

# Pre-tratamiento ácido y básico de bagazo de caña y de compuestos modelo para la producción de bio-aceite vía licuefacción hidrotérmica

## Acid-base pre-treatment of sugarcane bagasse and model compounds for bio-oil production via hydrothermal liquefaction

Gina Hincapié<sup>b</sup>, Alejandro Soto<sup>b</sup>, y Diana López<sup>a\*</sup>

Recibido: Marzo 09 de 2016

Recibido con revisión: Junio 22 de 2016

Aceptado: Junio 30 de 2016

<sup>a\*</sup> Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, AA 1226, Calle 70 No. 52-21 Medellín, Colombia. Tel: (+54) 219 6614 Grupo Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente (QUIREMA) diana.lopez@udea.edu.co

<sup>b</sup> gmarcela.hincapie@udea.edu.co johnny.soto@udea.edu.co

Energética 47, Junio (2016), pp 23-30

ISSN 0120-9833 (impreso)

ISSN 2357 - 612X (en línea)

www.revistas.unal.edu.co/energetica

© Derechos Patrimoniales

Universidad Nacional de Colombia



### RESUMEN

El proceso de pre-tratamiento de la biomasa es un paso crítico para facilitar la descomposición parcial de la misma incrementando la accesibilidad del solvente a los componentes que la constituyen. En la presente investigación se evaluó el efecto del pre-tratamiento de bagazo de caña y compuestos modelo de la biomasa:  $\alpha$ -celulosa, xilano y lignina alcalina, sobre el rendimiento en la reacción de licuefacción hidrotérmica. Para este propósito, la biomasa o los compuestos modelo fueron sometidos a un pre-tratamiento mediante el método de organosolvólisis con glicerol utilizando HCl y NaOH como catalizadores. Los pre-tratamientos fueron realizados bajo reflujo a 130°C por 30 min y las reacciones de licuefacción fueron llevadas a cabo en un reactor tipo batch (autoclave) a 300°C y 10 bar de Ar por 30 min. Los rendimientos más altos a bio-aceite para todas las matrices estudiadas fueron obtenidos utilizando HCl como catalizador, con el cual se obtuvo mayoritariamente derivados oxigenados y fenólicos.

### PALABRAS CLAVE

Biomasa; catalizador; glicerol; licuefacción hidrotérmica; pre-tratamiento.

### ABSTRACT

Pretreatment process is a critical step to facilitate partial degradation of biomass increasing the accessibility of the solvent to its constituents and therefore increasing its reactivity. In this study, the effect of biomass pretreatment over hydrothermal liquefaction was evaluated using sugarcane bagasse,  $\alpha$ -cellulose, xylan and lignin alkali as raw materials. For this purpose, biomass were pretreated by organosolvolytic method using glycerol as solvent and HCl and NaOH as catalysts. Pretreatments were developed under reflux, at 130°C for 30 min. Hydrothermal liquefaction reaction was made in a batch reactor at 300°C, 10 bar Ar and 30 min. Higher yields to bio-oil were obtained using HCl as catalyst. Using this catalyst, main products were composed of oxygenated and phenolic compounds.

### KEYWORDS

Biomass; catalyst; glycerol; hydrothermal liquefaction; pretreatment

## 1. INTRODUCCIÓN

La biomasa es un recurso renovable abundante, debido a lo cual se ha convertido en una materia prima altamente promisoriosa para la obtención de combustibles líquidos de una manera ambientalmente amigable (Duan et al. 2015; Kanaujia et al. 2014). El proceso de obtención de combustibles líquidos a partir de la licuefacción hidrotérmica de la biomasa ha sido considerada en las últimas décadas una de las tecnologías que puede llegar a suplir parte de la demanda energética futura como una estrategia ambiental y económicamente viable. El aceite producido (bio-aceite), por lo general tiene un poder calorífico de 30 a 36 MJ/kg y un contenido de oxígeno de alrededor de 40% (Kanaujia et al. 2014). Las investigaciones recientes se dirigen específicamente en dos direcciones, una de ellas es el desarrollo y estudio de las condiciones del proceso de licuefacción hidrotérmica y la segunda busca mejorar y optimizar los procesos de tratamiento del bio-aceite posteriores a la transformación hidrotérmica, basados en técnicas de reformado, hidrocrqueo, hidro-desoxigenación y captación de gases como CO<sub>2</sub>, entre otras tecnologías (Kanaujia et al. 2014; Cheng et al. 2014). La biomasa lignocelulósica está compuesta básicamente de los biopolímeros lignina (lig), celulosa (cel) y hemicelulosa (hem), los cuales le confieren una estructura altamente rígida que requiere de tratamientos químicos para facilitar su descomposición (Kim & Kim 2013; Zhang 2010; Stedile et al. 2015). Existen diferentes pre-tratamientos que pueden realizarse para favorecer la degradación de la biomasa, entre ellos se encuentran tratamientos mecánicos, térmicos y químicos (Hendriks & Zeeman 2009; Han et al. 2007; Kim & Kim 2013). El objetivo de la presente investigación se centra en evaluar el método de pre-tratamiento de hidrólisis ácido/base combinado con organosolvólisis con glicerol para analizar el efecto que tiene dicho método sobre el rendimiento a bio-aceite en la reacción de licuefacción hidrotérmica de bagazo de caña y compuestos modelo. La escogencia de glicerol como solvente se basa en el hecho de que es un producto abundante generado en la producción de biodiesel, por lo cual se encuentra altamente disponible; este hecho, sumado a la versatilidad química del glicerol, lo convierte en una materia prima de alto interés (Pagliaro & Rossi 2010).

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de caña y de los compuestos modelo: $\alpha$ -celulosa, xilano, lignina alcalina.

Las muestras de bagazo de caña y los compuestos modelo  $\alpha$ -celulosa, xilano y lignina alcalina (Sigma Aldrich) fueron caracterizados por diferentes técnicas que permitieron su análisis térmico, composicional y estructural. Para el bagazo de caña, las composiciones elementales fueron determinadas usando un analizador elemental Leco. El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina fue determinado aplicando la metodología FiberCap, se utilizó el método de Van Soest donde, %FDN=celulosa+ hemicelulosa + lignina y %FDA=celulosa + lignina. La muestra se pasó por malla de 1 mm. El poder calorífico fue analizado usando la metodología basada en la norma técnica ISO 9831 de 1998 y se utiliza un calorímetro marca Ika Werk. Tanto para el bagazo de caña como para los compuestos modelo, fueron realizados análisis termogravimétricos. La caracterización estructural fue analizada por difracción de rayos X usando un difractómetro Empyrean en un rango entre 5° y 90° 2 $\theta$ . La morfología de los compuestos modelo y del bagazo de caña fue examinada en un equipo JSM-6490LV de microscopía electrónica de barrido SEM. Los análisis infrarrojo de los compuestos fueron realizados en un equipo Nicolet 6700 equipado con una celda ATR con cristal de diamante. Para la adquisición de los espectros se realizaron 32 scans, bajo una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2 Pre-tratamiento de la biomasa

Para este propósito, 0.5 g de biomasa o compuestos modelo fueron sometidos a un pre-tratamiento mediante reflujo utilizando glicerol como solvente con una relación en peso biomasa/glicerol 1/20, a una temperatura de 130°C por un tiempo de 30 min. Se evaluó el pre-tratamiento sin catalizador y utilizando NaOH y HCl como catalizadores en las proporciones reportadas en la Tabla 1. Los catalizadores fueron disueltos en 2 mL de agua para una relación glicerol/agua aproximada de 80/20.

	Catalizador	Cantidad (g)
Catalizador	NaOH	0.2
Catalizador	HCl 37%	0.54
Blanco	Sin catalizador	0

**Tabla 1.** Cantidad de catalizador requerida para el pretratamiento (2% en peso con respecto al solvente)

**Fuente.** Elaboración propia

## 2.3 Reacciones de licuefacción

Luego del pre-tratamiento, toda la mezcla obtenida fue sometida a la reacción de licuefacción sin ninguna separación previa. Las reacciones fueron realizadas en un reactor tipo batch (autoclave) equipado con agitación mecánica. Las condiciones a las cuales se llevó a cabo la reacción de licuefacción fueron 10 bar de Ar, 300°C y 30 min. En la Figura 1 se presenta una fotografía de la autoclave utilizada.



**Figura 1.** Reactor tipo batch utilizado.  
**Fuente.** Elaboración propia.

Luego de las reacciones de licuefacción, el producto obtenido consistía en una mezcla de bio-aceite, residuo sólido y glicerol sin reaccionar. El residuo sólido fue recuperado por filtración de la mezcla final. Posteriormente, con el objetivo de recuperar el bio-aceite, el filtrado fue sometido a diversas extracciones con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y agua para que el bio-aceite fuera disuelto en la fase orgánica y los compuestos polares como azúcares fueran disueltos en la fase acuosa. Los rendimientos hacia las diferentes fracciones fueron calculados empleando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Rendimiento a bioaceite (YBA)\%} = \frac{\text{Peso bio aceite}}{\text{Peso mezcla inicial (biomasa+glicerol+agua)}} \times 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

$$\text{Rendimiento a residuo sólido (YRS)\%} = \frac{\text{Peso residuo sólido}}{\text{Peso de muestra de biomasa inicial}} \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

El bio-aceite fue caracterizado mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS

Shimadzu QP2010 Ultra) utilizando una columna SHRXI-5MS 30.0 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ , bajo el siguiente programa de calentamiento: 60°C (4 min), rampa de 5°C/min hasta 310 °C, isoterma 1 min.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de caña y de los compuestos modelo: $\alpha$ -celulosa, xilano, lignina alcalina

Como exploración inicial fue realizado un análisis termogravimétrico de las materias primas. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Muestra	Material volátil (%)	Carbono fijo (%)	Cenizas (%)
Bagazo de caña	80.3	16.0	3.7
$\alpha$ -celulosa	91.7	7.9	0.4
Xilano	78.7	19.1	2.2
Lignina	54.0	37.5	8.5

**Tabla 2.** Resultados de análisis termogravimétrico en base seca de los compuestos modelo lignina, celulosa y xilano y del bagazo de caña.  
**Fuente.** Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados contenidos en la Tabla 2, a medida que la estructura se vuelve más aromática, de celulosa hacia lignina, la cantidad de material volátil disminuye y aumenta la cantidad de carbono fijo, lo que indica que la estructura se vuelve más resistente a la descomposición. De igual manera, la cantidad de ceniza también se ve incrementada. Para el bagazo de caña se observa un alto contenido de compuestos volátiles y un bajo contenido de carbono fijo y cenizas, por lo que se piensa que su proporción de lignina es baja y que su contenido de celulosa y hemicelulosa es mayoritario. Para verificar esta hipótesis, se realizó un análisis del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, obteniéndose los resultados reportados en la Tabla 3. Como se observa, la muestra contiene una mayor proporción de celulosa y hemicelulosa que de lignina, lo que se correlaciona con lo observado en el análisis termogravimétrico. El alto contenido de celulosa y hemicelulosa facilita diversos procesos químicos que se quieran realizar con esta muestra, por ejemplo, la hidrólisis en presencia de glicerol utilizando catalizadores ácidos.

Muestra	Cel (%)	Hem (%)	Lig (%)	Otros (%)
Bagazo de caña	30.81	20.36	9.18	39.65

**Tabla 3.** Resultados de la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina en el bagazo de caña.

**Fuente.** Elaboración propia.

Sobre el bagazo de caña fue realizado además un análisis elemental para determinar su contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. El análisis arrojó un contenido de 42.3% de C, 5.8% de H, 0.8% de N, 39.7% de O y 0.7% de S.

Sobre el bagazo de caña se realizó un análisis de poder calorífico, que es un parámetro importante especialmente en muestras que se someten a tratamientos térmicos, obteniéndose un valor de 4478 cal/g (18.74 MJ/kg).

Se continuó con la caracterización de las muestras mediante el uso de difracción de rayos X (XRD). Esta técnica suministra información importante acerca de la cristalinidad de las muestras y puede utilizarse para determinar qué tan eficiente es el método de pre-tratamiento mediante el cálculo del índice de cristalinidad (*CI*) de la celulosa, que se define como (Nitsos et al. 2013; Kumar et al. 2011; Subhedar & Gogate 2014):

$$CI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Ec. (3)}$$

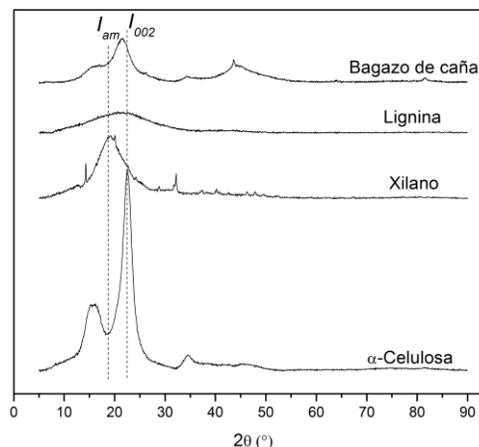
Donde:

$I_{002}$ : Intensidad del pico (002) a  $2\theta = 22.5^\circ$

$I_{am}$ : Intensidad del background a  $2\theta = 18.3^\circ$

Debido a que las señales que se cuantifican son para la celulosa cristalina y amorfa, esta ecuación puede utilizarse únicamente para biomasas o compuestos que contengan celulosa. En la Figura 2 se presentan los difractogramas de las diferentes muestras.

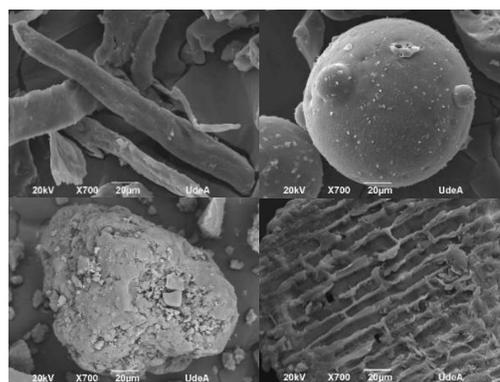
Es posible observar en dicha Figura que el compuesto que presenta una mayor cristalinidad es la  $\alpha$ -celulosa, de acuerdo con la intensidad relativa de sus picos. Al calcular la cristalinidad de este compuesto utilizando la ecuación (3), se obtiene un índice de cristalinidad de 83.3%, un valor elevado dado que se trata de una muestra de celulosa comercial. Existe un reporte en la literatura (Nitsos et al. 2013), en donde los autores encontraron un *CI* de 91.5% para una muestra de celulosa microcristalina comercial (Avicel). Para el caso del bagazo de caña, el *CI* calculado fue de 66.4% indicando que esta muestra contiene una alta proporción de celulosa amorfa, lo cual facilitaría su degradación durante los procesos de pre-tratamiento y en la reacción de licuefacción.



**Figura 2.** Difractogramas de los compuestos modelo y del bagazo de caña.

**Fuente.** Elaboración propia.

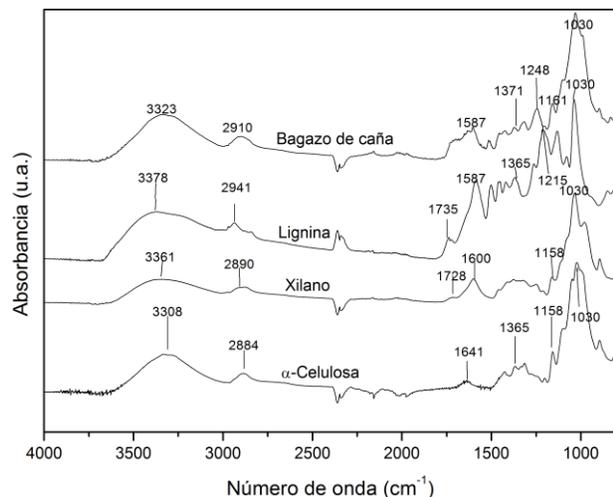
Las micrografías obtenidas por el análisis SEM de las muestras de compuestos modelo y bagazo de caña se presentan en la Figura 3. Para el caso de las muestras de celulosa y lignina, se observan morfologías regulares, con la primera de ellas en forma de fibras y la segunda en forma de esferas, algunas de las cuales se observaron fracturadas y dejaron en evidencia la estructura porosa del material. Para el caso de la muestra de xilano, se observa una morfología muy poco regular, con partículas de diferentes tamaños. Finalmente, la muestra de bagazo de caña presenta una estructura fibrosa y una porosidad importante.



**Figura 3.** Micrografías SEM para las muestras de:  $\alpha$ -celulosa (arriba izq.), lignina (arriba der.), xilano (abajo izq.) y bagazo de caña (abajo der.)

**Fuente.** Elaboración propia.

Las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja (IR). En la Figura 4 se presentan los espectros obtenidos para las mismas. En la Tabla 4 se detalla la asignación química de las señales más importantes. Como era de esperarse, la muestra de bagazo de caña comparte la mayoría de señales con las muestras de xilano y celulosa fundamentalmente y algunas señales específicas de la lignina, como la señal a  $1735 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C=O de los grupos carbonilo, se encuentran ausentes.



**Figura 4.** Espectros IR de los compuestos modelo y del bagazo de caña

**Fuente.** Elaboración propia.

### 3.2 Pre-tratamiento del bagazo de caña y reacciones de licuefacción

Los resultados de los rendimientos obtenidos en las diferentes reacciones de licuefacción, se presentan en la Tabla 5. Cabe destacar que el rendimiento a bio-aceite fue calculado con respecto a la masa de la mezcla inicial, es decir, la suma de la masa de glicerol, biomasa y agua (si es el caso), dado que parte del glicerol que se usa como solvente se descompone a la temperatura de reacción (300°C) y probablemente parte de estos productos se vayan hacia la fase oleosa.

Se observa en la Tabla 5 que los rendimientos más altos a bio-aceite son obtenidos realizando el pre-tratamiento con HCl. Esto se explica considerando que el HCl es un ácido fuerte, capaz de romper los enlaces glicosídicos en la celulosa y hemicelulosa para dar paso a la formación de monómeros de pentosas y hexosas que se recombinan con el glicerol o compuestos provenientes de este y dan lugar a la formación de derivados oxigenados. Por su parte en la lignina, el HCl en presencia de glicerol, rompe los enlaces tipo éter presentes en la misma llevando a la formación de compuestos fenólicos y oxigenados con dobles enlaces. En la Tabla 6 se detallan los compuestos que se encuentran en mayor abundancia en las muestras de bio-aceite obtenidas mediante pre-tratamiento con HCl identificadas por GC/MS.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3300-3400	Estiramiento de los grupos O-H en celulosa y xilano Estiramiento del grupo O-H en estructuras

	fenólicas y alifáticas en lignina
2941-2884	Estiramiento C-H (-CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub> -) en grupos alifáticos Estiramiento C-H en grupos fenólicos
1735 1728	Estiramiento C=O en grupos carbonilo en lignina Estiramiento C=O en grupos urónicos y acetyl en hemicelulosa
1600 1587	Vibraciones del esqueleto aromático en el xilano y la lignina respectivamente
1458-1428	Deformaciones C-H en lignina y celulosa
1215	Estiramiento C-O en lignina
1158	Vibración C-O-C en celulosa y hemicelulosa
1030	Estiramiento C-O

**Tabla 4.** Principales bandas identificadas en los espectros IR  
**Fuente.** Elaboración propia.

Materia prima	% YBA			
	Sin pre-tratamiento	Pre-tratamiento o sin catalizador	Pre-tratamiento con NaOH	Pre-tratamiento con HCl
Bagazo de caña	2.1	0.6	0.4	19.1
α-Celulosa	0.07	0.06	0.8	13.8
Xilano	0.1	0.2	0.7	22.9
Lignina	0.6	0.7	0.6	39.5
% YRS				
Materia prima	Sin pre-tratamiento	Pre-tratamiento o sin catalizador	Pre-tratamiento con NaOH	Pre-tratamiento con HCl
Bagazo de caña	32.2	42.6	19.4	No se encontró
α-Celulosa	Precipitación	Precipitación	No se encontró	No se encontró
Xilano	16.5	16.6	No se encontró	No se encontró
Lignina	77.7	72.6	65.3	No se encontró

**Tabla 5.** Rendimiento a bio-aceite y a residuo sólido para las reacciones de licuefacción de los compuestos modelo y del bagazo de caña utilizando glicerol como solvente

**Fuente.** Elaboración propia.

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados contenidos en la presente investigación apuntan a que es necesario realizar un pre-tratamiento a la biomasa para obtener un buen rendimiento a bio-aceite. De los métodos estudiados, el método de organosolvólisis con glicerol utilizando HCl como catalizador, resultó ser el más eficiente para obtener un rendimiento apreciable a bio-aceite. Se observó además que el mayor rendimiento a bio-aceite se obtuvo

utilizando la lignina como materia prima probablemente debido a su composición química altamente aromática y poco polar, con lo cual, los productos provenientes de esta tienen mayor afinidad con la fase orgánica. Al analizar las muestras de bio-aceite se encontró una gran cantidad de compuestos oxigenados que a futuro podrían mezclarse como aditivos en combustibles y algunos de ellos podrían ser útiles como materias primas en diversos procesos en química fina.

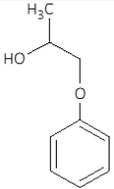
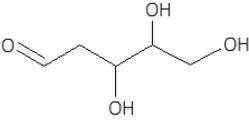
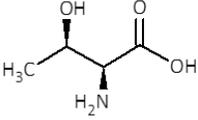
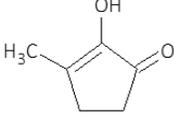
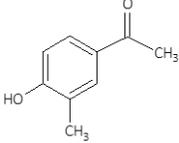
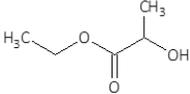
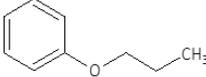
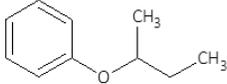
## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias por la financiación del Proyecto con código 111556933557 y a la Universidad de Antioquia por la financiación a través del Programa Sostenibilidad. G.H. agradece a Colciencias su beca doctoral.

## 6. REFERENCIAS

- Duan, P., Wang, B. & Xu, Y., 2015. Catalytic hydrothermal upgrading of crude bio-oils produced from different thermo-chemical conversion routes of microalgae. *Bioresource Technology*, 186, pp.58–66. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241500382X>.
- Kanaujia, P.K. et al., 2014. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, pp.55–74. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237013002179> [Accessed September 23, 2014].
- Cheng, D. et al., 2014. Catalytic cracking of crude bio-oil from glycerol-assisted liquefaction of swine manure. *Energy Conversion and Management*, 87, pp.378–384.
- Kim, S. & Kim, C.H., 2013. Bioethanol production using the sequential acid/alkali-pretreated empty palm fruit bunch fiber. *Renewable Energy*, 54, pp.150–155.
- Zhang, Y., 2010. Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil. In *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*. pp. 201–232.
- Stedile, T. et al., 2015. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, pp.92–108.
- Hendriks, A.T.W.M. & Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 100, pp.10–8. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18599291> [Accessed July 10, 2014].
- Han, K.-H., Ko, J.-H. & Yang, S.H., 2007. Optimizing lignocellulosic feedstock for improved biofuel productivity and processing. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, pp.135–146.
- Pagliaro, M. & Rossi, M., 2010. *The Future of Glycerol* 2nd Editio. J. Clark & G. A. Kraus, eds., Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, RSC.
- Nitsos, C.K., Matis, K. a & Triantafyllidis, K.S., 2013. Optimization of hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass in the bioethanol production process. *ChemSusChem*, 6(1), pp.110–22. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23180649> [Accessed November 9, 2014].
- Kumar, S. et al., 2011. Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres. *Biomass and Bioenergy*, 35(2), pp.956–968. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953410004149> [Accessed October 21, 2014].
- Subhedar, P.B. & Gogate, P.R., 2014. Alkaline and ultrasound assisted alkaline pretreatment for intensification of delignification process from sustainable raw-material. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(1), pp.216–25. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23978705> [Accessed October 30, 2014].



Materia prima	Compuestos más abundantes		
Bagazo de caña	 1-Phenoxypropan-2-ol	 D-erythro-pentose, 2-deoxy-	 dl-treonina
$\alpha$ -Celulosa	 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-		
Xilano	 4-Hydroxy-3-methylacetophenone		
Lignina	 Ethyl lactate	 Benzene, propoxy	 Benzene, (1-methylpropoxy)

**Tabla 6.** Compuestos más abundantes en las muestras de bio-aceite obtenidas mediante pre-tratamiento con HCl  
**Fuente.** Elaboración propia.