

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA ANALÍTICA

FACULTAD DE FARMACIA

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION



**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
ANALÍTICA**

TÍTULO

**DESARROLLO DE METODOLOGÍAS ANALITICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN
DE COMPUESTOS DE BAJO PESO MOLECULAR EN BIO-OIL Y SU APLICACIÓN EN
LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN Y FRACCIONAMIENTO**

CATHERINE VALESKA TESSINI ORTIZ

Profesor Tutor Dr. Dietrich von Baer von Lochow
Profesor Co-Tutor Dra. Claudia Mardones Peña

Departamento de Análisis Instrumental
Facultad de Farmacia
Universidad de Concepción

Concepción-Chile
2011

RESUMEN

En la presente tesis se desarrollaron y evaluaron diferentes metodologías para la determinación de diversos componentes en el bio-oil. Para ello se emplearon distintas técnicas cromatográficas, con el objetivo de determinar ácidos orgánicos de cadena corta, compuestos volátiles, azúcares y aldehídos en bio-oil y sus fracciones. La caracterización y determinación de estos analitos además sirve de base para evaluar las condiciones óptimas de pirólisis de biomasa, para orientar el proceso hacia la obtención de productos químicos de interés industrial.

Para la determinación de los aldehídos de bajo peso molecular, como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, se evaluó su determinación por HPLC-UV, previa derivatización con 2,4-DNPH. Las condiciones de esta derivatización pueden provocar reacciones no deseadas que afecten la estabilidad del bio-oil y de sus principales componentes.

Por ello fue necesario desarrollar una metodología de mayor selectividad y en que la reacción de derivatización no se realice en condiciones que afecten la cuantificación. Este procedimiento está basado en la utilización de la microextracción en fase sólida en modo espacio de cabeza (*head space*), empleando la derivatización directamente en la fibra con PFBHA como agente derivatizante. Posteriormente la separación/detección es realizada en un sistema GC/MS. Esta metodología demostró ser sencilla y rápida. Además es posible su optimización, empleando herramientas quimiométricas. Alternativamente se desarrolló un método basado en la derivatización en la solución de la muestra, empleando el sistema de inyección en modo espacio de cabeza. Los aldehídos determinados por ambas metodologías fueron: formaldehído (~ 2 %), acetaldehído (~ 0.1 %) y propionaldehído (~ 0.05 %).

Mediante cromatografía líquida de alta resolución, en la modalidad de fase inversa en serie con exclusión iónica y detección directa al UV a 210 nm, es posible la determinación por inyección directa de ácidos orgánicos (fórmico, acético y propiónico) en fracciones de bio-oil obtenidas por destilación. Ello no requiere un tratamiento previo de la muestra, sin embargo esta metodología no es aplicable a muestras de bio-oil crudo, por los interferentes que éste contiene.

Los azúcares en bio-oil fueron determinados por HPTLC. Con esta técnica fue posible la cuantificación de los principales azúcares en el bio-oil. Para ello fue necesaria la implementación de un sistema de *screening* para descartar la presencia de glucosa en las muestras, ya que de estar presente en altas concentraciones, podría interferir en la cuantificación del celobiosano. Esta metodología puede aplicarse directamente a muestras de bio-oil crudo, fracciones de solventes orgánicos y fracciones acuosas e incluso a muestras de lignina pirolítica. Los principales azúcares que se determinaron fueron: levoglucosano (~ 1.5-3 %), celobiosano (~ 0.5-2.0 %), xilosa y arabinosa. Estos últimos en la mayoría de las muestras, si es que se detectaban, se encontraban bajo los límites de cuantificación del método.

Además se desarrolló una metodología sencilla basada en la derivatización de analitos con BSTFA. Ello permite determinar ácidos orgánicos y azúcares, los cuales pueden ser derivatizados de forma simultánea y cuantificados en un solo cromatograma, empleando un estándar interno para cada

grupo de compuestos. Los principales ácidos determinados mediante este método fueron ácido fórmico (~ 0.5-2 %), acético (~ 1.5-3.0 %), propiónico (~ 0.1-0.8 %), láctico (~ 0.1-0.6 %) y glicólico. A su vez, los principales azúcares determinados fueron levoglucosano (~ 1.5-2.8 %), celobiosano (~0.2-1.5 %), xilosa (~ 0.05 %) y arabinosa (~ 0.05 %).

Dependiendo de la utilidad que tenga el bio-oil a nivel industrial, las metodologías desarrolladas pueden ser aplicadas de forma individual o complementada con el método general de caracterización de bio-oil mediante su inyección directa a GC/MS. De esta forma es posible contar con diferentes alternativas para la cuantificación de los compuestos en el bio-oil.

