (K, Na, P, Ca, Mg) en la biomasa juega un papel importante como material catalizador en reacciones de deshidratación, carbonización (craqueo de las macromoléculas en reacciones secundarias) y en la reactividad del carbón. Por consiguiente, tienden a disminuir la cantidad de vapores condensables (bio-oil) mientras se aumenta la formación de carbón y gases [9,20,31-33].

Ahora bien, de acuerdo a las condiciones de operación la pirólisis puede clasificarse en 4 principales tipos, como se muestra en la Tabla 2. La selección de alguno de ellos dependerá del producto que se tenga interés maximizar y la disponibilidad de los equipos para un adecuado desarrollo del proceso.

La pirólisis lenta se ha empleado durante siglos principalmente para la producción de carbón. La temperatura usada en este proceso no es muy alta, la velocidad de calentamiento es lenta y el tiempo de residencia es prolongado. De éste modo, los vapores y gases producidos no escapan tan rápido de la zona de calentamiento y continúan reaccionando disminuyendo así, los rendimientos de bio-oil [16,26]. Por otra parte, la pirólisis intermedia ocurre a condiciones de reacción entre la lenta y la rápida, incluyendo temperaturas moderadas por encima de los 500°C y moderados tiempos de residencia. Aquí, se aprecia una disminución del

rendimiento de carbón y gases debido a la disminución de reacciones secundarias [34].

Tabla 2 Tipos de pirólisis.

Tipo de pirólisis	Condiciones de operación		Rendimiento de productos [%p]			Ref.
	Temperatura [°C]	Tiempo de residencia [s]	Bio-oil	Biochar	Syngas	
Lenta (carbonización)	~400	>3600	30	35	35	[9]
Intermedia	~500	~10-30	50	25	25	[9]
Rápida	~500	~1	75	12	13	[9]
Flash	<650	<1	65	24	11	[35]

En el caso de la pirólisis rápida la descomposición de la biomasa es casi que instantánea. La temperatura de operación es relativamente superior a la usada en la intermedia, además, se maneja una velocidad de calentamiento mucho mayor (100-300°C/s) y tiempos de residencia muy cortos. De ésta forma, se reduce la formación de productos intermedios favoreciendo significativamente el rendimiento de bio-oil [9,26]. Por último, se encuentra la pirólisis flash o súper rápida, la cual se encuentra caracterizada por una muy alta velocidad de calentamiento, muy por encima de la rápida y se manejan tiempos de residencia muy bajos. Las condiciones de temperatura varían según el producto deseado. A temperaturas entre 450-750°C la fracción líquida (bio-oil) se ve ampliamente favorecida con rendimientos superiores al 80%p mientras que a temperatura superiores a los 750°C el rendimiento del gas de síntesis es el que alcanza altos valores [26].

1.2. BIO-OIL

El bio-oil es considerado como una emulsión de olor ahumado muy característico, en la cual la fase continua es una solución acuosa de productos derivados principalmente de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa que estabiliza la fase discontinua compuesta de derivados de la lignina a través de diferentes tipos de enlace, como por ejemplo puentes de hidrógeno [36]. Varios reportes bibliográficos lo suelen nombrar de diferentes formas como aceite de pirólisis, líquido de pirólisis, aceite bio-crudo (BCO), madera líquida, aceite de madera, humo líquido, madera destilada, ácido piroleñoso o alquitrán pirolítico [37,38].

Sumado a lo anterior, el bio-oil posee un gran potencial como combustible debido a su alto poder calorífico (16 a 39MJ/kg dependiendo de la biomasa de origen), considerándolo como un posible sustituto a los combustibles convencionales derivados del petróleo en diferentes equipos como calderas, hornos, motores diesel modificados y turbinas de gas para la generación de electricidad [37,39].

De esta manera, la producción de bio-oil se plantea como alternativa energética para una producción local y renovable de combustibles en países que generen altos volúmenes de biomasa, especialmente de tipo residual, con miras también, a darle un uso adecuado a ese tipo de material sin poner en riesgo la seguridad alimentaria y las grandes extensiones de bosques. De hecho, se han hecho investigaciones en pirólisis para producción de bio-oil con resultados muy interesantes sobre casi cualquier tipo de biomasa, en distintos países, a distintas condiciones de operación, incluso estudios económicos. Por lo tanto, es de considerar que la opción se encuentra latente y es cuestión solo de explotarla.

Otro aspecto a resaltar acerca del bio-oil es su composición química, puesto que es un líquido complejo formado principalmente de agua y varios cientos de compuestos orgánicos que incluyen las familias de los ácidos carboxílicos, aromáticos, furanos, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, azúcares, alcoholes,

fenoles, entre otros, cuya distribución depende de factores expuestos anteriormente [38]. Dicha composición química tiene una influencia directa en muchas de las propiedades del bio-oil. Por ejemplo, la densidad que puede variar entre 1100-1300 kg/m³, muy por encima de la densidad de combustibles convencionales como diesel (854 kg/m³) o crudos pesados (963 kg/m³) [40]. El carácter ácido debido al bajo pH (2 a 4 según la biomasa) que puede causar, por la presencia de compuestos ácidos como el ácido acético, propanoico y algunos derivados de la lignina como los fenoles, corrosión y daños severos en contacto con materiales fabricados a base de níquel, aluminio o acero dulce a altas temperaturas. Esto hace necesario el uso de materiales no corrosivos adecuados como acero inoxidable o a base de poliolefinas [37,38]. Otras propiedades como el poder calorífico o la viscosidad también se ven afectadas por la variación en la composición química del bio-oil.

Sin embargo, además de tener una influencia directa sobre las propiedades del bio-oil, la diversidad de compuestos que lo integran le confieren, no solo la posibilidad ser explotado energéticamente, sino también, la opción de convertirse en materia prima para la extracción de compuestos químicos de alto valor agregado.

Algunos compuestos químicos de gran interés para la industria, derivados del bio-oil, son los azúcares como la xilosa o el levoglucosano, los cuales son los azúcares anhidros más abundantes en esta emulsión y que pueden ser hidrolizados para la producción de etanol [41,42]. Los otros compuestos de gran interés industrial son los fenoles, como el guayacol, los cresoles o el fenol; este último con una producción anual a nivel mundial de más de 6kton a partir de fuentes fósiles [43].

El interés hacia los compuestos fenólicos radica en su amplio rango de aplicaciones que van desde la producción de resinas adhesivas, desinfectantes debido a su actividad germicida, aditivos para combustibles, reactivos para la

síntesis de medicamentos, antioxidantes en las comidas, hasta saborizantes y fragancias sintéticas, entre otros [43,44].

La presencia de compuestos fenólicos dentro del bio-oil le confiere propiedades de inestabilidad ya que estos se oxidan con facilidad en presencia de impurezas o bajo influencia de la luz, el aire y compuestos como el cobre y el hierro. Además de ello, influyen de manera directa en la acidez del bio-oil como se mencionó anteriormente, ya que presentan índices de acidez más elevados que los de los alcoholes o el agua. Su presencia puede entonces ser indeseable dentro de un producto líquido como el bio-oil; generalmente usado como carburante sustituto de derivados del petróleo en motores, turbinas y quemadores, pero de interés en otros sectores debido a su diversidad de aplicaciones.

Por lo tanto, la extracción de compuestos fenólicos presentes en el bio-oil obtenido a partir del proceso de pirólisis de biomasa residual podría ser considerada como una alternativa promisoría para sustituir los fenoles obtenidos a base de derivados del petróleo.

1.3. FENOLES

Los fenoles son compuestos orgánicos caracterizados por la presencia del grupo hidroxilo (-OH) unido a un carbono que forma parte de un anillo aromático y que puede o no tener ramificaciones de distinto tipo. Presentan altos puntos de ebullición, su acidez tiene valores intermedios entre alcoholes alifáticos y ácidos carboxílicos, son corrosivos y tóxicos y más densos que el agua y su solubilidad en ella es variada [43].

Actualmente, los fenoles tienen un amplio rango de aplicaciones a nivel industrial y comercial. Son empleados como materia prima en la síntesis de una gran cantidad de compuestos químicos incluyendo resinas fenólicas para la elaboración de tableros electrónicos, caprolactama para la síntesis del nylon, alquilfenoles de uso

como tensoactivos-estabilizantes y ácido adípico usado en la industria de alimentos como acidulante. También, suelen utilizarse en el tratamiento de lesiones, en la síntesis de aspirinas, antisépticos y anestésicos locales. Sumado a lo anterior, los fenoles son empleados en la preparación de pinturas y removedores de barnices, en lacas, en aditivos para combustibles, en resinas y adhesivos, en recubrimientos y aislantes, en gomas, tintas, gases de iluminación, antioxidantes de alimentos, en perfumes, juguetes y hasta en jabones. Incluso, tienen una amplia gama de aplicaciones, aunque en cantidades pequeñas, en productos de limpieza, pomadas, ungüentos y enjuague bucal [43,45-47].

Dentro del grupo de los compuestos fenólicos, el fenol (C_6H_5OH) es el compuesto más importante. A presión y temperatura ambiente es un sólido higroscópico cristalino y de color blanco cuando es completamente puro [47]; **Error! Marcador no definido..** Anualmente, la producción de fenol a nivel mundial se estima alrededor de 6kton con una tendencia de crecimiento muy significativa y más del 99% de dicha producción se realiza a partir de la oxidación del cumeno, obtenido por la reacción del benceno y propileno derivados de la refinación del petróleo (ver Figura 1). Si dicha reacción ocurre en fase gaseosa se suele utilizar como catalizador el ácido fosfórico (H_3PO_4), si es en fase líquida, cloruro de aluminio ($AlCl_3$). Además, recientes estudios, han mostrado el uso favorable de zeolitas catalíticas en el proceso las cuales ofrecen algunas ventajas como el bajo costo y la posibilidad de ser removidos, regenerados y reutilizados casi de manera indefinida [47,48].

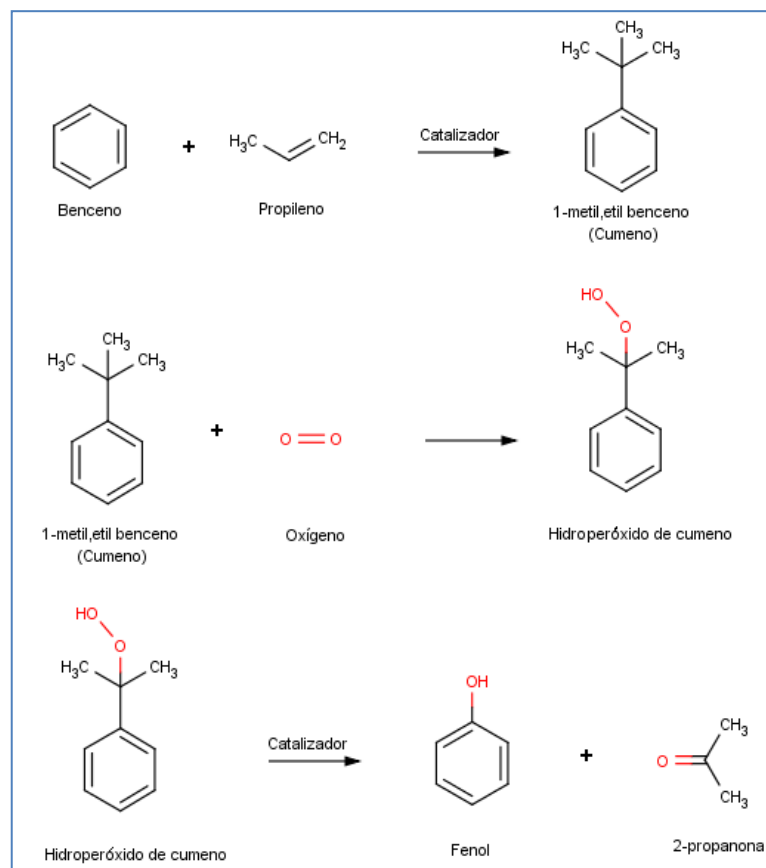


Figura 1 Reacción para la producción de fenol. Adaptado de “Greener Industry Website”. <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/7PhenolProdMethods2.htm>. Abril 2014.

La obtención de fenol empleando la oxidación del cumeno no suele presentar rendimientos muy altos debido a que durante la reacción se debe asegurar que solo el 25% del cumeno alimentado se consuma 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). A continuación, el hidroperóxido de cumeno se mezcla con ácido sulfúrico diluido (catalizador) a una temperatura de entre 60 y 70°C para finalmente dar como productos: fenol y propanona (acetona). El cumeno sin reaccionar posteriormente debe ser separado y el fenol producido purificado utilizando operaciones como la destilación fraccionada. Dichas etapas adicionales involucran un incremento en los costos finales de operación del proceso [48].

No obstante, como se mencionó anteriormente, la presencia de fenoles en el bio-oil es indeseable si se le emplea como combustible, pero apropiada como materia prima para la extracción y distribución de dichos compuestos. Su presencia dentro del bio-oil es inherente al mismo proceso de pirólisis, debido a la propia composición química de la biomasa, que incluye a la lignina, un complejo polímero polifenólico altamente entrecruzado sin ningún tipo de orden y de cuyas unidades básicas, el p-cumaril, coniferil y sinapil (ver Figura 2), se derivan distintos tipos de fenoles [16,49].

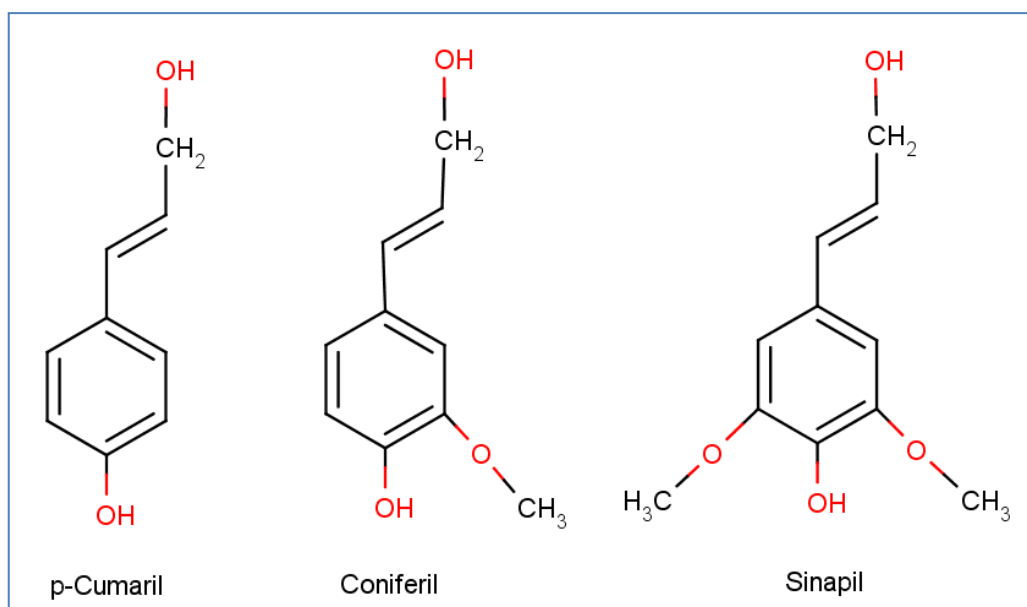


Figura 2 Monómeros de la lignina. . Adaptado de Mohan D., Pittman C., Steele P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy & Fuels. 2006, 20: 848-889.

1.4. EXTRACCIÓN DE FENOLES

Actualmente, la información de la extracción de compuestos fenólicos a partir del bio-oil producido por pirólisis de biomasa es bastante limitada debido a la complejidad de dicho producto y lo costoso que sería su separación [50].

Algunos estudios en torno a la separación de compuestos presentes en mezclas orgánicas o en soluciones acuosas se orientan mayoritariamente a compuestos

químicos tales como metanol, acetona, furanos, ácido acético y mezclas de fenoles [51]. Sin embargo, los procesos generalmente reportados para estos últimos incluyen la adsorción y desorción para su remoción y recuperación en efluentes de aguas residuales a través de transferencia de masa en contacto con un sólido poroso [53,53]. También está la destilación fraccionada la cual consiste en la separación de mezclas muy complejas con componentes de volatilidades similares, pero poco recomendada para el bio-oil debido a la inestabilidad térmica y química que éste presenta [54]. La extracción líquido-líquido o llamada también extracción con disolventes, en donde la separación de los componentes de una solución líquida (extracto) se realiza 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 [54,55]. Otros métodos son la pervaporación, reacciones químicas o procesos híbridos [43].

En el caso específico del bio-oil existen trabajos reportados para la extracción de fenoles donde se incluye una primera etapa de destilación con subsecuentes extracciones líquido-líquido con pentano, tolueno, etilacetato y agua [56]. Achladas [57] empleó la extracción reactiva con NaOH y HCl en las fracciones solubles obtenidas después de una separación en columna de cromatografía líquida. Amen-Chen *et al.* [58] emplearon como metodología de extracción, la destilación flash al vacío con alquitran y la fracción ligera de ese destilado se sometió a una extracción reactiva con NaOH, HCl y etilacetato. Li *et al.* [59] intentaron extracciones con "bio-petróleo" rectificado bajo vacío y para la cual la fracción rica en fenoles fue sometida a una primera extracción alcalina con NaOH y a una recuperación de los fenoles con HCl y diclorometano. Por otro lado, Zilnik *et al.* [60] emplearon dos métodos diferentes de extracción líquido-líquido: una extracción acuosa y una extracción con solventes orgánicos y agua.

1.4.1. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es una operación unitaria empleada en la separación de compuestos de mezclas líquidas usando solventes inmiscibles. Su simplicidad y fácil manejo la hace una operación muy versátil en la extracción y purificación de algunos efluentes. Los solventes más comunes empleados para la extracción son el n-pentano, tolueno, metanol, n-hexano, diclorometano, dietiléter y el agua, siendo este último el más económico. La mayoría de dichos solventes orgánicos causan daño al medio ambiente y pueden llegar a ser nocivos para la salud humana debido a su facilidad para ser inhalados o absorbidos a través de la piel. Por lo tanto, su manipulación debe hacerse bajo estrictos estándares científicos y normas de seguridad [55].

Existen algunas condiciones fundamentales que se deben tener en cuenta si se desea mejorar la eficiencia de la extracción líquido-líquido. Por ejemplo, las diferencias entre la densidad del solvente y la mezcla líquida, la reactividad química o comportamiento inerte del solvente, la selectividad o la afinidad del solvente con el soluto, la intensidad de la agitación para una mejor y rápida transferencia de masa, el costo del solvente, el coeficiente de distribución; definido como la relación de la concentración del soluto (i) en dos fases: la rica en soluto extraídos (extracto) y el líquido del cual el soluto ha sido removido(refinado) y que es dependiente de la composición, el solvente y la temperatura (ver Ecuación 1). Estos son algunos de los aspectos más importantes en este tipo de operaciones. [54,61].

$$K_i = \frac{[Extracto]_i}{[Refinado]_i} \quad (1)$$

Algunas operaciones alternativas líquido-líquido, incluyen dentro del proceso una etapa reactiva previa al contacto del solvente con la matriz orgánica a extraer. Éste tipo de extracción es común en la industria petroquímica, farmacéutica,

metalúrgica, nutracéutica, nuclear, entre otros, para producir poliuretanos, policarbonatos, poliamidas, jabones, sulfonatos lineales de alquilbenceno, antibióticos y demás [62]. Se encuentra ligada además de las condiciones mencionadas anteriormente, a la cinética de la reacción, la difusividad de los componentes, la composición global del sistema, propiedades físicas de los fluidos, entre otros aspectos, representando una operación bastante compleja [63].

En el caso específico de la reacción química para la extracción de fenoles se incluye la conversión de dichos compuestos en fenolatos (fenóxidos). Generalmente se trata de fenolatos de sodio, debido a la reacción de los fenoles con hidróxido de sodio, más solubles en agua lo que permite, separarlos de la matriz orgánica donde se encuentren, para luego revertir la reacción usando un ácido y finalmente separar los fenoles por extracción líquido-líquido con la ayuda de un solvente no soluble en agua. Éste tipo de reacciones han sido estudiadas solo para el fenol (C_6H_6O), pero el comportamiento es similar para otros tipos de fenoles. Zah *et al.* [64] han reportado que esta reacción tiene lugar de manera irreversible y de manera instantánea de acuerdo al mecanismo mostrado en la Figura 3.

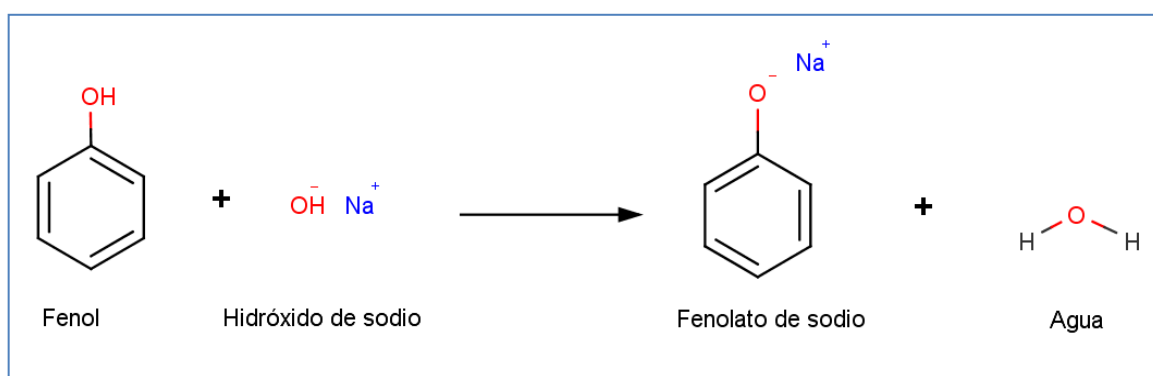


Figura 3 Formación del fenolato de sodio. Adaptado de Phenol Removal by Supported Liquid Membranes por Zah *et al.* 1994.

De esta forma, y siguiendo los lineamientos establecidos dentro del grupo de investigación INTERFASE de la Universidad Industrial de Santander (UIS), el presente trabajo se plantea como objetivo desarrollar e implementar un método

extractivo de los compuestos fenólicos (principalmente metoxifenoles) presentes en el bio-oil producido a partir de dos principales residuos agroindustriales del departamento de Santander.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener un corte fenólico a partir del bio-oil, producido por pirolisis intermedia de biomasa residual agrícola del departamento de Santander, mediante mecanismos de extracción líquido-líquido con miras a darles un mayor valor agregado como sustitutos de los producidos a partir del petróleo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Optimizar la producción de bio-oil a partir de 2 biomásas diferentes (bagazo de caña panelera y raquis de palma africana) en una unidad piloto a escala laboratorio con el fin de maximizar el rendimiento en la producción del bio-oil, mediante el uso del método de SIMPLEX.
- Definir un protocolo de caracterización del bio-oil y de cortes fenólicos del mismo por medio de su análisis cualitativo y cuantitativo empleando una o varias técnicas de análisis conocidas tales como cromatografía en GC/FID, GC/MS, HPLC.
- Determinar el sistema de separación más eficaz que alcance el mayor rendimiento de extracción de fenoles mediante un análisis comparativo de los resultados experimentales obtenidos durante la realización de ensayos, en laboratorio, con diferentes técnicas de extracción líquido-líquido.

3. METODOLOGÍA

Las actividades que se ejecutaron para el cumplimiento de los objetivos planteados se desarrollaron en cuatro grandes etapas como lo muestra la Figura 4.

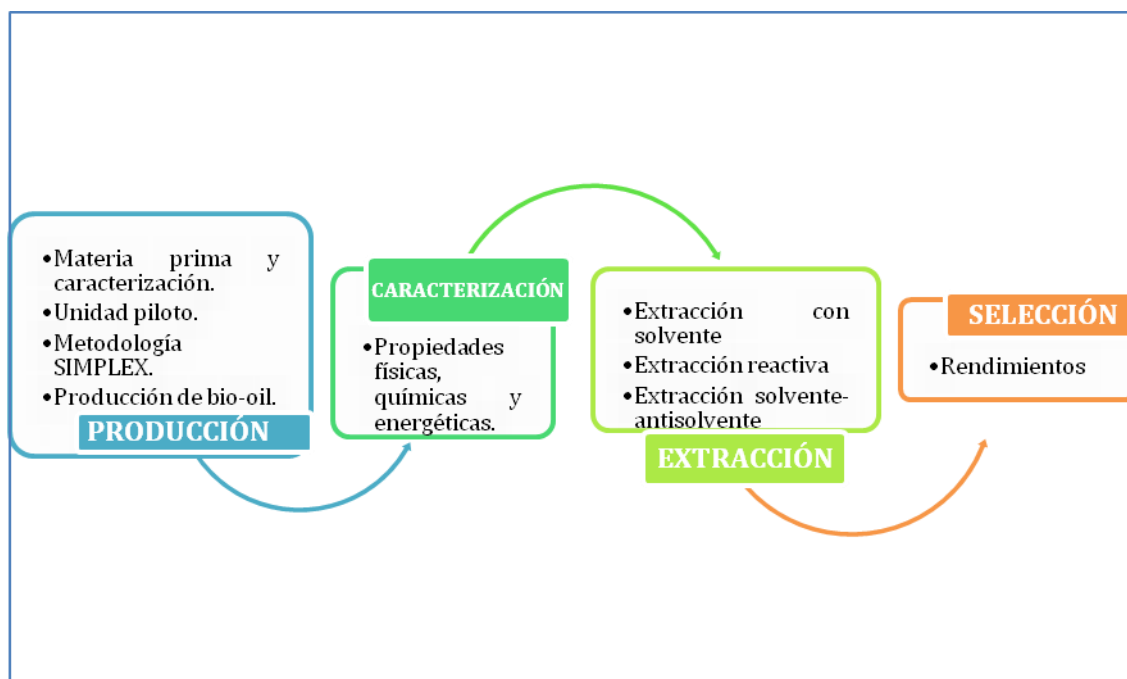


Figura 4 Desarrollo metodológico para la extracción de fenoles.

3.1. PRODUCCIÓN

3.1.1. Materia prima y caracterización

Para la producción de bio-oil se seleccionaron dos importantes residuos agroindustriales del departamento de Santander, Colombia: bagazo de caña panelera (B) y raquis de palma africana (R), los cuales fueron suministrados por la finca “Tierra Buena” del municipio de Piedecuesta y de plantaciones y extractoras de aceite del municipio de Puerto Wilches, respectivamente.

Cada biomasa fue sometida a una etapa de pretratamiento que consistió en un secado en una estufa a 105°C durante 24 horas. Posteriormente, a una reducción de tamaño por corte y molienda empleando un molino de cuchillas Wiley modelo 0.3. Finalmente, con ayuda de tamices Tyler (ASTM E-11) de malla número 14, 18, 20 y 35 se realizó la distribución de diámetro de partícula: 1-1,4mm, 0,85-1mm, 0,50-0,85mm y <0,50mm, establecidos a partir de la literatura [65-67].

Por otra parte, se realizó la caracterización física, química, y energética de cada biomasa. Los análisis realizados se muestran en la Tabla 3. En cuanto al análisis estructural (lignina, celulosa y hemicelulosa), la información para el bagazo de caña panelera se tomó de la literatura, mientras que para el caso del raquis de palma se tomó de los trabajos realizados en los laboratorios de investigación de la escuela de ingeniería química como parte de otro proyecto de investigación del grupo INTERFASE sobre el mismo material.

Tabla 3 Análisis para la caracterización de B y R.

Análisis		Norma	Laboratorio
Próximo	Volátiles		
	Carbono fijo	ASTM D7582-12	CILIQ
	Cenizas		
Elemental	C		
	H	XP CEN/TS 15104-05	SOCOR ANALYSE ENVIRONNEMENTALE
	O		
	N		
Inorgánicos	-	EN 15297 (11)- EN 15290 (11)	SOCOR ANALYSE ENVIRONNEMENTALE
Otros	PCS	ASTM D240 (09)	
	Densidad real	BS EN 1936 (06)	Laboratorios de investigación escuela de Ingeniería Química
	Densidad aparente	UNE-CEN/TS 15103 (07)	

3.1.2. Descripción de la unidad piloto de pirólisis

La unidad piloto de pirólisis utilizada en la primera etapa del desarrollo del proyecto se muestra en la Figura 5.

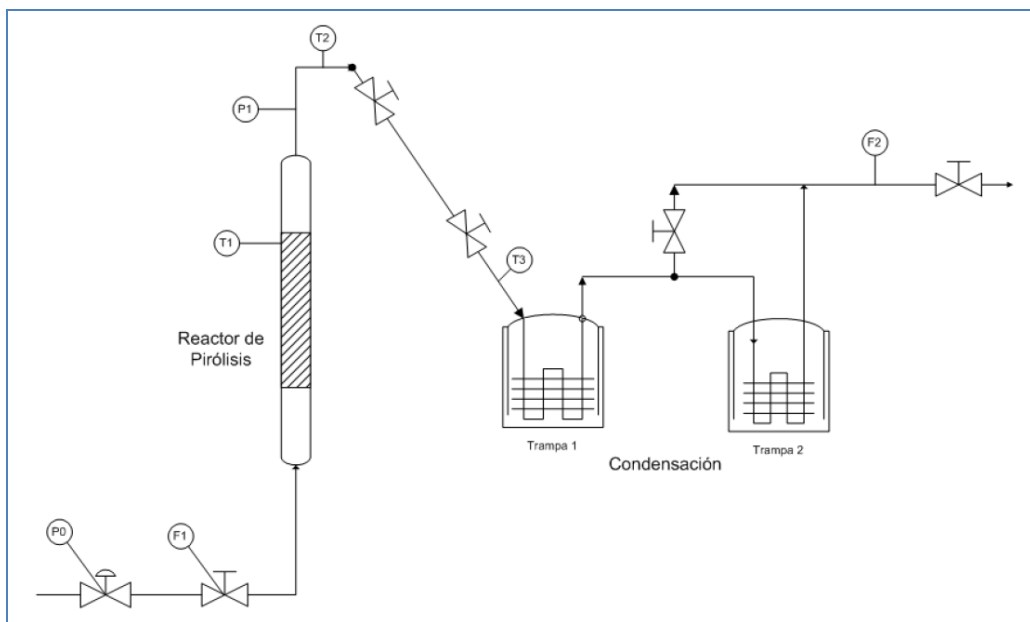


Figura 5 Unidad piloto de pirólisis intermedia.

El nitrógeno (N_2), responsable de la atmosfera inerte dentro del sistema, es alimentado desde la parte inferior del reactor a una presión de 100 kPa (relativos) y a un flujo constante en el rango de 40 a 500Nml/min (rotámetro marca Cole-Parmer).

El reactor está fabricado en acero inoxidable 316L, su longitud es de 54cm y su diámetro interno y externo es de 3,5 y 3,9cm, respectivamente. Además, está dotado de un par de rejillas, una en la parte inferior y otra en la superior, para evitar el arrastre de material solido. El calentamiento está a cargo de un horno eléctrico de forma tubular con recubrimiento de ladrillo refractario y carcasa de acero inoxidable, el cual alcanza una potencia máxima de 2400W a 220V para una rampa de calentamiento promedio de 30°C/min.

El nitrógeno junto con los volátiles y gases no condensables, producto de la pirólisis de la biomasa, abandonan el reactor por la parte superior y son conducidos hasta la zona de enfriamiento. La tubería usada para ello está provista de un manómetro tipo Bourdon (Cole-Parmer) encargado de medir la presión del sistema y un sistema de calentamiento que alcanza temperaturas de hasta 300°C para evitar la previa condensación del bio-oil en esta zona.

La zona de enfriamiento consta de dos trampas, pudiendo trabajar en serie, hechas de acero inoxidable 316L. Cada trampa cuenta con un serpentín por donde, internamente, son transportados los volátiles y gases para ser enfriados, externamente, con hielo (primera trampa) y hielo seco (segunda trampa). Esto con el fin de garantizar la total condensación de los compuestos volátiles (agua + bio-oil). El gas libre de volátiles continúa hacia la atmósfera pasando primero por un medidor de flujo másico trabajando en el rango de 0–640 NmL/min (Cole-Parmer).

3.1.3. Optimización de la producción de bio-oil (SIMPLEX)

Para el desarrollo experimental se seleccionó la metodología de optimización SIMPLEX teniendo en cuenta un espacio factorial de tres dimensiones (parámetros): la temperatura (T), el tiempo de residencia de los gases (τ) y el diámetro de partícula de la biomasa (D_p), con el fin de conocer su influencia sobre la variable de respuesta, en este caso el rendimiento de bio-oil.

Según esta metodología (cf. ANEXO A), cada uno de los parámetros representa una dimensión (k) en un espacio factorial, para el cual el SIMPLEX estará definido por $(k+1)$ puntos en dicho espacio. De ahí que para el presente estudio se tenga un espacio factorial de 3 dimensiones (T , τ , D_p) y un SIMPLEX de $(3+1)$ puntos (figura de tetraedro). Cada punto o vértice de los sucesivos tetraedros corresponde a las condiciones de (T , τ , D_p) a las que debe ser realizada una prueba.

Los puntos del tetraedro inicial, en cada biomasa, se escogieron según los datos reportados en la literatura (Tabla 4) de las mejores condiciones de operación para la obtención de bio-oil en un reactor de lecho fijo, de tal forma que la metodología SIMPLEX inicie en una región cercana al supuesto óptimo. Las condiciones de las 4 primeras pruebas (B1-B4 y R1-R4) se presentan en la Tabla 5.

Tabla 4 Condiciones de operación para obtener el mejor rendimiento de bio-oil.

Biomasa	τ [s]	T [°C]	Q_{N_2} [Nml/min]	P [kPa]	Dp [mm]	dT/dt [°C/min]	Rend. [%p]	Ref.
	-	530	-	12	<0,45	12	51,3	[68]
	2	400-500	-	8	0,45-0,80	15-24	42,7	[69]
Bagazo de caña	168	450-600	16,67	101	0,45-0,80	14-28	43,3	[70]
	-	>500	16,67	-	<0,5	>200	~50,0	[70]
	-	500	3,33	-	0,5-1,0	50	66,1	[71]
Raquis	-	500	0,17	101	0,25	-	30,0	[72]
Semilla de palma*	-	500	2000	-	2	10	46,3	[73]

*La semilla de palma se tomó como referencia adicional para el raquis de palma

P: presión; dT/dt: rampa de calentamiento reactor; Q_{N_2} : flujo de nitrógeno a condiciones normales.

Tabla 5 Condiciones de las pruebas iniciales para la metodología SIMPLEX.

Pruebas	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	$Q_{N_2}^*$ [Nml/min]
B1	500	65,66	<0,5	150
B2	480	33,03	0,5-0,85	300
B3	520	49,95	1,0-1,4	200
B4	460	49,20	0,85-1,0	250
R1	500	47,24	<0,5	150
R2	480	23,50	0,5-0,85	300
R3	460	49,20	0,85-1,0	160
R4	520	49,95	1,0-1,4	155

*Flujo de nitrógeno está medido bajo condiciones normales de T=293°C, 1 atm.

El tiempo de residencia de los gases en el reactor se calculó teniendo en cuenta el flujo volumétrico del nitrógeno (gas de arrastre) a las condiciones de operación del reactor, la porosidad y el volumen del lecho de biomasa empleado. La Ecuación 2 muestra la forma en que se relacionan estos parámetros para dicho cálculo.

$$\tau = \left(\frac{A_T \cdot h}{Q_{N_2}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{apa}}{\rho_{real}} \right) \quad (2)$$

Aquí, τ : tiempo de residencia de los gases (s), Q_{N_2} : flujo volumétrico (mL/s) del gas de arrastre a la temperatura y presión del reactor, A_T : área transversal del reactor (cm²), h : altura del lecho (cm), ρ_{apa} : densidad aparente de las partículas de biomasa (kg/m³), ρ_{real} : densidad real de las partículas de biomasa (kg/m³).

Teniendo en cuenta el principio de aplicación de la metodología, se evaluó la variable de respuesta (rendimiento en bio-oil) de cada prueba (Tabla 5) con el fin de rechazar la peor prueba y proponer la siguiente; en este caso la peor prueba corresponde a aquella donde el rendimiento es el más bajo. Esta comparación se realiza simultáneamente entre las tres pruebas que se mantienen y la nueva hasta que se satisface el criterio de parada definido previamente.

El cálculo de las variables que se ejecutarán en la nueva prueba se presenta en el Anexo A. Los criterios de parada usados en este estudio fueron: el límite de operación del equipo, las variaciones poco significativas del rendimiento del bio-oil comparadas con los rendimientos de pruebas anteriores y finalmente, el consumo energético, puesto que se prefiere obtener valores altos de rendimiento a temperaturas no tan elevadas.

3.1.4. Puesta en marcha de la unidad piloto y producción de bio-oil

Para la puesta en marcha de la unidad piloto se tuvieron en cuenta los protocolos para la carga, periodo de fugas, arranque, parada y descarga del reactor, establecidos y modificados previamente (cf. ANEXO B). Todas las pruebas experimentales fueron desarrolladas empleando nitrógeno grado 4,8 a una presión relativa de 100kPa, con una altura del lecho de 25cm.

Inicialmente, se realizaron una serie de pruebas preliminares, para cada biomasa, con el fin de reducir la inercia del sistema. Además, se verificó la reproducibilidad de las pruebas y cierres de balance de masa empleando la Ecuación 3.

$$Bo = bo + c + g \quad (3)$$

Donde, Bo : biomasa cargada (g), bo : líquidos condensados en las trampas (g), c : carbón remanente de la pirólisis (g), g : gas producido (g). Este último se calculó teniendo en cuenta el tiempo de la prueba, el flujo volumétrico total de gases y su densidad promedio determinada a partir de la ecuación de gas ideal y usando como peso molecular promedio un valor de 38g/mol; calculado por García-Pérez *et al.* [69] para gases de pirólisis de bagazo de caña de azúcar.

Con el fin de evitar un desarrollo experimental inadecuado, se utilizó como criterio de selección de las pruebas que el cierre de balance de masa fuera igual o

superior a 90%p. Una vez obtenidos resultados aceptables en los preliminares se dio paso al desarrollo experimental utilizando el mismo criterio. La planilla empleada para la toma de datos está disponible en el ANEXO C. Fueron necesarias un total de 16 pruebas experimentales para la optimización del rendimiento de bio-oil: siete para bagazo y nueve para raquis. Todas las pruebas fueron realizadas por duplicado.

3.2. CARACTERIZACIÓN

El bio-oil está formado por dos fases inmiscibles, una orgánica de color oscuro y otra acuosa de color claro. Los análisis para la caracterización se hicieron individualmente para cada fase, por lo tanto se realizó su separación con ayuda de un embudo de decantación.

A cada una de las fases se les determinó por triplicado el contenido de humedad, empleando un titulador volumétrico Karl-Fischer (HI 903, Hanna Instruments). Por otra parte, el pH de la fase acuosa fue medido empleando un pH-metro (Prolab 860, Schott Instruments). Sin embargo, para el caso del pH de la fase orgánica no fue posible realizar su medición debido al bajo contenido de humedad, por lo tanto, se asumió como pH del bio-oil el medido en la fase acuosa.

Así mismo, se realizó la determinación de la densidad a cada fase usando un picnómetro 1ml. Para el caso de la caracterización energética se midió el poder calorífico superior (PCS) de la fase orgánica en un calorímetro (Parr 6220) según la norma ASTM D240, utilizando ácido benzoico como agente ayudante para la combustión.

En cuanto a la caracterización química, solo fue realizada a la fase orgánica donde se encuentran los fenoles como se confirmó en análisis preliminares, utilizando cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (GC/FID) y cromatografía de gases acoplada a masas (GC/MS). Inicialmente se hicieron una

serie de pruebas preliminares empleando tres columnas de polaridades diferentes una DB-wax (polar), la DB-1701 (polaridad media) y una HP-5 (apolar) con el fin de evaluar la resolución de los picos, la presencia de fenoles y la calidad de los cromatogramas. De acuerdo con lo observado para este estudio, la columna de polaridad intermedia permitió el desarrollo de cromatogramas de manera adecuada y una buena identificación de los fenoles.

Se trata de una columna DB-1701 (30mx25mmx0.25 μ m). La preparación de las muestras consistió en diluir 0,1g de fase orgánica de bio-oil en 1ml de diclorometano para, posteriormente, ser inyectadas a un cromatografo (Agilent Technologies 7890A) utilizando helio como gas de arrastre a un flujo constante de 5,18Nml/min. El horno del cromatógrafo fue programado desde una temperatura inicial de 45°C, donde permaneció por 4min, seguido por una rampa de calentamiento de 4°C/min hasta alcanzar los 280°C donde se mantuvo durante 8min. La temperatura del inyector y del detector fue de 250 y 280°C, respectivamente. La relación split que se trabajó fue de 1:7.

Para la cuantificación de los compuestos fenólicos, se empleó la técnica de estándar externo (E.S por sus siglas en inglés) usando n-heptano como sustancia de referencia. Los factores de respuesta relativos de cada uno de los fenoles seleccionados para la extracción fueron tomados de la literatura [74]. La fracción fenólica estudiada en este trabajo está conformada por fenol, el 2-metoxifenol (guayacol), el 2, 3 y 4-metilfenol (cresoles), el 2, 6-dimetoxifenol (siringol) el 2,4-dimetilfenol (2,4-xilenol).

La concentración de fenoles determinada en esta etapa de caracterización para cada una de las pruebas experimentales realizadas en el reactor, permitió seleccionar las condiciones de operación que favorecen su producción. De acuerdo a estos resultados se procedió a la producción del lote de bio-oil (40g) que sería usado en la etapa de extracción como se explica a continuación.

3.3. EXTRACCIÓN

Tres métodos diferentes fueron planteados: extracción con solvente, extracción solvente-antisolvente y extracción reactiva.

3.3.1. Método con solvente

El desarrollo experimental de este primer método se llevó a cabo en dos etapas sucesivas de extracción líquido-líquido, cada una de las cuales se describen a continuación

Primera etapa de extracción: se probaron dos tipos de solventes uno polar (agua) y otro apolar (diclorometano). El montaje realizado para la separación se planteó tomando como base los trabajos realizados por Scholze *et al.* [75] y Boonpo *et al.* [76]. Un esquema representativo se muestra en la Figura 6 y consiste básicamente en un recipiente cerrado, con agitación continua trabajando a temperaturas de 4 a 5°C.

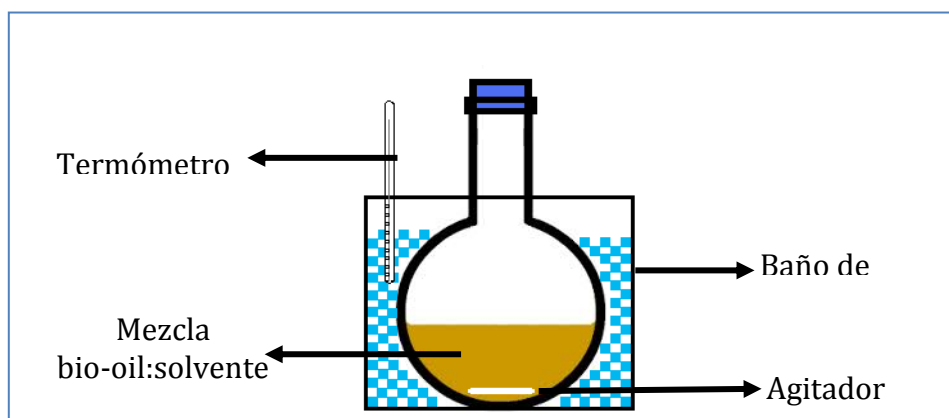


Figura 6 Montaje para extracción líquido-líquido

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo a diferentes relaciones volumétricas de bio-oil:solvente. En el caso del agua las relaciones fueron 1:10, 1:15 y 1:20, mientras que para el diclorometano se emplearon las mismas tres relaciones junto con una adicional de 1:5, esto con el fin de evaluar la posibilidad

de emplear menor cantidad de solvente puesto que significaría una disminución en los costos de operación y emisiones al ambiente.

Por otra parte, para garantizar una extracción completa de la fracción fenólica en esta primer etapa, se realizaron dos lavados usando cada una de las relaciones volumétricas. El primero con una duración de dos horas y el segundo de cuatro. Como resultado de esta primera etapa de extracción se obtuvieron dos fases, una soluble y otra insoluble en el solvente, las cuales fueron separadas por decantación y dispuestas para su análisis.

La fracción soluble en agua fue analizada por cromatografía líquida HPLC/UV/MS a una longitud de onda de 280nm con 1,5mL/min de una solución 94%v de ácido acético y 6%v metanol como fase móvil y como fase estacionaria una columna Eclipse XDB-C18 de octadecilsiloxano (250mm, 4,6mm y 5 μ m). El espectrómetro de masas ESI-IT trabajó con un voltaje en el capilar de 4500V y un flujo de nitrógeno de 8NL/min. Los tiempos de retención de los fenoles se identificaron con ayuda de los siguientes patrones: fenol al 99,5%p (Lab. Dr. Ehrenstorfer) y una mezcla de calibración de fenoles en propanol (SUPELCO).

Finalmente, la fracción soluble en diclorometano se concentró hasta un volumen de 7ml con ayuda de un rotoevaporador y posteriormente fue analizado utilizando el mismo método empleado en la caracterización del bio-oil, detallado en la sección 2.2. El diclorometano separado se analizó por GC/FID para confirmar la ausencia de otros compuestos y poderlo emplear en extracciones posteriores. Los rendimientos de las fracciones soluble e insoluble fueron calculados teniendo en cuenta la masa total de solvente y bio-oil empleados para la extracción. Los criterios de selección del mejor solvente para esta primera etapa fueron los rendimientos de la extracción y los coeficientes de distribución de los fenoles calculados a partir de la concentración obtenida en el extracto y analizados con ayuda del paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion.

Segunda etapa de extracción: se empleó una segunda etapa extractiva para concentrar la fracción fenólica y para ello se dispuso del mismo montaje experimental empleado en la primera etapa (Figura 6). En este caso, se evaluó la capacidad extractiva de tres solventes de polaridades diferentes, tolueno, metil-isobutil-cetona (MIBK por sus siglas en inglés) y etil-acetato. Aquí, las relaciones volumétricas utilizadas entre la fracción soluble de la primera extracción y el solvente fueron de 1:5 y 1:10. Finalmente, la fracción soluble en el nuevo solvente se separó, se concentró por rotoevaporación hasta un volumen de 7ml y posteriormente analizada con GC/FID y GC/MS empleando el mismo método de la sección 3.2, modificando la relación split a 1:25, para obtener una mejor resolución de los picos. Nuevamente, los rendimientos fueron determinados y teniendo en cuenta los mismos criterios de la primera etapa, se seleccionó el mejor solvente.

3.3.2. Método con solvente-antisolvente

El segundo método probado para la extracción de fenoles se desarrolló de manera similar al método con solvente. Consistió en una extracción líquido-líquido con dos solventes simultáneos. La primera etapa no fue evaluada, solo se realizó la extracción utilizando el montaje de la Figura 6 tomando directamente las mejores condiciones obtenidas en la primera etapa del método con solvente sección 3.3.1. Para el caso de la segunda etapa extractiva se dispuso del mismo montaje esquematizado en la Figura 6. Aquí también fueron evaluados los mismos tres solventes, tolueno, MIBK y etil-acetato. Las relaciones volumétricas entre la fracción soluble en diclorometano concentrada a 7ml:agua:solvente orgánico empleadas fueron 1:5:5, 1:5:10 y 1:10:5 para cada solvente.

Finalmente, la fracción soluble en agua y soluble en el solvente se separaron por decantación y esta última posteriormente concentrada a un volumen de 7ml y analizadas por GC/FID empleando el mismo método descrito en la sección 3.2, modificando aquí también, la relación split a 1:25. A partir de estos resultados fueron calculados los rendimientos.

3.3.3. Método reactivo

El último método probado para la extracción de fenoles fue el método reactivo. El fundamento de este método es inducir en el bio-oil la formación de sales fenólicas (fenolatos o fenoxidos) con el fin de separarlos de la mayoría de compuestos que lo integran. Aquí, el desarrollo experimental se dio en cuatro etapas: primera reacción, filtración, segunda reacción y extracción. El esquema se muestra en la Figura 7.

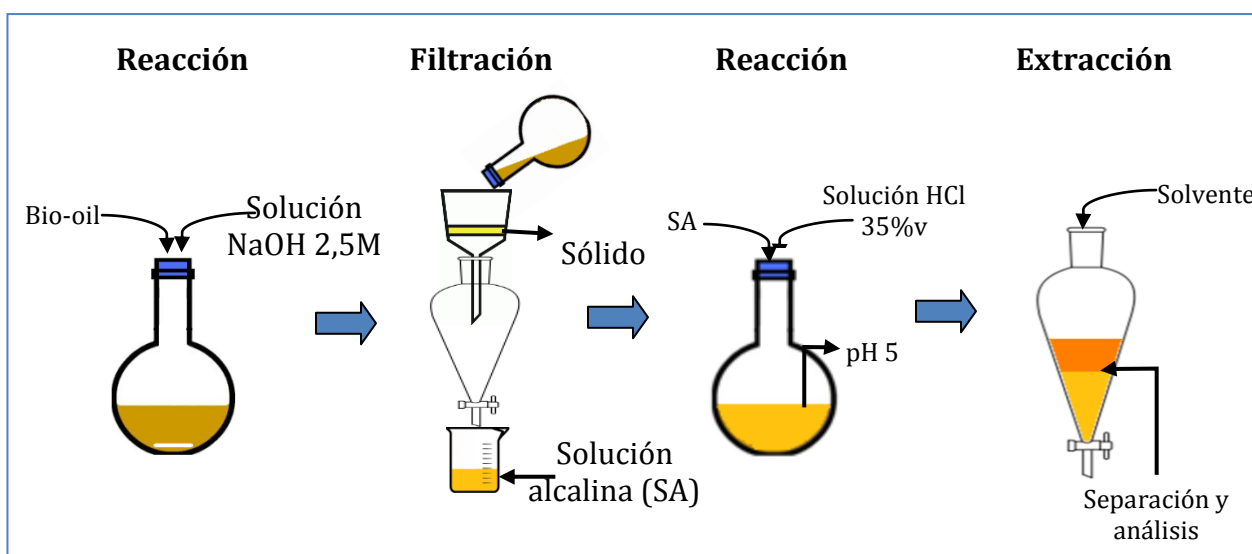


Figura 7 Esquema metodología extracción reactiva

Inicialmente, el bio-oil se mezcló con una solución 2,5M de NaOH en diferentes proporciones con el fin de inducir la primera reacción, en este caso entre los compuestos fenólicos y el hidróxido de sodio, para dar como resultado los fenolatos, compuestos solubles en agua. El procedimiento constó de tres lavados cada uno realizado con solución fresca y con tiempo de reacción de 15min. Durante esta primera etapa, de manera alterna y producto de la reacción se dio la formación de una fase sólida, siendo necesaria una etapa de filtración para separarla de la fase acuosa ahora rica en sales fenólicas de tipo sódico y que en este punto será conocida como solución alcalina (SA) con pH superior a 13. La SA

presentó una concentración variable y desconocida debido a su dependencia con la cantidad de solución de NaOH empleada en la primera etapa.

Siguiendo con el desarrollo experimental, algunas investigaciones han mostrado que las mejores condiciones para la extracción de fenoles de soluciones alcalinas se dan a pH inferiores a 7 [76,78]. Por lo tanto, para este caso se seleccionó un pH cercano a 5 y fue alcanzado agregando a la SA pequeñas cantidades de HCl al 35%v. El control del valor del pH se realizó con ayuda de un pH-metro. En esta segunda etapa reactiva, las sales fenólicas reaccionan con el HCl para nuevamente formar los fenoles y además cloruro de sodio. Finalmente, la última etapa de este método consistió en una extracción líquido-líquido empleando solvente orgánico.

El plan experimental empleado fue la metodología de superficie de respuesta con un diseño central compuesto usando dos factores: el primero **A**: la relación másica bio-oil:solución 2,5M de NaOH y el segundo **B**: la relación másica solvente:solución alcalina (SA). El rendimiento de la extracción fue seleccionado como la variable de respuesta. Un total de diez experimentos fueron llevados a cabo. Los valores máximo y mínimo empleados para fijar las condiciones experimentales del factor A fueron 1:5 y 1:2, respectivamente, mientras que para el factor B fueron 0,5:1 y 0,2:1, respectivamente.

Todas las extracciones obtenidas en cada una de las 10 pruebas experimentales fueron concentradas hasta un volumen de 7ml con ayuda de un rotoevaporador para su posterior análisis en GC/FID, empleando el mismo método usado en la caracterización (Sección 3.2).

Por último, se realizó el análisis estadístico de los resultados obtenidos, graficando las superficies de respuesta tridimensionales y determinando la influencia de los factores sobre la variable de respuesta a partir de un análisis de varianza (ANOVA) con ayuda del software STATGRAPHICS Centurion.

3.4. SELECCIÓN

Ya finalizada la parte experimental y teniendo en cuenta los resultados de los rendimientos obtenidos en cada uno de los tres métodos se procedió a la selección del más apropiado para la extracción de los compuesto fenólicos presentes en el bio-oil teniendo en cuenta solamente los rendimientos alcanzados en cada uno.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

Los resultados de los análisis de la caracterización de las biomásas empleadas, bagazo de caña panelera (B) y raquis de palma (R), se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Caracterización de la biomasa.

Análisis		Bagazo	Raquis
Humedad [%p]	-	9,60	8,86
	Volátiles	90,02	81,01
Próximo [%p] ¹	Carbono fijo	8,65	12,23
	Cenizas	1,33	6,76
	C	47,10	50,10
Elemental [%p] ¹	H	6,14	6,31
	O ²	46,46	42,99
	N	0,30	0,60
Estructural [%p] ^{1,3}	Hemicelulosa	35,8 ⁴	38,96
	Celulosa	43,1 ⁴	37,11
	Lignina	21,1 ⁴	23,92
Inorgánicos [ppm]	K	1642	14854
	Ca	435	1084
	Mg	385	1028
	P	638	666
	Si	2568	1588
Densidad aparente [kg/m ³]	<0,5mm	127,4	359,2
	0,5-0,85mm	165,7	394,0

	0,85-1,0mm	136,7	371,3
	1,0-1,4mm	124,5	337,3
	Densidad real [kg/m³]	1220,0	1176,5
	PCS [MJ/kg]	15,08	20,85

¹Resultados reportados en base seca, ²Calculado por diferencia,

³Libre de extraíbles, ⁴Tomado de la literatura [69].

Estos resultados concuerdan con los reportados por otros autores para las mismas biomásas [7,79,80]. Se puede apreciar que el raquis presenta menor contenido de material volátil que el bagazo pero más contenido de carbono fijo y cenizas. Por otra parte, se observa en el análisis último que el raquis presenta mayor contenido de carbono e hidrógeno y menor cantidad de oxígeno. Por otro lado, que el bagazo presenta mayor cantidad de celulosa mientras el raquis mayor contenido de lignina. Estas diferencias tienen influencia directa sobre las aplicaciones de dichas biomásas en los procesos térmicos, en el poder calorífico cuya diferencia, como se aprecia en la Tabla 6, es amplia para ambas biomásas o en la composición química de los productos obtenidos, por ejemplo en la pirólisis.

Sumado a lo anterior, se observa que en la Tabla 6 se reporta el contenido de los principales elementos inorgánicos para las biomásas estudiadas. El raquis de palma, mostró resultados, muy por encima del bagazo, en cuanto al contenido de potasio, calcio y magnesio, caso contrario ocurre con el contenido de silicio. La concentración de fósforo en ambas biomásas fue muy similar. Estos alkil metales constituyen las cenizas y son empleados por las plantas para el transporte de nutrientes y su crecimiento, de ahí que en ocasiones esta clase de residuos agroindustriales sean empleados para actividades agrícolas como el compostaje [9]. En términos generales, la presencia de compuestos inorgánicos tiene influencia sobre la conversión y la selectividad de la descomposición térmica de la biomasa por pirólisis. Chiaramonti *et al.* [81] y Agblevor *et al.* [82] reportaron que alto contenido de ceniza en la materia prima empleada en el proceso de pirólisis

reduce el rendimiento de la fracción líquida (bio-oil), especialmente debido a la presencia de potasio y calcio, los cuales tienen un efecto catalítico en reacciones secundarias inherentes en el proceso.

Finalmente, en la Tabla 3 se muestran los resultados de la densidad aparente para cada uno de los diámetros de partícula que se emplearon para la optimización de la producción de bio-oil y la densidad real para cada biomasa, información necesaria a la hora de calcular la cantidad de masa de material a cargar en el reactor y el tiempo de residencia de los gases (Ecuación 2). La densidad aparente muestra una dependencia con el diámetro de partícula y las diferencias entre dichas densidades se debe a la baja esfericidad de las partículas, que impiden una adecuada compactación del material.

4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIO-OIL PARA AMBAS BIOMASAS

La Tabla 7 muestra los rendimientos de los productos derivados de la pirólisis de bagazo de caña panelera (B) y raquis de palma africana (R). Los valores reportados corresponden al promedio realizado para dos pruebas realizadas en un mismo punto del SIMPLEX, las desviaciones estándar fueron inferiores al 2% para los cierres de balance de masa. La mayoría de los cierres de balances superaron el 90%p. Las diferencias y posibles errores, en cuanto los cierres de balance, corresponden básicamente a la determinación de la masa de “syngas” producido, debido a que la medición del flujo fue realizada con ayuda de un flujómetro calibrado específicamente para nitrógeno. Además, la masa final calculada se realizó empleando 38g/mol como peso molecular promedio de los gases, valor tomado de los trabajos realizados por García-Pérez *et al.* [69] para pirólisis de bagazo de caña. Tres de los nueve cierres de balance de las pruebas realizadas para raquis de palma (R) tuvieron valores inferiores al 90%p, resultados atribuidos a dificultades experimentales a la hora de registrar los flujos de “syngas” en la

línea de salida, a causa del sobre paso del límite máximo del medidor de flujo (max en 640Nml/min).

Tabla 7 Resultados obtenidos de la optimización SIMPLEX para bagazo y raquis.

T [°C]	τ [s]	Q_{N_2} [Nm ³ /min]	Dp [mm]	Rendimiento [%p]					Cierre balance [%p]	
				Bio-oil	Fase acuosa	Fase Org.	Biochar	Syngas		
Bagazo de caña panelera (B)										
B1	500	65,66	150,0	<0,5	48,88	32,57	16,31	29,77	12,41	91,07
B2	480	33,03	300,0	0,5-0,85	47,31	31,72	15,59	31,49	11,79	90,58
B3	520	49,95	200,0	1,0-1,4	52,11	33,37	18,74	31,13	15,84	99,08
B4	460	49,20	250,0	0,85-1,0	44,85	30,44	14,41	35,30	12,29	92,44
B5	540	49,89	189,9	<0,5	48,55	32,96	15,59	28,48	19,56	96,58
B6	560	77,31	116,0	0,5-0,85	53,38	34,39	18,99	25,31	18,31	96,99
B7	562	71,66	129,0	1,0-1,4	52,39	35,18	17,21	26,10	17,12	95,60
Raquis de palma africana (R)										
R1	500	47,24	150,0	<0,5	39,63	24,92	13,33	36,33	15,73	91,69
R2	480	23,50	300,0	0,5-0,85	39,88	29,97	9,91	35,86	14,30	90,04
R3	520	49,95	160,0	1,0-1,4	41,06	27,78	8,87	31,36	16,97	89,39
R4	460	49,20	155,0	0,85-1,0	36,64	32,27	8,80	37,53	21,23	95,40
R5	540	31,26	235,0	<0,5	48,39	30,74	17,66	29,63	17,84	95,86
R6	527	22,58	339,8	0,5-0,85	45,68	34,19	11,48	30,6	13,53	89,81
R7	578	45,69	157,7	0,85-1,0	45,72	34,89	10,84	28,42	17,08	91,22
R8	577	16,40	422,0	1,0-1,4	46,50	32,24	13,66	29,49	10,99	86,98
R9	603	39,66	171,9	<0,5	46,91	32,51	14,39	30,20	15,07	92,18

Para la pirólisis de bagazo (B) el método SIMPLEX permitió estudiar la influencia de la de las variables de operación sobre el rendimiento del bio-oil, en un rango de temperatura entre 460 a 562°C, tiempos de residencia entre 33,03 a 77,31s y diámetros de partícula <0,5 a 1,0-1,4mm. Se encontró que las condiciones óptimas donde se maximiza la producción de bio-oil fueron las correspondientes a la prueba B6, donde se alcanzó un rendimiento de 53,38%p (T=560°C, τ =77,31s y Dp= 0,5-0,85mm). Por el contrario, para la pirólisis de raquis (R), el máximo

rendimiento de bio-oil fue obtenido a las condiciones de la prueba R5 con 48,39%p (T=540°C, τ =31,26s y $D_p < 0,5$ mm). En este caso, la metodología SIMPLEX permitió el estudio de la influencia de las variables de operación en un rango de 460 a 603°C para la temperatura, 16,40 a 49,95s de tiempo de residencia y el mismo rango de diámetro de partícula.

Comparando los rendimientos de bio-oil obtenidos a partir de raquis de palma (R) con los obtenidos a partir de bagazo de caña panelera (B), se observa que los mejores resultados los tuvieron las pruebas realizadas a partir de éste último. Incluso, los rendimientos fueron superiores a otros resultados reportados para pirólisis intermedia usando lecho fijo. Abnisa *et al.* [74] reportaron un rendimiento máximo de 46,40%p de bio-oil para cascara de semilla de palma a una temperatura de 500°C, diámetro de partícula ente 1,7-2,0mm y flujo de nitrógeno de 2000ml/min. Ertas *et al.* [66] estudiaron la pirólisis del *Laurel* como materia prima y obtuvieron un máximo de rendimiento del bio-oil de 21,91%p a 500°C, diámetro de partícula entre 0,42-0,85mm y flujo de nitrógeno de 100ml/min. Mientras Demiral *et al.* [23] alcanzaron un rendimiento máximo de bio-oil de 33,18%p a partir de cáscara de pistacho a 450°C, 50ml/min de flujo de gas de arrastre y 0,8mm de diámetro de partícula. Esta diferencia de resultados, como lo explican Chiaramonti *et al.* [82], se debe en gran medida a que el rendimiento de líquidos en la pirólisis de biomasa es favorecido por altos contenidos de material volátil y entre otras cosas, a las condiciones de operación. Se observa que el contenido de volátiles en el bagazo de caña (B) alcanza valores de hasta 90,02%p (Tabla 6), mientras que por ejemplo para el raquis de palma (R) es de 81,01%p, en el *Laurel* de 76,89%p, en la cáscara de pistacho de 74,76%p y la cáscara de semilla de palma de 75,51%p.

Ahora, dicha relación directa entre el contenido de volátiles en la biomasa y el rendimiento de bio-oil se puede corroborar experimentalmente al comparar los resultados de las muestras B4 y R4, las cuales se desarrollaron bajo las mismas condiciones de operación. Se aprecia que el bajo rendimiento de bio-oil, producido

a esas condiciones para el raquis (36,64%p) comparado con el de bagazo (45,20%p), se debe a la disminución del rendimiento de la fase orgánica que lo compone, ya que como se ve en la Tabla 7 el rendimiento de la fase acuosa se ve ligeramente afectado por esta diferencia. Por lo tanto, la presencia de volátiles contribuye a la formación de la fase orgánica del bio-oil.

También, los resultados mostrados en la Tabla 7, muestran que el bio-oil que no es producido durante la pirólisis del raquis de palma (R) es compensado por el incremento en la cantidad de “syngas” y “biochar”, lo cual significa que la conversión y la selectividad de las reacciones de pirólisis son afectadas por la composición química de la biomasa, siendo el contenido de volátiles quienes pueden explicar, parcialmente, la disminución en la conversión durante el proceso, más no la selectividad del mismo. Estudios recientes, como el de Dupont *et al.* [32] muestran que existe un efecto catalítico del contenido de los compuestos inorgánicos sobre las reacciones que ocurren en la pirólisis. Este efecto se ve reflejado en la disminución del rendimiento de los líquidos (bio-oil) y un aumento en el rendimiento del “syngas”, justificados en el favorecimiento de reacciones de craqueo debido a la presencia, principalmente de potasio y calcio. Dupont *et al.* demostraron el efecto favorable de la presencia de potasio en la formación de “syngas” durante el proceso de gasificación, mientras la presencia de silicio causaba un efecto inhibitorio sobre el mismo proceso. Dichas afirmaciones concuerdan con las realizadas por Chiaramonti *et al.* [83] y Agblevor *et al.* [84] en estudios sobre la pirólisis. La Tabla 6 de la caracterización de ambas biomásas muestra que el raquis presenta alto contenido de potasio (14854ppm) en contraste con el bagazo (1642ppm), lo cual explica los resultados obtenidos en cuanto a la selectividad en el rendimiento obtenido de los productos en la reacción de pirólisis.

4.2.1. Análisis estadístico: ANOVA

Con el fin de determinar la significancia estadística de las diferentes variables estudiadas en el rendimiento del bio-oil, se realizó un análisis de varianza

(ANOVA) a partir del método del modelo lineal generalizado, disponible en software Statgraphics Centurion, con un intervalo de confianza del 95%. Además, se seleccionó la suma de cuadrados tipo III, a partir del cual se analizaba la contribución individual de cada variable en el proceso, eliminando los efectos de las demás.

Los resultados del ANOVA para la pirólisis de bagazo de caña (B) y raquis de palma (R) se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 ANOVA para pirólisis de bagazo y raquis ($\alpha=0,95$).

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Prueba-F	Valor-p
Bagazo de caña panelera (B)					
T	26,3558	1	34,7012	14,37	0,0020
Dp	2,4839	1	0,8283	0,34	0,5674
τ	1,7676	1	2,6050	1,08	0,3166
Residual	32,1409	14	2,4150	-	-
Total (Corregido)	118,2380	17	-	-	-
Raquis de palma (R)					
T	157,3110	1	157,3110	38,940	<0,0001
Dp	0,0130	1	0,0130	<0,001	0,9560
τ	21,5960	1	21,5960	5,350	0,0370
Residual	56,5620	14	4,0400	-	-
Total (Corregido)	267,0150	17	-	-	-

En ambos casos los resultados concuerdan con que la temperatura es la variable estadísticamente más significativa sobre el proceso con un valor-p inferior a 0,05. Caso contrario a la influencia nula del diámetro de partícula en los rangos empleados en el desarrollo de la optimización sobre el rendimiento del bio-oil, con valores-p muy por encima de 0,05. Autores como Ertas *et al.* [66], Kim *et al.* [85] y Sukiran *et al.* [50] observaron también, en sus estudios, que las variables que más

afectan el rendimiento del bio-oil son en primer lugar, la temperatura, seguida del flujo de gas (tiempo de residencia).

Ahora, en el caso del tiempo de residencia de los gases, se observa que el valor-p del ANOVA, es superior a 0,05 solo para las pruebas realizadas con el bagazo, indicando que esta variable no tiene una influencia significativa sobre el rendimiento de bio-oil obtenido a partir de esa biomasa. Sin embargo, los tiempos de residencia de los gases empleados en el desarrollo experimental empleando raquis de palma (R) (16,40-49,95s) fueron más cortos que los empleados para el bagazo de caña (B) (33,03-77,31s). Por lo tanto, es posible que esa variable empiece a tener una influencia significativa cuando se trabaje con valores bajos, reflejándose dicha afirmación al observar los resultados del ANOVA para la pirólisis del raquis de palma (R) donde el valor-p obtenido es ligeramente inferior a 0,05. De hecho, los estudios realizados por Abnisa *et al.* [74] empleando cáscara de semilla de palma como materia prima en pirólisis intermedia, muestran que el rendimiento de bio-oil está fuertemente influenciado por el flujo de nitrógeno empleado (1-5L/min) traduciéndose en bajos tiempos de residencia. Aunque Uzón *et al.* [86] y Ertas *et al.* [66] quienes emplearon flujos similares a los que se usaron en el presente estudio, concluyeron que la influencia de esa variable en realidad no es realmente significativa sobre el rendimiento de la fracción líquida.

Por otra parte, a partir de los resultados de la optimización de ambas biomásas, se propuso un modelo para explicar la influencia de cada variable sobre el rendimiento del bio-oil empleando otra función del software Statgraphics Centurion, la “Selección hacia delante” o “Forward Selection”. Esta función permite, básicamente, el ajuste de un modelo matemático que incluye solo las variables y las interacciones entre ellas más significativas. Para el caso del raquis de palma (R), el modelo ajustado propuesto se muestra en la Ecuación 4 y corresponde a una ecuación polinómica de segundo orden. No está incluido el diámetro de partícula, la interacción entre la temperatura y el diámetro de partícula ni el cuadrado del diámetro de partícula, debido a su baja influencia sobre la

variable de respuesta (el rendimiento de bio-oil). El análisis estadístico de cada uno de los parámetros y su ANOVA se presentan en la Tabla 9 con un nivel de confianza del 95%. El modelo explica la variabilidad de los datos en un 98,56% (R^2).

$$R_R (\%p) = -214,124 + 0,734627 \times T + 2,94038 \times \tau + 0,054026 \times Dp \times \tau - 0,0025607 \times T \times \tau - 0,0250646 \times \tau^2 + 0,0054665 \times T^2$$

(4)

Para la pirólisis de bagazo de caña (B) el modelo se ajustó de la misma forma que el de raquis. La Tabla 10 muestra los resultados para el análisis ANOVA con un intervalo de confianza del 95% para el modelo ajustado y que corresponde a la Ecuación 5. El resultado de este modelo explica la variabilidad de los datos con un 91,12% (R^2).

Tabla 9 ANOVA del modelo ajustado para pirólisis de raquis de palma (R).

Variable	Estimado	Error estándar	Valor-p		
Constante	-214,1240	25,2565	<0,001		
T	0,7346	0,0859	<0,001		
τ	2,9404	0,3669	<0,001		
$\tau \times Dp$	0,0540	0,0115	<0,001		
τ^2	-0,0251	0,0025	<0,001		
T^2	-0,0006	7,75E-05	<0,001		
$T \times \tau$	-0,0026	0,0004	<0,001		
	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Prueba-F	Valor-p
Modelo ajustado	263,1630	6	43,8605	125,23	<0,001
Residual	3,8527	11	0,3502	-	-
Total (Corregido)	267,0150	17	-	-	-

Tabla 10 ANOVA del modelo ajustado para pirólisis de bagazo de caña (B).

Variable	Estimado	Error estándar	Valor-p
Constante	-639,5400	-140,0570	<0,001
T	3,3774	0,7025	<0,001
τ	-6,5421	1,6158	0,002
$\tau \times Dp$	-0,0243	0,0048	0,201
$T \times \tau$	0,0193	0,0009	0,002
T^2	-0,0043	0,0178	<0,001
τ^2	-0,0299	0,0080	0,003

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Prueba-F	Valor-p
Modelo ajustado	117,8790	6	19,6466	18,81	<0,001
Residual	11,4864	11	1,0442	-	-
Total (Corregido)	129,3660	17	-	-	-

$$R_B(\%p) = -639,54 + 3,37739 \times T - 6,5421 \times \tau - 0,024291 \times Dp \times \tau + 0,0193014 \times T \times \tau - 0,0298856 \times \tau^2 + 0,0043017 \times T^2$$

(5)

Como en el modelo de la pirólisis de raquis, el cuadrado del diámetro de partícula y la interacción de la temperatura y el diámetro de partícula no fueron tenidas en cuenta debido a la influencia poco significativa dentro del modelo, resultando una ecuación polinómica de segundo orden. Además, en este caso el ANOVA también sugiere la remoción del término de interacción del diámetro de partícula con el tiempo de residencia (resaltado en la Tabla 10), debido al valor-p superior a 0,05, situación que en el modelo para la pirólisis de raquis, no se presentó. Dejar dicho término dentro del modelo de pirólisis de bagazo no involucraba una reducción en la variabilidad del ajuste del mismo, mientras que removerlo significaba una reducción de la calidad de predicción, con una disminución del R^2 a 89,62%, por lo tanto el término fue tenido en cuenta.

4.2.2. Influencia de la temperatura y el tiempo de residencia de los gases en el rendimiento del bio-oil

Los resultados obtenidos con el análisis ANOVA son útiles para estudiar la influencia de las diferentes variables sobre el rendimiento del bio-oil y a partir de esos resultados es que sólo la temperatura y el tiempo de residencia de los gases fueron tenidos en cuenta en esta sección.

Ahora, a partir de la información obtenida en el desarrollo del método SIMPLEX se generó la superficie de respuesta empleando el método generalizado de interpolación física "Thin-Plate Spline, TPS" disponible en el software OriginPro8®. La Figura 8 muestra la tendencia de la influencia del rendimiento de bio-oil para la pirólisis de raquis y bagazo. Se puede observar con esta tendencia que los resultados obtenidos en el ANOVA, donde el tiempo de residencia tiene menor influencia en el rendimiento de bio-oil en contraste con la temperatura, son certeros. No obstante, vale la pena señalar que la influencia del tiempo de residencia es aparentemente más importante a temperaturas elevadas.

En todo caso, la baja influencia del tiempo de residencia de los gases observada en el presente estudio, resulta ser interesante si se piensa en posibles desarrollos a escala industrial, porque aunque algunos estudios [87,88] reportan que es necesario trabajar a bajos tiempos de residencia (~1s) para garantizar rendimientos de bio-oil altos, el tiempo de residencia puede no ser tan relevante como se pensaba y que de lo contrario implicaría el uso de gran cantidad de gas de arrastre de manera innecesaria, incrementando así, los costos de operación del proceso.

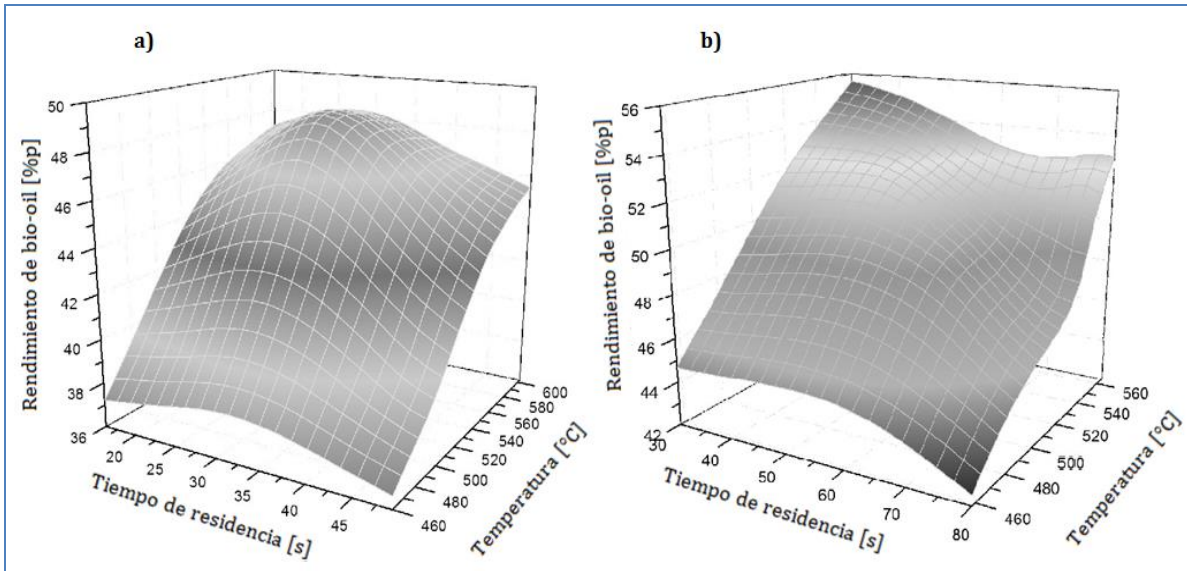


Figura 8 Tendencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento de bio-oil de raquis de palma (a) y bagazo de caña (b).

4.2.3. Influencia de la temperatura y el tiempo de residencia de los gases en el rendimiento de la fase acuosa y orgánica

Las Figuras 9 y 10 muestran la tendencia del comportamiento de la fase orgánica y acuosa (%p con base al rendimiento de bio-oil) como función de la temperatura y el tiempo de residencia de los gases para la pirólisis de raquis de palma (R) y bagazo de caña (B), respectivamente.

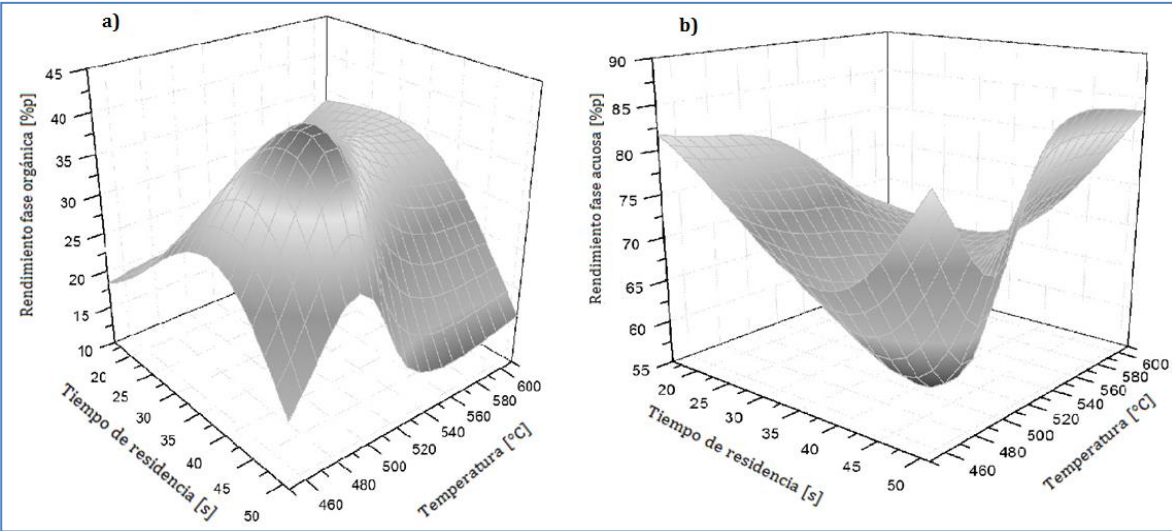


Figura 9 Tendencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento de la fase orgánica (a) y la fase acuosa (b) (%p en base al bio-oil) del bio-oil producido por pirólisis de raquis de palma.

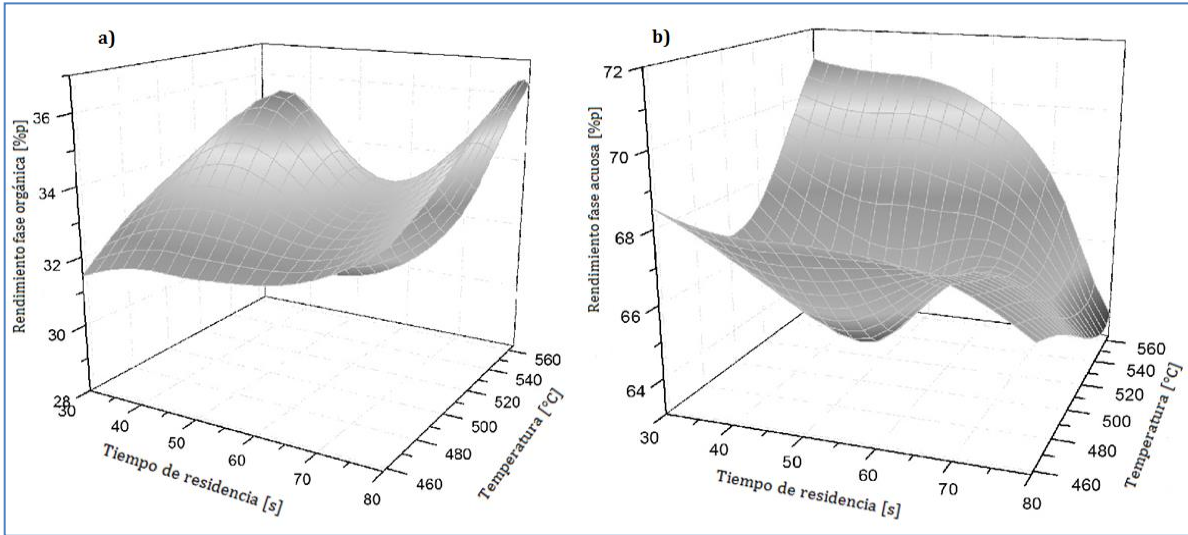


Figura 10 Tendencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento de la fase orgánica (a) y la fase acuosa (b) (%p en base al bio-oil) del bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña.

El comportamiento del rendimiento de la fase orgánica del bio-oil producido por pirólisis a partir de ambas biomásas se ve favorecido por la temperatura hasta que alcanza el máximo, después del cual ligeramente decrece a la altura de tiempos

de residencia por debajo de los 30s aunque lo hace de manera drástica a tiempos de residencia prolongados.

Por otra parte, el rendimiento de la fase acuosa presenta una tendencia inversa a la observada en la fase orgánica. Aquí, dicha fase decrece con la temperatura hasta un mínimo (alrededor de los 500 a 520°C), después del cual inicia un incremento a tiempos de residencia por encima de los 50s.

Se observa también, un comportamiento particular en los resultados de bagazo de caña (B), para los cuales los tiempos de residencia de las pruebas fueron altos, por encima incluso de los resultados reportados para el raquis de palma (R). Por encima de los 65s, la fase orgánica tiende a incrementar y la fase acuosas a decrecer. Sin embargo, el cambio observado en el rendimiento de ambas fases en ese punto sólo alcanza una diferencia cercana al 2%p (comparada con el máximo ó mínimo encontrado a tiempos más bajos), el mismo orden de magnitud de la desviación estándar entre los rendimientos calculados para las pruebas realizadas por duplicado.

Con toda esta información y teniendo en cuenta estudios anteriores, es posible afirmar, entonces, que la distribución entre las fases que componen el bio-oil cambia con el tiempo de residencia de los gases como resultado de las diversas reacciones que ocurren de manera consecutiva o en paralelo dentro del reactor y las cuales no presentan velocidades de reacción del mismo orden de magnitud. Miller y Bellan [89] en sus estudios propusieron un mecanismo de reacción para la degradación de la biomasa (ANEXO D) teniendo en cuenta su tres principales componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina). La primera etapa implica la activación de los componentes de la biomasa virgen y se le puede interpretar como una etapa de despolimerización en la cual el cambio de la masa de la muestra es pequeño, mientras ocurre lo contrario con su composición. Posteriormente, en una segunda etapa los componentes de la biomasa activa (llamada así por el autor) son transformados en biochar, syngas y productos

líquidos que a su vez también tiende a formar syngas. Los parámetros cinéticos que los autores proponen (ANEXO D), muestran que la velocidad de reacción de la primer etapa para la despolimerización de la celulosa es más alta, seguida por la de la hemicelulosa y finalmente la de la lignina, que es bastante baja comparada con los otros componentes. Ahora, en la segunda etapa de reacción, específicamente en la producción de líquidos, la velocidad de reacción de la hemicelulosa resultará ser la más alta, seguida por muy poca diferencia por la de la celulosa y por último la de la lignina, que es significativamente más baja que la de los demás componentes (más lenta).

Por lo tanto, la tendencia en forma de campana observada en el rendimiento de las fases acuosas, puede entonces, ser explicada teniendo en cuenta los vapores producidos durante la pirólisis debido a la degradación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, en dos etapas. Sin embargo, debido a que las velocidades de reacción de la degradación de esos componentes de la biomasa no son iguales, la composición de los vapores producidos dependerá del tiempo de residencia en la zona de reacción, si los tiempos son bajos solo las reacciones más rápidas ocurrirán, por ejemplo, la formación de líquidos constituidos, en gran medida, por compuestos ligeros como el ácido fórmico, acético, furfural, furanos y otros [90], productos de la degradación de la celulosa y hemicelulosa. Ahora bien, si los tiempos son más prolongados, se presenta la formación de líquidos derivados de la degradación de la lignina, constituidos principalmente por fenoles (fenol, cresoles, entre otros) y algunos otros compuestos orgánicos [91] quienes integrarán, en su mayoría, la fase orgánica la cual empezará a incrementar con el aumento del tiempo de residencia de los gases en el reactor. Las condiciones a las que ocurre ese fenómeno empiezan a desfavorecer el aumento de la fase orgánica, alrededor de los 30s, donde al parecer la cinética de las reacciones de craqueo se ve favorecida, resultando en una reducción del rendimiento del bio-oil y un aumento de los compuestos volátiles y por ende del rendimiento de “syngas”.

El comportamiento mostrado en la tendencia de las Figuras 9 y 10, para tiempos de residencia por debajo de los 65s, puede ser atribuido a las reacciones secundarias que ocurren en el reactor, las cuales son bastante importantes cuando la temperatura es alta y el tiempo de residencia prolongado, favoreciendo la producción de compuestos ligeros como vapor de agua, CO₂, CO, H₂ e hidrocarburos C₁-C₄ [86]. El incremento del rendimiento de la fase acuosa se favorece también por estas reacciones secundarias de degradación de los productos producidos durante los primeros instantes de descomposición de la biomasa. Dichas reacciones secundarias, involucran gran cantidad de reacciones como repolimerización, recondensación y el ya mencionado craqueo térmico, catalizado por alquil metales presentes en la biomasa [23]. De ahí que la presencia de inorgánicos favorezca la producción de agua, “syngas” y “biochar” [91], también analizado en secciones anteriores. Abdullah *et al.* [92] afirman que el potasio es el mejor catalizador para que ocurran esas reacciones secundarias, explicando el porqué del alto rendimiento de la fase acuosa del bio-oil producido en la pirólisis de raquis de palma (R) comparado con el obtenido usando bagazo de caña (B), como se muestra al comprar las pruebas B4 y R4 (ver Tabla 7).

Por último, el comportamiento de los rendimientos del “syngas”, “biochar” y la fase orgánica del bio-oil en función de la fase acuosa se muestran en la Figura 11. El aumento del rendimiento de la fase orgánica es principalmente el resultado la disminución del rendimiento del “biochar”, fenómeno que es más notorio en cuando se emplea bagazo de caña como materia prima en el proceso de pirólisis. Ahora, para el caso del rendimiento del “syngas” y la fase orgánica, se ven favorecidos con el incremento del rendimiento de la fase acuosa en especial, dicha afirmación se aprecia mejor en las pruebas obtenidas a partir de bagazo. Esto puede explicarse, teniendo en cuenta la composición química del raquis, que presenta mayor contenido de carbono fijo que el bagazo, favoreciendo el rendimiento del “biochar” y disminuyendo la formación de gases y vapores. También, de acuerdo con la Figura 11, se observa que el efecto de las reacciones secundarias es más importante en biomazas con menor cantidad de carbón fijo,

favoreciendo la cantidad de vapores producidos. En otras palabras, como la pirólisis de bagazo de caña (B) tiene tendencia a formar más volátiles que la pirólisis de raquis (R), es posible afirmar entonces que el efecto de las reacciones secundarias que ocurren en el reactor será mayor y por ende, la producción de vapores (incluyendo tanto la fase acuosa y orgánica del bio-oil como los componentes del “syngas”).

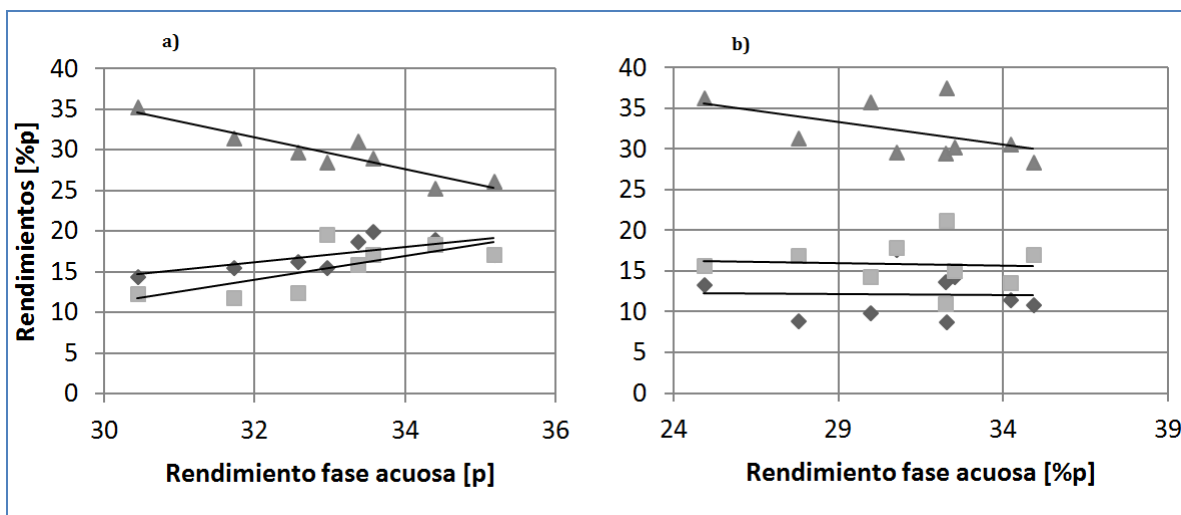


Figura 11 Rendimiento de la fase orgánica (◆), “syngas” (■) y biochar (▲) en función del rendimiento de la fase acuosa producto de la pirólisis de bagazo de caña (a) y raquis de palma (b).

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL

En la Tabla 11 se muestra el contenido de humedad de cada fase del bio-oil producido en la optimización.

Tabla 11 Contenido de humedad de las fase acuosa y orgánica del bio-oil producido a partir de bagazo de caña (B) y raquis de palma (R).

Muestra	Fase acuosa [%p]	Fase orgánica [%p]	Muestra	Fase acuosa [%p]	Fase orgánica [%p]
B1	70,99±0,89	4,27±0,45	R1	71,12±0,47	2,06±0,40
B2	71,25±1,15	5,24±0,47	R2	69,75±0,95	2,43±0,41
B3	72,04±0,85	6,21±0,48	R3	71,36±0,83	2,67±0,05
B4	72,99±0,80	5,65±0,48	R4	76,78±1,12	2,76±0,16
B5	71,58±0,62	5,38±0,42	R5	72,27±0,71	1,61±0,43
B6	66,33±0,64	4,43±0,49	R6	69,73±0,50	2,57±0,02
B7	71,22±0,77	4,31±0,31	R7	70,68±0,86	2,35±0,15
			R8	71,07±0,47	1,59±0,11
			R9	71,32±1,02	1,83±0,08

En la fase acuosa, la humedad varió aproximadamente entre el 66 y 76%p dependiendo de las condiciones de operación y la biomasa empleada como materia prima en el proceso. Dichos resultados están muy por encima de los obtenidos en la fase orgánica para la cual la humedad varió aproximadamente entre el 4 y 6%p para las muestras de bio-oil de bagazo y entre 1 y 3%p para las raquis.

Las propiedades físicas determinadas para cada una de las muestras de bio-oil se presentan en la Tabla 12. El pH solo se reporta para la fase acuosa. El pH muestra una alta acidez, principalmente para el bio-oil obtenido a partir de bagazo. Las diferencias entre el bio-oil obtenido por una u otra biomasa deben estar ligadas a su composición química. La fase acuosa es rica en ácidos, azúcares y otros compuestos de alta polaridad [93] que favorecen bajos valores de pH. Típicamente, el bio-oil producido por pirólisis de madera, presenta un pH de aproximadamente 2,5 [16], valor que comúnmente representa el pH promedio del

bio-oil. Ahora, al comparar con lo reportado en la literatura, García-Pérez *et al.* [69] obtuvieron valores de pH de 2,7 para bio-oil producido a partir de bagazo de caña mientras que Misson *et al.* [94] valores de 3,4 de pH para bio-oil de raquis de palma, resultados muy similares a los obtenidos en el presente estudio.

Tabla 12 pH, densidad y poder calorífico superior de las muestras de bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña (B) y raquis de palma (R).

	pH	Densidad [kg/m ³]		PCS [MJ/kg]		pH	Densidad [kg/m ³]		PCS [MJ/kg]
		Fase acuosa	Fase orgánica				Fase acuosa	Fase orgánica	
B1	2,71	1028,45	1072,20	25,52	R1	3,84	975,80	914,40	28,62
B2	2,35	1036,70	1073,50	24,67	R2	3,58	975,40	948,10	30,93
B3	2,28	1036,35	1075,40	23,74	R3	3,55	975,60	957,70	30,67
B4	2,40	1033,96	1071,80	24,37	R4	3,58	976,50	952,50	33,15
B5	2,26	1032,06	1078,40	24,48	R5	3,94	972,05	958,15	34,91
B6	2,38	1037,08	1083,90	25,22	R6	3,44	978,30	956,54	29,02
B7	2,22	1035,20	1101,00	24,77	R7	3,59	985,90	966,50	32,23
					R8	3,65	975,60	971,00	32,45
					R9	3,88	988,00	982,00	28,22

La diferencia de los pH en las muestras de bio-oil nuevamente se atribuyen a la composición química del mismo, puesto que el producido a partir de raquis contendría menor cantidad de componentes altamente ácidos y de mayor solubilidad en agua, como lo son el ácido fórmico o el acético, tal como lo afirman Mohan *et al.* [16], pero mayor cantidad de compuestos como fenoles o ácidos carboxílicos de cadena larga prácticamente insolubles en agua, que aunque contribuyen a la acidez total del bio-oil, su aporte no es tenido en cuenta debido a que la medición es realizada sobre la fase acuosa. Dicha afirmación se soporta con los resultados obtenidos del análisis de GC/MS que se muestran en la Tabla 13, la cual presenta algunos de los compuestos más importantes en la fase orgánica del bio-oil de bagazo y raquis, específicamente de las muestras B4 y R4

obtenidas a las mismas condiciones de operación ($T=460^{\circ}\text{C}$, $\tau=49,95\text{s}$, y $0,85 < D_p < 1,0 \text{ mm}$).

Adicional a lo anterior, la composición de la fase orgánica puede también explicar la diferencia observada en los valores de la densidad (ver Tabla 12). Uno de los compuestos más abundante presente en la fase orgánica del bio-oil de raquis de palmas es el ácido 9-octadecanóico metil-éster o ácido cis-oleico metil-éster, el cual presenta una densidad más baja que la del agua (874kg/m^3 a 20°C [95]). Por el contrario, en el bio-oil de bagazo de caña hay gran cantidad de 2-furancarboxaldehído (densidad de 1160kg/m^3 a 20°C) y de ácido acético (densidad de 1050kg/m^3) [96], compuestos más densos que el agua. Así mismo, en el caso de ambas biomásas, las densidades obtenidas para las dos fases son similares, más no iguales, explicando el porqué, durante las pruebas experimentales, la fase orgánica del bio-oil de bagazo de caña permaneció debajo de la fase acuosa, mientras la fase orgánica del raquis de palma flotaba.

Tabla 13 Composición química de la fase orgánica del bio-oil por GC/MS.

Compuesto $[A/\sum A_i] \times 100$	R4	S4
Ácido acético	1,77	15,30
Fenol	6,23	5,01
2-metoxifenol (guayacol)	1,50	4,44
Fenol, 2-metil- (o-cresol)	0,48	2,55
Fenol, 4-methyl- (p-cresol)	-	2,64
Fenol, 2,6-dimetoxi- (siringol)	2,89	5,35
Pentadecano	0,77	-
Ácido hexadecanóico (metil-ester)*	6,90	-
Ácido hexadecanóico *	14,19	-
Ácido 9-octadecanóico metil ester *	57,76	-
Ácido octadecanoico, metil ester	0,85	-
Ácido 9-octadecenoico, decil ester (cis)*	6,12	-
Ácido octadecanóico	0,00	-
Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)	0,51	-
2-propanona, 1-hidroxi	-	3,80
2-furancarboxaldehído (furfural)	-	32,27
2-ciclopenten-1-ona	-	1,05
2-furancarboxaldehído, 5-metil	-	7,82
2-ciclopenten-1-ona, hidroxi – 3-metil	-	5,36
2-ciclopenten-1-ona, 2-hidroxy-3-etil	-	1,25
Benzenetanol, 2-metoxi	-	3,50

La norma ASTM D-7544 (2012) propone que para combustibles líquidos de pirólisis la densidad apropiada para su uso en quemadores industriales debe estar entre 1100 y 1300kg/m³, para lo cual prácticamente ninguna de las muestras serviría. Las muestras de bagazo están ligeramente por debajo o sobre el límite, mientras que las de raquis están mucho más lejos de ese rango. No obstante cabe señalar que las densidades de este último están más próximas a las densidades aceptadas para combustibles fósiles, de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM D-975 (2012), con un máximo de permisividad de 876kg/m³.

Ahora bien, en términos de poder calorífico superior (PCS), se observó, para ambas biomásas, una importante densificación energética si se compara el PCS de la materia prima con el PCS del producto final. También para ambas biomásas, los PCS más altos se obtuvieron en las muestras con el máximo rendimiento de bio-oil (resaltadas en la Tabla 12). El PCS más alto de todas las pruebas fue para la muestra R5 con 34,91MJ/kg y con cuerda con algunos valores reportados en la literatura como el 36,06MJ/kg obtenido Abdullah *et al.* [93]; **Error! Marcador no definido.** y por encima de los resultados obtenidos para bio-oil de distintas biomásas como el bagazo (reportado en el presente estudio), mazorca de maíz (26,22MJ/kg [23]), *Laurel* (31,04MJ/kg) entre otras.

Además, teniendo en cuenta los resultados de la Tabla 13, la presencia de compuestos orgánicos, como pentadecano, ácido hexadecanóico metil-ester, ácido hexadecanóico, ácido 9-octadecanóico metil-ester, ácido octadecanóico metil-ester y ácido 9-octadecanóico decil-ester (cis), favorecen, en gran medida, valores altos de PCS en el bio-oil producido por raquis. Dichos compuestos orgánicos derivan del aceite vegetal que permanece en el raquis después de realizada la etapa de extracción durante el proceso de producción de biodiesel y los cuales no son térmicamente degradados en el reactor. Para confirmar esta hipótesis se realizaron los análisis en GC/MS de los extraíbles orgánicos (3,34%p) solubles en la mezcla etanol-tolueno empleando el mismo método propuesto para el análisis del bio-oil. Aquí, los compuestos identificados se resaltan con un asterisco en la Tabla 13 y se comprueba que el bio-oil de raquis contiene parte de los compuestos orgánicos presentes en la materia prima. Es decir, que el líquido obtenido por pirólisis de raquis es una mezcla de compuestos pirolizados (resultado de la degradación térmica de la biomasa) y moléculas volátiles condensada (componentes orgánicos del aceite vegetal).

Como última comparación y de acuerdo a la Tabla 12, se aprecia que los valores de PCS determinados para el bio-oil de raquis, presentaron mayor dispersión en el

rango de las condiciones de operación estudiadas, en comparación con los de bio-oil de bagazo que mostraron valores ligeramente similares, con un promedio aproximado de 25MJ/kg.

Todo esto permite entonces afirmar que valores altos de PCS, como los obtenidos del bio-oil de raquis, son de gran interés ya que presenta similitud a los reportados en crudos pesados (aproximadamente 42MJ/kg [97]), lo cual significa que 1,2kg de bio-oil producido por biomasa residual puede generar la misma cantidad de energía de 1kg de crudo pesado, de ahí es que actualmente existe la atención por explotar esta clase de combustibles a niveles mucho mayores.

4.3.1. Caracterización cualitativa y cuantitativa de fenoles en el bio-oil

Ya que el interés del presente trabajo es la extracción de compuestos fenólicos del bio-oil, solo se hizo la cuantificación de dichos compuestos. Además de algunos de los mostrados en la Tabla 13, se seleccionaron otros identificados con la ayuda de patrones. La selección tuvo como criterio la concentración de los fenoles en el bio-oil y solo los 6 más abundantes (fracción fenólica) fueron tenidos en cuenta: fenol, el 2-metoxifenol (guayacol), el 2, 3 y 4-metilfenol (o-cresol, m+p-cresol), el 2,6-dimetoxifenol (siringol) el 2,4-dimetilfenol (2,4-xilenol). Los resultados de la cuantificación de las muestras de bagazo de caña y raquis de palma se muestran en las Tablas 14 y 15, respectivamente.

Tabla 14 Fracción fenólica del bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña (B).

Muestras (T, τ , Dp)	Fracción fenólica [%p]						Total
	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m-Cresol + p-Cresol	2,4 Xilenol	Siringol	
B1(500°C,65,7s,<0,5mm)	2,056± 0,059	1,501± 0,043	0,769± 0,022	1,075± 0,031	0,206± 0,006	2,800± 0,081	7,972
B2(480°C,33,0s,0,5-0,85mm)	1,581± 0,046	1,320± 0,038	0,618± 0,018	0,834± 0,024	0,162± 0,005	1,922± 0,006	6,441
B3(520°C,50,0s,1,0-1,4mm)	1,407± 0,041	1,096± 0,032	0,521± 0,002	0,665± 0,002	0,140± 0,004	1,550± 0,045	5,380
B4(460°C,49,2s,0,85-1,0mm)	1,578± 0,454	1,292± 0,037	0,633± 0,018	0,811± 0,023	0,155± 0,005	1,866± 0,005	6,335
B5(540°C,49,9s,<0,5mm)	1,780± 0,051	1,252± 0,036	0,646± 0,019	0,846 ± 0,024	0,174± 0,005	1,821± 0,052	6,518
B6(560°C,77,3s,0,5-0,85mm)	1,865± 0,054	1,001± 0,003	0,776± 0,022	1,000 ± 0,029	0,304± 0,009	1,730± 0,050	6,677
B7(562°C,71,7s,1,0-1,4mm)	1,822± 0,052	0,913± 0,026	0,797± 0,023	0,987± 0,028	0,319± 0,009	1,628± 0,047	6,588

Tabla 15 Fracción fenólica del bio-oil producido por pirólisis de raquis de palma (R).

Muestras (T, τ , Dp)	Fracción fenólica [%p]						Total
	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m-Cresol + p-Cresol	2,4 Xilenol	Siringol	
R1(500°C,47,2s, <0,5mm)	4,943± 0,142	0,774± 0,022	0,550± 0,016	0,324± 0,009	0,153± 0,004	1,642± 0,047	8,386
R2(480°C,23,5s,0,5-0,85mm)	6,619± 0,190	1,043± 0,030	0,638± 0,018	0,316± 0,009	0,168± 0,005	2,434± 0,070	11,217
R3(520°C,50,0s,1,0-1,4mm)	5,840± 0,168	0,957± 0,028	0,500± 0,014	0,194± 0,006	0,087± 0,003	2,410± 0,069	9,986
R4(460°C,49,2s,0,85-1,0mm)	5,936± 0,171	0,810± 0,023	0,607± 0,018	0,322± 0,009	0,175± 0,005	2,226± 0,064	10,077
R5(540°C,31,3s,<0,5mm)	3,413± 0,098	0,595± 0,017	0,513± 0,015	0,399± 0,011	0,019± 0,001	1,328± 0,038	6,266
R6(527°C,22,6s,0,5-0,85mm)	4,215± 0,121	0,828± 0,028	0,522± 0,015	0,312± 0,090	0,191 ± 0,006	1,883± 0,054	7,951
R7(578°C,45,7s,0,85-1,0mm)	7,472± 0,215	0,956± 0,028	1,005± 0,029	0,644± 0,019	0,368± 0,011	2,689± 0,077	13,136
R8(577°C,16,4s,1,0-1,4mm)	5,381± 0,155	0,850± 0,024	0,773 0,022	0,534± 0,015	0,309± 0,009	2,132± 0,061	9,976
R9(603°C,39,7s,<0,5mm)	4,724± 0,136	0,498± 0,014	0,564± 0,016	0,395± 0,011	0,218± 0,006	1,379± 0,039	7,778

Como se ha mencionado en otras secciones, investigaciones anteriores han demostrado que la composición del bio-oil, en cuanto a compuestos fenólicos, está

ligada a la descomposición térmica de la lignina, un biopolímero fenólico que integra la biomasa [51]. Al comparar el contenido de lignina de las biomásas empleadas en el presente estudio, se aprecia que el raquis de palma tiene mayor contenido que el bagazo de caña (ver Tabla 6) y que ambos se encuentran dentro de valores intermedios si se les relacionan con otros residuos agroindustriales como la cáscara de cacao (30,65%p [97]) o la cascarilla de arroz (14,07%p [98]). Por lo tanto, desde el principio era posible afirmar que el raquis podría presentar un mayor contenido de compuestos fenólicos que el bagazo debido a su contenido de lignina. Dicha afirmación se demuestra al observar los resultados de las Tablas 14 y 15, específicamente al comparar las muestras R3-B3 ó R4-B4 realizadas a las mismas condiciones de operación, para las cuales el contenido total de la fracción fenólica resultó efectivamente mayor en las muestras de raquis (aproximadamente 10,0 vs 5,4%p ó 10,0 vs 6,3%p). Así, a mayor concentración de lignina en la biomasa mayor será la fracción fenólica en su bio-oil. Esta información es útil en estudios posteriores para el uso de otras biomásas potenciales de la región y el país en la obtención de fenoles del bio-oil producido por pirólisis a partir de las mismas.

A partir de la cuantificación de los compuestos fenólicos, se procedió a la selección de la muestra con la concentración total más alta, siendo elegida la R7 como la mejor. El cromatograma de caracterización de esta muestra se detalla en el ANEXO E. Cabe añadir que los resultados mostrados para la concentración fenólica en el presente estudio son diferentes a los de los pocos estudios que los reportan en fracción másica, y eso se debe principalmente a las condiciones de operación, el tipo de reactor o al pretratamiento de la biomasa empleados por los autores. Por ejemplo, empleando raquis de palma, Kim *et al.* [24] obtuvieron alrededor del 50%p de derivados fenólicos empleando un pirolizador de lecho fluidizado con $0,12 < D_p > 1,4$ mm, temperatura entre 470 y 480°C y tiempos de residencia de entre 3,3 y 4,9s mientras que Misson *et al.* [95]; **Error! Marcador no definido.** alcanzaron 23,52%p al realizarle un pretratamiento alcalino al raquis y

mezclarlo con un catalizador HZSM-5 para pirolizarlo en un reactor semicontinuo a 300°C.

Sin embargo, los resultados son comparables con los obtenidos por Amen-Chen *et al.* [59], quienes obtuvieron bio-oil de madera *Eucalyptus* en un reactor de lecho fijo 6,55%p en fenoles, Pütün *et al.* [99] alcanzaron una concentración de 7,18%p pirolizando residuos de olivo bajo diferentes condiciones de operación en un reactor de lecho fijo, mientras Bertero *et al.* [22] los superaron con concentraciones de fenoles del 15,74, 28,23 y 19,02%p en bio-oil de aserrín de pino, aserrín de mezquite y cascarilla de trigo, respectivamente, producido en un reactor de lecho fijo a 550°C y rampa de calentamiento de 15°C/min.

Finalmente, teniendo en cuenta las condiciones de operación de la muestra R7 (temperatura: 578°C, tiempo de residencia: 45,6s y $0,85 < D_p > 1,0$ mm) se realizó la producción del lote de estudio con el que se realizarían las pruebas de extracción de fenoles. Los rendimientos promedio de “syngas”, “biochar” y bio-oil de estas pruebas, fueron similares a los ya reportados en la Tabla 7 (21,4, 28,4 y 45,9%p respectivamente), es decir que se garantizó la reproducibilidad de las pruebas.

4.4. EXTRACCIÓN DE FENOLES

4.4.1. Método con solvente

Primera etapa de extracción

CON AGUA

Las fracciones soluble e insoluble de esta primera etapa extractiva usando agua se muestran en la Tabla 16 para cada una de las relaciones empleadas. De acuerdo a los resultados reportados en secciones anteriores e incluso en lo que otros autores mencionan en sus investigaciones [9,76], la fase orgánica del bio-oil

alcanza solamente rendimientos de entre 10 y 20%p, incluso menos, y la fase acuosa presenta valores típicos entre 15-40%p del total de los productos de la pirólisis (se incluye el “syngas”, “biochar” y bio-oil) y en el cual al menos 60 a 70%p es agua [100]. Por lo tanto se esperaría que una buena parte de compuestos estén en la fracción soluble, posiblemente los fenoles también.

Tabla 16 Rendimiento de la fracción soluble e insoluble en la extracción con agua.

Rel.	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 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). Este método estadístico permite comparar las medias de los niveles de un factor en dos etapas:

Etapa 1: Probar la hipótesis nula de igualdad de medias con ayuda del análisis 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 17.

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 entre ellos, de ahí que sea opcional pasar a la etapa 2 del método estadístico para tener un análisis más riguroso.

Tabla 17 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			

Etapa 2: Se crea un valor común (umbral ó LSD) 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 fracciones solubles en agua a distintas relaciones volumétricas, el umbral (LSD) calculado fue 0,2273. En la Tabla 18 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 12.

Tabla 18 Resultados test de comparación múltiple fracción soluble en agua.

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

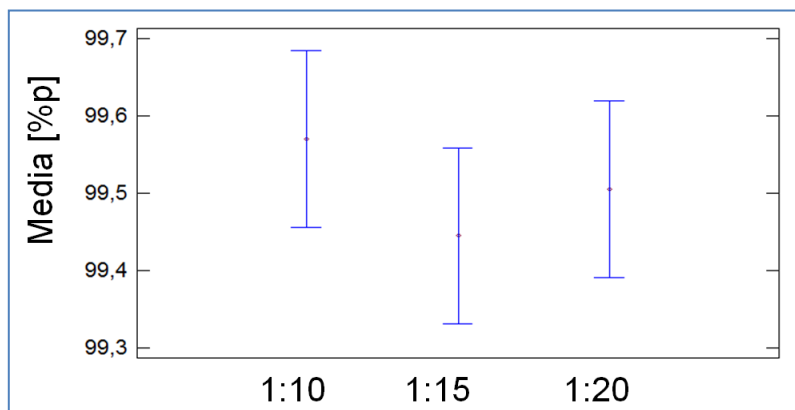


Figura 12 Media e intervalos del 95% de LSD en fracción soluble en agua.

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

Estos resultados confirman entonces, que el uso de la relación 1:10 o 1:20 (bio-oil:agua) permiten obtener el mismo rendimiento de la fracción soluble, por lo tanto el uso de relaciones bajas serían las opciones más adecuadas si saliera favorecida para su uso en la extracción de fenoles, además de una disminución del volumen de trabajo, traduciéndose finalmente en reducción de costos.

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 G.

El análisis HPLC realizado no permitió la cuantificación de todos los compuestos fenólicos seleccionados debido a la gran cantidad de compuestos disueltos como ácidos, aldehídos, cetonas provenientes del bio-oil que no permitieron una adecuada resolución de los picos de fenoles. Vispute [101] encontró que los compuestos mayoritarios en la fase acuosa del bio-oil de madera de roble eran algunos levoglucosanos, azúcares, ácido acético, hidroxiacetona, furfural y otros

no identificados. Imam y Capareda [102] reportaron la presencia de ácido acético, cetonas y aldehídos ramificados y pequeñas cantidades de metil y metoxi fenoles. Sin embargo, a pesar que la cuantificación fue tediosa, el cromatograma obtenido mostró que el fenol no presentaba solapamiento alguno, por lo tanto se tomo como compuesto base para este análisis, coincidiendo con que es compuesto fenólico más abundante, de acuerdo a los resultados de la caracterización

El tiempo de retención de esta sustancia fue de 10,55min calculado con la ayuda de un patrón y siendo visible únicamente en la relación más grande (1:20) (ver ANEXO G). En este caso, la concentración correspondiente al área del pico se calculó a partir de una curva de calibración y cuyo valor fue de 0,028%p (276ppm). Finalmente, se calculó el coeficiente de distribución y resultó un valor de 0,0037 teniendo en cuenta el fenol presente en la solución extraída sobre lo contenido en el bio-oil inicial.

CON 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 y los costos de operación. Los resultados de los rendimientos de la fracción soluble e insoluble son presentados en la Tabla 19.

Tabla 19 Rendimientos de la fracción soluble e insoluble en la extracción con diclorometano.

Rel.	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

A partir de esta información se procedió a determinar si existía o no diferencia estadísticamente significativa entre la fracción soluble de las relaciones volumétricas empleadas. 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 20.

Tabla 20 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			

En este caso, el ANOVA mostró un valor-p de 0,0002 (con un nivel de confianza del 95%) indicando una diferencia significativa entre las cuatro relaciones estudiadas. Como la hipótesis nula fue rechazada se continuó con la segunda etapa del análisis usando el LSD, sus resultados se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21 Resultados test de comparación múltiple fracción soluble en diclorometano.

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

Para las fracciones solubles en diclorometano a distintas relaciones volumétricas, el umbral (LSD) calculado fue 0,1253. Comparando con los resultados de las seis diferencias que son posibles entre las relaciones (1:5-1:10, 1:5-1:15, 1:5-1:20, 1:10-1:15, 1:10-1:20 y 1:15-1:20), se concluye que todas las relaciones, excluyendo la 1:10 y la 1:15, presentan una diferencia estadísticamente significativa. De manera gráfica se puede ver esta afirmación en la en la Figura 13.

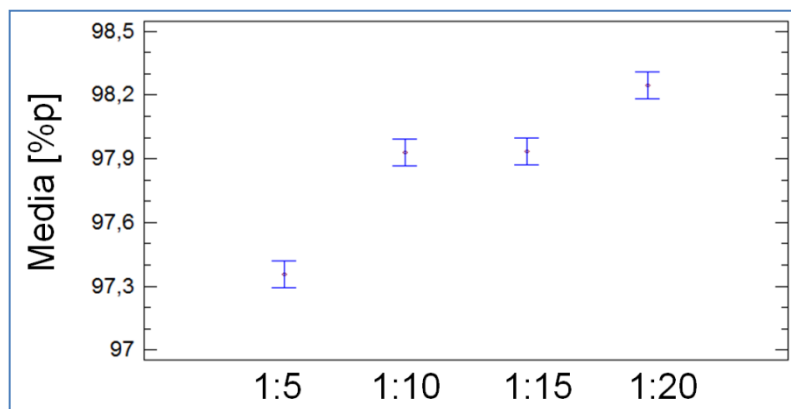


Figura 13 Media e intervalos del 95% de LSD en fracción soluble en diclorometano.

Entonces, 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%p (Ver Tabla 19) y no necesariamente podría corresponder a la fracción fenólica de interés. Para confirma 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 bio-oil inicial. Los resultados de este cálculo son mostrados en la Tabla 22.

Tabla 22 Coeficientes de distribución de la fracción fenólica para las relaciones de extracción 1:5, 1:10, 1:15 y 1:20.

Rel.	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m+p-Cresol	2,4-xilenol	Siringol
5:1	0,231±	0,149±	0,181±	0,177±	0,190±	0,198±
	0,007	0,009	0,035	0,024	0,055	0,017
10:1	0,242±	0,150±	0,175±	0,157±	0,167±	0,198±
	0,038	0,002	0,010	0,014	0,022	0,011
15:1	0,215±	0,164±	0,156±	0,135±	0,148±	0,171±
	0,006	0,014	0,005	0,030	0,040	0,013
20:1	0,235±	0,158±	0,171 ±	0,157±	0,164±	0,190±
	0,025	0,029	0,019	0,008	0,004	0,008

Nuevamente, se empleó el análisis de comparación múltiple (LSD) para determinar si existe o no diferencia alguna entre los coeficientes de distribución de la fracción fenólica de las cuatro relaciones volumétricas empleadas. El fenol fue tomado como compuesto de referencia debido a que es el compuesto fenólico con mayor concentración en el bio-oil. Para la primera etapa del análisis ANOVA, el valor-p calculado fue de 0,8262 (con un nivel de confianza del 95%), este primer resultado indica que no existe una diferencia significativa entre los coeficientes de distribución del fenol (concentración de fenol) de las cuatro relaciones volumétricas. Resultados similares se obtuvieron para los demás compuestos fenólicos, dicha información se encuentra disponible en el ANEXO H.

De acuerdo con lo anterior, para la extracción de compuestos fenólicos, no son necesarias relaciones volumétricas altas (1:20), si se pueden obtener resultados similares en cuanto a la fracción fenólica extraída empleando relaciones cuatro veces más bajas (1:5), traduciéndose en una posible reducción en los costos de operación. Cabe señalar, además, que el rendimiento de extracción para las cuatro relaciones volumétricas fue superior al 90%p.

Finalmente, el diclorometano recuperado proveniente de la concentración de las muestras para su análisis, fue también analizado y los resultados mostraron la ausencia de otros compuestos químicos, por lo tanto este solvente recuperado puede ser empleado de nuevo en otras extracciones.

COMPARACIÓN

Antes de continuar con la siguiente etapa de extracción, es necesario hacer la selección del mejor solvente y con su correspondiente relación volumétrica, teniendo en cuenta los análisis realizados anteriormente.

El agua no resultó ser un solvente apropiado para la recuperación de la fracción fenólica en el biooil, grandes cantidades de agua son necesarias para lograr una separación mínima de la sustancia de interés. Se puede decir que aunque el bio-oil es altamente soluble en agua; como lo indica el porcentaje alto de extracción obtenido, esta no es selectiva a la extracción específica de fenoles. De hecho, la solubilidad del fenol en agua a la temperatura de operación es inferior al 0,01M, mientras que para otros fenoles como el o-cresol y p-cresol es prácticamente nula [103-105].

Caso contrario ocurrió al emplear diclorometano, quien permite además de altos rendimientos de extracción, altas selectividades hacia la fracción fenólica deseada; incluso a relaciones volumétricas bajas de disolvente, se logró recuperar más del 90%p de la fracción fenólica presente en el bio-oil. La solubilidad del fenol en diclorometano a la temperatura de operación es de 11,37M [104]. Autores como Li *et al.* [60] confirman dicha afirmación en su investigación.

Con base a lo anterior se seleccionó como disolvente más apropiado para esta primera etapa de extracción al diclorometano en una relación 1:5 (rendimiento de la extracción 93,67%p).

Segunda etapa de extracción

Para esta segunda extracción se decidió emplear tres diferentes disolventes con distintas polaridades, con el fin de concentrar la fracción fenólica. La materia prima de estas pruebas corresponde a la fracción soluble obtenida en la primera etapa de extracción usando una relación 1:5 de diclorometano. Los resultados de los rendimientos de fracción soluble e insoluble de las extracciones son mostrados en la Tabla 23.

Tabla 23 Rendimientos de la fracción soluble e insoluble del tolueno, MIBK y etil-acetato.

Solvente	Rel.	Fracción soluble [%p]	Fracción insoluble [%p]	Pérdidas [%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
Etil-acetato	1:5	92,73	0,01	2,83
	1:10	95,43	0,01	2,91

Comparando las relaciones 1:5 y 1:10 en cada una de las pruebas con distintos solventes, se observó que la fracción soluble incrementó con la cantidad de solvente empleado, siendo la extracción con MIBK la que presentó mayor rendimiento de extracción (97,30%p). Sin embargo, para una apropiada selección de solvente, es necesario determinar la afinidad que tiene cada uno de ellos con la fracción fenólica. Para ello, la fracción soluble de cada prueba se concentró hasta un volumen de 7ml y se analizó su composición fenólica empleando GC/FID y GC/MS. Los coeficientes de distribución de cada fenol y los rendimientos de la extracción se muestran en las Tablas 24 y 25, respectivamente.

Tabla 24 Coeficientes de distribución para compuestos fenólicos en las fracciones solubles de la extracción con tolueno, MIBK y etil-acetato.

	Rel.	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m+p-cresol	2,4-Xilenol	Siringol
Toluen o	1:5	0,698	0,888	0,734	0,624	0,594	0,697
	1:10	0,771	1,137	0,701	0,683	0,642	0,715
MIBK	1:5	0,765	0,861	0,731	0,676	0,477	0,787
	1:10	0,904	1,002	0,811	0,739	0,794	0,828
Etil-acetato	1:5	0,868	0,931	0,736	0,657	0,587	0,855
	1:10	0,995	0,960	0,889	0,773	0,734	1,010

Para todos los solventes, los mejores coeficientes de distribución se obtuvieron en la relación 1:10. Y específicamente, en lo referente a la selectividad hacia la fracción fenólica, el etil-acetato parece ser el solvente más apropiado para su extracción observándose una mayor afinidad con 4 de los 6 fenoles estudiados (fenol, o-cresol, m+p-cresol y siringol). El guayacol mostró coeficientes de distribución altos con tolueno y el 2,4-xilenol con MIBK, sin embargo, estas diferencias no parecen ser significativas si se comparan los valores obtenidos, para los mismos compuestos, usando etil-acetato como solvente. Es de aclarar que aunque no es necesario que este coeficiente sea mayor que la unidad, valores mayores son deseables, ya que implican que se requiere menos disolvente para llevar a cabo la operación [106].

Tabla 25 Rendimiento de la extracción con solvente de la fracción fenólica [%p].

	Rel.	Fenol	Guayacol	o-Cresol	m+p-cresol	2,4-Xilenol	Siringol	Total
Tolueno	1:5	48,11	39,50	39,69	33,11	33,81	41,41	44,33
	1:10	52,65	39,757	37,57	35,89	36,22	42,09	47,87
MIBK	1:5	54,79	39,81	41,10	37,28	28,24	48,53	49,76
	1:10	55,35	39,61	39,00	34,85	40,17	43,68	49,13
Etil acetato	1:5	62,80	43,45	41,78	36,57	35,09	53,26	55,76
	1:10	67,71	42,16	47,49	40,51	41,29	59,23	58,87

El tolueno resultó ser el solvente con peor afinidad en la extracción de fenoles presentes en el bio-oil, según lo muestran los resultados en la Tabla 24 en la

relación más alta (1:10). Esta afirmación concuerda con los datos reportados de la solubilidad del fenol, o-cresol y p-cresol [104-106], que a las temperaturas de operación son calculadas como 2,01M para el fenol y prácticamente nula para los otros dos. Al comparar con la solubilidad en etil-acetato a las mismas condiciones se reportan valores de 11,37M para fenol, 9,61M para o-cresol y 9,61M para el p-cresol.

Resultados obtenidos por Zilnik y Jazbinsek [107] en la extracción de diferentes fenoles de aceite de pirólisis, muestran que las extracciones con MIBK tuvieron mejores coeficientes de distribución que las realizadas con butil-acetato y etil-acetato, sin embargo el desarrollo experimental fue llevado a cabo a temperatura ambiente y además el bio-oil se mezcló con solución alcalina de NaOH, lo cual resulta en la formación de fenolatos de sodio (ver Figura 3) que una vez terminada la extracción no fueron nuevamente convertidos en fenoles. Por lo tanto los resultados que ellos reportan podrían corresponder a coeficientes de distribución de los fenolatos o de fenoles que no reaccionaron en el bio-oil usado para la extracción. Con la información suministrada por los autores es imposible realizar una comparación válida con los resultados aquí mostrados.

Finalmente, de acuerdo a la Tabla 25, los rendimientos más altos de la extracción con solvente (se tienen en cuenta las dos etapas extractivas) fueron obtenidos a relaciones altas. Los mejores resultados se presentan al emplear como solvente etil-acetato en la segunda etapa obteniéndose valores altos en el rendimiento de extracción del fenol, el compuesto fenólico más abundante en el bio-oil, y un rendimiento total de la fracción fenólica; cercano al 60%p. Resultados similares han sido reportados por otros investigadores, quienes han mostrado que cetonas y ésteres son buenos solventes para la remoción de fenoles en estudios realizados en agua [108,109].

4.4.2. Método solvente-antisolvente

Para este método la primera extracción se realizó con la relación 1:5 bio-oil:diclorometano. Los resultados de esta extracción fueron concordantes con los obtenidos y discutidos en la sección 4.4.1 garantizando reproducibilidad. En el caso de la segunda etapa de extracción, la Tabla 26 muestra los rendimientos de la fracción fenólica a diferentes relaciones de solución de bio-oil diclorometano:agua:solvente orgánico.

Tabla 26 Rendimiento de las extracciones solvente-antisolvente de la fracción fenólica [%p].

	Rel.	Fenol	Guayacol	o-cresol	m+p-cresol	2,4-Xilenol	Siringol	Total
Tolueno	1:5:5	52,08	42,46	13,49	49,79	30,36	40,73	45,38
	1:5:10	54,01	51,08	14,32	49,58	30,44	44,37	47,91
	1:10:5	25,54	37,75	6,85	31,13	22,26	14,85	22,99
MIBK	1:5:5	73,18	49,26	32,23	55,08	43,94	44,26	60,67
	1:5:10	76,03	52,55	37,05	64,32	51,42	49,96	64,74
	1:10:5	64,13	48,83	32,05	53,62	43,73	43,26	55,20
Etil-acetato	1:5:5	71,76	54,00	19,40	55,97	32,79	41,94	59,78
	1:5:10	86,61	56,75	22,68	68,20	38,87	44,16	68,61
	1:10:5	72,17	55,17	15,53	54,01	32,54	39,49	57,91

Los rendimientos de la extracción fueron mucho mejores que los obtenidos en el anterior método. Se resalta que a relaciones altas de solvente orgánico se favorece la extracción mientras que a relaciones altas de agua la desfavorece, en especial y de manera muy marcada al trabajar junto con el tolueno.

Además, emplear tolueno en la extracción de la fracción fenólica de bio-oil no resulta adecuado en ninguna de las tres relaciones usadas, su rendimiento total de extracción no alcanzaron el 50%p, por lo tanto, se descarta el uso de cualquiera de sus tres relaciones como posibles rutas de extracción.

Por otra parte, se alcanzó un máximo de rendimiento total de extracción de aproximadamente un 69%p para la relación 1:5:10 de etil-acetato con resultados ligeramente inferiores empleando MIBK en la misma relación (aprox. 65%p). De ahí que se considere, aparentemente, el uso de cualquiera de estas relaciones en la extracción de fenoles.

Para una apropiada selección, se analizaron de manera individual los rendimientos de los fenoles. El etil-acetato tuvo mejores rendimientos de extracción para el fenol, guayacol y m+p-cresol con valores de aproximadamente 87, 57 y 68%p, respectivamente, mientras que el MIBK alcanzó buenos rendimientos para o-cresol, 2,4-xilenol y siringol con valores aproximados de 37, 51 y 50%p, respectivamente. Si se considera que los rendimientos totales de la extracción con etil-acetato son mejores y que adicionalmente se alcanza un rendimiento de extracción elevado para el fenol, cuya concentración en el bio-oil es la más alta de los fenoles, la mejor opción sería la extracción en una relación 1:5:10 solución de bio-oil diclorometano:agua:etil-acetato, después de una primera etapa de extracción con diclorometano.

Es importante señalar, que los resultados obtenidos en la extracción utilizando el método solvente-anti solvente conservan una tendencia similar a los obtenidos en el método con solvente. El tolueno continuó siendo el solvente menos apropiado para extraer fenoles pues, como se mencionó anteriormente, sus rendimientos de extracción fueron bajos y además presentó una baja selectividad. Por su lado, el MIBK presentó rendimientos de extracción relativamente altos, aunque superados por los obtenidos con etil-acetato quien mostró tres de los seis rendimientos individuales más altos (incluido el fenol) y de manera global obtuvo el mejor rendimiento con cerca de un 70%p de extracción. Por lo tanto, es posible afirmar que al emplear adicionalmente agua en el desarrollo del método con solvente, se logra una mejoría en la extracción, es decir se considera el método solvente-antisolvente como una mejora.

En los sistemas de extracción líquido-líquido los solventes implicados generalmente tienen un alto o parcial grado de inmiscibilidad entre ellos, es decir, su mezcla en las proporciones adecuadas puede dar lugar a la formación de dos fases que puede verse afectada por la presencia de un soluto que modifique la solubilidad de un solvente en el otro, en especial para sistemas complejos como el bio-oil con gran cantidad de posibles solutos. Dicha solubilidad está ligada de manera muy cercana a la distribución de polaridades de la mezcla que a su vez está controlada por el balance entre las fuerzas entre solvente-solvente, soluto-soluto y soluto-solvente.

Vitasari *et al.* [55] trabajaron con extracción de compuesto presentes en aceite de pirólisis con agua y demostraron que a mayor relación agua:aceite se recupera más del 90%p de los compuestos polares, pero no de manera selectiva debido al alto grado de afinidad de dichos compuestos con el agua y al aumento en la coextracción de compuestos apolares a causa de la disponibilidad de moléculas polares en la mezcla. De manera similar ocurre en la extracción solvente-antisolvente realizada en este estudio; la presencia de una mezcla compleja como el bio-oil y dos solventes de polaridades diferentes cambia la solubilidad de los compuestos en cada uno de ellos de tal manera que, los polares tenderán a pasar a la fase acuosa mientras los apolares a la fase donde está el solvente orgánico. A mayor relación de solvente, también lo será la disponibilidad de moléculas apolares a las cuales unirse tendiendo incluso a una coextracción de pequeñas cantidades de compuestos polares. De ahí entonces que a relaciones altas de solvente apolar en la extracción junto con un solvente polar, los rendimientos de compuestos apolares, como los fenoles, también sean altos.

Normalmente para representar este comportamiento, y poder conocer si a una determinada mezcla ternaria le corresponden una o dos fases, se suelen representar en diagramas triangulares líquido-líquido la denominada curva binodal o de solubilidad. Aquí, una mezcla representada por un punto situado por encima

de la curva estará constituida por una sola fase. Por el contrario, a una mezcla situada por debajo de la curva le corresponden dos fases. Las dos fases en equilibrio se encuentran ligadas por una recta de reparto. La recta de reparto pasa por el punto mezcla y sus extremos sobre la curva binodal indican la concentración de las dos fases en equilibrio y varía con las concentraciones y la naturaleza de la mezcla [110].

La naturaleza de la mezcla, en este caso, es bastante compleja y el estudio del porqué del comportamiento de los rendimientos en este método de extracción líquido-líquido no se tocó en la presente investigación, se hacen entonces necesarias investigaciones más profundas relacionadas con el equilibrio de fases en mezclas líquidas que involucren al bio-oil.

4.4.3. Método reactivo

Para el desarrollo del método reactivo solo se trabajó la extracción con etil-acetato como solvente más apropiado, tomando como base los resultados obtenidos en los métodos solvente y solvente-antisolvente descritos en las secciones 4.4.1 y 4.4.2, respectivamente.

Las Ecuaciones 6-10 muestran los modelos predictivos (polinomio de segundo orden) de los rendimientos de fenol (F%p), guayacol (G%p), o-cresol (o-C%p), m+p-cresol (mp-C%p) y 2,4-xilenol (X%p) respectivamente, determinados a partir del análisis ANOVA que se muestra en la Tabla 27 y realizado teniendo en cuenta los factores: **A** que representa la relación másica bio-oil:solución 2,5M de NaOH y **B** que representa la relación másica etil-acetato:solución alcalina (SA) y sus interacciones.

$$F = 0,558 + 8,177 \times A + 85,563 \times B - 1,241 \times A^2 - 144,116 \times B^2 + 2,433 \times A \times B \quad (6)$$

$$G = 12,483 + 4,025 \times A + 51,639 \times B - 0,618 \times A^2 - 99,528 \times B^2 + 3,133 \times A \times B \quad (7)$$

$$o-C = -6,892 + 5,123 \times A + 44,655 \times B - 0,735 \times A^2 - 70,911 \times B^2 + 0,722 \times A \times B \quad (8)$$

$$mp-C = -5,451 + 5,554 \times A + 62,426 \times B - 0,778 \times A^2 - 102,558 \times B^2 + 1,744 \times A \times B \quad (9)$$

$$X = -14,353 + 7,086 \times A + 87,332 \times B - 1,009 \times A^2 - 138,060 \times B^2 + 1,889 \times A \times B \quad (10)$$

Se observa que hay una influencia importante de los factores A y B sobre los rendimientos de la extracción de casi todos los fenoles, exceptuando al siringol quien presentó un valor-p de 0,315 (ver Tabla 26), por ende su modelo no se presentó en el trabajo.

En la Tabla 27, donde la observación S y NS indican cuales factores son o no significativos, respectivamente, se aprecia que el factor A, B y las interacciones A^2 y B^2 en el fenol, guayacol, o-cresol, m+p-cresol y 2,4-xilenol, tienen una influencia significativa dentro del modelo y su predicción. Se debe señalar que el valor-p determinado para la interacción AxB, en todos los fenoles fue mayor a 0,05, por lo tanto no debe tenerse en cuenta dentro de los modelos. No obstante el término se mantuvo para que el estadístico R^2 no se viera afectado negativamente. Hay que recordar que dicho estadístico indica que el modelo ajustado, explica con una variabilidad aceptable el rendimiento de la extracción de los fenoles, por lo tanto entre más próximo a la unidad es mejor. En el caso del fenol, guayacol, los cresoles y el 2,4-xilenol el R^2 estuvo por encima de 0,9, indicando que los modelos de las Ecuaciones 6-10, presentan un alto grado de precisión en la predicción de los rendimientos de extracción de esos fenoles.

De manera particular, en el rendimiento de la extracción del siringol, ningún factor ni sus interacciones tuvieron una influencia significativa sobre el rendimiento de la extracción y el R^2 (0,6795) de su modelo indica que en efecto, estadísticamente no es apropiado para predecir el rendimiento de la extracción de este compuesto.

Tabla 27 Análisis ANOVA de la extracción con reacción.

Sustancia	Modelo	A	B	A ²	B ²	AxB	
(a) Fenol	Sum.cuad.	69,464	23,598	25,840	34,712	46,852	1,199
	Prueba-F	8,280	14,070	15,400	20,690	27,930	0,710
	Valor-p	0,031	0,020	0,017	0,010	0,006	0,446
	Observac.	S	S	S	S	S	NS
	R ²	0,9119					
(b) Guayacol	Sum.cuad.	45,661	5,719	9,412	8,608	22,346	1,988
	Prueba-F	7,740	4,840	7,970	7,290	18,930	1,680
	Valor-p	0,035	0,093	0,048	0,054	0,012	0,264
	Observac.	S	S	S	S	S	NS
	R ²	0,9063					
(c) o-Cresol	Sum.cuad.	18,697	9,262	7,038	12,193	11,343	1,667
	Prueba-F	8,970	22,230	16,890	29,260	27,220	0,250
	Valor-p	0,027	0,009	0,015	0,006	0,006	0,641
	Observac	S	S	S	S	S	NS
	R ²	0,9182					
(d) m+p-Cresol	Sum.cuad.	38,669	10,887	13,755	13,669	23,727	0,616
	Prueba-F	10,060	14,160	17,890	17,780	30,860	0,800
	Valor-p	0,022	0,019	0,013	0,014	0,005	0,421
	Observac	S	S	S	S	S	NS
	R ²	0,9263					
(e) 2,4-Xilenol	Sum.cuad.	58,449	17,724	26,920	22,953	42,997	0,723
	Prueba-F	24,820	37,630	57,150	48,730	91,290	1,530
	Valor-p	0,004	0,004	0,002	0,002	0,001	0,283
	Observac	S	S	S	S	S	NS
	R ²	0,9688					
(f) Siringol	Sum.cuad.	13,1167	0,336	0,631	0,316	0,004	1,188
	Prueba-F	1,690	0,220	0,410	0,200	<0,001	0,770
	Valor-p	0,316	0,666	0,558	0,675	0,963	0,431
	Observac	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	R ²	0,6788					

*S: significativo, NS: no significativo.

Finalmente, las superficies de respuesta obtenidas por las interacciones entre los factores A y B son mostradas en la Figura 14. Claramente se aprecia una marcada tendencia en forma de domo en la superficie de rendimiento de extracción de los fenoles, con un máximo, en todas las gráficas, sobre la relación 1:3,5 bio-

oil/solución de hidróxido de sodio (factor A) y la relación 0,35:1 etil-acetato/solución alcalina (factor B).

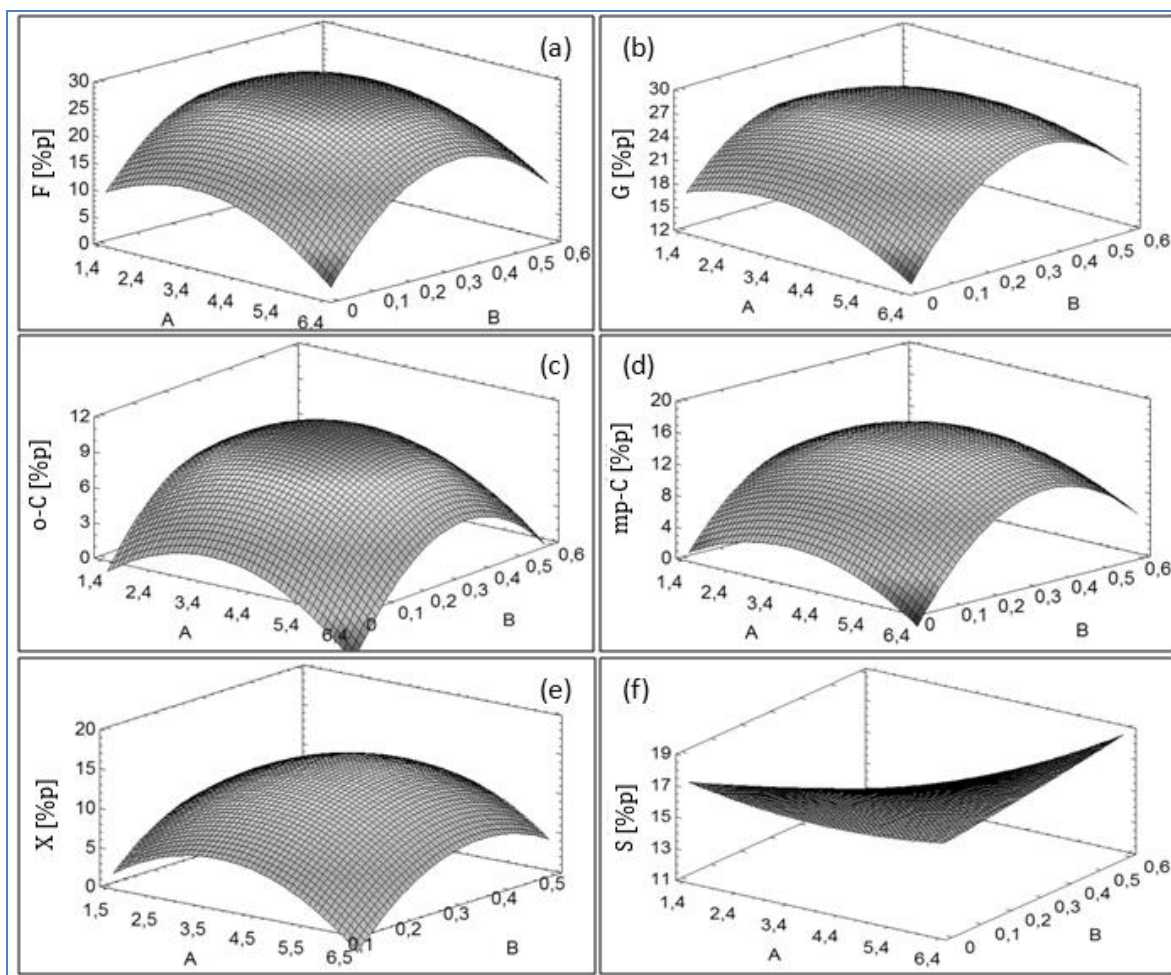


Figura 14 Rendimientos de la extracción con reacción.

En las superficies 14.a, 14.b 14.c y 14.d, la tendencia de domo es un poco más achatada que en la superficie 7.e, esto es debido a la variabilidad del modelo dada por el valor del estadístico R^2 , que en el caso de la superficie 14.e fue más alto que en las demás (0,9688). En el caso de la superficie 14.f no se observa una tendencia distintiva, casi plana debido a que los factores A y B tienen una baja influencia sobre la variable de respuesta, aspecto ya explicado en el análisis estadístico.

Al comparar estos resultados con los expuestos por otros investigadores como Amen-Chen *et al.* [59] ellos alcanzaron rendimientos de extracción de algunos fenoles por encima del 70%p empleando una metodología reactiva con etil-acetato, teniendo como materia prima líquidos de pirólisis de madera. Li *et al.* [60] en cambio alcanzaron rendimientos de extracción por encima del 90%p de bio-petróleo empleando una metodología extractiva pero en este caso con diclorometano. Las grandes diferencias que se observan entre los resultados de ellos y los obtenidos en la presente investigación radican en el hecho que: la materia prima que emplearon (líquidos de pirólisis y bio-petróleo) fue sometida a una etapa previa de destilación para separar y concentrar los compuestos fenólicos. Al emplear bio-oil directamente (fase acuosa+fase orgánica) en la extracción con reacción, se reduce sustancialmente la posibilidad de concentrar la totalidad de los compuestos fenólicos (fenolatos de sodio después de reaccionar) en agua debido a que el NaOH reacciona simultáneamente no solo con los fenoles, sino que también con otros compuestos que hacen parte del bio-oil, como ácidos carboxílicos, cetonas o aldehídos que al ser neutralizados forman agua y sales (enolatos) [111], estos últimos de poco interés en esta investigación.

Por último, la Tabla 28 muestra los resultados del rendimiento total de la fracción fenólica de la extracción reactiva. Efectivamente, la extracción empleando este método no es buena, el máximo rendimiento total de la fracción fenólica alcanzado fue de cerca del 24%p, casi tres veces menor que los alcanzados empleando extracción con solvente-antisolvente a dos etapas (Ver Tabla 26) y poco más de dos veces menor que los obtenidos empleando extracción solo con solvente a dos etapas (ver Tabla 25).

Tabla 28 Rendimiento total de extracción con reacción de la fracción fenólica.

Prueba	Factor A [Bio-oil/NaOH]	Factor B [etil/sol. alcal.]	Rendimiento total [%p]
RE1	1:3,5	0,35:1	23,82
RE2	1:5,6	0,35:1	20,39
RE3	1:3,5	0,56:1	16,90
RE4	1:5	0,2:1	20,37
RE5	1:1,4	0,35:1	18,99
RE6	1:3,5	0,35:1	23,57
RE7	1:5	0,5:1	20,83
RE8	1:3,5	0,14:1	20,86
RE9	1:2	0,5:1	17,98
RE10	1:2	0,2:1	19,60

4.5. SELECCIÓN

Con cada uno de los resultados de los tres métodos utilizados es posible realizar la selección de uno de ellos como la metodología más apropiada para la extracción de los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil.

Como primera medida, los tres métodos tuvieron como principio fundamental la extracción líquido-líquido, en todos los casos el etil-acetato demostró ser el solvente más útil para la separación de los fenoles seleccionados del bio-oil (altos rendimientos de extracción para la mayoría de compuestos), exceptuando el método reactivo donde ese fue el único solvente empleado para la extracción final después de la reacción.

De los tres métodos empleando etil-acetato, el reactivo presentó los rendimientos de extracción de fenoles más bajo tanto de manera total como individual. Aquí las mejores condiciones de extracción se obtuvieron en cuatro etapas: dos reactivas en la cual la primera se desarrolló usando una relación 1:3,5 bio-oil:solución alcalina de NaOH y la segunda una acidificación usando HCl, una etapa de filtración para separar el material sólido formado en la primer reacción y

finalmente, una etapa de extracción líquido-líquido con una relación 0,35:1 de etil-acetato:solución alcalina. En esta extracción los rendimientos de los fenoles (fenol, guayacol, cresoles, 2,4-xilenon y siringol) estuvieron entre los 5,70 y 29,50%p (ver Figura 14).

Ahora, el método con solvente mejoró la extracción de fenoles, utilizando tres etapas: la primera es una extracción líquido-líquido usando una relación 1:5 bio-oil:diclorometano, seguido de una etapa de concentración por rotoevaporación y por último nuevamente una extracción líquido-líquido en relación 1:10 de solución concentrada del extraído con diclorometano:etil-acetato. Para este método los rendimientos de la extracción de todos los fenoles estuvieron aproximadamente entre 40,5 y 67,7%p (ver Tabla 25).

Pero es finalmente el método solvente-antisolvente a tres etapas el de mejores resultados. La primera es una extracción líquido-líquido usando una relación 1:5 bio-oil:diclorometano, igual a la empleada en el método con solvente, seguido también de una etapa de concentración por rotoevaporación y por último de nuevo una extracción líquido-líquido en relación 1:5:10 de solución concentrada del extraído:agua:etil-acetato. En este caso los rendimientos de la extracción de todos los fenoles estuvieron entre los 22,7 y 86,7%p (ver Tabla 26).

Estos dos últimos métodos abarcaron menos etapas, menos reactivos y mejores rendimientos.

5. CONCLUSIONES

La optimización de la producción de bio-oil a partir de pirólisis de las dos biomásas residuales más importantes del departamento de Santander; bagazo de caña panelera y raquis de palma africana, empleando la metodología SIMPLEX permitió alcanzar un rendimiento máximo de bio-oil de 53,38%p y 48,39%p, respectivamente.

El raquis de palma, debido a su contenido en lignina, mostró un contenido fenólico más alto que el bagazo, encontrándose una composición máxima, para las condiciones empleadas en el presente trabajo, de 13,14%p. Dicha composición estaba repartida en seis compuestos fenólicos principales: fenol, guayaco, o-cresol, m+p-cresol, 2,4-xilenol y siringol, siendo el fenol el más abundante.

Tres métodos diferentes basados en la extracción líquido-líquido se desarrollaron para separar la fracción fenólica presente en el bio-oil. El mejor rendimiento de extracción (68,61%p) se logró utilizando el método solvente-antisolvente en tres etapas: una extracción líquido-líquido en relación 1:5 bio-oil:diclorometano, una etapa de concentración por rotoevaporación y finalmente una segunda etapa de extracción líquido-líquido en relación 1:5:10 de solución concentrada del extraído:agua:etil-acetato.

REFERENCIAS

- [1] Demirbas, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*. 2009, 86: S108-S117.
- [2] World Energy Council. *World Energy Resources: 2013 Survey*. Londres, Inglaterra; 2013
- [3] UNFCCC,. Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, EB-20, 2005, Appendix 8, July.
- [4] Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Corporación Colombiana Internacional–CCI, DANE, Oferta Agropecuaria ENA 2010, Bogotá, Colombia; 2010.
- [5] FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics. (sitio en internet). Disponible en: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acceso el 02 de septiembre 2014.
- [6] Red de Información y Comunicación Estratégica del Sector Agropecuario – AGRONET Colombia. Reporte producción nacional por producto. (Sitio en internet). Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural Colombia. Disponible en: http://www.agronet.gov.co/www/htm3b/ReportesAjax/parametros/reporte16_2011.aspx?cod=16. Acceso el 03 de septiembre 2014.
- [7] Escalante H., et al. Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Colombia: Ediciones Universidad Industrial de Santander, 2010.
- [8] Basu P., Introduction. En: *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Editorial Elsevier. 2010. p. 1-25.
- [9] Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*. 2012, 38: 68-94.
- [10] Lerkkasemsan N., Achenie L.E.K.: Pyrolysis of biomass - fuzzy modeling. *Renewable Energy*. 2014, 66: 747-758.
- [11] Hossain A., Davies P. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 21: 165–189.

- [12] Sukiran M., Kheang L., Bakar N., May C. Production and Characterization of Bio-Char from the Pyrolysis of Empty Fruit Bunches. *American Journal of Applied Sciences*. 2011, 8: 984-988.
- [13] Hu J., Yu F., Lu Y. Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. *Catalysts*, 2012, 2: 303-326.
- [14] Brown R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. En: *Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. Brown R. C. Reino Unido:John Wiley & Sons Ltd, 2011. P. 1-10.
- [15] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 2004, 45: 651–671.
- [16] Mohan D., Pittman C., Steele P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*. 2006, 20: 848-889.
- [17] Meier D., Faix O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review. *Bioresource Technology*. 1999, 68: 71-77.
- [18] Patwardhan P. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. *Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis*. (Tesis de Grado) Iowa, EE.UU: Universidad del Estado de Iowa; 2010.
- [19] Ucar S., Ozkan A. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. *Bioresource Technology*. 2008, 99: 8771–8776.
- [20] Akhtar J., Amin N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16: 5101–5109.
- [21] Yan R., Yang H., Chin T., Liang D., Chen H., Zheng C. Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes. *Combustion and Flame*. 2005, 142: 24–32.
- [22] Bertero M., de la Puente G., Sedran U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*. 2012, 95: 263–271.
- [23] Demiral I., Eryazıcı A., Senzöz S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays L.*). *Biomass and Bioenergy*. 2012, 36: 43-49.

- [24] Kim S.W., Koo B.S., Ryu J.W., Lee J.S., Kim C.J., Lee D.H., Kim G.R., Choi S. Bio-oil from the pyrolysis of palm and *Jatropha* wastes in a fluidized bed. *Fuel Processing Technology*. 2013, 108: 118-124.
- [25] Ngo T.A., Kim J., Kim S.S. Fast pyrolysis of palm kernel cake using a fluidized bed reactor: Design of experiment and characteristics of bio-oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, 19: 137–143.
- [26] Zajec L. Slow pyrolysis in a rotary kiln reactor: Optimization and experiment. Slow pyrolysis in a rotary kiln reactor: Optimization and experiment (Tesis de maestría) Akureyri, Islandia, The School for Renewable Energy Science; 2009.
- [27] Miliarium.com. Propiedades térmicas de materiales (sitio en internet). Miliarium Aureum, S.L. Disponible en: <http://www.miliarium.com/Prontuario/Tablas/Quimica/PropiedadesTermicas.asp>. Acceso el 15 de septiembre 2014.
- [28] Hugo T.J. Pyrolysis of sugarcane bagasse (Tesis de maestría). Stellenbosch, Sudafrica: Universidad de Stellenbosch; 2010.
- [29] Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 200, 4: 1-73.
- [30] Sensoz S., Angin D. Yorgun S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*. 2000, 19: 271-279.
- [31] Yang H., Yan R. Chen H., Zheng C., Lee D., Liang D. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. *Combustion and Flame*. 2006, 146: 605–611.
- [32] Dupont C., Nocquet T., Da Costa Jr.J.A., Verne-Tournon C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 9743–9748.
- [33] Brownsort P.A. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. UKBRC Working Paper 5, Diciembre de 2009.

- [34] Hornung A., Apfelbacher A., Sagi S. Intermediate pyrolysis: a sustainable biomass to energy concept biothermal valorisation of biomass (BtVB) process. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2011, 70: 664-667.
- [35] Hossain A.K., Davies P.A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 21: 165-189.
- [36] Meier D., van de Beld B., Bridgwater A.V., Elliott D.C., Oasmaa A., Preto F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 20: 619–641.
- [37] Czernik S., Bridgwater A. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*. 2004, 18: 590-598.
- [38] Qiang L., Wen-Zhi L., Xi-Feng Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*. 2009, 50: 1376–1383.
- [39] Juste G.L, Salva Monfort J.J. Preliminary test on combustion of wood derived fast pyrolysis oils in a gas turbine combustor. *Biomass Bioenergy*. 2000, 19: 119-128.
- [40] Demirbas A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*. 2009: 50: 2782–2801.
- [41] Li L., Zhang H. Preparing levoglucosan derived from waste material by pyrolysis. *Energy Sources*. 2004, 26: 1053–1059.
- [42] Oasmaa A., Meie D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005, 73: 323-334.
- [43] Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 160: 265-288.
- [44] Patel R., Bandyopadhyay S., Ganesh A. Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy*. 2011, 36: 1535-1542.
- [45] Kawser M., Nash F. Oil palm shell as a source of phenol. *Journal of Oil Palm Research*. 2000, 12: 86-94.

- [46] Gilala J. Determination of phenols in water by High Performance Liquid Chromatography with a Uv-detector. (Tesis de grado). Kokkola, Finlandia: Central Ostrobothnia University Of Applied Sciences; 2010.
- [47] Greener INDUSTRY. Phenol. (sitio en internet). Greener INDUSTRY. Disponible en: <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/7PhenolProdMethods2.htm>. Acceso el 12 de abril de 2014.
- [48] Weber M.. Weber M. Phenols. En:Phenolics Resins: A century progress. Pilato L, Editor. USA: Springer; 2010. p. 9-23
- [49] Sukiran M.A., Chin C.M., Bakar N.K.A., Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. American Journal of Applied Sciences. 2009, 6: 869-875.
- [50] Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. Production of monomeric phenol by thermodynamical conversion of biomass: A riview. Bioresource Technology. 2001, 79: 277-299.
- [51] Kawser M.D.J., Farid N.A. Oil Pal Shell as a Source of Phenol. Journal of Oil Palm Research. 2000, 12: 86-94.
- [52] 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 de la Universidad del Zulia. 2012, 35: 252-260.
- [53] Treybal R. Extracción Líquida. En:Operaciones de Transferencia de Masa. García Rodriguez A., Lozano F., Editores. México: McGRAW-HILL; p. 529-600.
- [54] Vitasari C., Meindersma G., De Haan A. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. Bioresource Technology. 2011, 102: 7204-7210.
- [55] 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, 46: 764-768.
- [56] Murwanashyaka J.N., Pakdel H., Roy C. Seperation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. Separation and Purification Technology 2001, 24: 155-165.

- [57] Achladas G.E. Analysis of biomass pyrolysis liquids separation and characterization of phenols. *Journal of Chromatography*. 1991, 542: 263-275.
- [58] Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C.: Separation of phenols from eucalyptus: *Biomass and Bioenergy*. 1997, 13: 25-37.
- [59] Li J., Wang C., Yang Z. Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, 89: 218-224.
- [60] Zilnik L.F., Jazbinsek A. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*. 2012, 86: 157-170.
- [61] Jiang H., Fang Y., Fu Y., Guo Q. Studies on the extraction of phenol in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, B101: 179-190.
- [62] Kulprathipanja S. Cap. 3 Extraction with reaction. En: *Reactive separation process*. Taylor & Francis, New York. 2002. P. 51.
- [63] Quadros P.A., Baptista C.M.S.G. Effective interfacial area in agitated liquid–liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*. 2003, 58: 3935–3945.
- [64] Zha F.F., Fanea A.G., Fella C.J.D. Phenol Removal by Supported Liquid Membranes. *Separation Science and Technology*. 1994, 29: 2317-2343.
- [65] Ertaş, M., Alma M.H. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, 88: 22-29.
- [66] Onay O., Koçkar O.M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*. 2004, 26: 289 – 299
- [67] Encinar J.M., Beltran F.J., Bernalte A., Ramiro A., Gonzalez J.F. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperatura. *Biomass and Bioenergy*. 1996, 11: 397-409.
- [68] García-Pérez M., Chaala A., Roy C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002, 65: 111–136.
- [69] Carrier M., Hugo T., Gorgens J., Knoetze H., Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011, 90: 18–26.

- [70] Tsai M.T., Lee M.K., Chang Y.M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006, 76: 230–237.
- [71] Asadullah M., Rahman M.A., Ali M.M., Rahman M.S., Motin M.A., Sultan M.B., Alam M.R. Production of bio-oil fixed bed pyrolysis of bagasse, *Fuel*. 2007, 86: 2514–2520.
- [72] Azizan M.T., Yusup S., Mohd Laziz F.D., Ahmad M.M. Production of bio-oil from oil palm's empty fruit bunch via pyrolysis, in: Perkovsky L., Dionysiou D., Zadeh L., Kostic M., Gonzalez-Concepcion C., Jaberg H., Mastorakis N, Zaharim A., Sopian K. (Eds.), 3rd WSEAS International Conference on Renewable Energy Sources, 2009 July 1–3, Canary Islands, Spain, WSEAS Press, La Laguna, pp. 228–233, 2009
- [73] Abnisa F., Wan Daud W., Sahu J. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Energy*. 2011; 35: 3604-3616.
- [74] 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. *Analytical Chemistry*. 1994, 66: 1799-1807.
- [75] 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, 60: 41–54.
- [76] 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, pp.8, Thailand, 2011.
- [77] Greminger D.C., Burns G.P., Lynn S., Hanson D.N., King C.J.: Solvent Extraction of Phenols from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1982, 21: 51-54.
- [78] Toth L.: Separation and Analysis of Phenol Fractions from Smokehouse. *Fleischwjrtsch.*, 1980, 60: 728-736.

- [79] Badger P., Badger S., Puettmann M., Steele P., Cooper J. Techno-economic analysis: preliminary assessment of pyrolysis oil production costs and material energy balance associated with a transportable fast pyrolysis system. *Bioresource*. 2011, 6: 34–47.
- [80] Khor K., Lim K., Zainal A. Characterization of bio-oil: a by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *American Journal of Applied Science*. 2009, 9:1647–1652.
- [81] Chiaramonti D., Oasmaa A., Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2007, 11: 1056–1086.
- [82] Agblevor F., Besler S., Evans R.J. Inorganic compounds in biomass feedstocks: their role in char formation and effect on the quality of fast pyrolysis oils. En: *Biomass pyrolysis liquid properties and combustion meeting*, Estes Park, Colorado, USA, p, 26–28 September 1994. NREL-CP-430-7215, NTIS, Springfield, USA; 1995. p. 355–61.
- [83] Chiaramonti D., Oasmaa A., Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2007, 11: 1056–1086.
- [84] Agblevor F., Besler S., Evans R.J. Inorganic compounds in biomass feedstocks: their role in char formation and effect on the quality of fast pyrolysis oils. En: *Biomass pyrolysis liquid properties and combustion meeting*, Estes Park, Colorado, USA, p, 26–28 September 1994. NREL-CP-430-7215, NTIS, Springfield, USA; 1995. p. 355–61.
- [85] Kim S., Jung S., Kim J. Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource Technologies*. 2010, 101: 9294–9300.
- [86] Uzon B.B., Apaydin-Varol E., Ates F., Pütün A.E. Synthetic fuel production from tea waste: characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*. 2010, 89: 176–184.
- [87] Chen G., Andries J., Luo Z., Spliethoff H, Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. *Energy Conversion and Management*. 2003, 44: 1875–1884.

- [88] Uemura Y., Omar W., Razlan S., Afif H., Yusup S., Onoe K. Mass and energy yields of bio-oil obtained by microwave-induced pyrolysis of oil palm kernel shell. *Journal of the Japan Institute of Energy*. 2012, 91: 954–959.
- [89] Miller R.S., Bellan J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicelluloses and lignin kinetics. *Combustion Science and Technology*. 1997, 126: 97–137.
- [90] Déglise X. Les conversions thermochimiques du bois, *Revue Forestière Française*. 1982, 4: 249–270.
- [91] Scott D., Paterson L., Piskorz J., Radlein D. Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, 57: 169–176.
- [92] Abdullah N., Gerhauser H. Bio-oil derived from empty fruit bunches. *Fuel*. 2008, 87: 2606–2613
- [93] Sulaiman F., Abdullah N. Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm. *Energy*. 2011, 36: 2352–2359.
- [94] Misson M., Roslindawati H., Kamaroddin M.F.A., Amin N.A.S. Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*. 2009, 100: 2867–2873.
- [95] Chemicalbook. Cis-9-Octadecenoic acid methyl ester Basic information (sitio en internet). Chemicalbook Inc. Disponible en: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2223751_EN.htm.
Acceso el 19 de septiembre 2014.
- [96] Islam M.N., Beg M.R.A., Islam M.R. Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization. *Renewable Energy*. 2005, 30: 413–420.
- [97] Titiloye J.O., Bakar M.S., Odetoye T.E. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. *Industrial Crops and Products*. 2013, 47: 199–203.
- [98] Pütün A.E., Apaydın E., Pütün E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*. 2004, 29: 2171–2180.

- [99] Pütün A.E., Uzun B.B., Apaydın E., Pütün E. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*. 2005 87: 25-32
- [100] Ma A.N., Yusof Basiron M.P.O.B. Biomass energy from the palm oil Industry in Malaysia. *Ingenieur*. 2005, 27, 18–25.
- [101] Vispute T. Pyrolysis Oils: Characterization, Stability Analysis and Catalytic Upgrading to Fuels and Chemicals (tesis doctoral). Amherst, EE.UU, University of Massachusetts – Amherst; 2011.
- [102] Imam T., Capareda S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, 93: 170-177.
- [103] Open Notebook Science Challenge. (sitio en internet). Phenol: <http://showme.physics.drexel.edu/onsc/models/solventselector.php?csids=971&limreact=0&limprod=0&bp=0&washes=2&e=>. Acceso el 12 de diciembre 2013.
- [104] Open Notebook Science Challenge (sitio en internet). o-Cresol. <http://showme.physics.drexel.edu/onsc/models/solventselector.php?csids=13835772&limreact=0&limprod=0&bp=0&washes=2&e=>. Acceso el 12 de diciembre 2013
- [105] Open Notebook Science Challenge (sitio en internet). p-Cresol. <http://showme.physics.drexel.edu/onsc/models/solventselector.php?csids=13839082&limreact=0&limprod=0&bp=0&washes=0>. Acceso el 12 de diciembre 2013.
- [106] Marcilla A. Introducción a las operaciones de separación: Contacto continuo Tema 1 Extracción líquido-líquido I. Mezclas inmiscibles. Separación por contacto discontinuo. Murcia: Publicaciones de la Universidad de Alicante; 1999.
- [107] Zilnik L.F., Jazbinsek A. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*. 2012: 86, 157-170.
- [108] Won K. W. Prausnitz J.M., Distribution of phenolic solutes between water and polar organic solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1975, 7: 661-670.
- [109] Yur'ev A., Yu L., Kiprianov I., Yudkevich Y.D. *Gidroliz. Lesokhim. Promysh.* 1977, 8: 21.

[110] Ocon García J., Tojo Barreiro G. Extracción líquido-líquido. En: Problemas de ingeniería química operaciones básicas Tomo 2. Madrid, España, Editorial Aguilar S.A. 1982. P. 111-207.

[111] McQuarrie D.A., Rock P.A., Gallogly E.B. General Chemistry, University Science Books, Mill Valley, EE.UU. 2011.

[112] Walters F.H., Parker L.R., Morgan S.L., Deming S.N. Sequential simplex optimization: a technique for improving quality and productivity in research, development, and manufacturing. Estados Unidos: CRC Press, 1991.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah N.**, Gerhauser H. Bio-oil derived from empty fruit bunches. *Fuel*. 2008, 87: 2606–2613
- Abnisa F.**, Wan Daud W., Sahu J. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Energy*. 2011; 35: 3604-3616.
- Achladas G.E.** Analysis of biomass pyrolysis liquids separation and characterization of phenols. *Journal of Chromatography*. 1991, 542: 263-275.
- Agblevor F.**, Besler S., Evans R.J. Inorganic compounds in biomass feedstocks: their role in char formation and effect on the quality of fast pyrolysis oils. En: *Biomass pyrolysis liquid properties and combustion meeting*, Estes Park, Colorado, USA, p, 26–28 September 1994. NREL-CP-430-7215, NTIS, Springfield, USA; 1995. p. 355–61.
- Akhtar J.**, Amin N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16: 5101–5109.
- Amen-Chen C.**, Pakdel H., Roy C.: Separation of phenols from eucalyptus: *Biomass and Bioenergy*. 1997, 13: 25-37.
- Amen-Chen C.**, Pakdel H., Roy C. Production of monomeric phenol by thermodynamical conversion of biomass: A riview. *Bioresource Technology*. 2001, 79: 277-299.
- Asadullah M.**, Rahman M.A., Ali M.M., Rahman M.S., Motin M.A., Sultan M.B., Alam M.R. Production of bio-oil fixed bed pyrolysis of bagasse, *Fuel*. 2007, 86: 2514–2520.
- Azizan M.T.**, Yusup S., Mohd Laziz F.D., Ahmad M.M. Production of bio-oil from oil palm's empty fruit bunch via pyrolysis, in: *Perkovsky L., Dionysiou D., Zadeh L., Kostic M., Gonzalez-Concepcion C., Jaberg H., Mastorakis N, Zaharim A., Sopian K. (Eds.), 3rd WSEAS International Conference on Renewable Energy Sources*, 2009 July 1–3, Canary Islands, Spain, WSEAS Press, La Laguna, pp. 228–233, 2009

- Badger P.**, Badger S., Puettmann M., Steele P., Cooper J. Techno-economic analysis: preliminary assessment of pyrolysis oil production costs and material energy balance associated with a transportable fast pyrolysis system. *Bioresource*. 2011, 6: 34–47.
- Basu P.**, Introduction. En: *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Editorial Elsevier. 2010. p. 1-25.
- Bertero M.**, de la Puente G., Sedran U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*. 2012, 95: 263–271.
- 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, pp.8, Thailand, 2011.
- Bridgwater A. V.**, Peacocke G. V. C. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, 4: 1-73.
- Bridgwater A.V.** Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*. 2012, 38: 68-94.
- Brown R. C.** Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. En: *Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. Brown R. C. Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd, 2011. P. 1-10.
- Brownsort P.A.** Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. *Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability*. UKBRC Working Paper 5, Diciembre de 2009.
- Busca G.**, Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 160: 265-288.
- Carrier M.**, Hugo T., Gorgens J., Knoetze H., Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011, 90: 18–26.

Chemicalbook. Cis-9-Octadecenoic acid methyl ester Basic information (sitio en internet). Chemicalbook Inc. Disponible en: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2223751_EN.htm.

Acceso el 19 de septiembre 2014.

Chen G., Andries J., Luo Z., Spliethoff H, Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. *Energy Conversion and Management*. 2003, 44: 1875–1884.

Chiaramonti D., Oasmaa A., Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2007, 11: 1056–1086.

Czernik S., Bridgwater A. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*. 2004, 18: 590-598.

Déglise X. Les conversions thermochimiques du bois, *Revue Forestière Française*. 1982, 4: 249–270.

Demiral I., Eryazıcı A., Senzöz S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (Zea mays L.). *Biomass and Bioenergy*. 2012, 36: 43-49.

Demirbas, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*. 2009, 86: S108-S117.

Demirbas A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*. 2009: 50: 2782–2801.

Dupont C., Nocquet T., Da Costa Jr.J.A., Verne-Tournon C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 9743–9748.

Encinar J.M., Beltran F.J., Bernalte A., Ramiro A., Gonzalez J.F. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperatura. *Biomass and Bioenergy*. 1996, 11: 397-409.

Ertaş, M., Alma M.H. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis L.*) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, 88: 22-29.

Escalante H., et al. Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Colombia: Ediciones Universidad Industrial de Santander, 2010.

FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics. (sitio en internet). Disponible en: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acceso el 02 de septiembre 2014.

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

Gilala J. Determination of phenols in water by High Performance Liquid Chromatography with a Uv-detector. (Tesis de grado). Kokkola, Finlandia: Central Ostrobothnia University Of Applied Sciences; 2010.

Greener INDUSTRY. Phenol. (sitio en internet). Greener INDUSTRY. Disponible en: <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/7PhenolProdMethods2.htm>. Acceso el 12 de abril de 2014.

Greminger D.C., Burns G.P., Lynn S., Hanson D.N., King C.J.: Solvent Extraction of Phenols from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1982, 21: 51-54.

Hornung A., Apfelbacher A., Sagi S. Intermediate pyrolysis: a sustainable biomass to energy concept biothermal valorisation of biomass (BtVB) process. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2011, 70: 664-667.

Hossain A., Davies P. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 21: 165–189.

Hu J., Yu F., Lu Y. Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. *Catalysts*, 2012, 2: 303-326.

Hugo T.J. Pyrolysis of sugarcane bagasse (Tesis de maestría). Stellenbosch, Sudafrica: Universidad de Stellenbosch; 2010.

Imam T., Capareda S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, 93: 170-177.

Islam M.N., Beg M.R.A., Islam M.R. Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization. *Renewable Energy*. 2005, 30: 413–420.

Juste G.L, Salva Monfort J.J. Preliminary test on combustion of wood derived fast pyrolysis oils in a gas turbine combustor. *Biomass Bioenergy*. 2000, 19: 119-128.

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

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. *Analytical Chemistry*. 1994, 66: 1799-1807.

Kawser M.D.J., Farid N.A. Oil Pal Shell as a Source of Phenol. *Journal of Oil Palm Research*. 2000, 12: 86-94.

Khor K., Lim K., Zainal A. Characterization of bio-oil: a by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *American Journal of Applied Science*. 2009, 9:1647–1652.

Kim S., Jung S., Kim J. Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource Technologies*. 2010, 101: 9294–9300.

Kim S.W., Koo B.S., Ryu J.W., Lee J.S., Kim C.J., Lee D.H., Kim G.R., Choi S. Bio-oil from the pyrolysis of palm and *Jatropha* wastes in a fluidized bed. *Fuel Processing Technology*. 2013, 108: 118-124.

Kulprathipanja S. Cap. 3 Extraction with reaction. En: *Reactive separation process*. Taylor & Francis, New York. 2002. P. 51.

Lerkkasemsan N., Achenie L.E.K.: Pyrolysis of biomass - fuzzy modeling. *Renewable Energy*. 2014, 66: 747-758.

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

Li L., Zhang H. Preparing levoglucosan derived from waste material by pyrolysis. *Energy Sources*. 2004, 26: 1053–1059.

Ma A.N., Yusof Basiron M.P.O.B. Biomass energy from the palm oil Industry in Malaysia. *Ingenieur*. 2005, 27, 18–25.

- Marcilla A.** Introducción a las operaciones de separación: Contacto continuo Tema 1 Extracción líquido-líquido I. Mezclas inmiscibles. Separación por contacto discontinuo. Murcia: Publicaciones de la Universidad de Alicante; 1999.
- McQuarrie D.A., Rock P.A., Gallogly E.B.** General Chemistry, University Science Books, Mill Valley, EE.UU. 2011.
- Meier D., Faix O.** State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review. *Bioresource Technology*. 1999, 68: 71-77.
- Meier D., van de Beld B., Bridgwater A.V., Elliott D.C., Oasmaa A., Preto F.** State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 20: 619–641.
- Miller R.S., Bellan J.** A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicelluloses and lignin kinetics. *Combustion Science and Technology*. 1997, 126: 97–137.
- MILLIARIUM**, Miliarium.com. Propiedades térmicas de materiales (sitio en internet). Miliarium Aureum, S.L. Disponible en: <http://www.miliarium.com/Prontuario/Tablas/Quimica/PropiedadesTermicas.asp>. Acceso el 15 de septiembre 2014.
- Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural.** Corporación Colombiana Internacional–CCI, DANE, Oferta Agropecuaria ENA 2010, Bogotá, Colombia; 2010.
- Misson M., Roslindawati H., Kamaroddin M.F.A., Amin N.A.S.** Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*. 2009, 100: 2867–2873.
- Mohan D., Pittman C., Steele P.** Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*. 2006, 20: 848-889.
- Murwanashyaka J.N., Pakdel H., Roy C.** Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology* 2001, 24: 155-165.
- Ngo T.A., Kim J., Kim S.S.** Fast pyrolysis of palm kernel cake using a fluidized bed reactor: Design of experiment and characteristics of bio-oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, 19: 137–143.

- Oasmaa** A., Meie D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005, 73: 323-334.
- Ocon** García J., Tojo Barreiro G. Extracción líquido-líquido. En: *Problemas de ingeniería química operaciones básicas Tomo 2*. Madrid, España, Editorial Aguilar S.A. 1982. P. 111-207.
- Onay** O., Koçkar O.M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*. 2004, 26: 289 – 299.
- Open Notebook Science Challenge**. (sitio en internet). Phenol: <http://showme.physics.drexel.edu/onsc/models/solventselector.php?csids=971&limreact=0&limprod=0&bp=0&washes=2&e=>. Acceso el 12 de diciembre 2013.
- Open Notebook Science Challenge**. (sitio en internet). o-Cresol. <http://showme.physics.drexel.edu/onsc/models/solventselector.php?csids=13835772&limreact=0&limprod=0&bp=0&washes=2&e=>. Acceso el 12 de diciembre 2013
- Open Notebook Science Challenge**. (sitio en internet). p-Cresol. <http://showme.physics.drexel.edu/onsc/models/solventselector.php?csids=13839082&limreact=0&limprod=0&bp=0&washes=0>. Acceso el 12 de diciembre 2013.
- 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, 46: 764-768.
- Patel** R., Bandyopadhyay S., Ganesh A. Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy*. 2011, 36: 1535-1542.
- Patwardhan** P. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. *Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis*. (Tesis de Grado) Iowa, EE.UU: Universidad del Estado de Iowa; 2010.
- Pütün** A.E., Apaydın E., Pütün E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*. 2004, 29: 2171–2180.
- Pütün** A.E., Uzun B.B., Apaydın E., Pütün E. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*. 2005 87: 25-32

Qiang L., Wen-Zhi L., Xi-Feng Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*. 2009, 50: 1376–1383.

Quadros P.A., Baptista C.M.S.G. Effective interfacial area in agitated liquid–liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*. 2003, 58: 3935–3945.

Red de Información y Comunicación Estratégica del Sector Agropecuario – AGRONET Colombia. Reporte producción nacional por producto. (Sitio en internet). Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural Colombia. Disponible en: http://www.agronet.gov.co/www/htm3b/ReportesAjax/parametros/reporte16_2011.aspx?cod=16. Acceso el 03 de septiembre 2014.

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, 60: 41–54.

Scott D., Paterson L., Piskorz J., Radlein D. Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, 57: 169–176.

Sensoz S., Angin D. Yorgun S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*. 2000, 19: 271-279.

Sukiran M.A., Chin C.M., Bakar N.K.A., Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. *American Journal of Applied Sciences*. 2009, 6: 869-875.

Sukiran M. A., Kheang L., Bakar N., May C. Production and Characterization of Bio-Char from the Pyrolysis of Empty Fruit Bunches. *American Journal of Applied Sciences*. 2011, 8: 984-988.

Sulaiman F., Abdullah N. Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm. *Energy*. 2011, 36: 2352–2359.

Titiloye J.O., Bakar M.S., Odetoeye T.E. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. *Industrial Crops and Products*. 2013, 47: 199-203.

Toth L.: Separation and Analysis of Phenol Fractions from Smokehouse. *Fleischwirtsch.*, 1980, 60: 728-736.

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

Tsai M.T., Lee M.K., Chang Y.M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006, 76: 230–237.

Uemura Y., Omar W., Razlan S., Afif H., Yusup S., Onoe K. Mass and energy yields of bio-oil obtained by microwave-induced pyrolysis of oil palm kernel shell. *Journal of the Japan Institute of Energy*. 2012, 91: 954–959.

Ucar S., Ozkan A. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. *Bioresource Technology*. 2008, 99: 8771–8776.

UNFCCC,. Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, EB-20, 2005, Appendix 8, July.

Uzon B.B., Apaydin-Varol E., Ates F., Pütün A.E. Synthetic fuel production from tea waste: characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*. 2010, 89: 176–184.

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 de la Universidad del Zulia*. 2012, 35: 252-260.

Vispute T. *Pyrolysis Oils: Characterization, Stability Analysis and Catalytic Upgrading to Fuels and Chemicals* (tesis doctoral). Amherst, EE.UU, University of Massachusetts – Amherst; 2011.

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

Walters F.H., Parker L.R., Morgan S.L., Deming S.N. *Sequential simplex optimization: a technique for improving quality and productivity in research, development, and manufacturing*. Estados Unidos: CRC Press, 1991.

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

Won K. W. Prausnitz J.M., Distribution of phenolic solutes between water and polar organic solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1975, 7: 661-670.

- World Energy Council.** World Energy Resources: 2013 Survey. Londres, Inglaterra; 2013
- Yaman S.** Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management. 2004, 45: 651–671.
- Yan R., Yang H., Chin T., Liang D., Chen H., Zheng C.** Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes. Combustion and Flame. 2005, 142: 24–32.
- Yang H., Yan R. Chen H., Zheng C., Lee D., Liang D.** Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. Combustion and Flame. 2006, 146: 605–611.
- Yur'ev A., Yu L., Kiprianov I., Yudkevich Y.D.** Hidroliz. Lesokhim. Promysh. 1977, 8: 21.
- Zajec L.** Slow pyrolysis in a rotary kiln reactor: Optimization and experiment. Slow pyrolysis in a rotary kiln reactor: Optimization and experiment (Tesis de maestría) Akureyri, Islandia, The School for Renewable Energy Science; 2009.
- Zha F.F., Fanea A.G., Fella C.J.D.** Phenol Removal by Supported Liquid Membranes. Separation Science and Technology. 1994, 29: 2317-2343.
- Zilnik L.F., Jazbinsek A.** Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. Separation and Purification Technology. 2012, 86: 157-170.

ANEXOS

ANEXO A METODOLOGÍA SIMPLEX

De acuerdo con Walters *et al.* [112] un SIMPLEX corresponde a una figura geométrica que tiene un número de vértices igual a uno más que el número de dimensiones en el espacio factorial. De manera general, si k es el número de dimensiones en un espacio factorial entonces el simplex estará definido por $k+1$ puntos en dicho espacio. Por ejemplo, si se tienen un espacio de dos dimensiones (2D) el simplex se desarrollaría como una sucesión de triángulos.

Cuando se utiliza un SIMPLEX para la optimización de experimentos, cada vértice corresponde al conjunto de condiciones a las cuales se llevará a cabo una prueba. Los resultados del experimento en cada vértice determinarán las condiciones experimentales del siguiente punto.

El SIMPLEX puede moverse en un espacio adyacente al rechazar un vértice, generalmente el que dio la peor respuesta, y así proyectar a través de la media de los vértices restantes un nuevo vértice del lado opuesto. Las coordenadas de un vértice pueden ser expresadas de manera concisa usando la notación matemática de un vector.

En la aplicación de la metodología SIMPLEX en la optimización del proceso de pirólisis para la producción de bio-oil abarcó un espacio factorial de tres dimensiones (3D): Temperatura (T), tiempo de residencia (τ) y diámetro de partícula (D_p), esto implicó que los SIMPLEX fueran tetraedros. La variable de respuesta fue el rendimiento de bio-oil (%Rend.) obtenido en cada prueba.

A continuación se describe el algoritmo desarrollado en la metodología para cada biomasa:

1) Se establecieron las condiciones iniciales (T, τ , Dp) para las primeras cuatro pruebas, de ésta manera se tuvo el primer SIMPLEX (primer tetraedro: X1, X2, X3, X4).

2) Se realizaron las pruebas y se calcularon los rendimientos de bio-oil obtenidos en cada una de ellas.

3) De acuerdo al rendimiento obtenido se clasifico cada prueba (vértice) como: La mejor (B), la segunda mejor (N1), la tercera mejor (N2) y la peor (W).

4) Una vez categorizada las pruebas se utilizó la siguiente tabla de cálculo en Excel para determinar las condiciones de la siguiente prueba (X5), categorizada como R.

	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend. [%]		
Condiciones de operación					B	
					N1	
					N2	
<hr/>						
S						
<hr/>						
P=S/k						
<hr/>						
W						
<hr/>						
P-W						
<hr/>						
R=P+(P-W)						
<hr/>						

En donde

-**S** es la sumatoria de los factores individuales de las pruebas B, N1 y N2.

-**P** es el promedio de los factores individuales de las pruebas B, N1 y N2.

-**W** es la prueba con el peor rendimiento de bio-oil.

-(P-W) es la diferencia entre los factores promedio y los factores de la peor prueba. En la metodología SIMPLEX esta diferencia proyecta W a través de P para producir la reflexión de un nuevo vértice.

-R es la nueva prueba determinada por el método, en la metodología SIMPLEX R es la reflexión de W que pasa por P.

5) Posteriormente, se lleva a cabo la nueva prueba (R) y se obtiene un rendimiento mayor que el de la peor prueba (W) del primer SIMPLEX, por consiguiente la prueba R sustituye a la W del primer SIMPLEX. Nuevamente se categorizan las nuevas 4 pruebas como se menciona en el punto 3 y se repite el procedimiento que da lugar al segundo SIMPLEX.

6) Se continúa nuevamente con el paso 4 para determinar ahora las condiciones a las que se debe realizar la nueva prueba R y así, de la misma forma para las siguientes pruebas, hasta alcanzar el óptimo.

Existen dos criterios de parada de la metodología SIMPLEX, el primero es un criterio matemático y el segundo es un criterio experimental (operacional).

El criterio matemático implica que si la respuesta de R es peor que la de W, se plantea nuevamente el SIMPLEX pero intercambiando las posiciones de W y N2 obteniendo así un R', pero si la respuesta de éste es peor que la de N2 y W se plantea otra vez un nuevo SIMPLEX intercambiando las posiciones de N2 y N1 obteniendo así un R''. Sin embargo, llegado el caso que la respuesta de éste sea peor que la de N1, N2 y W implica que B es el punto óptimo y que N1, N2 y W son puntos frontera que lo rodean. Este criterio está sujeto a las limitaciones físicas del sistema experimental.

Por otra parte, el criterio experimental, el cual fue empleado en el desarrollo de la metodología, considera aspectos como el límite de operación del equipo y las variaciones poco significativas del rendimiento del bio-oil comparado con los rendimientos anteriores, junto con un consumo energético moderado (alcanzar

altos rendimientos a temperaturas no tan altas) para dar por terminada la optimización.

Para el caso particular del presente estudio la tabla de cálculo expuesta anteriormente puede simplificarse empleando las siguientes ecuaciones:

$$*T_R = \left(\frac{2}{3}\right)(T_B + T_{N1} + T_{N2}) - T_W$$

$$*\tau_R = \left(\frac{2}{3}\right)(\tau_B + \tau_{N1} + \tau_{N2}) - \tau_W$$

$$*Dp_R = \left(\frac{2}{3}\right)(Dp_B + Dp_{N1} + Dp_{N2}) - Dp_W$$

ANEXO B PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS

PROTOCOLO DE CARGA

Para cargar el reactor de pirólisis se deben seguir los siguientes pasos:

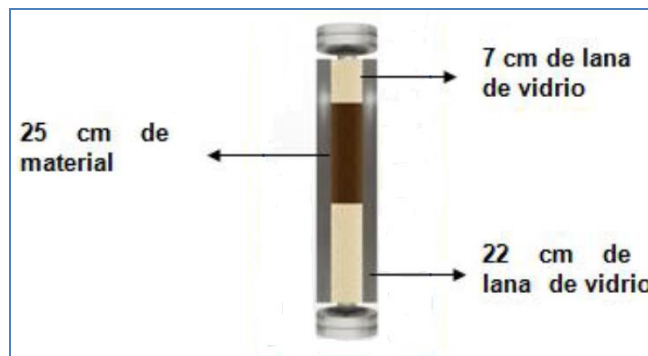
- 1) Definir previamente el diámetro de partícula para conocer la densidad aparente.
- 2) Calcular, pesar y registrar la cantidad de biomasa (m_R) que ocupará el volumen de carga para la altura de lecho establecida, mediante la siguiente expresión.

$$m_R = \rho_{apa} \cdot V_T$$

Donde ρ_{apa} es la densidad aparente del diámetro de partícula seleccionado para la prueba [g/cm^3] y V_T es el volumen total del lecho.

Para el presente estudio se estableció una altura de lecho de 25 cm dando como volumen de carga $240,53\text{cm}^3$.

- 3) Cortar, pesar y registrar la cantidad de lana de vidrio (empleada como soporte), teniendo en cuenta las especificaciones dadas en la siguiente figura.



4) Cargar al reactor la lana de vidrio inferior (22cm), luego ubicar la rejilla metálica, el empaque de grafito-acero y finalmente la tapa, la cual para garantizar un cierre hermético sus tornillos deben ser ajustados en forma de cruz.

5) Posteriormente, cargar la biomasa por la parte superior evitando cualquier pérdida de masa. En el momento de cargar se recomienda dar pequeños golpes al reactor para nivelar el lecho. No compactar el lecho.

6) Seguido, cargar la lana superior (7cm), ubicar la segunda rejilla, el empaque de grafito-acero y la tapa. El cierre se realiza de forma similar a la expuesta en el punto 4.

7) Montar el reactor en el soporte y conectar las tuberías de entrada y salida del mismo.

8) Por último, pesar, registrar e instalar las trampas de enfriamiento.

PROTOCOLO DE PRUEBA DE FUGAS

Para garantizar la eficiencia del proceso y evitar pérdidas de presión, una vez cargado, montado el reactor e iniciada la prueba, es necesario realizar una prueba de fugas, como se muestra a continuación.

1) Abrir todas las válvulas del sistema, exceptuando la válvula de entrada y salida de gases.

2) Abrir la válvula del flujómetro que controla la entrada de nitrógeno hasta que la presión del sistema, dada por el manómetro de la parte superior, alcance 2bar relativos. Una vez alcanzado este valor cerrar la válvula del flujómetro a la entrada.

3) Aplicar sobre las uniones del sistema, principalmente las de conexión del reactor y las trampas, una solución de agua/jabón y observar cuidadosamente la posible formación de burbujas.

4) En caso de presentar burbujeo hacer la revisión correspondiente y ajustar. En caso contrario, dejar presurizada la unidad piloto por al menos 6 horas. Una vez haya transcurrido ese tiempo corroborar si la disminución de la presión es menor al 10% de tal forma que se garantice que el sistema esté libre de fugas significativas.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Una vez establecidas las condiciones operacionales de la prueba: temperatura (T), tiempo de residencia (τ) y diámetro de partícula (D_p), se debe seguir la siguiente secuencia para el arranque y parada de la unidad piloto.

1) Despresurizar el sistema luego de la prueba de fugas, abriendo la válvula de salida de gases a la atmosfera.

2) Ajustar la presión del nitrógeno, de tal manera que el manómetro de la unidad indique 1bar relativo de presión. Además, ajustar el flujo de nitrógeno al valor determinado para la prueba. Dejar estabilizar al menos 5 minutos. Tomar registro de ese valor inicial.

4) Mientras se estabiliza en flujo de nitrógeno, encender el cordón de calentamiento y cargar las trampas 1 y 2 con hielo normal y con hielo seco, respectivamente.

5) Una vez estabilizado el flujo de nitrógeno, proceder a encender el horno y fijar el set point de la temperatura (T) a la que se debe realizar la prueba. Ajustado ese valor se da inicio a la toma de datos de tiempo, temperatura del horno y el flujo de

gases a la salida del sistema. En el ANEXO C se muestra la tabla de toma de datos.

6) El tiempo de reacción establecido para que ocurra la descomposición térmica de la biomasa es de aproximadamente 34 minutos. Dicho valor puede variar según el material que se haya cargado. Posterior a este tiempo se debe cambiar el set point de la temperatura del horno a 25°C para. La toma de datos se da hasta que la temperatura del sistema haya disminuido y los gases producidos terminen de evacuar el sistema, es decir que el flujómetro marque nuevamente el valor del flujo inicial de nitrógeno. Se recomienda abrir el horno cuando la temperatura sea menor a 250°C para acelerar el enfriamiento.

PROTOCOLO DE DESCARGA

La descarga del reactor se debe realizar cuando la temperatura del horno sea inferior a 50°C. Se recomienda usar guantes de protección además de las siguientes indicaciones:

1) Desmontar el reactor del soporte del horno y abrirlo por la parte superior. Igual que al momento de cargar, los tornillos deben desajustarse en forma de cruz.

2) Retirar, pesar y registrar la lana de vidrio superior. Parte del bio-oil producido condensa sobre ella y su cuantificación es importante al momento de calcular rendimiento. Para ello, se recomienda utilizar una lámina de papel aluminio previamente pesada para recoger la lana y evitar ensuciar la balanza.

3) A continuación, retirar el biochar del reactor y disponerlo sobre una lamina de papel aluminio previamente pesada. Si es necesario, dar pequeños golpes al reactor para garantizar la total recolección del material. Pesar y registrar de inmediato.

4) Abrir la parte inferior del reactor, procediendo de igual manera que en la parte superior. Retirar y pesar la lana de vidrio de manera similar a como se realizó con la superior, una pequeña cantidad de carbón queda adherida y debe ser cuantificada para el cálculo del rendimiento de este producto y el cierre de balance.

5) Teniendo en cuenta las medidas de seguridad correspondientes, desmontar las trampas. Posteriormente, desajustar las uniones de la tubería a la salida y entrada de cada una de ellas, con el fin de hacer pasar un flujo de nitrógeno directamente sobre cada una de ellas para retirar el bio-oil retenido en la tubería. Una vez se haya retirado la máxima cantidad de bio-oil de la tubería se procede a pesar cada una de las trampas y registrar su peso.

6) Finalmente, lavar las tuberías de las trampas con 15ml de diclorometano y emplear nuevamente flujo de nitrógeno para remover la suciedad de la tubería, garantizando que el bio-oil producido en la siguiente prueba corresponda netamente a dicha prueba y no una mezcla de las anteriores.

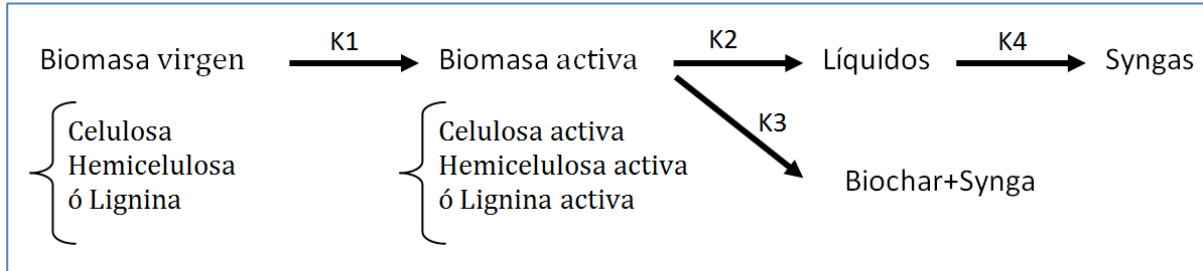
ANEXO C TABLA DE TOMA DE DATOS Y CIERRE DE BALANCE

Prueba N°	Fecha	Nombre	
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
Diámetro de partícula D_p [mm]	Material	Flujo de N ₂ inicial [ml/min]	
Densidad aparente ρ_{apa} [kg/m ³]	Longitud del lecho [cm]	Temperatura de rxn. [°C]	
Masa cargada [g]	Lana superior [g]	Trampa 1 [g]	
Tiempo de rxn [min]	Lana inferior [g]	Trampa 2 [g]	
INICIO DE PRUEBA			
Temperatura del reactor [°C]	Flujo de N ₂ [ml/min]	Tiempo [min]	Observaciones

TABLA DE REPORTE DE RESULTADOS

Bio-oil		
Trampa 1 [g]	Trampa 2 [g]	BIO-OIL TOTAL [g]
Trampa 1 + Bio-oil [g]	Trampa 2 + Bio-oil [g]	
		Rendimiento [%]
Al* [g]	Al*+Lana sup.+Bio-oil [g]	
Carbon (char)		
Alum* [g]	Alum*+Lana inf.+char [g]	CHAR TOTAL [g]
Alum [g]	Alum+char [g]	Rendimiento [%]
Gas (singas)		
SINGAS TOTAL [g]	Rendimiento [%]	
CIERRE DE BALANCE [%]		

**ANEXO D MECANISMO DE REACCIÓN DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA
PROPUESTO POR MILLER Y BELLAN Y SUS PARÁMETROS CINÉTICOS**



Adaptado de "A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicelluloses and lignin kinetics. En: Combustion Science and Technology. 1997, 126: 97–137"

Constante	Factor pre-exponencial [1/s]	Energía de activación [MJ/mol]
k_1^C	$2,80 \times 10^{19}$	242,4
k_2^C	$3,28 \times 10^{14}$	196,5
k_3^C	$1,30 \times 10^{10}$	150,5
k_1^H	$2,10 \times 10^{16}$	186,7
k_2^H	$8,75 \times 10^{15}$	202,4
k_3^H	$2,60 \times 10^{11}$	145,7
k_1^L	$9,60 \times 10^8$	107,6
k_2^L	$1,50 \times 10^9$	143,8
k_3^L	$7,7 \times 10^6$	111,4
k_4	$4,28 \times 10^6$	108,0

Por simplicidad, todas las reacciones se tomaron irreversibles de primer orden y de tipo Arrhenius

$$K_j = A_j \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right)$$

Donde

K_j es la velocidad de reacción j .

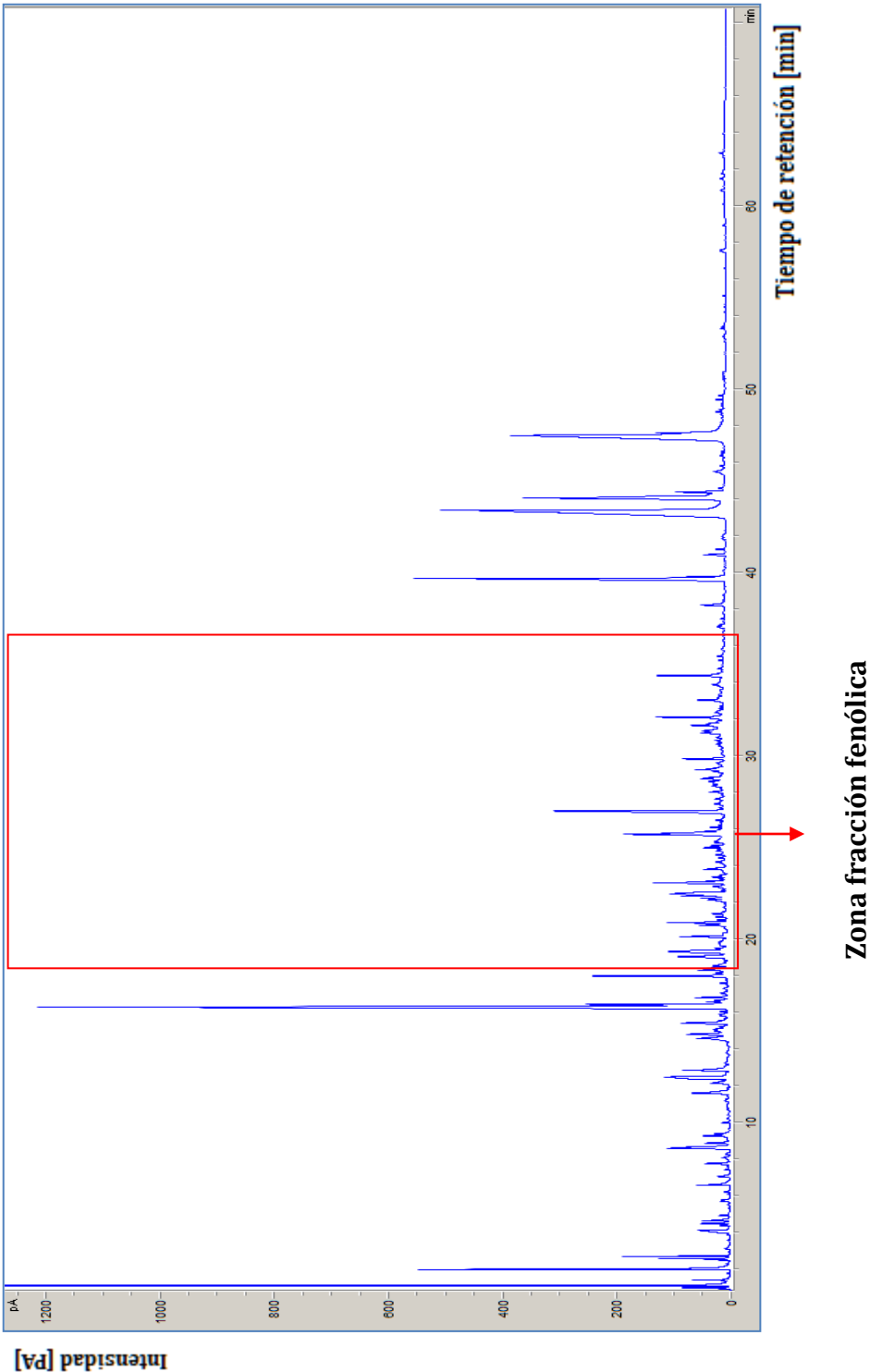
A_j es el factor pre-exponencial.

E_j es la energía de activación de la reacción j .

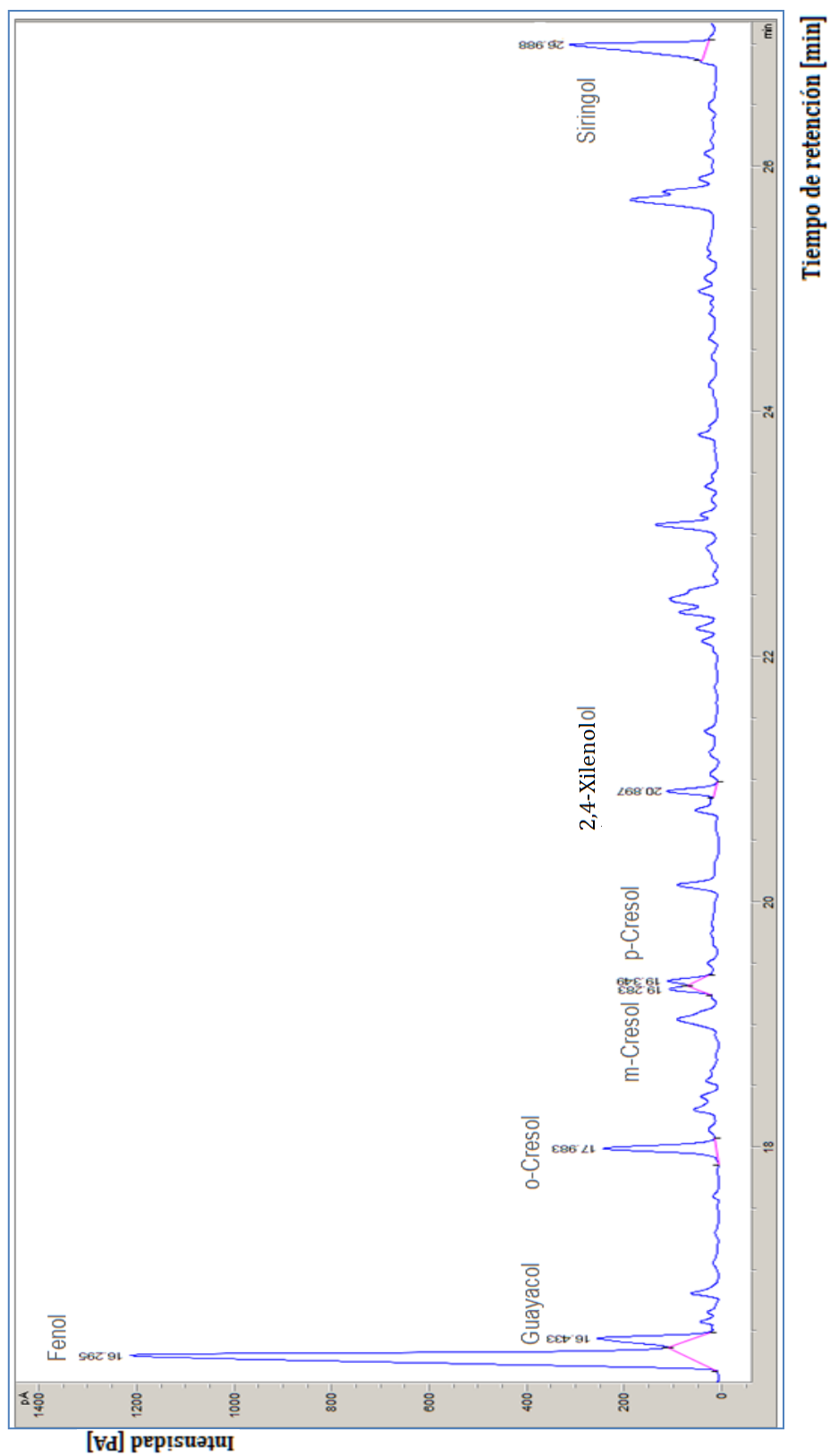
R es la constante universal de los gases.

T es la temperatura.

ANEXO E CROMATOGRAMA DE CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA R7



Zona fracción fenólica del biooil muestra R7



ANEXO F TEST DE COMPARACIÓN MÚLTIPLE (LSD)

El test de comparación múltiple emplea básicamente las siguientes ecuaciones

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

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_j| \geq \text{LSD}$$

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.

- \hat{S}_E^2 se conoce como la estimación de la varianza del error o residual.

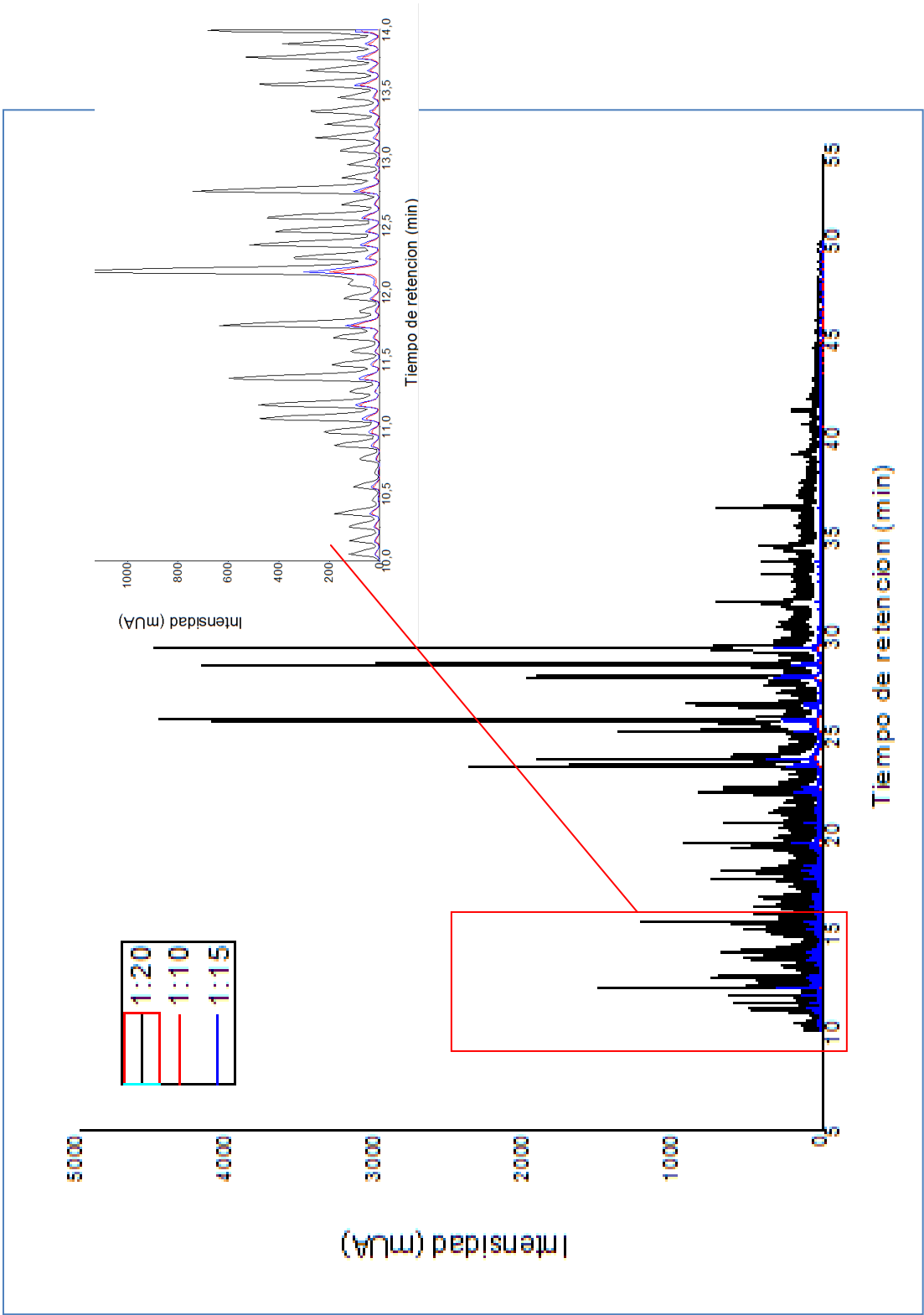
- \bar{y}_i, \bar{y}_j corresponden a las medias muestrales de los niveles i y j.

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

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

-¿? Corresponde a $<$ o \geq

ANEXO G CROMATOGRAMA HPLC DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EN AGUA



ANEXO H ANÁLISIS LSD PARA LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN DE LAS EXTRACCIONES CON DICLOROMETANO PARA LOS DEMÁS COMPUESTOS FENÓLICOS

GUAYACOL

ANOVA

	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

ANOVA

	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+p-CRESOL

ANOVA

	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Valor p
Entre grupos	0,0018	0,0006	0,5800	0,6580
Dentro de grupos	0,0041	0,0010		
Total	0,0058			

2,4-XILENOL

ANOVA

	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

ANOVA

	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			