

Productos de alto valor agregado a partir de la tusa de palma de aceite*

High Valuable-Added Products from Oil Palm Empty Fruit Bunches

AUTORES: Jennifer Laverde¹, Natalia Pino¹, Andrey Escobar², Mariana Peñuela², Jaime Gallego¹, Magdalena Titirici³ y Diana López¹

CITACIÓN: Laverde, J., Pino, N., Escobar, A., Peñuela, M., Gallego, J., Titirici, M., & López, D. (2019). Productos de alto valor agregado a partir de la tusa de palma de aceite. *Palmas*, 40 (Especial, Tomo II), 119-128.

PALABRAS CLAVE: tusa, etanol, ácido láctico, furfural, nanotubos de carbono, supercapacitores.

KEYWORDS: EFB, ethanol, lactic acid, furfural, carbon nanotubes, supercapacitors.

1 Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia.

2 Grupo de Bioprocesos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia.

3 Materials Research Institute, Queen Mary University of London.

*Artículo original recibido en español.



DIANA LÓPEZ

Coordinadora Grupo Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia Colombia

Resumen

En Colombia existe una gran disponibilidad de residuos agroindustriales. Un estudio reciente estima que se generan alrededor de 72 millones de t/año. En el proceso de extracción del aceite de palma, se calcula que procesar 1M t/año produce igual porción de tusa, con un alto contenido hemicelulósico (Fedepalma, 2017), como también de holocelulosa, fuente potencial para producir productos de valor agregado como son químicos o precursores de combustible, que se obtienen actualmente del refinamiento del petróleo. Esta enorme cantidad de biomasa residual necesita de un uso alternativo para agregar valor a la agroindustria de la palma de aceite.

Esta investigación ha evaluado diferentes vías para convertir la tusa en productos valiosos, como bioetanol, ácido láctico, nanotubos de biocarbono, furfural y electrodos para supercapacitores. El bioetanol y el ácido láctico, excelentes candidatos como combustible líquido y químico, se coprodu-

jeron a partir de la hidrólisis y la fermentación de la tusa, obteniendo rendimientos de 302 L/tonelada de tusa seca y 140 L/tonelada de tusa seca, respectivamente. Además, el bioetanol se usó como fuente de carbono para la producción de nanotubos de biocarbono mediante deposición química de vapor, empleando un reactor de lecho fluidizado y un mineral de hierro como catalizador. Los nanotubos de carbono multipared poseen propiedades especiales que los hacen un material muy innovador para las aplicaciones en la nanotecnología.

En otra vía interesante, la tusa se convirtió en furfural mediante hidrólisis ácida, logrando un rendimiento máximo del 25 % con respecto al peso inicial de la biomasa seca. El furfural es una molécula plataforma para la producción de sustancias químicas de valor agregado como: ciclopentanol, alcohol furfurílico, ciclopentanona, furano y de precursores de combustible como el 2-metilfurano. Finalmente, para completar nuestro concepto de biorrefinería, los electrodos para supercapacitores se sintetizaron mediante la carbonización hidrotermal de la tusa a 800 °C, seguido de la activación con sales fundidas y KNO_3 , obteniéndose un material carbonoso con alta área superficial y una distribución de tamaño de microporo-mesoporo. Este material también presentó una alta capacitancia específica y una alta velocidad de carga-descarga, lo que lo convierte en un potencial dispositivo para almacenamiento de energía.

Abstract

In Colombia there is a high availability of biomass residues, a recent study estimates that around 72 million tons/year of agroindustrial waste are generated. The process of extracting African palm oil generates a large amount of waste, it is estimated that processing 1M ton/year of palm oil produces the same amount of empty fruit bunches (EFB), which has a high hemicellulosic content. This huge amount of residual biomass needs an alternative use to add value to the oil palm agroindustry. The residues of palm oil, specifically the EFB, have a considerable content of holocellulose, which are potential sources to produce value-added products such as chemicals or fuel precursors that are currently obtained from the refining of petroleum.

With this in mind, this research has evaluated different ways to convert the EFB into valuable products, such as bioethanol, lactic acid, biocarbon nanotubes, furfural and electrodes for supercapacitors. Bioethanol and lactic acid, excellent candidates as liquid and chemical fuel, were co-produced from the hydrolysis and fermentation of the EFB, obtaining yields of 302 L / ton of dry matter and 140 L / ton of dry matter, respectively. In addition, the bioethanol was used as a carbon source for the production of biocarbon nanotubes by chemical vapor deposition, using a fluidized bed reactor and an iron ore as a catalyst. The multiwall carbon nanotubes have special properties that make them a very innovative material for applications in nanotechnology.

In another interesting route, the EFB was converted to furfural by acid hydrolysis, obtaining a maximum yield of 25% with respect to the initial weight of the dry biomass. Furfural is a platform molecule for the production of value-added chemicals such as cyclopentanol, furfuryl alcohol, cyclopentanone, furan and fuel precursors such as 2-methylfuran. Finally, to complete our biorefinery concept, the electrodes for supercapacitors were synthesized by hydrothermal carbonization of the EFB at 800 ° C, followed by activation with molten salts and KNO_3 , obtaining a carbonaceous material with high surface area and a size distribution of micropore-mesopores. This material also presented a high specific capacitance and a high charge-discharge rate, which make this electrode a potential device for energy storage.

Introducción

En la actualidad, debido a la preocupación por la contaminación atmosférica en los centros urbanos, causada por el uso de combustibles fósiles, al carácter no renovable de estos y a las fluctuaciones en el precio del crudo, han surgido alternativas o tecnologías que buscan mitigar estos efectos. Una es el uso de fuentes renovables. En Colombia existe una gran disponibilidad de residuos de biomasa y se estima que se generan alrededor de 72 millones de t/año de residuos agroindustriales. Dada la composición de estos residuos lignocelulósicos es posible transformarlos en productos de valor agregado. Hoy en día, el etanol es el combustible líquido renovable más importante en el sector transporte, con cifras de producción globales cercanas a los 100 millones de m³ en los últimos cinco años (U.S. Department of Energy, 2018). En el caso colombiano, en 2017 se totalizó una producción de 389 millones de litros (Fedebiocombustibles, 2018). Este etanol se produce a partir de materias primas ricas en almidón como el maíz o la yuca, o de fuentes azucaradas como la caña de azúcar y la remolacha azucarera. Dichas materias primas se consideran de primera generación debido a que también son utilizadas como alimentos. La biomasa lignocelulósica, constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina, puede emplearse para la producción de etanol. El uso de esta como fuente de carbono para el proceso en lugar de los sustratos tradicionales, como almidón o melaza, presenta ventajas en términos de costos y de la no competencia con la alimentación humana. Sin embargo, los lignocelulósicos requieren etapas adicionales de pretratamiento e hidrólisis para la conversión de los carbohidratos complejos, celulosa y hemicelulosa, que no son asimilables por los microorganismos productores, en carbohidratos simples como glucosa y xilosa que sí pueden usarse como fuentes de carbono para la fermentación.

En Colombia, una de las biomásas lignocelulósicas más abundantes son los residuos de la agroindustria de la palma de aceite. En 2017 se produjeron alrededor de 1,6 millones de toneladas (Fedepalma, 2017), lo que generó una cantidad aproximadamente igual de residuos, entre ellos la conocida tusa o racimos de fruta vacíos (EFB). Actualmente no existe un uso real para estos residuos, pero está el potencial de utilizar-

los como materia prima para la producción de etanol. Adicional a esto también está la producción de ácido láctico, un compuesto muy versátil, utilizado en las industrias química, farmacéutica, de alimentos y de plástico. Dada su excelente reactividad, el ácido láctico puede sufrir una serie de conversiones químicas en productos potencialmente útiles como óxido de propileno, propilenglicol, 2,3-pentane-diona, ésteres de lactato, alanina y los ácidos acrílico, propiónico, acético y pirúvico (Ding & Tan, 2006). Recientemente ha habido un considerable incremento en la demanda de ácido L(+)-láctico para la producción de ácido poliláctico (APL), un polímero biodegradable cuyas aplicaciones van desde material para empaque y fibras textiles, hasta usos biomédicos. Una de las principales dificultades en la producción a gran escala del ácido láctico es el costo de las materias primas, siendo de interés encontrar nuevos medios para mejorar la economía del proceso.

El etanol además de ser un biocombustible, también es un compuesto que mediante descomposición catalítica, permite la producción de nanotubos de carbono e hidrógeno. Actualmente los de carbono son de especial interés, debido a las propiedades que exhiben, como por ejemplo: semiconductividad, alta resistencia mecánica, flexibilidad y su alta estabilidad térmica, además de la amplia gama de aplicaciones en nanotecnología y en la optimización de procesos, aspecto que va de la mano con la química verde. El uso del hierro como precursor de catalizadores para la síntesis de nanotubos de carbono es ampliamente conocido y existen diversos reportes que evidencian un alto rendimiento cuando estos materiales son empleados (Wu *et al.*, 2018; Dündar-tekkaya & Karatepe, 2011).

Dada la cantidad de hemicelulosa presente en la tusa de palma de aceite, compuesta principalmente por xilosa, es posible transformar este residuo en furfural a través de reacciones catalizadas por ácidos. El furfural es una plataforma química de interés para la producción de productos químicos (furfuril alcohol, tetrahidrofurfuril alcohol, tetrahidrofurano) y precursores de combustible (furano, metilfurano). Entre las tecnologías de pretratamiento existentes para producir furfural a partir de la biomasa lignocelulósica, el que se realiza con ácido se considera uno de los métodos más rentables y eficaces.

La mayoría de las fuentes de energía renovables son intermitentes y, por lo tanto, se necesitan estrategias de almacenamiento. Actualmente, las baterías secundarias son los sistemas más utilizados. Estas tienen una alta densidad de energía, pero baja densidad de potencia. Dado que almacenan energía químicamente, tanto los electrolitos como los electrodos sufren cambios fisicoquímicos durante la carga y la descarga, lo que conduce a una baja ciclabilidad y una corta vida útil, limitando sus aplicaciones en almacenamiento de energía (Abioye & Ani, 2015). Contrario a las baterías, los supercapacitores tienen mayor densidad de potencia y exhiben ciclos de vida largos, alta ciclabilidad y son más seguros. No obstante, su utilidad en el almacenamiento de energía está limitada por su baja densidad de energía, resistencia en serie relativamente elevada y alto costo. Sin embargo, la capacitancia específica puede ser mejorada encontrando materiales para electrodos con porosidad interconectada, conductividad eléctrica y alta área superficial. Los electrodos basados en materiales carbonosos tienen gran conductividad eléctrica y estabilidad térmica, excelente resistencia a la corrosión, distribución de poros adaptable, área superficial relativamente alta, bajo costo y compatibilidad satisfactoria con una serie de componentes en la fabricación de materiales compuestos (Enock *et al.*, 2017).

Entre todos los materiales de electrodo actualmente explorados, los carbonos derivados de biomasa tienen un gran potencial, debido a su bajo costo, técnicas fáciles de procesamiento, estabilidad y versatilidad de morfologías, composiciones y propiedades mecánicas (Herou *et al.*, 2018). Por lo tanto, el uso de residuos de la palma de aceite para producir un material carbonoso con propiedades especiales para su aplicación como electrodos para sistemas de almacenamiento de energía, es una excelente opción. La carbonización hidrotermal es un proceso de conversión termoquímica que utiliza medios acuosos para convertir la biomasa en productos de alto valor. Este proceso emplea menos energía que el de pirólisis porque se lleva a cabo en un rango de temperatura de 150-350 °C. El alto contenido de agua en los residuos de biomasa de palma de aceite es adecuado para los procesos hidrotérmicos, porque no requiere la operación de secado de las materias primas (Choi *et al.*, 2018).

Esta investigación demuestra cómo la tusa puede ser transformada en diferentes productos de valor agregado como son: (1) el etanol y el ácido láctico, a partir de procesos de pretratamiento e hidrólisis para maximizar el rendimiento a azúcares fermentables y posterior fermentación; (2) producción de nanotubos de biocarbono mediante la descomposición catalítica de etanol; (3) obtención de furfural por el pretratamiento con ácido asistido por microondas, y (4) la obtención de electrodos para supercapacitores mediante la carbonización hidrotermal de la tusa.

Productos de valor agregado a partir de la tusa

Las muestras de tusa fueron suministradas por Palma-ceites S.A. (Santa Marta, Colombia). La tusa se trituró y secó a 105 °C durante 24 h para eliminar la humedad. Se realizó un análisis composicional donde se determinó que el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina fue de 47,5; 28,1 y 13,1 wt%, respectivamente.

Producción de etanol

Se realizó un pretratamiento alcalino con una relación líquido/sólido (entre 5 y 20), concentración de hidróxido de sodio (entre 1 y 5 %p/p) y tiempo de reacción (entre 30 y 120 minutos). Las variables y niveles de los factores se eligieron de acuerdo con experimentación previa y reportes en literatura. La variable respuesta escogida fue la concentración de etanol en el caldo de cultivo (g/L). Luego se realizó la hidrólisis enzimática utilizando una carga de sólidos (5-20 %) y de carga enzimática (entre 10 y 60 FPU/g). Se pesó la cantidad de sólido en un matraz Erlenmeyer de 100 mL y se adicionó solución tampón citrato 0,05 M pH 4,8 hasta completar el volumen requerido. Después de la etapa de esterilización, se adicionó el complejo enzimático CEB3L (Sinobios, Shanghái). El sistema permaneció en hidrólisis por 48 horas a 50 °C y agitación de 180 rpm. Pasado este tiempo se adicionó levadura activa seca (Levapán) a una concentración de 2g/L y se dejó el sistema en anaerobiosis mediante trampa de agua. Las condiciones de fermentación fueron temperatura de 37 °C y agitación de 150 rpm. El sistema estuvo en fermentación por 48 horas. La

cuantificación de productos se realizó por cromatografía gaseosa (etanol) y líquida (azúcares).

El estudio arrojó como mejores condiciones en el pretratamiento alcalino una relación líquido/sólido de 5, una concentración de NaOH de 5 %, una temperatura de 120 °C y 30 min. Las mejores condiciones para realizar la hidrólisis enzimática, basados en el rendimiento a etanol fueron, carga enzimática: 60 FPU/g y carga sólidos: 5 % p/p, con un rendimiento de 302 L de etanol por tonelada de tusa seca. La Tabla 1 presenta una comparación del rendimiento a etanol obtenido en este estudio con otros reportados en la literatura para la misma biomasa.

Producción ácido láctico

Dada la complejidad de los componentes estructurales de los residuos lignocelulósicos de la tusa, se hace necesario acondicionar esta biomasa mediante tratamientos físico-químicos, que permitan mejorar el acceso a la celulosa y hemicelulosa embebida en la matriz lignocelulósica, para que de esta manera, en la posterior etapa de hidrólisis, se genere la mayor cantidad de carbohidratos fermentables. La tusa fue sometida a pretratamiento alcalino bajo las siguientes condiciones: relación sólido:líquido de 5, concentración de NaOH de 5 % p/p, 120 °C y 30 min, logrando

obtener el mayor rendimiento a azúcares con un valor de 441 Kg/t material seco.

Después del pretratamiento se adicionó 10 % v/v de la cepa NCIMB 9282, y se dejó el sistema en anaerobiosis mediante trampa de agua y burbujeo de nitrógeno. Las condiciones de fermentación fueron 37 °C y agitación de 150 rpm. El sistema estuvo en fermentación por 72 horas. Con este procedimiento se obtuvo un rendimiento de ácido láctico de 140 L/t tusa seca.

La Tabla 2 presenta una comparación de los resultados alcanzados en este proyecto, con otros estudios reportados en literatura para la tusa.

Producción de nanotubos de carbono

En esta investigación se sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple, empleando como catalizador un mineral de hierro colombiano y partiendo de bioetanol como fuente de carbono. Los nanotubos se obtuvieron por deposición química de vapor (cvd, por su sigla en inglés) en un reactor de cuarzo de lecho fluidizado a 900 °C por 30 min, con un flujo de bioetanol de 2,0 mL/min y con argón como gas de arrastre. Los nanotubos de carbono fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM,

Tabla 1. Resultados globales reportados en literatura.

Estudio	Condiciones	Rendimiento a etanol (L/t material)
Este trabajo	Relación LS:5, 5 % NaOH, 120 °C, 30 min	302
Chiesa & Gnansounou (2014)	161 °C; 9,4 min y 1,51 % ácido	128
Christia <i>et al.</i> (2016)	NaOH 2 %, 4 h a 30 °C, relación LS:10. Segundo calentamiento a 121 °C, 6 min.	110
Piarpuzán <i>et al.</i> (2016)	8 % NaOH, LS:20 mL, 100 °C, 90 min	130

Tabla 2. Resultados globales para la producción de ácido láctico a partir de residuos lignocelulósicos.

Estudio	Resultados obtenidos
Este estudio	35 g/L; 140 Kg/t material seco; 0,8g/L/h
Ye <i>et al.</i> (2014)	80,6 g/L; 3,4 g/L/h
Wang <i>et al.</i> (2018)	53,5 g/L; 2,97 g/L/h
Cui <i>et al.</i> (2011)	17,7 g/L; 0,49 g/L/h

por su sigla en inglés) y de transmisión (TEM, por su sigla en inglés).

La Figura 1 presenta las micrografías que evidencian la presencia de nanotubos de carbono formados a partir de bioetanol. En las zonas delimitadas por las líneas rojas se observa aún presencia de catalizador debido a que este no es retirado del material después de la reacción. Por otro lado, se realizó caracterización de los nanotubos de carbono por medio de microscopía TEM, para observar la formación de las multicapas de los que crecen a partir de una partícula de hierro. El diámetro interno varió de 22,9 nm a 34,5 nm.

Producción de furfural

Para la obtención del furfural se empleó la tusa seca y triturada sin tratar y tratada con ácido a las diferentes condiciones de reacción. Luego se caracterizó por análisis termogravimétrico (TGA). La conversión catalizada por ácido de la tusa se llevó a cabo en un sistema de extracción por microondas (MicroSYNTH, Milestone) equipado con seis recipientes de reacción. Los tratamientos se realizaron con diferentes ácidos (HCl-37 % y CH_3COOH -99,7 %, de Sigma-Aldrich), bajo distintas temperaturas (180 °C y 160 °C) y tiempos de reacción (10, 20 y 30 min). En cada recipiente

se colocaron 700 mg de tusa y luego se añadieron 55 ml de agua acidificada (concentración de ácido de 0,1 M y 0,5 M), manteniendo la misma proporción de sólido: líquido (1:100). Los recipientes de reacción se agitaron constantemente. Después de cada reacción, el líquido obtenido se analizó por GC-MS y la biomasa se caracterizó por TGA.

La tusa tiene un alto contenido de celulosa y hemicelulosa (48 % y 28 %, respectivamente) en comparación con biomasa típicas que se han investigado en la literatura como la cascarilla de arroz (39 % y 23 %, respectivamente) y el aserrín de madera de pino (40 % y 26 %, respectivamente) (Wang *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2008).

El efecto de variables como el tiempo de reacción, la concentración de ácido y la temperatura sobre el rendimiento hacia furfural a partir de la tusa, fue detalladamente estudiado tal como se muestra en la Tabla 3. En esta se observa que el tiempo de reacción de 20 min es adecuado para la conversión de la tusa hacia furfural a las condiciones de temperatura de 180 °C y concentración de HCl de 0,1M. Es importante denotar que el aumento en el tiempo de residencia de 20 a 30 minutos, al igual que en la concentración de ácido de 0,1 M a 0,5 M, disminuyó el rendimiento de furfural como consecuencia de la formación de oligómeros.

Figura 1. Análisis SEM y TEM para los nanotubos de carbono obtenidos a partir de bioetanol como fuente de carbono.

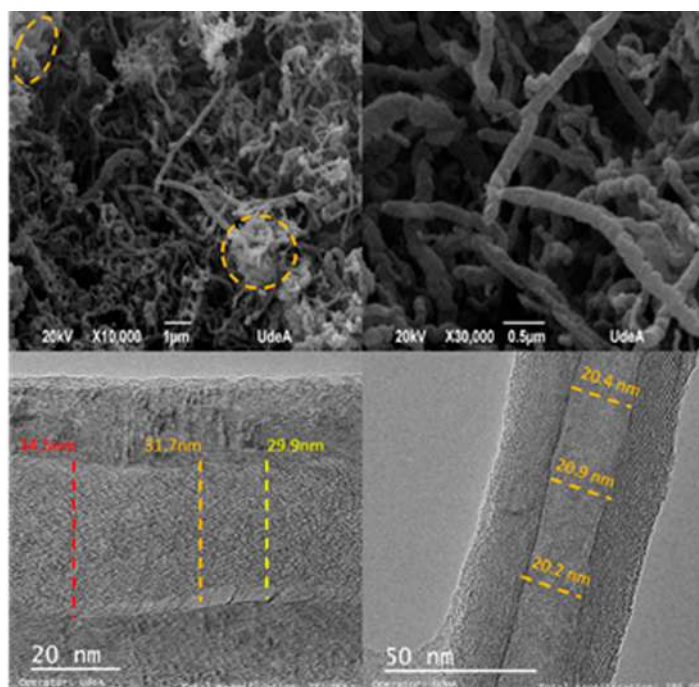


Tabla 3. Rendimiento de furfural de la tusa, vía diferentes tratamientos ácidos.

Tratamientos	Rendimiento furfural (%)
HCl (0,1M) 10 min, 180 °C	19
HCl (0,1M) 20 min, 180 °C	25
HCl (0,1M) 30 min, 180 °C	5,4
HCl (0,5M) 20 min, 180 °C	8,8
HCl (0,1M) 20 min, 160 °C	12
CH ₃ COOH (0,1M) 20 min, 180 °C	18

Por otro lado, los resultados muestran que el HCl es mejor que el CH₃COOH, a las condiciones de reacción evaluadas. Estudios previos han demostrado que el anión Cl⁻ es el más efectivo para la conversión de xilosa y fracciones de xilano a furfural (Yemiş & Mazza, 2011). Finalmente, el efecto de la temperatura sobre la conversión de la tusa, muestra que el rendimiento hacia furfural aumenta al incrementar la temperatura, ya que la constante dieléctrica del agua disminuye, lo que hace que el disolvente sea más compatible con el furfural (mayor solubilidad de furfural).

Los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico de las muestras tratadas con ácido, evidenciaron una significativa degradación de la hemicelulosa. Dichos resultados son bastante prometedores, ya que el rendimiento máximo de furfural que se ha logrado a partir de trigo, empleando un tratamiento ácido con las mismas condiciones de reacción (180 °C, 20 min, 0,1M de HCl), es de 11 % (Yemiş & Mazza, 2011).

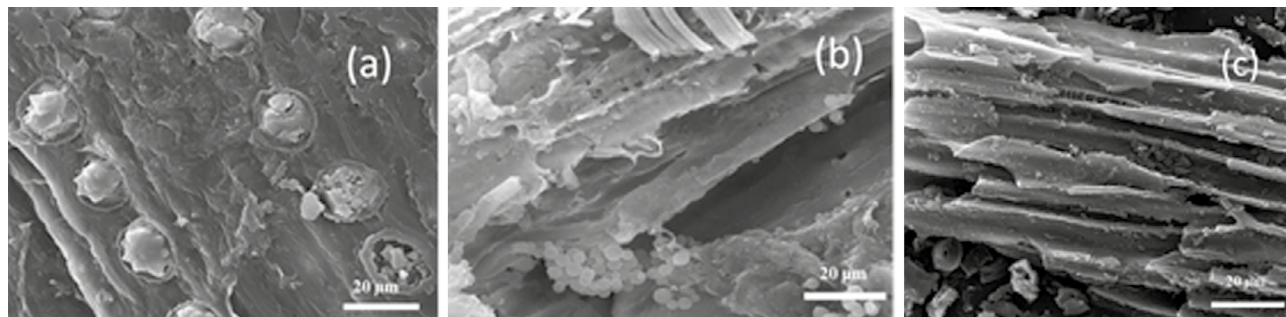
Producción de electrodos para supercapacitores

Las tusas fueron lavadas con una solución de HCl a 60 °C por 2 horas y secadas a 120 °C por 12 h. Luego se mezclaron con agua destilada y se trataron hidrotermalmente en una autoclave a 200 °C por 24 h. El hidrochar obtenido fue activado químicamente con una mezcla eutéctica de ZnCl₂+KCl a 800 °C por 2 h, seguido de una adición de KNO₃ en

una relación de sal:hidrochar de 2, con el propósito de incrementar el área superficial específica. El hidrochar activado (HTC3ZK2K-800) fue caracterizado por SEM y BET para determinar su morfología, el área superficial y tamaño de poro. Para evaluar el comportamiento electroquímico del material carbonoso, este se mezcló con politetrafluoroetileno y carbón super-P en etanol. La mezcla fue presionada en una espuma de Ni que actúa como colector de corriente. Después de secarse a 90 °C toda la noche en un horno de vacío, el electrodo se oprimió a 10 MPa. El supercapacitor simétrico se ensambló usando un separador de fibra de vidrio entre ambos electrodos. Las medidas electroquímicas fueron realizadas con un electrolito 1M de H₂SO₄ utilizando un potencióstato (VSP, BioLogic Science Instruments).

El hidrochar activado (HTC-3ZK2K-800) presenta un área superficial específica de 1.600 m²/g conformado principalmente por microporos y menor proporción de mesoporos con tamaños de poros en el rango de 0,3-3,0 nm. En la Figura 2 se muestran las micrografías de los diferentes materiales. La Figura 2a corresponde a la tusa con una morfología más regular después de lavado con HCl. Una vez se prepara el hidrochar por carbonización hidrotermal y es activado con sales fundidas, se observa la formación de una superficie más irregular con poros, característica de materiales carbonosos provenientes de biomasa (Figura 2b). Finalmente, al adicionar KNO₃ (Figura 2c) se evidencia mayor formación de cavidades, lo que explica la alta área superficial de este material. Dichos cambios morfológicos se deben a la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa durante el tratamiento térmico.

Figura 2. Micrografías de los diferentes materiales. (a) Tusa después de tratamiento con HCl, (b) hidrochar luego de la carbonización y activación con las sales fundidas y (c) hidrochar activado con KNO_3 .

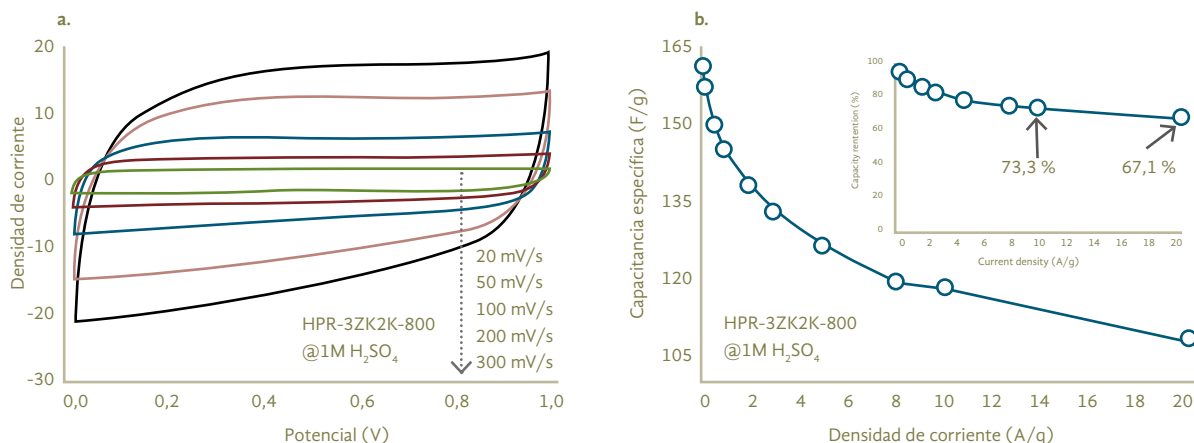


La Figura 3 muestra el desempeño capacitivo del supercapacitor basado en HTC-3ZK2K-800 en el rango de potenciales de 0 V-1,0 V. En la Figura 3a las curvas de voltametría cíclica permanecen con una forma semirrectangular, aún a una velocidad de corrido de 300mV/s, indicando una alta capacitancia específica a diferentes densidades de corriente lo que se atribuye a la existencia de mesoporos pequeños en el rango de 2,0-3,0 nm. La Figura 3b presenta las capacitancias específicas calculadas a partir de las curvas de carga y descarga galvanométricas,

dando valores entre 165 y 120 F/g a densidades de corriente de 0,1 a 10 A/g, respectivamente.

En la Figura 4 se puede observar que la eficiencia coulombica para el supercapacitor proveniente del residuo de palma, permaneció cercano al 100 % para el periodo de ciclos evaluados, indicando una alta velocidad de carga y descarga. El desempeño del ciclo de retención alcanzó un nivel representativo de 94,06 % después de 10.000 ciclos. Los resultados confirman un excelente desempeño capacitivo del electrodo obtenido a partir de la tusa de palma de aceite.

Figura 3. Comportamiento electroquímico del supercapacitor en un electrolito 1M H_2SO_4 . (a) Curvas de voltametría cíclica a diferentes velocidades de corrido de 20 a 300 mV/s. (b) Capacitancia específica variando la densidad de corriente de 0,1 a 20 A/g.



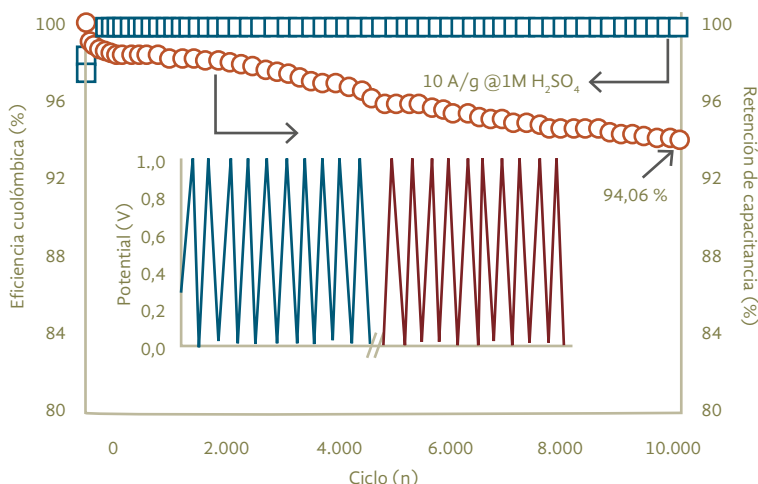


Figura 4. Estabilidad de ciclado a 10 A/g en 1M H₂SO₄. En el recuadro se presentan los primeros y los últimos 10 ciclos.

Conclusiones

- El pretratamiento alcalino con relación líquido:sólido de 5, concentración de base del 5 % y un tiempo de 30 minutos, y una carga enzimática de 60 FPU/g y de sólidos de 5 % p/p, permitieron obtener el mayor rendimiento a etanol y a ácido láctico. Adicionalmente la generación de lignina es un valor agregado del pretratamiento alcalino que se evaluará en un próximo trabajo.
- La descomposición catalítica del bioetanol, empleando como catalizador un mineral de hierro colombiano, permitió obtener nanotubos de bio-carbono de múltiple pared con un amplio rango de aplicaciones nanotecnológicas. Adicionalmente, el hidrógeno que se produce durante el proceso será cuantificado en una investigación futura.
- Se demostró que es posible obtener un alto rendimiento de furfural (25 %, relativo a la biomasa en base seca) mediante la hidrólisis catalizada por ácido de la tusa de palma de aceite empleando como condiciones de reacción T= 180 °C, concentración de HCl de 0,1 M y tiempo de reacción de 20 min. El incremento en la concentración de ácido y tiempo de reacción, disminuye significativamente el rendimiento hacia furfural debido a la formación de oligómeros. Estos resultados demuestran que la tusa es una biomasa potencial para la ob-

tención de furfural dada su composición y sencilla extracción. Se deben realizar estudios posteriores empleando catalizadores ácidos heterogéneos, con el fin de generar un menor impacto ambiental y obtener procesos más limpios y fáciles de separar.

- Los materiales carbonosos logrados a partir de la tusa de palma de aceite mediante el método de carbonización hidrotermal y subsecuente activación con KNO₃, permiten obtener electrodos con alta área superficial, con una estructura micro y mesoporosa, y con buena conductividad eléctrica, facilitando una rápida difusión de iones dentro de los electrodos y acortando la distancia de difusión desde el electrolito hacia la superficie interior. Este material exhibió un valor de capacitancia específica de 165 F/s a 0,5 A/s y un comportamiento de ciclado de larga vida de 10.000 ciclos con 96 % de retención de capacitancia aún a 10 A/s. La conversión de residuos de palma de aceite en materiales carbonosos muestra una gran perspectiva para la tecnología de supercapacitores con altos beneficios ambientales y costos efectivos para su producción a gran escala.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Newton Fund Institutional Links, Colciencias y la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto: “Sustainable products from biomass” (FP44842-241-2017).

Referencias

- Fedepalma. (2017). Con récord en producción de aceite de palma, sector palmero colombiano cierra 2017 con balance positivo. Recuperado de: <http://web.fedepalma.org/con-record-en-produccion-de-aceite-de-palma-sector-palmero-colombiano-cierra-2017-con-balance-positivo>
- U.S. Department of Energy. (2018). Alternative Fuels Data Center Maps and Data - Global Ethanol Production. Recuperado de: <https://afdc.energy.gov/data/10331?page=3>.
- Fedebiocombustibles. (2018). Producción de alcohol carburante.
- Ding, S., & Tan, T. (2006). L-Lactic acid production by *Lactobacillus casei* fermentation using different fed-batch feeding strategies. *Process Biochemistry*, 41, 1451-1454.
- Wu, F., Cao, Z., Wang, S., & Zhong, H. J. (2018). Novel and green metallurgical technique of comprehensive utilization of refractory limonite ores. *Journal of Cleaner Production*, 171, 831-843.
- Dündar-tekkaya, E., & Karatepe, N. (2011). Production of Carbon Nanotubes by Iron Catalyst. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 55.
- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293.
- Enock, T., Kingondy, C., Pogrebnoi, A., & Chande, Y. (2017). Status of Biomass Derived Carbon Materials for Supercapacitor Application. *International Journal of Electrochemistry*, article ID 6453420.
- Herou, S., Schlee, P., Jorge, A. B., & Titirici, M. (2018). Biomass-derived electrodes for flexible supercapacitors. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 9, 18-24.
- Choi, M. S., Park, S., Lee, H., & Park, H. S. (2018). Hierarchically nanoporous carbons derived from empty fruit bunches for high performance supercapacitors. *Carbon Letters*, 25, 103-112.
- Chiesa, S., & Gnansounou, E. (2014). Use of Empty Fruit Bunches from the Oil Palm for bioethanol production: A thorough comparison between dilute acid and dilute alkali pretreatment. *Bioresource Technology*, 159, 355-364.
- Christia, A., Setiowati, A. D., Millati, R., Karimi, K., Cahyanto, M. N., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2016). Ethanol production from alkali-pretreated oil palm empty fruit bunch by simultaneous saccharification and fermentation with *mucor indicus*. *International Journal of Green Energy*, 13, 566-572.
- Piarpuzán, D., Quintero, J., & Cardona, C. (2016). Empty fruit bunches from oil palm as a potential raw material for fuel ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 1130-1137.
- Ye, L., Hudari, M. S., Bin, L. Z., & Wu, J. C. (2014). Simultaneous detoxification, saccharification and co-fermentation of oil palm empty fruit bunch hydrolysate for L-lactic acid production by *Bacillus coagulans* J12. *Biochemical Engineering Journal*, 83, 16-21.
- Wang, Y., Cao, W., Luo, J., & Wan, Y. (2018). Exploring the potential of lactic acid production from lignocellulosic hydrolysates with various ratios of hexose versus pentose by *Bacillus coagulans* IPE22. *Bioresource Technology*, 261, 342-349.
- Cui, F., Li, Y., & Wan, C. (2011). Lactic acid production from corn stover using mixed cultures of *Lactobacillus rhamnosus* and *Lactobacillus brevis*. *Bioresource Technology*, 102(2), 1831-1836.
- Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Zhu, X., Min, F., & Tan, Z. (2008). Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 145-150.
- Yemiş, O., & Mazza, G. (2011). Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource Technology*, 102, 7371-7378.