

# ESQUEMAS DE REACCIÓN PARA LICUEFACCIÓN Y GASIFICACIÓN HIDROTÉRMICA DE MACROMOLÉCULAS ORGÁNICAS. UNA REVISIÓN

Por

Alejandro Amadeus Castro V.<sup>1\*</sup>, Luis Ignacio Rodríguez V.<sup>2</sup>, José de Jesús Díaz V.<sup>1</sup>

## Resumen

Castro V., A.A., L.I. Rodríguez & J. de J. Díaz V.: Esquemas de reacción para licuefacción y gasificación hidrotérmica de macromoléculas orgánicas. Una revisión. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 32(125): 559-570, 2008. ISSN 0370-3908.

Las macromoléculas orgánicas son las principales componentes de la biomasa, entre ellas: carbohidratos, lignina y proteínas. La abundancia de enlaces tipo éter y éster en sus mesómeros los hacen susceptibles de ser despolimerizados y la aplicación de un ambiente hidrotérmico permite escoger la ruta predominante: hidrólisis o deshidratación, descarboxilación y escisión de grupos funcionales. En esta revisión se compilan esquemas de reacción hidrotérmicos, especialmente para polisacáridos y lignanos, los cuales son los principales contribuyentes a la diversidad química de los productos de conversión hidrotérmica de biomasa lignocelulósica y sus propiedades combustibles, debido a que la reducción en el contenido de oxígeno y el consecuente aumento del poder calorífico esta ligado a las reacciones de estas moléculas. La fracción hidrofóbica de los productos obtenidos por licuefacción y gasificación hidrotérmica parcial de los constituyentes de la biomasa puede utilizarse como bio-combustible.

**Palabras clave:** macromoléculas orgánicas, procesos hidrotérmicos, biomasa, bio-crudo, mecanismos de reacción.

## Abstract

The main components of biomass are organic macromolecules: carbohydrates, lignin and proteins. The abundance of ether-like and ester bonds in their mesomeric units does them susceptible to be depolymerized and the usage of a hydrothermal atmosphere allows us to choose the predominant

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía.

\* Autor corresposnal, teléfono: (+57+1+316) 4131309, correos electrónicos: aacastrov@unal.edu.co, aacastrov@gmail.com

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química.

route: hydrolysis or dehydration, decarboxylation and scission of functional groups. In this review are compiled hydrothermal reaction pathways, specially polysaccharides and lignanes, these ones are the main molecules that contribute to chemical diversity and fuel properties in lignocellulosic biomass hydrothermal conversion products, due to the oxygen content reduction in these macromolecules and the inherent raise of heating value. The hydrophobic products from liquefaction and partial hydrothermal gasification of biomass components can be used as bio-fuel.

**Key words:** organic macromolecules, hydrothermal processes, biomass, bio-crude, reaction pathways.

## 1. Introducción

La transformación de fisicoquímica de los constituyentes de la biomasa (macromoléculas orgánicas, grasas, agua y minerales) se realiza por medio de diversos procesos tecnológicos, entre los que se tienen: combustión, carbonización, pirólisis, gasificación, fermentación, digestión, licuefacción, trans-esterificación (para lípidos) y conversión hidrotérmica (Veringa, 2004). Cada proceso expande la capacidad de procesamiento y permite transformar un universo más amplio de sustancias, las cuales pueden convertirse en combustibles (Fröling *et al.*, 2005), dado su valor agregado superior. El más importante de los combustibles, el petróleo, proviene de la conversión hidrotérmica de macromoléculas orgánicas (biomasa), especialmente de lípidos (Siskin *et al.*, 1990b), gomas y ceras (Schobert, 1990) y moléculas isoprenoides (Curry, 1988). Estas moléculas se protegieron de la descomposición natural al ser cubiertas por agua y sedimentos (Schobert, 1990) bajo condiciones anaerobias (Suárez, 2005) y su descomposición originó el kerógeno por reacciones de descarboxilación y deshidratación (Rouxhet, 1978; Schobert, 1990). La presencia de marcadores biológicos como clorofila y sus porfirinas en la composición de pizarras bituminosas, asfaltos y carbón, evidencian y soportan el postulado de la rápida protección de la biomasa en contra de la oxidación y su transformación en combustibles (gas, petróleo y carbones) (Landes, 1977; Siskin *et al.*, 1990b).

La combinación de agua en estado líquido y temperaturas elevadas constituye un ambiente hidrotérmico (Mandoki, 1986; Shaw, 1991; Luijkx, 1994) y en tales condiciones actúa simultáneamente como solvente, catalizador y reactante (Kuhlmann *et al.*, 1994; Katritsky *et al.*, 1996). La condición hidrotérmica se favorece por el desprendimiento de dióxido de carbono en estado supercrítico, que incrementa la presión del sistema aunque frecuentemente es suficiente la presión endógena para mantener el agua en fase líquida (Luijkx, 1994; Saleh, 1994). La evolución hidrotérmica de macromoléculas or-

gánicas (diagénesis) hacia kerógeno se demuestra con suficiencia al someter crudos inmaduros a pirólisis en medio acuoso (Hoering, 1984; Bakr, 1990; Koopmans, 1998). Un moderado aumento en la temperatura durante largos tiempos geológicos produce los mismos resultados que los conseguidos por una temperatura alta en pocos minutos cuando están presentes catalizadores (Landes, 1977; Siskin y Katrytzky, 2000) y por esta razón, la conversión hidrotérmica es un proceso con posibilidades industriales. En la naturaleza, estas reacciones pueden catalizarse por minerales ácidos, básicos, sales o metales alcalinos (Siskin y Katrytzky, 2000). Los ambientes geológicos que pudieron dar origen al petróleo se han simulado, efectuando reacciones por tiempos muy prolongados (semanas), en presencia de cloruro de sodio y Montmorillonitas (Siskin *et al.*, 1990b).

El uso eficiente de los combustibles es una prioridad frente al inevitable incremento de los precios del petróleo y al agotamiento de los campos productores. Desde la década de 1970 se ha mostrado la factibilidad de la despolimerización hidrotérmica (Campbell, 1976; Mandoki, 1986) para la obtención de hidrocarburos y otras sustancias combustibles a partir de la biomasa y moléculas artificiales tóxicas (Modell, 1978). Investigaciones posteriores muestran el 'reformado' acelerado de los constituyentes de la biomasa y los productos mismos de despolimerización (Annee, 1986; Goudriaan, 1990; Mok, 1992; Luijkx, 1994; Minowa, 1997; Szabo, 1998; Yan, 1999; Antal *et al.*, 2000; Saisu, 2003; Kruse, 2003; Kruse, 2004; Bicker, 2005; Kamio, 2006).

El Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía inició en 2005 actividades de tipo teórico y experimental en los procesos de conversión hidrotérmica. En este artículo se presenta una revisión de los mecanismos de reacción de la biomasa durante la conversión hidrotérmica (licuefacción y gasificación parcial) y se consolidan esquemas globales de conversión de las principales macromoléculas que la constituyen (polisacáridos, lignanos, y polipéptidos) y algunos productos de degradación de éstas mismas.

## 2. Mecanismos de conversión hidrotérmica (licuefacción y gasificación) de macromoléculas orgánicas (biomasa)

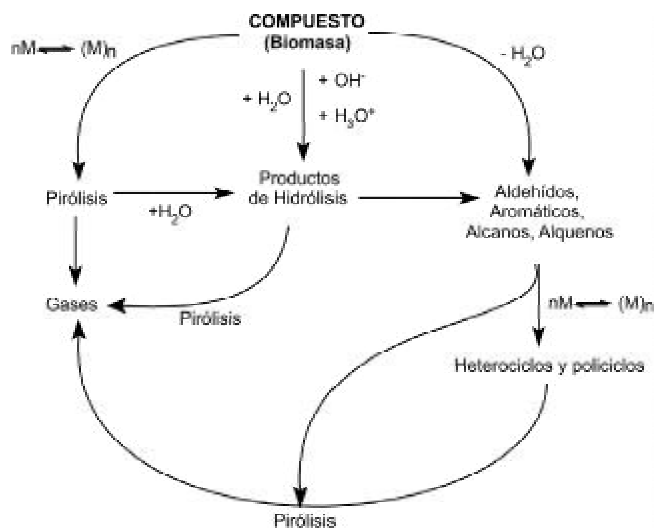
### 2.1. Consideraciones previas: de la pirólisis hacia la despolimerización hidrotérmica

El levoglucosano (1-6 deshidroglucosa) es el principal producto de despolimerización en la pirólisis de la celulosa (poli  $\beta$ -1,4 glucano). Los oligosacáridos con unidades terminales de anhidroglucosa se degradan en levoglucosano por escisión aleatoria de moléculas. Adicionalmente a estos mecanismos de ruptura, existen especies en competencia, las cuales presentan rutas más ‘complicadas’ como deshidratación y desproporciónación (**Schwarzinger**, 2005). En general, la pirólisis de macromoléculas orgánicas produce anhídroligómeros (**Piskorz**, 2000), que tras sucesivas degradaciones, pueden generar gases y líquidos con contenidos de oxígeno altos, carbonizados y cenizas. En el procedimiento clásico de pirólisis de biomasa, cuando el material orgánico se procesa húmedo (contenido de humedad cercano a 50%) (**Demirbas**, 2004), se observa el incremento de la fracción líquida de biocrudo. Este fenómeno constituye el primer acercamiento y transición entre la pirólisis y la conversión hidrotérmica, removiéndose oxígeno de las macromoléculas de la biomasa (**Goudriaan et al.**, 2003) y los productos presentan un poder calorífico superior, asemejándose al de los hidrocarburos (**Anne**, 1987). La remoción del oxígeno sucede principalmente por eliminación de dióxido de carbono y agua (**Demirbas**, 2000).

La licuefacción y gasificación hidrotérmica de biomasa inician con mecanismos de ruptura. Las moléculas que contienen enlaces tipo éter, fenol o amina se hidrolizan y pirolizan simultáneamente. Existe una condición de equilibrio entre los monómeros y el polímero (**Sawada**, 1976), y los radicales orgánicos formados se recombinan a una velocidad aproximada de  $10^9$  a  $10^{10} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Stein**, 1985). Los grupos funcionales pirolizados generan moléculas pequeñas y gases.

La solubilización de los monómeros de biomasa es apreciable a partir de 603 K (**Bobleter**, 1986; **Mok**, 1992). En la celulosa ocurre despolimerización hacia glucosa, isómeros y oligómeros. Los radicales pueden estabilizarse transfiriendo un átomo de hidrógeno a otros radicales (**Stein**, 1985), repolimerizando, adicionándose a otros radicales o participando en reacciones de abstracción o escisión (**Savage**, 2005). Sin dicha estabilización aparecen alquitranes y carbonizados entre los productos.

La información anterior permite sugerir el esquema global de conversión que se muestra en la Figura 1 para las macromoléculas orgánicas despolimerizadas en condición



**Figura 1.** Esquema global de rutas y productos de conversión hidrotérmica de macromoléculas orgánicas de la biomasa.

hidrotérmica presentes en la biomasa. Este esquema es válido solamente si la conversión se realiza en ausencia de especies oxidantes, condición última necesaria para que el procedimiento se asemeje a la fosilización natural de macromoléculas que dieron origen al petróleo. La biomasa puede despolimerizar por tres vías: la primera es una escisión aleatoria en la que la macromolécula se encuentra en equilibrio con sus mesómeros ( $nM \rightleftharpoons \chi(M)_n$ ) para dar productos de pirólisis que pueden estabilizarse por hidratación o generar productos gaseosos. La segunda vía es la hidrólisis ocasionada por la acción del agua y sus especies dissociadas; los monómeros y oligómeros obtenidos pueden presentar pirólisis de sustituyentes para producir gases o presentar reacciones de condensación aldólica. La tercera vía es una deshidratación que conduce directamente a los productos de condensación aldólica, tales como aldehídos, aromáticos y si existen lípidos, pueden tenerse alcanos y alquenos. Estos productos pueden repolimerizar en hetero y policiclos, fuentes de alquitranes y carbonizados, o pirolizar para dar gases.

### 2.2. Conversión hidrotérmica de polisacáridos

Los polisacáridos son los principales componentes de la biomasa (**Brucker**, 1912; **Braverman**, 1980). Su conversión hidrotérmica se asemeja a una disolución por hidrólisis (**Sasaki et al.**, 2002a) que es evidente a partir de 463 K (**Bobleter**, 1986; **Deguchi et al.**, 2006). La velocidad de descomposición incrementa conjuntamente con la temperatura. Los productos de hidrólisis son oligosacáridos, monómeros e isómeros (**Kabyemela**, 1999; **Sasaki et al.**,

2002a). Los productos de degradación se componen principalmente de furfurales, aldehídos de cadena corta, ácidos y fenoles polihidroxilados, cetonas, otros aldehídos, fenoles y ácidos carboxílicos (Luijckx, 1994; Srokol *et al.*, 2004; Ponder, 1992; Siskin y Katrytzky, 2000). Estos últimos predominan cuando la reacción se desarrolla en condición subcrítica (condensación retro-aldol, tautomerismo ceto-enol, deshidratación) (Sasak *et al.*, 2002), y descarboxilación (Luijckx, 1994). Es posible que ocurra deshidrogenación por desprendimiento de moléculas de agua durante reacciones de deshidroxilación (Barth, 2000).

Polisacáridos con funcionalidades como las pectinas, los queratanos, glicolípidos y la quitina pueden presentarse en la biomasa (Braverman, 1980; Dumitriu, 2005); siendo éstas moléculas las que le siguen en importancia a la celulosa (Kurita, 2003). Las pectinas y quitinas se hidrolizan hacia poli-(ácido galacturónico) y quitosano, respectivamente y oligómeros de grado de polimerización entre 2 y 10, los cuales también producen monómeros (Miyazawa, 2004; Sakai, 1998). Posteriormente se presenta degradación (Miyazawa, 2004) y procesos simultáneos de descarboxilación, desaminación, y desacetilación; originando oligómeros y monómeros de tipo celulósico (Quitain, 2001) cuya estructura degrada bajo los mecanismos para polisacáridos.

### 2.3. Conversión hidrotérmica de lignanos

La estructura mesomérica básica de los lignanos es el fenilpropano (Demirbas, 2001), pero son el guayacol, catecol, fenol y ácido vanílico las moléculas que se han tomado como compuestos modelo de lignina debido a que son éstas las que se producen en experiencias de conversión hidrotérmica. El mecanismo de descomposición hidrotérmica de la lignina es compartido entre hidrólisis y pirólisis (Serikawa, 1992) ~~del enlace~~ ?-O-4. Derivados del metoxifenol, fenoles, catecoles y trazas de benceno se producen bajo una cinética de primer orden (Demirbas, 2000). Las reacciones de pirólisis ocasionan desmetilación, deshidroxilación y deshidratación (Barth, 2000). El ácido vanílico empleado como compuesto modelo evidencia conversiones hacia guayacol (2-metoxifenol) y degradación hacia catecol (González, 2004) y generación de dióxido de carbono (Demirbas, 2001). Los enlaces éter existente en la lignina también presentan hidrólisis y pirólisis (Katritzky, 1990c); extendiéndose dicho comportamiento a ácidos y a aldehídos fenólicos (Demirbas, 2001) que constituyan algún polímero.

### 2.4. Conversión hidrotérmica de polipéptidos

En las proteínas, los aminoácidos pueden aislarse al causar hidrólisis de enlaces peptídicos (Braverman, 1980). Un ambiente hidrotérmico es, por supuesto apto para ocasio-

nar esta despolimerización. En la práctica se ha encontrado un punto óptimo de presión y temperatura de 543 K y 5,583 kPa (Quitain, 2001) para realizarlo y favorecer la degradación (Sato, 2004; Kang, 2001). Los polipéptidos y proteínas resultan licuados y gasificados como aminas, ácidos orgánicos, amoníaco y dióxido de carbono (Sato, 2004).

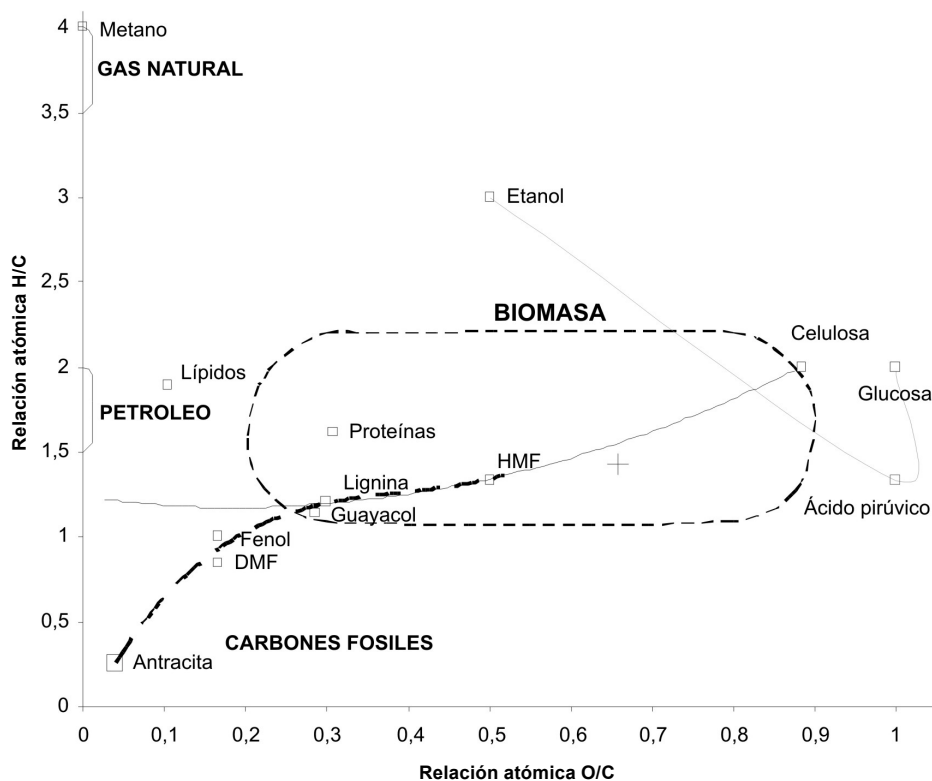
La glicina se ha propuesto como compuesto modelo de las proteínas (Peterson, 2006), ya que posee la estructura básica de partida para otros aminoácidos. Para tales sustancias, la primera reacción es la hidrólisis (Shaw, 1991). Posteriormente, cada aminoácido u oligopéptido puede descarboxilarse para producir dióxido de carbono y aminas; o presentar desaminación para generar amoníaco y ácidos orgánicos (Sato, 2004). El amoníaco formado durante la hidrólisis y desaminación cataliza la reacciones de descarboxilación (Katritzky *et al.*, 1990). Los aminoácidos con estructuras piridínicas pueden degradarse si contienen sustituyentes aldehído, hidroxilo y carboxilo (Katritzky *et al.*, 1990a. Katritzky *et al.*, 1990b).

## 3. Esquemas generalizados de reacciones

Las moléculas, producto de conversión hidrotérmica, siguen un patrón de evolución regido por la intensidad de la descarboxilación como se muestra en la Figura 2, en la cual se recopilan las relaciones atómicas oxígeno/carbono (O/C) e hidrógeno/carbono (H/C) de dichas moléculas y de los polímeros que les dieron origen. La evolución de los productos de conversión hidrotérmica desde celulosa hacia biocrudos se muestra en línea continua y los carbonizados en línea punteada. La celulosa parte de una relación atómica (O/C) cercana a 0.9 (línea gris continua); si se somete a fermentación, esta relación disminuye (etanol). Durante la fermentación se tienen intermedios ricos en oxígeno como glucosa y ácido pirúvico. Por el contrario, la conversión hidrotérmica de celulosa reduce la relación (O/C) desde el comienzo de la reacción y en cada una de las etapas intermedias (HMF y DMF). La lignina se comporta de la misma manera, pero su punto de partida es una relación (O/C) más baja.

Cuando los productos presentan una relación (H/C) igual a uno se tienen biocrudos. Las reacciones de pirólisis conducen a la producción de gases (metano) y a reacciones de repolimerización que, aunque reducen la relación (O/C), también disminuye la relación (H/C) a valores por debajo de 1 y los productos muestran semejanzas con la composición de los carbones.

Estas trayectorias coinciden con las que presentaría un conjunto de macromoléculas orgánicas (biomasa) sujeta a una evolución geológica en condiciones anaerobias. Puede inferirse que la conversión hidrotérmica (licuefac-



+ Relación O/C-H/C promedio típica de la biomasa calculada a partir de Obenberger (2005)

**Figura 2.** Representación (tipo Van Krevelen) de los principales productos de conversión hidrotérmica de biomasa.

ción y gasificación) de biomasa se considera como un proceso semejante pero acelerado para producción de combustibles fósiles. Sin embargo, a pesar de la similitud de las propiedades fisicoquímicas de un biocruído respecto a las del petróleo, este producto requiere estabilización y redistribución de enlaces hidrógeno y carbono-carbono mediante una etapa de hidredesoxigenación.

Para el caso de la conversión hidrotérmica de polisacáridos, la reducción del valor O/C es más pronunciada que la de la relación H/C; situación favorable para el propósito de crear un conjunto de moléculas similares a los hidrocarburos, pero el descenso en la relación atómica H/C hace que parte de los productos de licuefacción tengan también afinidad elemental con los alquitranes, pizarras bituminosas y carbones. En el evento que una fuente de biomasa posea macromoléculas con una relación atómica O/C inferior a 0,2, las reacciones que ocasionan gasificación hidrotérmica tienen el potencial de generar biocruídos con relaciones atómicas H/C entre 1 y 2, siempre y cuando se cumpla la similitud de trayectoria que presenta la conversión hidrotérmica de celulosa. En esta área se

encuentran los lípidos, pero su costo de adquisición es elevado. Un análisis rápido permite calcular que los aceites vegetales adquirirían competitividad como insumo de procesos de conversión hidrotérmica para producción de biocruídos si el petróleo alcanza un valor de US\$100/barril. Sin embargo esta cota no está muy lejana y, día a día, la economía conduce a esas posibilidades.

Para la biomasa de tipo lignocelulósico, la conversión hidrotérmica es rentable. El inicio de actividades exploratorias en este campo requiere un estudio preliminar de los mecanismos de reacción. Si los polisacáridos fueran las únicas moléculas en la biomasa, su ruta de conversión hidrotérmica general puede ser la esquematizada en la Figura 3. El principal producto de licuefacción lo constituyen furfurales, siendo predominante el hidroximetil-furfural (HMF) (Srokol, 2004). El único producto de gasificación es dióxido de carbono. Tal gas no procede de un proceso de combustión sino de una transformación similar a la respiración o el metabolismo; por lo tanto, las emisiones de dióxido de carbono generadas durante la conversión hidrotérmica de polisacáridos no puede considerarse como

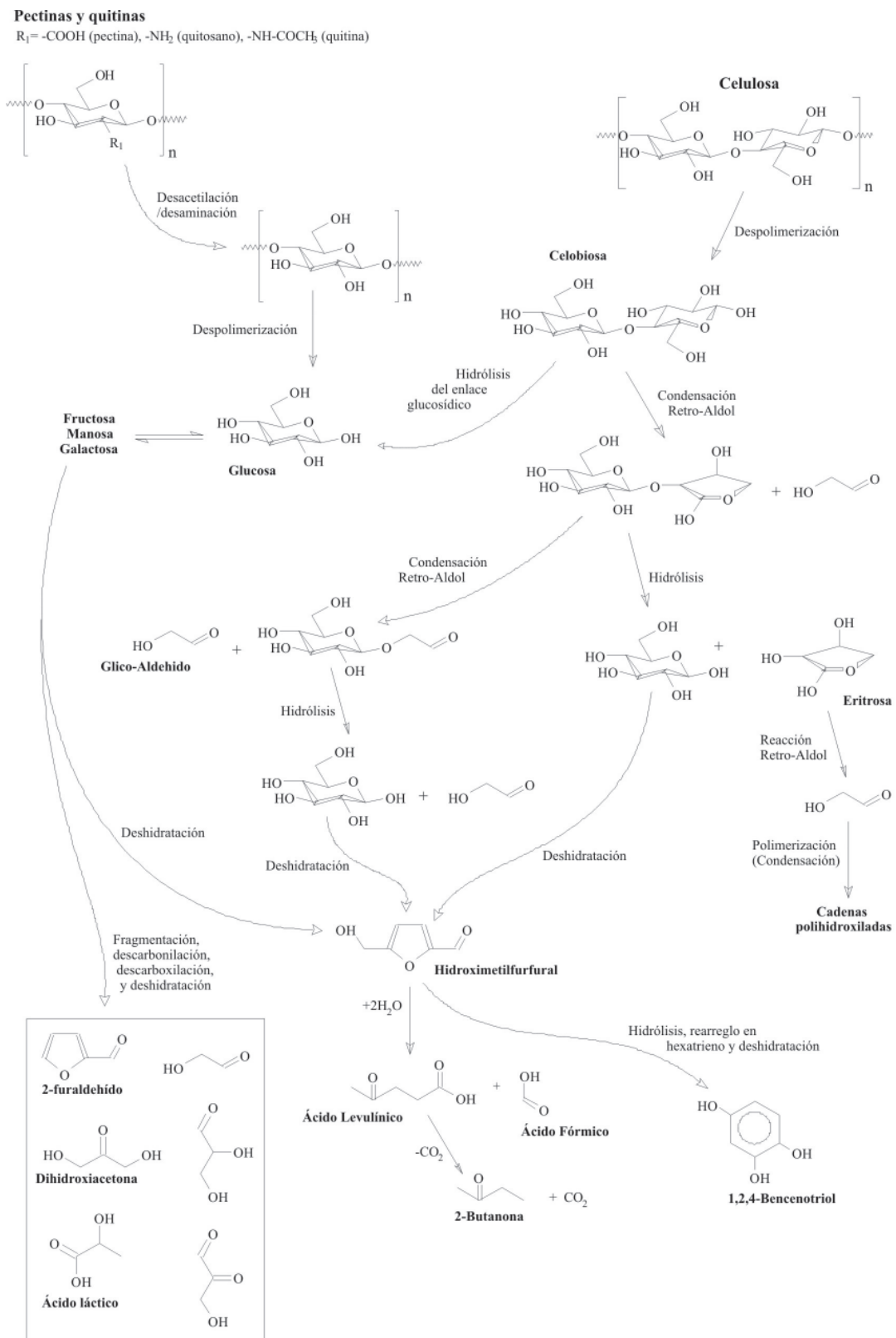
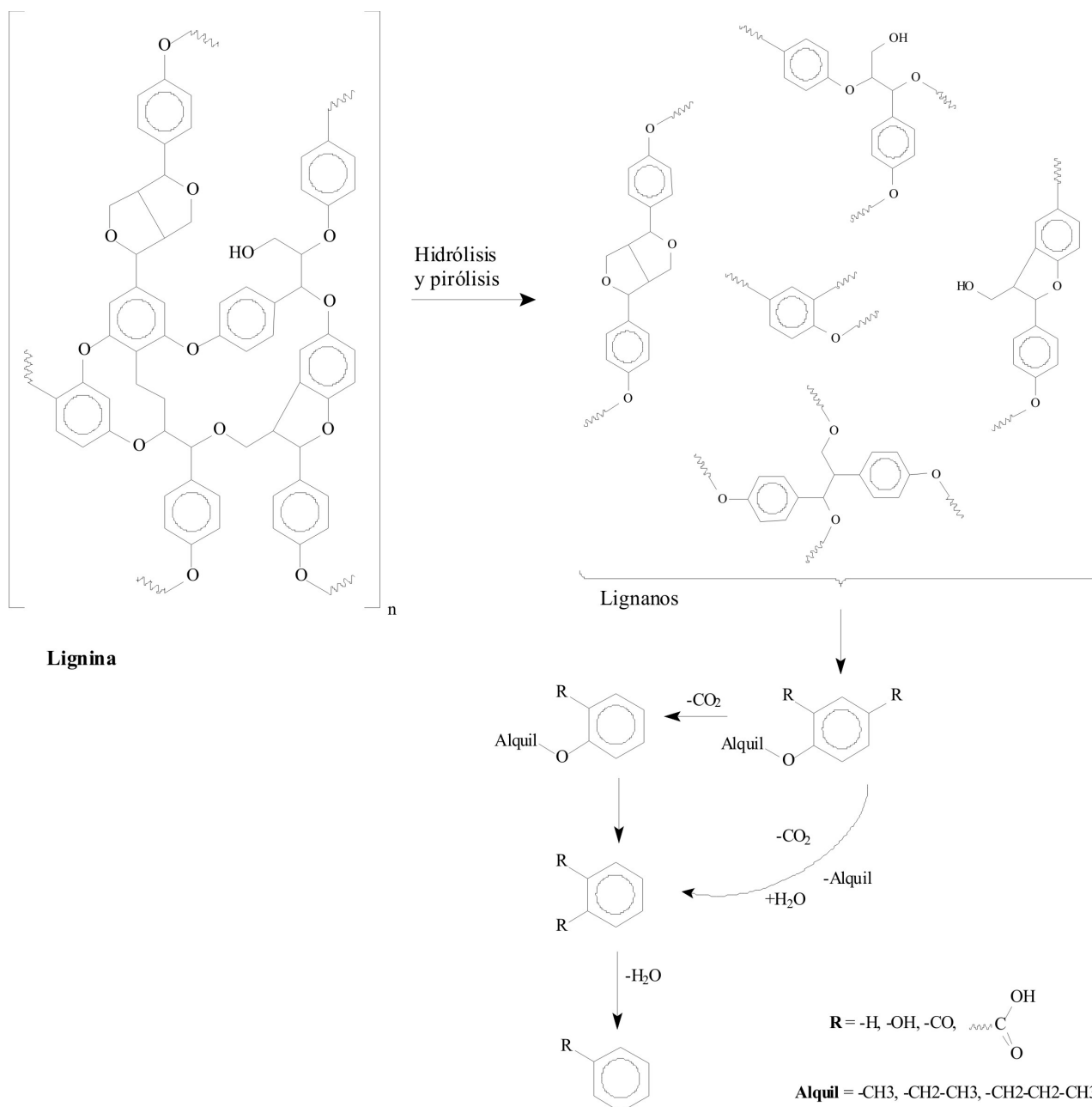


Figura 3. Esquema global de reacciones de la celulosa al ser sometida a conversión (licuefacción-gasificación) hidrotérmica.

contribuyente al efecto invernadero y adicionalmente la cantidad emitida siempre será menor que la que debió fijarse en la biomasa cuando se formó.

El estadio inicial de reacción es la pérdida de los grupos funcionales por hidrólisis y pirólisis cuando las sustancias o tejidos involucrados en conversión hidrotérmica son polisacáridos con funcionalidades. De acuerdo con la

literatura (Quitain, 2001), los principales productos serán moléculas pequeñas, y en la mayoría de los casos el resultado es gasificación de los grupos removidos (metano, dióxido de carbono, amoníaco). El desarrollo de las reacciones de conversión hidrotérmica posteriores suceden tal como ocurre con los polisacáridos sin funcionalidades (Srokol, 2004). En la Figura 4 se esquematiza este comportamiento para las pectinas y la quitina. El mismo comporta-



**Figura 4.** Esquema de reacción generalizado para monómeros de lignina y derivados fenólicos sometidos a conversión hidrotérmica subcrítica (Estructuras básicas de lignanos adaptadas de Vivas et al., 2006).

miento puede postularse para sustituyentes sulfatados como queratanos o el polisacárido funcionalizado que sea objeto de ensayo.

La lignina y los lignanos presentan todos los tipos de reacción pertinentes a especies con grupos éter oxigenados. Debido a su naturaleza, los principales productos a esperar son lignanos y derivados fenólicos. El esquema generalizado de reacción hidrotérmica de sustancias con estructura de tipo lignina se muestra en la Figura 4. Las rutas de reacción planteadas exigen un ambiente carente de oxígeno, ya que en el caso contrario, la conversión hidrotérmica de lignina producirá exclusivamente fenoles, los cuales se oxidan hacia ácidos carboxílicos y productos carbonizados (Boukis, 2004) y la conversión puede desviarse a gasificación exclusivamente, con generación de dióxido y monóxido de carbono.

En la Figura 5 se propone un esquema generalizado para las reacciones de conversión hidrotérmica de un polipéptido. El sustituyente  $-R$  puede ser un grupo fenilo, piridina, isopropilo, hidroxilo, carboxilo, etc. Únicamente se han considerado las rutas de desaminación y descarboxilación. Algunas proteínas con enlaces sulfuro y sulfhidrilo presentarán desprendimiento de ácido sulfhídrico al instante de ocurrir la hidrólisis. Sin embargo, se encuentran casos reportados en los que el ácido se reduce hasta azufre elemental (Baskis, 1993), y la gasificación de amoníaco puede ser mitigada por adición de agentes acomplejantes/mineralizantes, de forma que éste se puede recuperar como sales de amonio (Fröling, 2004; 2005). Debido a la gran cantidad de grupos carboxilo contenidos en una proteína (al menos uno por péptido) la gasificación hidrotérmica se manifiesta con desprendimiento de dióxido y monóxido de carbono.

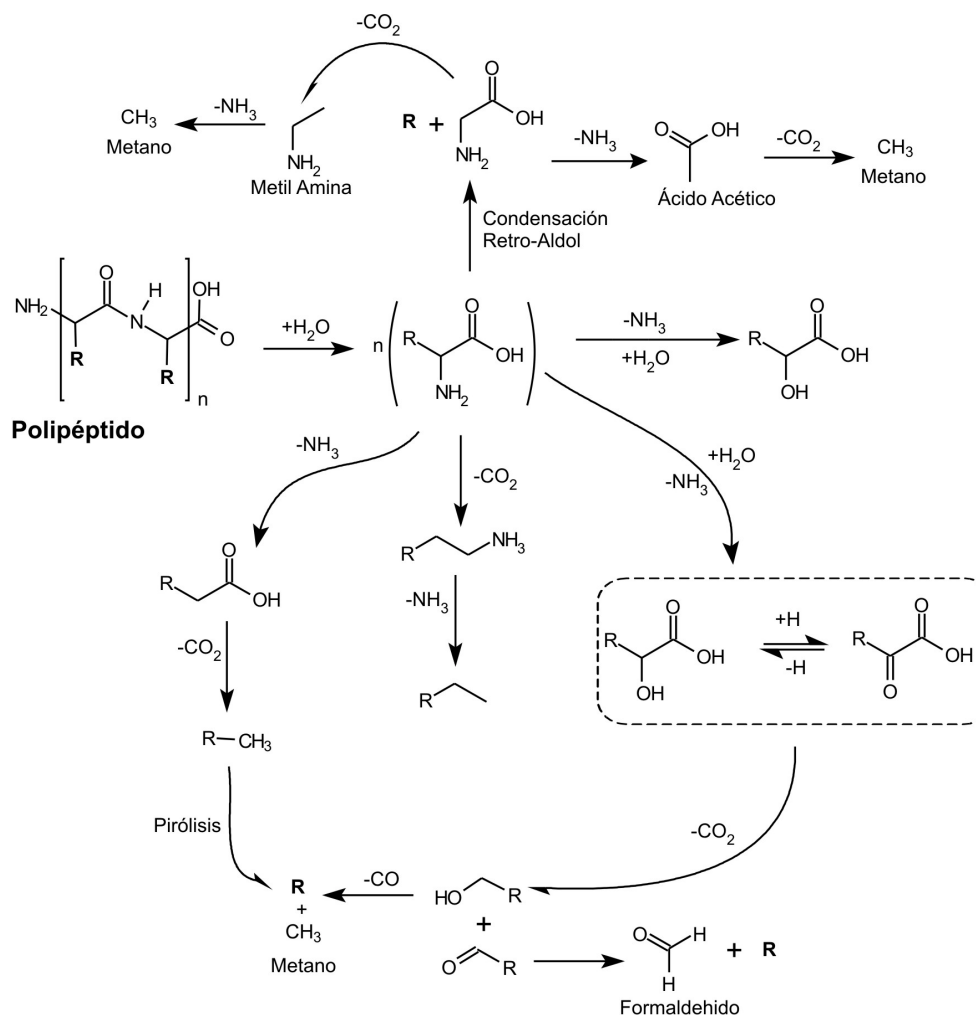


Figura 5. Esquema generalizado de rutas de conversión hidrotérmica de un polipéptido.



no. Nuevamente, las consideraciones hechas respecto de la naturaleza de su emisión para los polisacáridos son aplicables a los polipéptidos. Estos gases no deben considerarse como emisiones que contribuyan al aumento del efecto invernadero.

En todos los tipos de biomasa hay confluencia de las principales macromoléculas discutidas en este artículo; si bien en la biomasa vegetal predominan los polisacáridos (Dumitriu, 2005), y los lípidos solo son considerables en pocas plantas especializadas, la existencia e inclusión de trazas o bajos porcentajes de lípidos en sistemas de conversión hidrotérmica es benéfica, pues su intervención en las demás reacciones de conversión ocasiona un aumento en el rendimiento de productos líquidos, lo cual supone que los lípidos inhiben la gasificación sin afectar la conversión o rutas de reacción (Kruse, 2005). De confirmarse esta proposición, podría considerarse la aplicación de conversión hidrotérmica a biomasa con contenido de lípidos, en mezcla con sales de potasio para desfavorecer la carbonización (Schmieder, 2000) y un medio de reacción acidulado (Siskin, 1995) para producir bio-crudos con alto rendimiento y poca gasificación.

La posibilidad de que se formen macromoléculas con entrecruzamientos internos (carbonizados) y heterociclo y policiclos voluminosos (alquitranes) puede atacarse por medio del empleo de las tres condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Si bien es cierto que las sales de potasio favorecen la gasificación hidrotérmica, este inconveniente es útil si este tipo de catalizadores se emplea en proporciones identificadas, para evitar la condensación de radicales no estabilizados y contribuir a la despolimerización de policiclos creados por repolimerización. Se debe recordar que en estas condiciones la recombinación de los radicales orgánicos se hace reversible y las macromoléculas, sus monómeros e incluso algunas moléculas degradadas se encuentran en equilibrio (Sawada, 1976).

#### 4. Conclusiones

Los principales productos de conversión hidrotérmica subcrítica de la biomasa y residuos de biomasa son los furfurales y los ácidos carboxílicos. Esta situación viene precedida por la proporción en que se presenta la celulosa y sustancias de similar estructura en la composición misma de los materiales de partida. Se sugiere que moléculas como el hidroximetil furfural (HMF) y sus productos de reducción y oxidación, tienen el potencial de ser insumos industriales, ya sea como precursores químicos o como aditivos para nuevos combustibles.

Fuentes de biomasa y de residuos son abundantes en el país, tales como las maderas, el bagazo de caña, los pastos, o los desechos domésticos y estos materiales como cualquier material orgánico son susceptibles de someterse a conversión hidrotérmica para la obtención de biocrudos. Surgen modelos de mecanismos de reacción para cada material, pero la existencia de combinaciones de tipos de biomasa origina modificaciones en dichos mecanismos.

La energía contenida en la biomasa presente en residuos y vertimientos puede contribuir a cubrir la creciente demanda energética de los procesos productivos. Su conversión hidrotérmica hacia combustibles líquidos, además de reducir las tasas retributivas o costos de disposición, tiene el potencial de agregar valor a los residuos, proporcionando una forma de energía alternativa y un mecanismo progresivo de destoxificación del hábitat humano.

Los compuestos obtenidos por conversión hidrotérmica de biomasa tienen un valor agregado que supera al valor de la materia prima en, al menos, 4 a 6 veces su valor de adquisición, pero la idea de obtener estos productos a partir de residuos orgánicos y de residuos de biomasa es sin duda seductora, dada su ubicuidad y bajo o prácticamente nulo costo de adquisición. Adicionalmente, la transformación hidrotérmica (subcrítica o supercrítica) de cualquiera de las familias de macromoléculas abordadas en este documento contribuyen a la reducción de emisión de gases de invernadero (CO<sub>2</sub>) pues nunca se podrá emitir una cantidad mayor de estos gases que la que han fijado por fotosíntesis la biomasa y residuos de biomasa que alimentan el proceso.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo a esta investigación a través del proyecto "Combustibles líquidos por procesos de conversión hidrotérmica de biomasa y residuos de biomasa" código DIB 8003064 y a Colciencias por el apoyo a través del proyecto "Combustibles líquidos por procesos de conversión hidrotérmica supercrítica de biomasa y sus residuos" código 1101-405-20173, contrato 202-2007.

#### Bibliografía

- Annee, J., Ruyter, H. "Process for producing hydrocarbon-containing liquids from biomass". Patente europea EP 0204 354. Oficina Europea de Patentes. Diciembre 10 de 1986.
- Antal, M., Carlsson, M., Xu, X. 1998. "Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed dehydration of 1- and 2-propanol in hot compressed liquid water". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **37**(10): 3820-3829.

- Antal, M., Allen, S., Schulman, D., Xu X., Divilio, R.** 2000. "Biomass gasification in supercritical water". *Industrial and Engineering Chemical Research*. **39**: 4040-4053.
- Bakr, M., Akiyama, M., Sanada, Y.** 1990. "ESR assessment of kerogen maturation and its relation with petroleum genesis". *Organic Geochemistry*, **15** (6): 595-599. ISSN: 0146-6380.
- Barth, T., Abbott, G., Pedersen, K.** "Aqueous thermal conversion of biomass to hydrocarbons in the fluid fuel range". Reporte final publicable del contrato JOR3-CT97-0176. Diciembre 1 de 1997 – noviembre 31 de 2000. Programa de energía no nuclear Joule III, Comisión Europea-Statoil.
- Bicker, M., Kaiser, D., Ott, L. et al.** 2005. "Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids". *Journal of supercritical fluids*. **36**: 118-126.
- Bobleter, O.** 1986. "Hydrolysis of Cellulose in Dilute Sulfuric Acid and Under Hydrothermal Conditions". *Journal of Carbohydrate Chemistry*. **5**: 387-399.
- Boukis, N. et al.** 2004. "Advances with the process of biomass gasification in supercritical water". Documento internmo Institut für Technische Chemie CPV, Forschungszentrum Karlsruhe. Alemania.
- Braverman, J.** "Introducción a la bioquímica de los alimentos". 3ª Ed. Ediciones Omega. 1980 Barcelona, España. 354 p.
- Brucker, E.** "Iniciación Botánica. Colección de iniciaciones científicas". París, (1912). Editorial E. Brucker.
- Campbell, G., Meluch, W.** 1976. "Polyurethane foam recycling superheated steam hydrolysis". *Environmental Science & Technology*. **10** (2): 182-185.
- Curry, D., Simpler, T.** 1988. "Isoprenoid constituents in kerogens as a function of depositional environment and catagenesis". *Organic Chemistry*, **13** (4-6): 995-1001.
- Deguchi S., Tsujii K., Horikoshi K.** 2006. Cooking cellulose in hot and compressed water, *Chem. Commun.* pp. 3293-3295.
- Demirbas, A.** 2000. "Mechanism of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass". *Energy conversion & Management*. **41**: 633-646.
- \_\_\_\_\_. 2001. "Biomass to methanol via pyrolysis process". *Energy conversion & Management*. **42**: 1349-1356.
- \_\_\_\_\_. 2004. "Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71** (2): 803-815.
- Dumitriu, S.** (Editor) "Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility" Marcel Dekker, New York, U.S.A. 2005.
- Franck, E.** 1987. "Fluids at high pressures and temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamic*. **19**: 225-242.
- Fröling, M., Peterson, A., Tester, J.W.** "Turkey processing wastes to diesel oil- Investigating the environmental performance of a hydrothermal process for transferring food industry waste into useful products." Proceeding of the 10th European Biosolids and Biowastes Conference, West Yorkshire, Reino Unido, Noviembre de 2004.
- Fröling, M., Peterson, A., Svanström, M., Tester, J.W.** "Choosing between green innovative technologies: Hydrothermal processing of biowastes". Proceedings of the International Society for Industrial Ecology: 2005 Conference, Estocolmo, Suecia (junio de 2005).
- González, G.; Salvadó, J.; Montané, D.** 2004. "Reactions of vanillic acid in sub- and supercritical water". *Journal of Supercritical Fluids*. **31**: 57-66.
- Goudriaan, F.; Peferoen, D.** 1990. "Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process". *Chemical Engineering Science*. **45** (8): 2729-2734.
- Höering T.** 1984. "Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances". *Organic Geochemistry*. **5** (4): 267-278.
- Huang, D.** 1999. "Advances in hydrocarbon generation theory (1): Generation and evolution model for immature oils and hydrocarbon". *Journal of petroleum Science and Engineering*. **22** (1-3): 121-130.
- Jin, F.M.** 2001. "Kinetics of oxidation of food wastes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in supercritical water". *The Journal of Supercritical Fluids*. **19**: 251-262.
- Kabyemela, B., et al.** 1999. "Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics". *Industrial and Engineering Chemical Research*. **38** (8): 2888-2895.
- Kamio, E.; Takahashi, S.; Noda, H. et al.** 2006. "Liquefaction of cellulose in hot compressed water under variable temperatures". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **45**: 4944-4953.
- Kang, Kilyoon et al.** 2001. Optimization of aminoacids production from waste fish entrail by hydrolysis in sub and supercritical water. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. **79**: 65-70.
- Katritzky, A., Lapucha, R., Siskin, M.** 1990. "Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 12. Benzonitriles and Pyridinecarbonitriles, Benzamides and Pyridinecarboxamides, and Benzylamines and Pyridylamines". *Energy & Fuels*. **4**: 555-561.
- \_\_\_\_\_. 1990a. "Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 3. 2-Substituted Pyridines". *Energy & Fuels*. **4**: 506-510.
- \_\_\_\_\_. 1990b. "Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 4. 4-Substituted Pyridines". *Energy & Fuels*. **4**: 510-514.
- \_\_\_\_\_. 1990c. "Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 2. Monosubstituted Benzenes: Benzyl Alcohol, Benzaldehyde, and Benzoic Acid". *Energy & Fuels*. **4**: 499-505.
- Kiennemann, A.** *Comunicación personal (Entrevista)*. Profesor-Investigador, Laboratorio de Materiales, Superficies y Procedimientos para Catálisis- ECPM. Universidad Louis Pasteur. Strasbourg, Francia. Septiembre de 2004. (kiennemann@chimie.u-strasbg.fr)
- Koch B., Christiansen, F.** 1993. "Maturation of lower palaeozoic kerogens from North Greenland". *Organic Geochemistry*. **20** (3): 405-413.
- Koopmans, M., Rijpstra, IM., Leeuwa, J. et al.** 1998. "Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich

- limestone from the Ghareb Formation, Jordan". *Organic Geochemistry*. **28** (7-8): 503-521.
- Kruse, A., Gawlick, A.** 2003. "Biomass Conversion in Water at 330-410°C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways". *Industrial and Engineering Chemical Research*. **42**: 267-279.
- Kruse, A., Gawlick, A., Henningsen, T.** 2004. "Biomass liquefaction and gasification in near and supercritical water: key compounds as a tool to understand chemistry". Documento. Institut für Technische Chemie CPV, Forschungszentrum Karlsruhe. Alemania.
- Kuhlmann, B., Arnett, E., Siskin, M.** 1994. "Classical Organic Reactions in Pure Superheated Water". *Journal of Organic Chemistry*. **59**: 3098-3101.
- Kurita, K., Akao, H., Yang, J., Shimojoh, M.** 2003. "Nonnatural branched polysaccharides: synthesis and properties of chitin and chitosan having disaccharide maltose branches". *Biomacromolecules*. **4**: 1264-1268.
- Landes, K.** "Geología del petróleo". 3ª Ed. Ediciones Omega. (1977) Barcelona, España. 463 p.
- Lorant, F., Behar, F.** 2002. "Late Generation of Methane from Mature Kerogens". *Energy & Fuels*. **16** (2): 412-427.
- Luijckx, G.** 1993. "Hydrothermal conversion of carbohydrates and related compounds". Tesis para aspirar al título de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de Delft. Países Bajos (Holanda).
- Mandoki, J.** "Depolymerization of condensation polymers." Patente norteamericana US 4,605,762. Oficina norteamericana de patentes, Agosto 12 de 1986.
- Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T. et al.** 1997. "Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: products distribution at different reaction temperatures. *Journal of Chemical Engineering (Japón)*. **30**: 186.
- Miyazawa, T., Funazukuri, T.** 2004. "Hydrothermal production of mono (galacturonic acid) and oligomers from poly (galacturonic acid) with water under pressures". *Industrial and Chemical Engineering Research*. **43**: 2310-2314.
- Modell, M., Reid, R., Amin, S.** "Gasification process". Patente norteamericana US 4.113.446. Oficina norteamericana de Patentes y registros. Septiembre 12 de 1978.
- Mok, W., Antal, M.** 1992. "Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **31**: 1157-1161.
- Obenberger, P.** "Proximal analysis of biomass". Version 2,4, © BIOS Bioenergiesysteme GmbH. Graz, Austria. Disponible en Inea en [www.bios-bioenergy.at](http://www.bios-bioenergy.at)
- Peterson, A.** "Studying the detailed chemistry of the hydrothermal reaction of glucose and glycine, which are model compounds for biomass, in a high-pressure and high-temperature environment". Citado en "Curriculum vitae". Disponible en [web.mit.edu/aap/www/CV](http://web.mit.edu/aap/www/CV).
- Piskorz, J. et al.** 2000. "Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **56**: 145-166.
- Ponder, G., Richards, G., Stevenson, T.** 1992. "Influence of linkage position and orientation in pyrolysis of polysaccharides: A study of several glucans". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **22** (3): 217-229.
- Quitain, A. et al.** 2001. "Production of valuable materials by hydrothermal treatment of shrimp shells". *Industrial and Engineering Chemistry*. **40**: 5885-5888.
- Rouxhet, P., Robin, P.** 1978. "Infrared study of the evolution of kerogens of different origins during catagenesis and pyrolysis". *Fuel*. **57** (9): 533-540.
- Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M. et al.** 2003. "Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures". *Energy Fuels*. **17**: 922.
- Sakai, K.** 1998. "Function and Application of Chitin-Chitosan Oligomers" (Artículo en japonés). *New Food Industries*. **40**: pp. 17. (Referenciado por Quitain, 2001).
- Saleh, R., Siskin, M., Knudsen, G.** "Process for depolymerization of butyl rubbers and halobutyl rubbers using hot liquid water". Patente norteamericana US 5, 283, 318. Febrero 1 de 1994.
- Sasaki, M. et al.** 2002. "Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol condensation in Subcritical and Supercritical Water", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**: 6642-6649.
- Sasaki, T. et al.** 2002. "Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-Flow Reactor". *Industrial Engineering Chemical Research*. **41**: 661-665.
- Sato, N. et al.** 2004. "Reaction kinetics of amino acid decomposition in high-temperature and high-pressure water". *Industrial and Engineering Chemical Research*. **43**: 3217-3222.
- Savage, P.** 1999. "Organic Chemical Reactions in Supercritical Water". *Chemical reviews*. **99**: 603-621.
- . "Comunicación personal". Ingeniero Químico, investigador del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Michigan. Michigan, Estados Unidos de Norteamérica. ([psavage@umich.edu](mailto:psavage@umich.edu)), agosto de 2005.
- Sawada, H.** 1976. "Thermodynamics of polymerization". Marcel Dekker. New York, Estados Unidos de América.
- Schmieder, H. et al.** 2000. "Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes". *The Journal of Supercritical Fluids*. **17**: 145-153.
- Schobert, H.** "The chemistry of hydrocarbon fuels". Butterworth & Co (actualmente Elsevier Science Ltd). Londres, Reino Unido. 1990. ISBN 0-408-03825-X
- Schwarzinger, C.** "Comunicación Personal". Investigador del Instituto para Tecnología Química de Materiales Orgánicos, Universidad Johannes Kepler. Enero de 2005. Linz, Austria. ([clemens.schwarzinger@jku.a](mailto:clemens.schwarzinger@jku.a))
- Serikawa, R., Funazukuri, T., Wakao, N.** 1992. "Oil conversion of vinasse with high density water". *Fuel*. **71**: 283-287.
- Shaw, R. et al.** 1991. *Supercritical Water, a medium for chemistry*. Chemical & Engineering News. **69** (51): 26-39.
- Siskin, M., Katritzky, A., Balasubramanian R.** 1995. "Aqueous organic chemistry. 9. Reactivity of 1,5-, 1,6-, 1,7- and 2,6-

dihydroxynaphthalenes, dibenzofuran, 2-hydroxydibenzofuran, carbazole, 2-hydroxycarbazole, acridine and 4-hydroxyacridine". *Fuel*. **74**: 1509-1511.

**Siskin, M., Katritzky, A.** 2000. "A review of the reactivity of organic compounds with oxygen-containing functionality in superheated water". *Journal of analytical and applied pyrolysis*. **54**: 193-214.

**Siskin, M. et al.** "Aqueous Organic Chemistry. 3. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters". *Energy & Fuels*. **5**: 1990, pp. 488-492.

\_\_\_\_\_. 1990 a. "Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds". *Energy Fuels*. **4**: 482-488.

\_\_\_\_\_. 1990 b. "Aqueous organic chemistry. 1. Aquathermolysis: Comparison with thermolysis in the reactivity of aliphatic compounds". *Energy & Fuels*. **4**: 475-482.

**Srokol, Z.** "Hydrothermal liquefaction of biomass: reaction paths and kinetics". Tesis de doctorado en Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de Delft. 2004. Países Bajos.

**Stein, S.** "Free radicals in coal conversion, Chemistry of coal conversion", editado por Richard H. Schlosberg. Plenum Press. Nueva York, Estados Unidos de América. 1985.

**Suárez, M.** "Comunicación personal". Bióloga, especialista en microbiología de organismos patógenos. Instituto de Ciencia y

Tecnología de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. abril de 2005. Bogotá, Colombia.

**Szabo, P., Minowa, T., Ogi, T.** 1998. "Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate. Part 2: Thermogravimetric mass spectrometric study of the solid residues". *Journal of Chemical Engineering (Japón)*. **31**: 571.

**Veringa, H.** "Advanced Techniques for generation of energy from biomass and waste". Document ECN-Biomass. Países Bajos (Holanda). Octubre de 2004.

**Vivas N., Nonier M-F., Pianet I., Vivas de Gaulejac N., Fouquet È.** 2006. Structure of extracted lignins from oak heartwood (*Quercus petraea* Liebl., *Q. Robur* L.); *Comptes Rendus Chimie*; **9**: 1221-1233.

**Yan, Y., Xu, J., Li, T. et al.** 1999. "Liquefaction of sawdust for liquid fuel". *Fuel Processing Technology*. **60**: 135-143.

**Zhong, C., Peters, C., De Swaan Arons, J.** 2002. "Thermodynamic modeling of biomass conversion processes". *Fluid Phase Equilibria*. **194-197**: 805-815.

Recibido: agosto 31 de 2006

Aceptado para su publicación: noviembre 16 de 2008