

Compuestos del ácido piroleñoso procedente de biomasa residual de coníferas ciprés (*Cupressus lusitanica* Mill) y pátula (*Pinus pátula*)¹

Claudia María Ocampo González²

*Compounds of Pyrolygneous acid
produced from residual biomass of
conifers Cypress (*Cupressus lusitanica*
Mill) and Patula pine (*Pinus patula*)*



1 Agradecimientos

A los Agrónomos: Honildeny Alberto Aisales Ciro y Fredy Hernán Ayala Villa por el apoyo con la producción del AP.

2 M.Sc. en Agricultura Ecológica y Especialista en Prácticas del Desarrollo, Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE). Docente Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Católica de Oriente, Rionegro, Antioquia, Colombia. E-mail cocampo@uco.edu.co

Resumen

La pirólisis es un proceso que permite transformar la biomasa residual en subproductos como biocarbón, ácido piroleñoso (AP) y alquitrán. La investigación caracterizó el contenido químico del AP procedente de la mezcla de maderas de ciprés *C lusitanica* Mill y pátula *P pátula* bajo la técnica de CG-MS (Cromatografía de Gases con Detector Selectivo de Masas), se hallaron 11 compuestos en 16 picos con variados porcentajes de área y máximos de compuestos. Los ácidos orgánicos obtuvieron el mayor porcentaje de área 84.59% y de estos, el ácido acético fue el más representativo con un 64.8% máximo del compuesto de la muestra. Se identificaron también compuestos como fenoles, alcoholes y otros; la mayoría de ellos reportados en la literatura con algún tipo de uso. Por lo anterior se concluye que la pirolosis de biomasa residual es una alternativa viable para disminuir la contaminación ambiental porque brinda la oportunidad de obtener subproductos útiles para la agricultura, la industria y la medicina a un menor costo. Sin embargo, se debe profundizar la investigación asociada a las técnicas de obtención, las fuentes y alcanzar la estandarización de los procesos de producción de los AP. Adicionalmente, para conseguir compuestos de interés se deben estudiar las técnicas para la extracción, caracterización, cuantificación y evaluación del uso potencial.

Palabras clave

Vinagre de madera, residuos orgánicos, ácidos orgánicos, agricultura, industria.

Abstract

Pyrolysis is a process that allows the transformation of residual biomass into by-products such as bio-carbon, pyro-pigment acid (AP) and tar. The research characterized the chemical content of the AP from the mixture of cypress woods *C lusitanica Mill* and pátula *P pátula* under the technique of GC-MS (Gas Chromatography with Selective Detector of Masses), 11 compounds were found in 16 peaks with varied Area percentages and compound maxima. The organic acids obtained the greatest percentage of area 84.59% and of this acetic acid was the most representative with a maximum 64.8% of the sample compound. Also, compounds such as phenols, alcohols and others were identified, most of them reported in the literature with some type of use. Therefore, it is concluded that residual biomass is a viable alternative to reduce environmental pollution, providing the opportunity to obtain useful by-products for agriculture, industry and medicine at a lower cost. However, the research associated with the procurement techniques, the sources and the standardization of the production processes of the PA must be deepened. Additionally, to obtain compounds of interest, techniques for the extraction, characterization, quantification and evaluation of potential use should be studied.

Key words:

Wood vinegar, organic waste, organic acids, agriculture, industry.

Introducción

La agricultura genera cantidades considerables de biomasa residual cercanas al 75%. En el sector forestal se estima que un 40% de la biomasa se deja en campo, 40% se utiliza en aserraderos en forma de astillas, corteza y aserrín; solo el 20% se aprovecha comercialmente. Biomass Users Network Centroamérica- BUN-CA, (2002) en Escalante *et al.*, (2010). El sector pecuario también genera un excedente residual importante en estiércoles. En Colombia, el estudio denominado Atlas del Potencial Energético de la Biomasa residual identificó 25 tipos de biomasa, 22 de origen agrícola (residuos vegetales de diversos cultivos), uno en el sector pecuario (estiércol) y dos residuos sólidos urbanos (podas, centros de abastos), Escalante *et al.*, (2010).

La pirólisis se propone como una alternativa para el manejo de la biomasa residual, porque es un proceso de transformación que en ausencia de oxígeno y con temperaturas superiores a los 500 grados Celsius permite obtener biocarbón, humo y AP, que contribuyen a solucionar el problema de acumulación de residuos. Estos vienen siendo investigados para otros usos como biocombustibles en la industria farmacéutica y la agricultura, entre otros.

Ácido piroleñoso (AP) es el nombre que se le da al condensado en bruto, resultante del proceso de la pirólisis de la biomasa. Es un líquido compuesto principalmente por agua; si su origen es derivado de la madera lo conforman otros componentes como alquitrán, ácido acético, metanol, acetona. Varias de estas sustancias tienen utilidad en la industria. El alquitrán se usa como antiséptico veterinario y preservador de madera. Sin embargo, sus mercados son limitados FAO (1983).

Jodai *et al.*, (1989) en Kadota *et al.*, (2002), consideran que el AP o vinagre de madera, está conformado por más de 200 componentes entre los que se encuentran ácidos, alcoholes, fenoles y sustancias neutras. En los estudios de Mun, S. P., & Ku, C. S. (2010), al analizar por CG-MS los componentes de ácido piroleñoso del bambú, roble y pino, determinaron que los AP de estos son casi idénticos y se componen principalmente de compuestos fenólicos e hidrocarburos aromáticos.

Los AP están constituidos por una múltiple variedad de compuestos orgánicos y depende de la composición de la biomasa y de las condiciones del proceso. La investigación desarrollada por Penedo *et al.*, (2008), caracterizó tres fracciones líquidas obtenidas de la pirólisis del bagazo de caña a través de análisis de CG-MS y determinó que el AP está compuesto por ácidos carboxílicos como ácido acético, fórmico, propanoico, entre otros. Estas sustancias se han venido utilizando como biocombustibles, en lixiviación de minerales.

Para el uso en la agricultura se conocen diversas investigaciones como las llevadas a cabo por Chalermnan y Peerapan (2009), donde evaluaron patógenos de cultivos, encontraron que la sustancia logró inhibir el crecimiento de algunos hongos patógenos en PDA como (*Rhizoctonia solani*, *Sclerotium oryzae*, *Helminthosporium mayis*, *Pythium sp.*, *Colletotrichum gloeosporioides* y *Cucurbitarum choanephora*) y algunas bacterias como (*Xanthomonas campestris pv. Citri* y *Erwinia carotovora pv. Carotovora*). Los resultados indican que las concentraciones adecuadas son las inferiores al 10% para evitar quemaduras en las hojas. Esta sustancia además potencializa la germi-

nación de las semillas, puede ser producida fácilmente en las zonas rurales y posee uso potencial en la agricultura sostenible.

Jung, K. H. (2007), determinó que el AP exhibió actividad anti fúngica igual a la proporcionada por la sustancia de control químico polixina B., en el manejo del hongo (*Alternaria mali*) que produce la enfermedad del mismo nombre en el manzano; estableció también, que el ácido en una dilución de 1:32 puede sustituir la sustancia química para el control del hongo.

En el oriente de Antioquia la producción de AP viene desarrollándose de manera artesanal. A través del uso de diversas fuentes de biomasa se obtiene el producto en procesos de pirólisis no estandarizados. Sin embargo, algunos productores de AP vienen promocionándolo para uso en la agricultura como biorepelente o estimulante foliar; se han realizado algunos ensayos de campo sin resultados concluyentes hasta ahora. Esta investigación identificó los compuestos del AP derivado de la pirólisis de mezcla de maderas de coníferas (ciprés y pátula) bajo la técnica CG-MS, con miras a encontrar compuestos útiles para el uso en la agricultura.

Metodología

En el municipio de Guarne, Antioquia, Colombia, se procesó el AP procedente de residuos de maderas de (ciprés y pátula) en un horno tipo colmena, construido en adobe macizo artesanal pegado con argamasa, con puerta para entrada de madera y salida de carbón, ocho respiraderos alternos para el control del encendido y cuatro entradas para el encendido, con cuatro chimeneas, cuatro licue factores en acero inoxidable de 1,70 m de altura y cuatro enfriadores internos por donde circula agua fría, con una conexión donde se recolectan los AP² (Figura 1). El proceso es manejado de forma artesanal, con temperaturas que oscilan entre los 500 y 700 grados Celsius no controladas y tiempo de pirólisis de 8 días después del cual se obtuvo la sustancia. Es de anotar que el proceso no lleva ninguna trazabilidad, no se tienen cálculos de la cantidad de madera que entra al horno ni las proporciones de la madera, tampoco se tiene documentada la cantidad de subproductos que se obtienen (alquitrán, ácido piroleñoso y biocarbón) después del proceso.

3 Información proporcionada por el productor de AP - Fredy Hernán Ayala Villa. Municipio Guarne Antioquia Colombia. E-mail: frevadia@gmail.com

Figura 1. Horno tipo colmena para la producción de Acido Piroleñoso Imágenes Aisales (2013).



El AP obtenido se sometió a análisis usando la técnica CG-MS (Cromatografía de Gases con Detector Selectivo de Masas), en un equipo OVEN de dos columnas, con temperatura inicial de 70 grados Celsius y tiempo inicial de 15 minutos; con una temperatura máxima y final de 325 grados Celsius y 50 minutos como tiempo final. Los datos obtenidos del laboratorio corresponden con los picos o puntos de expresión de cada compuesto, cuyo número indica el momento en que se expresa y es identificado. Porcentaje de área: este valor indica la proporción a la cual pertenece cada compuesto sobre el total de la muestra, nombre del compuesto y porcentaje máximo de cada compuesto.

Resultados y discusión

Con el análisis de CG-MS se hallaron once compuestos en 16 picos, ocho de los cuales

50% (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 9) expresaron ácidos orgánicos principalmente ácido acético con un porcentaje de área del 80.83%, se encontraron además, otros ácidos como anhídrido acético y glicolato de metilo que en conjunto ocupan un área del 84.59%, y porcentajes máximos de compuestos variables que aportan en promedio el 61% (Tabla 1). La presencia del ácido acético en los primeros picos sugiere que es altamente volátil.

Se presentaron además compuestos como: fenoles, alcoholes, esterés. Los porcentajes máximos fueron variables desde 86.13% como el máximo (Metilbenceno o tolueno) hasta 24.96% (Hidroxiacetona o acetol) como el mínimo encontrado. Sin embargo, al confrontar con el porcentaje de área se evidencia que estos compuestos se hallaron en áreas muy bajas menores a 4.92% (Hidroxiacetona o acetol), con respecto al ácido acético 80.83%.

Tabla 1.

Compuestos hallados en el AP de maderas de ciprés y pátula análisis bajo la técnica CG-MS.

Pico	Área %	Compuesto hallado	% Máximo del compuesto	Fórmula molecular (HILL)	Nombre común
1, 3,4,5,6,7	80.83	Acetic acid	64.8%	C ₂ H ₄ O ₂	Ácido acético
2	2.86	Acetic acid, anhydride	63.38%	C ₄ H ₆ O ₃	Anhídrido acético
9	0.9	Acetic acid, hydroxy-, methyl ester	32.44%	C ₃ H ₆ O ₃	Glicolato de metilo
Ácidos orgánicos	84.59		61%		
11	1.85	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	83.88%	C ₈ H ₁₀ O ₂	Cresol
14	4.38	Phenol, 2,6-dimethoxy-	66.87%	C ₈ H ₁₀ O ₃	Syringol
8	4.92	2-Propanone, 1-hydroxy-	24.96%	C ₃ H ₆ O ₂	Hidroxiacetona o acetol
Alcoholes y fenoles	11.15		57%		
13	0.85	1,5-Heptadien-3-yne	86.13%	C ₇ H ₈	Metilbenceno o tolueno
15	1.64	6-Methyl-3-nitro-2-pyridinamine	80.64%	C ₆ H ₇ N ₃ O ₂	2-Nitro-p-Fenilendiamina
16	0.27	4-Chloro-3-n-butyltetrahydropyran	81.94%	C ₃ H ₁₇ ClO	Cloruro de nonanoilo / cloruro de pelargonilo
12	0.6	3,4-Dihydroxyacetophenone	54.08%	C ₈ H ₈ O ₃	3,4-dihidroxiacetofenona / Vanilina
10	0.89	Cyclopropane	69.83%	C ₃ H ₆	Ciclopropano
Otros	4.25		74.52%		

El AP estudiado presentó once compuestos que se expresaron en diferentes tiempos, con diversos porcentajes de área y porcentaje máximo de compuestos variables. Así, de acuerdo con Manals, Penedo, Giralt, Beltrán y Sánchez (2009), la diversidad de compuestos del AP radica en la estructura y composición de la fuente o biomasa pirolizada, tiempo y temperatura del proceso, tipo de horno, entre otros. El análisis al que es sometido el AP también influye en la expresión de sus componentes, pues al considerarse una mezcla compleja de compuestos volátiles y acorde con Stashenko, E., & Martínez, J. R. (2011), la naturaleza química de estas sustancias puede ser muy diversa y sugiere que para la detección selectiva de sus compuestos no hay un método único, se dependerá de aspectos como la concentración de la mezcla, el estado de agregación, entre otros.

Al comparar los compuestos hallados en esta investigación con otros estudios se puede ver que tomando la madera como fuente del AP o vinagre de madera se obtienen compuestos similares, como los conseguidos por Payamara J. (2011), donde plantea que el AP contiene ácido acético, metanol y ácido propanoico en porcentajes promedio de 34.4%, 5.20% y 2%, respectivamente. Además, plantea que el AP posee la capacidad de inhibir la acción de algunos patógenos de las plantas y contribuye como regulador de crecimiento de las mismas.

El estudio adelantado por Wei, Q., Ma, X., & Dong, J. (2010), halló en el AP procedente de ramas de nogal que los mayores componentes estaban representados en ácidos orgánicos y fenoles 63.46%; a su vez investigaron la actividad antimicrobiana e inhibitoria ejercida sobre patógenos de plantas, con el AP colectado a tres diferentes temperaturas. Encontraron que el producto recuperado

a mayor temperatura presentó mayor inhibición sobre las bacterias al igual que para patógenos de plantas. Se atribuye la actividad antimicrobiana a la presencia de compuestos fenólicos, carbonilos y ácidos orgánicos, por lo que sugieren que puede correlacionarse con una fuerte actividad inhibitoria de patógenos para las plantas. Sin embargo, son poco claros los componentes responsables de dicha actividad. Analizan que el AP puede tener un reactivo antibacterial natural que permite desarrollar productos para la agricultura, medicina y farmacéutica. No obstante, estos componentes se deberán aislar e identificar. Al usar la cáscara de nuez como fuente a pirolizar se halló que es rica en ácidos orgánicos y fenoles y sugieren que estos poseen fuerte actividad antimicrobiana y antioxidante, por lo que pueden ser desarrollados como agentes útiles para este fin. Ma, X., Wei, Q., Zhang, S., Shi, L., & Zhao, Z. (2011).

Ácidos piroleñosos de otras fuentes presentaron compuestos similares a los encontrados en este estudio, Ma *et ál.* (2013) identificaron, cetonas, ácidos orgánicos, fenoles, alcanos, alquenos, alcoholes y furanos y otros, en AP proveniente de plantas de romero *Rosmarinus officinalis*, lo que muestra además alta variabilidad en la cantidad y diversidad de compuestos al igual que el evaluado.

Tomando en cuenta que para este estudio se utilizó un AP proveniente de una actividad netamente artesanal, en la cual no se estandarizó el proceso de obtención, conviene tener en cuenta, de acuerdo con Urien A. (2013), que existen diversas formas para el proceso de pirólisis, y se pueden clasificar de acuerdo con la velocidad de calentamiento, tiempo de resistencia y temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida,

pirólisis a vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis; de ahí depende la obtención de los productos de interés. De acuerdo con lo anterior se puede afirmar que cada una de las técnicas permite expresar diferentes compuestos.

A nivel mundial se conocen algunas experiencias sobre la extracción de compuestos procedentes de los AP, estudios como el de Rasrendra, C. B., *et al.* (2011), consiguieron ácido acético de 51% y 71% en un dispositivo separador de contactores centrífugos (CCS), además, usando combinaciones adecuadas de amina y diluyente, alcanzaron a recuperar el ácido al 84% de la fase acuosa oleosa proveniente del proceso de la pirólisis.

La investigación preliminar de Wang, Z., *et al.* (2010) obtuvo acetol derivado del vinagre de madera, por ser un compuesto útil para la medicina y debido a que se obtiene bajo otras técnicas que son costosas, proponen que vale la pena investigar y hacer esfuerzos para lograr extraer el acetol del líquido de la pirólisis.

Mathew, S., & Zakaria, Z. A. (2015), sugieren que los AP pueden tener múltiples

usos, a saber: antioxidante, antimicrobiano, estimulador del crecimiento vegetal, coagulante para el caucho natural, agente termicida y pesticida. Plantean que los componentes fenólicos le confieren el olor a humo y que se convierten en una fuente para la obtención de productos químicos valiosos.

Conclusiones y recomendaciones

La pirólisis de biomasa residual es una alternativa viable para disminuir la contaminación ambiental en el Oriente antioqueño porque brinda la oportunidad de obtener subproductos útiles para la agricultura, la industria y la medicina a menor costo. Sin embargo, se debe profundizar la investigación asociada a las técnicas de obtención, las fuentes y alcanzar la estandarización de los procesos de producción. Adicionalmente para conseguir compuestos de interés de los AP se deben estudiar las técnicas para la extracción, caracterización, cuantificación y evaluar el uso potencial.

“ La pirólisis de biomasa residual es una alternativa viable para disminuir la contaminación ambiental en el Oriente antioqueño porque brinda la oportunidad de obtener subproductos útiles para la agricultura, la industria y la medicina a menor costo. ”

Referencias Bibliográficas

- Chalermnan, y Peerapan, S. (2009). Wood-vinegar: by product from rural charcoal kiln and its roles in plant protection. Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang-Mai, Thailand. 167-174 p. Disponible [www.ajofai.info] Consultado [junio 2012]
- Escalante H., Orduz J., Zapata H., Cardona M., Duarte M., y (Autores Corporativos) Ministerio de Minas y Energía, Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología y Educación (COLCIENCIAS), Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), Universidad Industrial de Santander (UIS) 2010. Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia. 180 p. Disponible [www.vie.uis.edu.co] Consultado [junio 2012]
- Jung, K. H. (2007). Growth inhibition effect of pyroligneous acid on pathogenic fungus, *Alternaria mali*, the agent of alternaria blotch of apple. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 12(3), 318-322. Disponible [www.springerlink.com] Consultado [junio 2012]
- Kadota, M., Hirano, T., Imizu, K., & Niimi, Y. (2002). Pyroligneous acid improves in vitro rooting of Japanese pear cultivars. *HortScience*, 37(1), 194-195. Disponible [hortschi.ashspublishings.org] Consultado [junio 2012]
- Ma, X., Wei, Q., Zhang, S., Shi, L., & Zhao, Z. (2011). Isolation and bioactivities of organic acids and phenols from walnut shell pyroligneous acid. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 91(2), 338-343.
- Ma, C., Song, K., Yu, J., Yang, L., Zhao, C., Wang, W., ... & Zu, Y. (2013). Pyrolysis process and antioxidant activity of pyroligneous acid from *Rosmarinus officinalis* leaves. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 38-47. Disponible [<http://www.sciencedirect.com>] Consultado [octubre 2015]
- Manals E., Penedo M., Giralt G., Beltrán Y., y Sánchez A. (2009). Cromatogramas Gram-Schmidt del ácido piroleñoso obtenido en la pirólisis de diferentes biomásas vegetales. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente TECNOLOGÍA QUÍMICA Vol. XXIX, No. 3, 2009.
- Mathew, S., & Zakaria, Z. A. (2015). Pyroligneous acid—the smoky acidic liquid from plant biomass. *Applied microbiology and biotechnology*, 99(2), 611-622.
-

Referencias Bibliográficas

- Mun, S. P., & Ku, C. S. (2010). Pyrolysis GC-MS analysis of tars formed during the aging of wood and bamboo crude vinegars. *Journal of wood science*, 56(1), 47-52. Disponible [www.springerlink.com] Consultado [junio 2015]
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO (1983). Recuperación de Subproductos de la Carbonización de latifoliadas. Disponible [www.fao.org] Consultado [junio 2015]
- Payamara Jahangir (2011). Usage of Wood Vinegar as New Organic Substance. *International Journal of ChemTech Research* CODEN(USA): IJCRGG ISSN: 0974-4290 - Vol. 3, No.3, pp1658-1662, July-Sept 2011 Disponible [<http://www.sphinxesai.com>] Consultado [octubre 2015]
- Penedo M., Giralt G., Bertrán Y., Sánchez A., y Falcón J. (2008). Pirólisis de bagazo de caña a escala de laboratorio, parte II: Caracterización de productos líquidos de pirólisis. *Revista Tecnología Química* Vol. XXVIII N°3: 35-45 Disponible [www.uo.edu.cu] Consultado [junio 2016]
- Rasrendra, C. B., Girisuta, B., Van de Bovenkamp, H. H., Winkelman, J. G. M., Leijenhorst, E. J., Venderbosch, R. H., ... & Heeres, H. J. (2011). Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine. *Chemical engineering journal*, 176, 244-252.
- Stashenko, E., & Martínez, J. R. (2011). Algunos consejos útiles para el análisis cromatográfico de compuestos orgánicos volátiles.
- Urien A., 2013. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirolisis de biomasa residual. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Analíticas. Disponible [digital.csic.es] Consultado [octubre 2016]
- Wang, Z., Lin, W., Song, W., & Yao, J. (2010). Preliminary investigation on concentrating of acetol from wood vinegar. *Energy Conversion and Management*, 51(2), 346-349.
- Wei, Q., Ma, X., & Dong, J. (2010). Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyrolygneous acids from walnut tree branches. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 87(1), 24-28.
-