

## El uso de fluidos comprimidos para obtener biocompuestos a partir de la fibra del aceite de palma (*Elaeis sp.*)\*

The Use of Compressed Fluids to Obtain Biocomposites from Palm Oil Fiber (*Elaeis sp.*)

**CITACIÓN:** Oliveira, A. L. P. C. de, Goes, A. C. da C., Almeida, P. S., Borges, G. R., Franceschi, E. & Dariva, C. (2018). El uso de fluidos comprimidos para obtener biocompuestos de fibra de aceite de palma (*Elaeis sp.*). (Traductor Carlos Arenas). *Palmas*, 41(3), 53-66.

**PALABRAS CLAVE:** desechos de palma de aceite, biocompuestos, fluidos presurizados.

**KEYWORDS:** Palm oil waste, biocomposites, pressurized fluids.

\* Traducido del original The Use of Compressed Fluids to Obtain Biocomposites from Palm Oil Fiber (*Elaeis sp.*) *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35(2), 353-362. Disponible en <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180352s20160374>

Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de atribución Creative Commons, que permite el uso, distribución y reproducción sin restricciones en cualquier medio, siempre que el trabajo original se cite correctamente.

**ALINE L. P. C. DE OLIVEIRA**

PBI/PEP/UNIT, Núcleo de Estudios en Sistemas Coloidales (NUESC) de la Universidad Tiradentes

**ANTÔNIO CLINTON DA C. GOES**

PBI/PEP/UNIT, Núcleo de Estudios en Sistemas Coloidales (NUESC) de la Universidad Tiradentes

**PRISCILA S. ALMEIDA**

PBI/PEP/UNIT, Núcleo de Estudios en Sistemas Coloidales (NUESC) de la Universidad Tiradentes

**GUSTAVO R. BORGES**

PBI/PEP/UNIT, Núcleo de Estudios en Sistemas Coloidales (NUESC) de la Universidad Tiradentes  
gustavorborges01@gmail.com

**ELTON FRANCESCHI**

PBI/PEP/UNIT, Núcleo de Estudios en Sistemas Coloidales (NUESC) de la Universidad Tiradentes

**CLÁUDIO DARIVA**

PBI/PEP/UNIT, Núcleo de Estudios en Sistemas Coloidales (NUESC) de la Universidad Tiradentes

### Resumen

La fibra de racimos vacíos (FRV) es un desperdicio lignocelulósico creado por la agroindustria del aceite de palma. La cantidad de FRV producidos es igual al aceite obtenido y puede utilizarse como materia prima para conseguir biocompuestos. El objetivo de este trabajo es fragmentar

la FRV utilizando fluidos presurizados en un sistema semicontinuo para obtener varios biocompuestos. Para esto, se utilizó agua pura y una mezcla de agua/dióxido de carbono como solvente para obtener monómeros del azúcar, y una mezcla comprimida de agua/etanol (1:1 vol.) para obtener celulosa cristalina. Los experimentos se realizaron en un rango de temperatura de 120 a 240 °C, utilizando tiempos de reacción de entre 5 y 15 min, a una presión de 60 bar y una tasa de flujo del solvente de 0,75 ml.min<sup>-1</sup>. Se obtuvo un máximo de 30,47 mg.ml<sup>-1</sup> de xilosa a 210 °C durante 15 minutos de reacción con agua pura como solvente. La mejor condición para obtener celulosa cristalina fue con 240 °C, durante 30 minutos de reacción, obteniendo 38,2 % de celulosa de FRV de palma de aceite.

## Abstract

Empty fruit bunch fiber (EFBF) is a lignocellulosic waste generated by the palm oil agribusiness. The amount of EFBF produced is equal to the oil obtained, and it can be used as raw material to obtain biocomposites. The objective of this work is to fragment the EFBF employing pressurized fluids in a semi-continuous system to obtain different biocomposites. For this, pure water and a mixture of water/carbon dioxide were employed as solvent to obtain sugar monomers and a mixture of compressed water/ethanol (1:1 vol.) to obtain crystalline cellulose. The experiments were conducted in the temperature range of 120 to 240 °C, using reaction times between 5 and 15 min at 60 bar, and solvent flow rate of 0.75 mL.min<sup>-1</sup>. A maximum of 30.47 mg.mL<sup>-1</sup> of xylose was obtained at 210 °C for 15 min of reaction with pure water as solvent. The best condition to obtain crystalline cellulose was 240 °C for 30 minutes of reaction, obtaining 38.2% of cellulose from palm oil EFBF.

## Introducción

Los varios efectos del uso y agotamiento de los combustibles fósiles, tales como la contaminación ambiental y la dependencia de los petroquímicos, son un tema de preocupación en todo el mundo. Cada vez se diseñan y desarrollan más tecnologías alternativas y soluciones sostenibles para convertir la biomasa y obtener biocompuestos y biocombustibles (Nel y Cooper, 2009; Zakaria *et al.*, 2015).

La biomasa lignocelulósica es un polímero heterogéneo compuesto de carbohidratos y lignina. Su uso puede ser entero o mediante deconstrucción en sus polímeros constituyentes: celulosa, hemicelulosa y lignina. En el concepto de la biorrefinería, el uso de biomasa lignocelulósica ocurre por un proceso diferente, optimizado e integrado, que busca elaborar varios productos, como carbohidratos, aceites, lignina, carotenoides, entre otros. Esta variedad de productos también puede transformarse en combustibles y en biocompuestos

con valores agregados (Vaz Jr., 2012; Carvalheiro *et al.*, 2008; Mood *et al.*, 2013; García *et al.*, 2014).

Se pueden utilizar varias fuentes vegetales, por ejemplo, los desechos de la agroindustria del aceite de palma, para reemplazar los combustibles fósiles. En 2013, el área plantada en Brasil era de 122.000 hectáreas, con un total de 1,34 millones de toneladas de racimos cosechados y 335.000 toneladas de aceite producido (Brasil, 2015).

Los diferentes desechos sólidos generados como la hoja, el mesocarpio, la FRV y el endocarpio se utilizan principalmente como fuentes de energía en las calderas de las plantas de beneficio. Sin embargo, es lógico pensar en diferentes maneras de utilizar estos desechos como una fuente renovable de biocompuestos/biocombustibles. La FRV, estructura que sostiene a los frutos, representa cerca del 20 % del peso total del racimo. Esta cantidad es igual al porcentaje de aceite extraído, siendo un residuo de alta disponibilidad (Chiesa y Gnansounou, 2014).

Entre los diferentes procesos para convertir la biomasa, la ruta más utilizada y prometedora, hoy en día, es la de los procesos fisicoquímicos. No obstante, la mayoría de las tecnologías (hidrólisis ácida, alcalina o enzimática) requieren una cantidad significativa de productos químicos y catalizadores, según lo mencionan Lachos-Pérez *et al.* (2016). Como alternativa, se han aplicado fluidos presurizados, como agua sub/supercrítica y mezclas de agua con etanol o dióxido de carbono (solventes verdes), en diferentes procesos de conversión de biomasa, obteniendo altos niveles de recuperación para diferentes bioproductos (Oliveira *et al.*, 2017; Lachos-Pérez *et al.*, 2016; Saldaña y Valdivieso-Ramírez, 2015; Relvas *et al.*, 2015; Álvarez *et al.*, 2014).

Otra ventaja de los fluidos presurizados es la posibilidad de manipular con facilidad ciertas características del solvente como densidad, polaridad, viscosidad y constante dieléctrica, cambiando la temperatura y la presión del sistema. Esto permite controlar la solubilidad y el poder de fragmentación de varios compuestos para maximizar la producción de fitoquímicos específicos a partir de varias biomásas. Adicionalmente, logran altos rendimientos sin utilizar un catalizador (Kurnin *et al.*, 2016; Wen *et al.*, 2009; Saldaña y Valdivieso-Ramírez, 2015). Los fluidos a utilizar deben tener una presión crítica y temperatura adecuada para el proceso, buena solubilidad para el soluto, ser inertes y fácilmente separados del producto obtenido y, tener un costo bajo (Toor *et al.*, 2011).

Se han reportado procesos continuos o semicontinuos en la literatura como una alternativa a los procesos en grupo para obtener productos de interés a partir de la biomasa, por ejemplo, bioaceites (Oliverira *et al.*, 2017), azúcares (Lachos-Pérez *et al.*, 2016) y fitoquímicos como los fenoles y los antioxidantes (Álvarez *et al.*, 2014). La principal ventaja de dichos procesos es la posibilidad de controlar todas las variables de este, de manera independiente. Recientemente, nuestro grupo propuso una unidad semicontinua para la licuefacción de biomasa que, a diferencia de otros procesos para la licuefacción hidrotérmica (HTL, por sus siglas en inglés), prescinde del uso de los lodos de biomasa, ya que se bombea un solvente puro o una mezcla de solventes, a través de un reactor que contiene biomasa (Oliveira *et al.*, 2017). Lachos-Pérez *et al.* (2016) también describieron un

aparato similar para la hidrólisis de agua subcrítica (SWH, por sus siglas en inglés).

En este sentido, el estudio tiene el objetivo de fragmentar la FRV al utilizar una tecnología de fluido presurizado para obtener varios biocompuestos, usando el aparato descrito anteriormente, con una pequeña modificación.

## Experimental

La FRV de aceite de palma (variedad Dura) fue suministrada por la empresa Baiana de Desenvolvimento Agrário (EBDA). Esta se secó al sol durante dos días, se cortó manualmente, se trituró en una rebanadora y se clasificó con tamices de la serie Tyler con mallas en el rango 32-60. La fibra cruda se almacenó en contenedores de vidrio. Todos los experimentos se realizaron utilizando el mismo lote de FRV. Se midió el contenido de CHN (carbono, hidrógeno, nitrógeno) de la FRV en un analizador CHN (Perkin-Elmer, modelo 2400 XP) y se determinó el contenido de humedad mediante valoración, utilizando el reactivo Karl Fischer en un valorador automático (Methroim, 870 KF titrino plus).

## Caracterización lignocelulósica

Se siguió la metodología desarrollada por National Renewable Energy Laboratory-NREL/TP-510-42618 (NREL, 2008) para realizar la caracterización lignocelulósica de la FRV. Primero, se eliminó la porción soluble de agua/etanol de la FRV mediante extracción Soxhlet. En secuencia, se hidrolizó el material en ácido sulfúrico al 72 % a 30 °C durante 60 min. Posteriormente, se diluyó la mezcla hidrolizada al 4 % en agua, mediante autoclave a 121 °C durante 1 hora y se filtró en crisoles porosos. Se consideró que el desecho sólido residual era lignina Klason.

Se utilizó espectrofotometría UV-VIS para determinar la lignina soluble en el líquido hidrolizado a una longitud de onda de 280 nm. Se determinó el contenido de azúcar mediante la concentración de celobiosa, glucosa, xilosa, manosa, galactosa y arabinosa utilizando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) (Shimadzu Prominence, modelo LC10AD), con un detector de índice

de refracción (RID-10A) y SPD-M20A del tipo DAD (detector de arreglo de diodos) para espectrofotometría en ultravioleta. Los análisis se realizaron en una columna Supelcogel Pb a 85 °C precedida por un guarda columna Supelguard Pb, eluido con agua ultrapura con una tasa de flujo constante de 0,6 ml.min<sup>-1</sup>.

Para determinar los productos de la degradación hidroximetilfurfural (HMF) y furfural, se utilizó el mismo equipo descrito anteriormente con un detector ultravioleta y una columna Aminex Bio-Rad HPX-87H a 65 °C, equipado con un guarda columna, eluido con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 μM) a una tasa de flujo constante de 0,6 ml.min<sup>-1</sup>.

### Análisis termogravimétrico (TG)

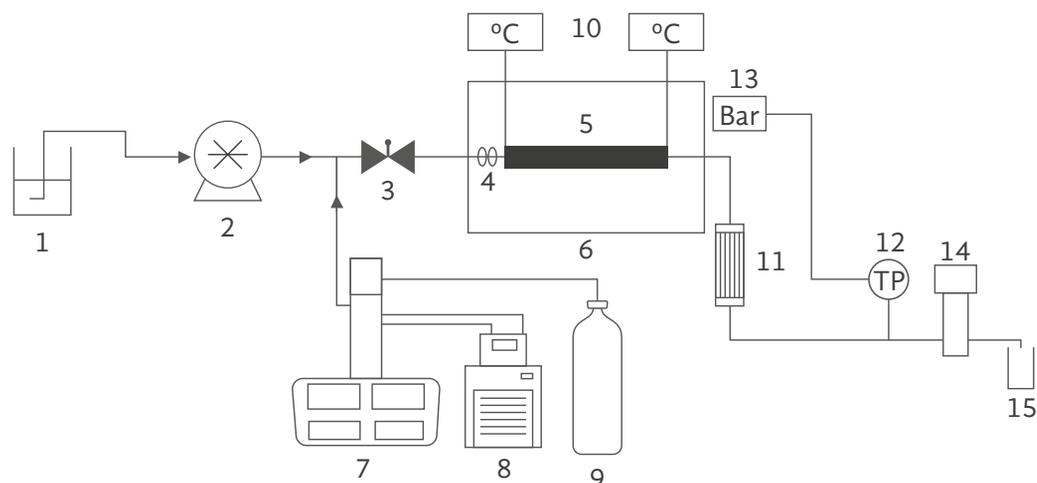
Se estudió el comportamiento térmico de la fibra de racimos de fruta vacíos (FRV) en un analizador termogravimétrico diferencial (Shimadzu, DTRG-60H). Se calentaron las muestras para llevarlas de temperatura ambiente hasta los 800 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. Se utilizó nitrógeno de alta pureza (99,99 %, White Martins) como gas de purga (tasa de flujo de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) para suministrar

una atmósfera inerte alrededor de la muestra durante los análisis. La pérdida de masa de la muestra debido al calentamiento (TGA) y su primera derivada (DTG) se recolectó continuamente con la ayuda de un *software* específico.

### Fragmentación de FRV

Para el proceso de fragmentación de la FRV se utilizó una unidad semicontinua de termoconversión de biomasa (Figura 1). La principal diferencia de este aparato con el descrito anteriormente (Oliveira *et al.*, 2017) es la posibilidad de operar con solventes líquidos presurizados y gaseosos simultáneamente, utilizando una bomba HPLC (Fischer Scientific, series III) y una bomba de jeringa (Isco, modelo 260D) conectada a un baño termostático conservado a 7 °C para mantener el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en estado líquido a una presión de 100 bar, lo que permite calcular la densidad del solvente (0,9374 g.cm<sup>-3</sup>-NIST, 2017). Estas bombas mueven el solvente líquido y gaseoso, respectivamente, a lo largo del sistema. El horno (Jung) puede operar a temperaturas de hasta 1.000 °C. El reactor es un tubo de acero inoxidable

**Figura 1.** Unidad de termoconversión de biomasa, con capacidad para operar con solventes líquidos o gaseosos presurizados en flujo semicontinuo. 1: reservorio de solvente; 2: bomba isocrática; 3: válvula micrométrica; 4: zona de precalentamiento; 5: reactor; 6: horno; 7: bomba de jeringas; 8: lote; 9: CO<sub>2</sub>; 10: indicadores de temperatura de entrada y salida; 11: zona fría; 12: transductor de presión; 13: indicador de presión; 14: regulador de contrapresión y 15: frasco de muestras.



(Swagelok), con una longitud de 30 cm y un diámetro externo de 3/8". La salida del reactor tiene un condensador y un transductor de presión de volumen cero (NOVUS, modelo TP-691) conectado a un indicador universal, utilizado para medir la presión del sistema. Se usa una válvula de aguja al final de la línea para ajustar/controlar la presión del sistema. Se emplean dos termopares, uno conectado en la entrada y otro a la salida del reactor, para medir la temperatura dentro del horno.

En cada ensayo, el reactor fue cargado con aproximadamente 1g de FRV y conectado al sistema. Luego, se bombeó el solvente o la mezcla de solventes para llenar la línea y se llevó a la presión deseada. Posteriormente, se encendió el horno con una tasa de calentamiento de 20 °C.min<sup>-1</sup> hasta llegar a la temperatura programada. Al llegar a la temperatura y presión de trabajo, se recolectó la fracción líquida durante un tiempo definido (según lo indicado en la Tabla 1) a una tasa de flujo constante (0,75 ml.min<sup>-1</sup>). Después de la fragmentación, se apagó el horno y se recolectó el extracto durante 5 minutos adicionales para garan-

tizar la recuperación de todos los productos fragmentados que estaban al interior del reactor y las líneas de salida. Después de este tiempo, se interrumpió el flujo del solvente y se despresurizó el sistema. Se removió la biomasa (FRV) restante en el reactor y se secó en un horno a 40 °C hasta llegar al peso constante. Todos los experimentos se realizaron por duplicado, desde donde se calcularon los errores y se presentaron en la forma de una barra de error en las gráficas. El porcentaje de biomasa consumida/fragmentada se calculó utilizando la Ecuación 1.

$$\% \text{ de consumo de masa} = \frac{(\text{masa inicial (g)} - \text{masa final (g)})}{\text{masa inicial (g)}} \cdot 100$$

Ecuación 1

Los ensayos de fragmentación se realizaron, primero, utilizando agua pura como solvente (con una tasa de flujo constante de 0,75 ml.min<sup>-1</sup> y una presión de 60 bar) con el objetivo de extraer xilosa de la FRV. Las condiciones experimentales adoptadas para estas pruebas se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones experimentales para la fragmentación de FRV de aceite de palma utilizando agua pura y agua/etanol (1:1 vol.) como solvente.

Ensayo	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	120	5
2	150	5
3	180	5
4	210	5
5	240	5
6	120	15
7	150	15
8	180	15
9	210	15
10	240	15
11	120	30
12	150	30
13	180	30
14	210	30
15	240	30

Para la mejor condición que se encontró durante el proceso de fragmentación por agua a presión, se añadió una cierta cantidad de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como cosolvente con el objetivo de aumentar la xilosa producida por la acidificación del medio. La cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el agua durante el experimento se calculó con base en el estudio de Duan y Sun (2003), que muestra que, a una presión de 100 bar, la solubilidad máxima del  $\text{CO}_2$  en agua es de aproximadamente 0,7 mol de  $\text{CO}_2$  por kg de agua, en el rango de temperatura estudiado en este paso (180-240 °C). La relación volumétrica de cada solvente se calculó considerando la densidad de cada uno a una presión de 100 bar para cada temperatura. Para garantizar que se obtuviera la máxima solubilidad de  $\text{CO}_2$  en el agua, se añadió 1,5 veces más de  $\text{CO}_2$ , teniendo en cuenta una tasa de flujo total de 1,0  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . La Tabla 2 muestra los valores de las tasas de flujo calculadas para cada solvente.

Durante un segundo conjunto de experimentos, se utilizó una mezcla de agua/etanol (1:1 vol.) como solvente de fragmentación para obtener celulosa de la FRV. Las condiciones experimentales evaluadas fueron las mismas que se presentan en la Tabla 1. Todas las fragmentaciones se realizaron por duplicado con un flujo constante de 0,75  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y una presión de 60 bar.

#### Caracterización del extracto líquido obtenido a partir de la fragmentación con agua presurizada y agua + dióxido de carbono presurizado

La composición de azúcares y productos de la degradación de licores obtenidos de la fragmentación se realizó siguiendo la metodología descrita por NREL/TP-510-42623, en la cual se utilizó el mismo equipo y condiciones cromatográficas explicadas anteriormente.

#### Caracterización de los productos sólidos obtenidos de la fragmentación con la mezcla presurizada de agua/etanol (1:1 vol.)

Los desechos sólidos restantes de las mejores condiciones de fragmentación se analizaron mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) (Agilent Technologies Modelo Cary 630 FT-IR). Se evaluaron las muestras en el rango espectral de 4.000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  y cada espectro

presentado era un promedio de 16 escaneos. Para el análisis de difracción de rayos X-XRD, se utilizó un difractómetro Empyrean (Panalytical) con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1^\circ = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Se recolectaron todos los datos de forma continua en una geometría de Bragg-Brentano con un rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $50^\circ$ , según Hassan *et al.* (2013) y un tamaño de paso de  $0,01^\circ$ . Ambos análisis fueron comparados con el espectro y el difractograma de la celulosa estándar (Sigma Aldrich, Estados Unidos-C6288) con el fin de identificar la mejor condición experimental para obtener celulosa de la mayor calidad y cristalinidad.

## Resultados y discusión

La caracterización lignocelulósica de la FRV, realizada según NREL/TP-510-42618, y la composición elemental se presentan en la Tabla 3. Los resultados de la caracterización lignocelulósica sugieren que la FRV de aceite de palma utilizada en este trabajo es similar a la reportada por Hassan *et al.* (2013) y Chiesa y Gnanounou (2014), con un contenido total de holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) y lignina cercanos al 50 % y 25 %, respectivamente. El análisis de la composición elemental de la FRV indica un alto contenido de carbono y oxígeno en la biomasa, y los valores coinciden con los informados en la literatura (Chang, 2014).

#### Análisis termogravimétrico (TG)

Los análisis termogravimétricos realizados a temperaturas de hasta 800 °C indican una pérdida de masa de la FRV de aceite de palma de aproximadamente 70 %, tal y como se muestra en la Figura 2. Inicialmente, se observó una pérdida de cerca del 10 % en el rango de temperatura de 100 a 225 °C, atribuida al agua y a compuestos de cadena más pequeños presentes en la muestra. La pérdida de masa más significativa se observó entre los 225 y los 340 °C, según se muestra por la curva DTG, siendo de aproximadamente 35 %. Esta pérdida puede estar relacionada con la degradación de holocelulosa (Lin *et al.*, 2015). No obstante, se esperaba una mayor pérdida de masa en este rango de temperatura porque el contenido de holocelulosa en la muestra es cercano al 50 %, pero debe tenerse en cuenta que otros factores, como la cristalinidad de la celulosa, pueden afectar el proceso

**Tabla 2.** Tasa de flujo del solvente ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) para la fragmentación de FRV al utilizar agua/ $\text{CO}_2$  como solvente.

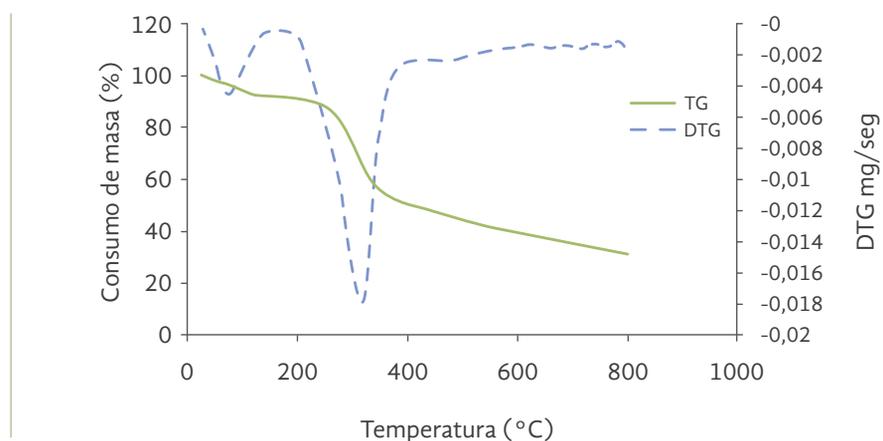
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Agua	$\text{CO}_2$
180	0,75	0,25
210	0,74	0,26
240	0,74	0,26

**Tabla 3.** Caracterización lignocelulósica y composición elemental de la FRV.

Contenido (%)	
Celulosa	33,9
Hemicelulosa	15,0
Lignina	28,1
Humedad	7,6
Extractivo	15,3
Cenizas	7,6
Carbono	40,5
Hidrógeno	5,9
Nitrógeno	0,0
Oxígeno*	53,6

\* Calculado por diferencia.

**Figura 2.** Curva de TG y DTG de FRV de aceite de palma



de degradación (Hassan *et al.*, 2013). Por encima de los 340  $^{\circ}\text{C}$  y hasta la temperatura final, la pérdida de masa ocurre lentamente. En este rango, fue cercana al 25 % de la masa total y puede atribuirse a la

degradación de la holocelulosa restante y la lignina (Lin *et al.*, 2015). El alto contenido de ceniza (7,5 %) asociado a la formación de carbón contribuye a una menor pérdida total de masa.

## Fragmentación de la FRV de aceite de palma con agua presurizada

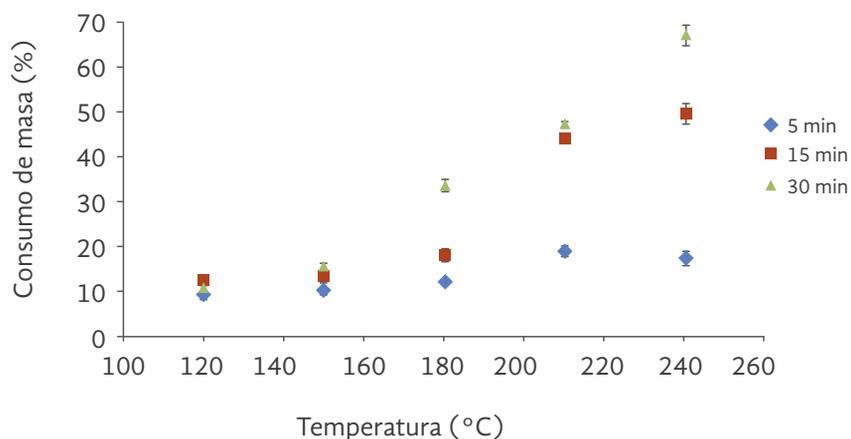
La Figura 3 muestra el perfil de fragmentación de la FRV de aceite de palma con agua presurizada. Como se puede observar, las barras de error indican que la reproducibilidad del aparato es más pequeña que los símbolos para la mayoría de las condiciones presentadas en las Figuras 3 y 4. La variación de tiempo de 5 a 30 min a temperaturas de 120 y 150 °C no causó una diferencia significativa en la masa extraída. Bajo esta condición, el consumo de masa fue cercano al 15 %, en consonancia con los valores informados de compuestos extractivos determinados en este trabajo por la prueba NREL/TP-510-42618. Cuando la temperatura de fragmentación era de 180 °C, se observó un comportamiento similar a los 5 y a los 15 minutos. Chiesa *et al.* (2014) observaron un rendimiento similar al realizar un tratamiento con ácido

de la FRV de aceite de palma, utilizando ácido sulfúrico (0,05 vol. %) a 140 °C durante 10,5 minutos, con la masa extraída siendo cercana al 15 %. Después de 30 minutos de fragmentación a 180 °C, aproximadamente el 33 % de la FRV cargada en el reactor se había fragmentado.

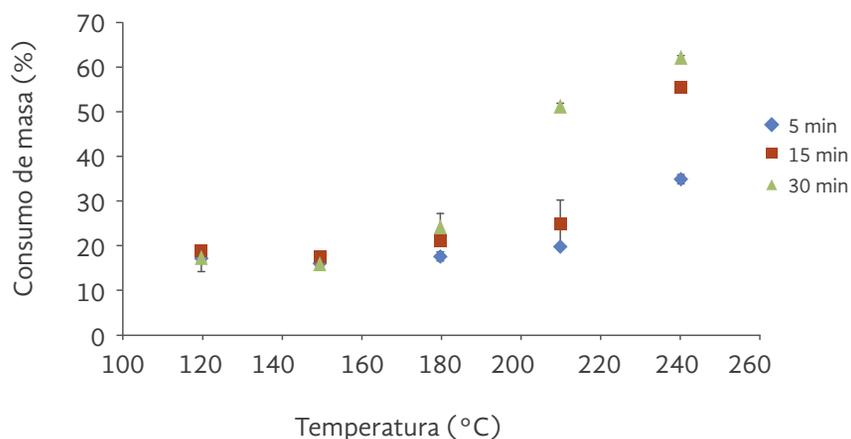
A 210 °C fue posible observar un incremento drástico en el consumo de FRV de 5 a 15 min de fragmentación, donde el consumo de masa aumentó de 19 % a 44 %. No obstante, este porcentaje solo aumentó en 3,7 % en 30 minutos de extracción, llegando a un máximo de 47,6 % de consumo de masa.

La mayor fragmentación se consiguió a los 240 °C con 30 minutos de reacción, logrando un máximo de 67,3 % de masa consumida. Chiesa *et al.* (2014) obtuvieron resultados similares (66,5 % de consumo de masa) a 210 °C durante 20 minutos, empleando un tratamiento con ácido (1,02 % vol de ácido sulfúrico).

**Figura 3.** Perfil de fragmentación de FRV de aceite de palma utilizando agua presurizada como solvente a 60 bar



**Figura 4.** Perfil de fragmentación de la FRV de aceite de palma utilizando mezcla presurizada de agua/etanol (1:1 vol.) a 60 bar



El consumo de masa durante 15 min a 240 °C (49,5 %) fue similar al obtenido durante 30 min de extracción a 210 °C. En 5 minutos de extracción a 240 °C no hubo fragmentación de la FRV, únicamente extracción de compuestos solubles.

Como puede observarse en la Figura 3, las mejores condiciones para la fragmentación de FRV de aceite de palma utilizando agua pura como solvente son temperaturas por encima de los 180 °C con un tiempo de fragmentación/reacción por encima de los 15 min. Entonces, para estas condiciones, se evaluó el efecto del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Las proporciones de CO<sub>2</sub>/agua utilizadas se resumen en la Tabla 2. La Tabla 3 presenta una comparación entre los ensayos experimentales con y sin CO<sub>2</sub>. La

adición de CO<sub>2</sub> en el proceso de fragmentación representó una pequeña ganancia en el rendimiento de la fragmentación de FRV únicamente a 180 °C con 30 min de reacción. Por otro lado, a 210 °C con 15 min de fragmentación, el consumo de masa se redujo en la presencia de CO<sub>2</sub>. Para todas las otras condiciones experimentales, la inyección de CO<sub>2</sub> no cambió el consumo de masa significativamente.

La caracterización química respecto al contenido de monómeros de azúcar y productos de la degradación encontrados en los licores obtenidos de la fragmentación de la FRV de aceite de palma con agua pura se muestra en la Tabla 5. Para este proceso, el producto de interés es la xilosa. El bajo valor de glucosa indica que se conservó la celulosa.

**Tabla 4:** Porcentaje de masa consumida por la fragmentación de FRV utilizando H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> para las respectivas condiciones experimentales.

Temp. (°C)	Tiempo de reacción (minutos)			
	15		30	
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>
180	-	-	33,6 ± 1,4	39,0 ± 0,3
210	44,0 ± 0,7	36,7 ± 1,5	47,6 ± 0,6	49,0 ± 4,2
240	49,5 ± 2,2	52,1 ± 5,3	67,3 ± 2,4	62,5 ± 2,7

**Tabla 5.** Monómeros de azúcar y concentraciones de los productos de la degradación (mg.ml<sup>-1</sup>) de los licores obtenidos por la fragmentación de la FRV utilizando agua presurizada bajo las diferentes condiciones experimentales.

Ensayo	Condiciones del experimento		Glucosa	Xilosa	Arabinosa	HMF	Furfural
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)					
1	120	5	0,39	0,22	0,28	0,01	0,01
2	120	15	0,31	0,17	0,15	0,02	0,02
3	120	30	0,23	0,15	0,07	0,01	0,01
4	150	5	0,57	0,27	0,30	0,02	0,02
5	150	15	0,45	0,28	0,32	0,02	0,03
6	150	30	0,39	0,50	0,44	0,02	0,02
7	180	5	0,46	0,28	0,18	0,05	0,05
8	180	15	0,74	2,14	1,38	0,03	0,03
9	180	30	0,89	12,81	1,58	0,04	0,04
10	210	5	1,24	6,66	1,60	0,03	0,03
11	210	15	2,08	30,47	2,23	0,08	0,09
12	210	30	1,23	21,83	1,37	0,06	0,06
13	240	5	0,42	0,36	0,18	3,20	3,95
14	240	15	0,54	5,84	0,38	5,87	3,94
15	240	30	0,44	3,85	0,28	6,38	3,93

Como puede observarse, la concentración de monómeros de azúcar y productos de la degradación en los licores es baja para los experimentos realizados a las temperaturas más bajas, de 120-150 °C (ensayos 1-6). A 180 °C y un tiempo de fragmentación mayor a los 15 min, la concentración de azúcares en el licor aumenta considerablemente, indicando el comienzo del fraccionamiento.

El licor con la mayor concentración de monómeros de azúcar se obtuvo a 210 °C/15 minutos. Como puede observarse, la xilosa fue el principal azúcar formado (30,47 mg.ml<sup>-1</sup>) en la fragmentación de la FRV, al utilizar agua presurizada como solvente. La concentración de glucosa y arabinosa siempre se mantuvo por debajo de 2,08 y 2,23 mg.ml<sup>-1</sup>, respectivamente, y la presencia de productos de la degradación en el licor fue muy baja (<0,09 mg.ml<sup>-1</sup>). El alto contenido de xilosa en los licores puede atribuirse a dos factores principales: el primero, que la FRV está compuesta por 24 % de xileno, un polímero constituido de xilosa, el cual conforma la hemicelulosa (Wyman, 1994) y, el segundo, la temperatura y el tiempo de reacción evaluados no fueron suficientes para descomponer la celulosa debido a su alta cristalinidad. Hassan *et al.* (2013) afirman que la severidad del tratamiento debe controlarse adecuadamente para garantizar la máxima recuperación de los azúcares de interés. Esto muestra que la fragmentación de la FRV con agua presurizada es un proceso muy selectivo para obtener xilosa.

Al aumentar el tiempo y la temperatura de reacción (ensayos 12-15) se redujo la concentración de monómeros de azúcar formados. Este hecho puede relacionarse con la degradación de los azúcares, dado que la concentración de los productos de la degradación aumentó, principalmente a 240 °C. Según un trabajo anterior (Lachos-Pérez *et al.*, 2016), las altas temperaturas promueven la formación de ácido orgánico y, en consecuencia, se reduce el pH del hidrosilato, llevando a la degradación de la xilosa y a una mayor concentración de hidroximetilfurfural (HMF).

No obstante, en este trabajo la formación de productos de la degradación no fue proporcional a la degradación de los azúcares. Este hecho puede relacionarse con la formación de compuestos intermedios a partir de la descomposición de los azúcares que no fueron cuantificados/identificados. La adición de CO<sub>2</sub> al agua no produjo alteraciones en la composición química.

## Fragmentación de FRV por mezcla presurizada de agua/etanol

El principal objetivo en esta sección es obtener celulosa de alta pureza a partir de la FRV. Para esto, se utilizó una mezcla presurizada de agua/etanol (1:1 vol.) como solvente para remover la hemicelulosa y la lignina de la FRV. En este sentido, la celulosa es la porción sólida de la FRV que queda en el reactor después de la fragmentación. No se caracterizó la fase acuosa (licor) obtenida en esta sección.

La Figura 4 muestra el perfil de fragmentación de la FRV de aceite de palma utilizando una mezcla presurizada de agua/etanol a diferentes temperaturas y tiempos de reacción a una presión de 60 bar. Los resultados mostraron un comportamiento similar al observado en la fragmentación con agua pura, donde la variación de temperatura de 120 a 180 °C, utilizando la mezcla de agua/etanol como solvente, tuvo un efecto menor en la fragmentación de la FRV. En este rango de temperatura, el porcentaje de consumo de masa fue de cerca del 18 % y puede atribuirse a la porción soluble de la FRV.

Cuando la temperatura aumentó a 210 °C, con 30 minutos de tiempo de reacción, el consumo de masa aumentó al doble en comparación con el tiempo de reacción de 15 minutos a la misma temperatura, llegando a un valor cercano al 50 %. El consumo máximo (61,7 %) se logró a la temperatura y tiempo de reacción más altos (240 °C/30 min), y fue cercano a la mejor condición obtenida al utilizar agua pura como solvente (67,3 %) para las mismas condiciones experimentales.

El sólido restante en el reactor después del proceso de fragmentación/extracción en las mejores condiciones experimentales (210 °C/30 min y 240 °C/5/15/30 min) se analizó mediante FT-IR y X-RD para verificar si era celulosa y para determinar la calidad y cristalización del producto obtenido. Todas las muestras se compararon con la celulosa estándar.

La Figura 5 presenta un conjunto de espectros FT-IR recolectados de las diferentes muestras, comparadas con la celulosa estándar. Empíricamente, se pueden asignar varias bandas de absorción a grupos estructurales de celulosa con base en los resultados obtenidos de la celulosa estándar. Todas las muestras presentan estas bandas características, de manera

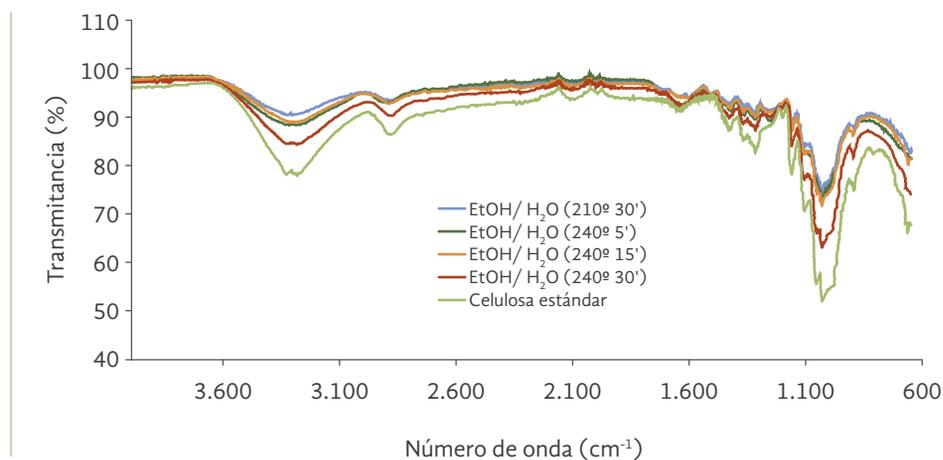
que es posible confirmar que el sólido obtenido de la FRV de aceite de palma después del tratamiento con la mezcla presurizada de agua/etanol está compuesto principalmente de celulosa.

La muestra más similar a la celulosa estándar se obtuvo a los 240 °C durante 30 minutos de reacción. Considerando que todos los sólidos restantes en el reactor están compuestos de celulosa, el rendimiento obtenido para esta condición experimental, como función de la biomasa inicial y la masa consumida durante el proceso de fragmentación, fue de aproximadamente 38,2 % de celulosa. El resultado es ligeramente mayor que el informado en la caracterización lignocelulósica de la Tabla 3 (33,9 %). Cabe notar que la celulosa obtenida en este trabajo no se sometió a ningún proceso de purificación después de la etapa de fragmentación. En consecuencia, la muestra puede

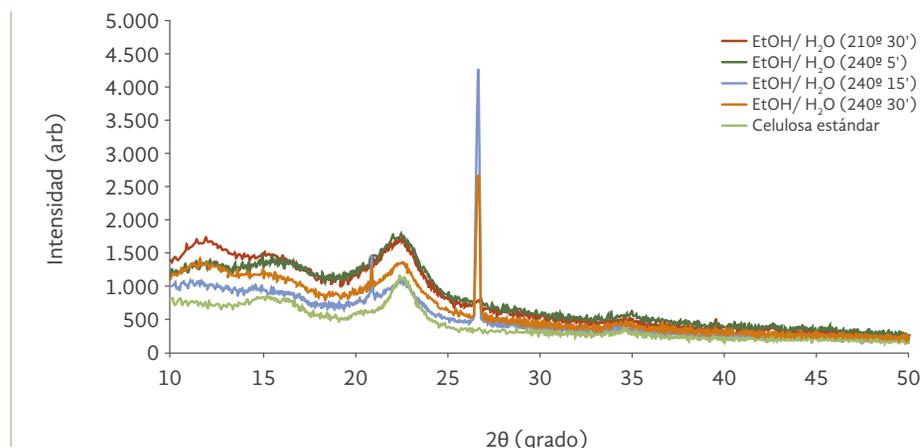
contener algunos fragmentos de otros compuestos que no fueron aislados del reactor. Estos fragmentos también pueden llevar a un desplazamiento de la línea base espectral debido a un aumento en el valor de transmitancia.

Al analizar los difractogramas X-RD presentados en la Figura 1, es posible observar los picos característicos de la celulosa a 15°, 22° y 35° 2θ en todas las muestras obtenidas bajo las múltiples condiciones experimentales. Estos picos corresponden a los planos cristalográficos (101), (002) y (040), respectivamente, y son intrínsecos a las fibras lignocelulósicas (Guimarães *et al.*, 2010). El pico más pronunciado (cerca de 26° 2θ) para las muestras de celulosa obtenidas en este trabajo corresponden a dióxido de silicio, usualmente encontrado en superficies de madera (Yoon y Kin, 2008).

**Figura 5 .** Espectros FT-IR de desechos sólidos de la FRV de aceite de palma, obtenidos después del tratamiento con la mezcla de agua/etanol (1:1 vol.) a diferentes condiciones experimentales y celulosa estándar



**Figura 6.** Difractogramas X-RD de la FRV de aceite de palma después de la fragmentación con mezcla de agua/etanol (1:1 vol.) a diferentes condiciones experimentales y celulosa estándar



Es posible observar que la intensidad de las muestras de celulosa obtenidas fue mayor a la de la celulosa estándar, indicando un mayor índice de cristalización. No obstante, la celulosa obtenida a 240 °C y 30 minutos de reacción tuvo una cristalinidad menor que las otras conseguidas a temperaturas de 210 °C y 240 °C con 5 min de tiempo de reacción, la cual tuvo intensidades por encima de los 1.500 (arb. u.); aun así, esta celulosa tuvo una intensidad mayor que la de la estándar.

Según Ass *et al.* (2006), la celulosa obtenida de la FRV de aceite de palma es de tipo I y muestra un pico a  $22^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  respecto a la fracción cristalina, y de  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  respecto a la fracción amorfa, mientras que la celulosa de tipo II presenta un pico a  $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$  para la región cristalina y de  $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$  para la región amorfa.

## Conclusiones

La fragmentación de la FRV del aceite de palma con agua presurizada demostró ser un método efectivo para obtener xilosa. La adición a este proceso de CO<sub>2</sub> no representó ganancias para la fragmentación o el rendimiento de azúcares bajo las condiciones aquí estudiadas. La celulosa obtenida después de la fragmentación de la FRV con la mezcla de agua/etanol (1:1 vol.) fue similar a la celulosa estándar obtenida en términos de pureza y cristalinidad.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Tiradentes, ITP, CAPES, CNPq y FAPITEC/SE por las subvenciones y el apoyo financiero.

---

## Referencias

- Ass, B. A. P.; Belgacem, M. N.; Frollini, E., Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. *Carbohydr. Polym.* 63, 19-29 (2006).
- Brasil. Ministério da Agricultura. Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia 2014: statistical yearbook of agrienergy 2014 / Ministério da Agricultura. Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. Bilingüe. – Brasília: MAPA/ACS. 2015. 205 p.
- Carvalho, F.; Duarte, L. C.; Gírio, F. M., Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *J. of Scientific & Industrial Research.* 67, 849-864 (2008).
- Chang, S. H., An overview of empty fruit bunch from oil palm as feedstock for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy.* 62, 174-181 (2014).
- Chiesa, S.; Gnansounou, E., 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 (2014).
- García, A.; Alriols-G, M.; G.; Labidi, J., Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes. *Industrial Crops and Products.* 53, 102-110 (2014).

- Guimarães, J. L.; Wypych, F.; Saul, C. K.; Ramos, L. P.; Satyanarayana, K.G., Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*. 80, 130-138 (2010).
- Hassan, O.; Ling, T. P.; Maskat, M. Y.; Md. Illias, R.; Badri, K.; Jahim, J.; Mahadi, N. M., Optimization of pretreatments for the hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber (EFBF) using enzyme mixtures. *Biomass and Bioenergy*. 56, 137-146 (2013).
- Kurnin, N. A. A.; Ismail, M. H. S.; Yoshida, H.; Izhar, S., Recovery of Palm Oil and Valuable Material from Oil Palm Empty Fruit Bunch by Sub-critical Water. *Journal of Oleo Science*. 65, 283-289 (2016).
- Lachos-Pérez, D.; Martínez-Jiménez, F.; Rezende, C.,A.; Tompsett, G.; Timko, M.; Forster-Carneiro, T., Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization. *J. of Supercritical Fluids* 108, 69-78 (2016).
- Lin, Y.; Ma, X.; Ning, X.; Yu, Z., TGA-FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy Conversion and Management* 89, 727-734 (2015).
- Mood. S. H.; Golfeshan. A. H.; Tabatabaei. M.; Jouzani. G. S.; Najafi. G. H.; Gholami. M.; Ardjmand. M., Lignocellulosic biomass to bioethanol. A comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 27, 77-93 (2013).
- Nel. W. P.; Cooper. C. J., Implications of fossil fuel constraints on economic growth and global warming. *Energy Policy*. 37, 166-180 (2009).
- NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology. Recuperado de [http:// webbook.nist.gov/cgi/](http://webbook.nist.gov/cgi/), Acceso en: January 19, 2017.
- NREL - National Renewable Energy Laboratory. Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples. NREL/TP-510-42623 (2008).
- Oliveira, A. L. P. C.; Almeida, P. S.; Campos, M. C. V.; Franceschi, E.; Dariva, C.; Borges, G. R., Thermoliquefaction of Palm Oil Fiber (*Elaeis* sp.) Using Supercritical Ethanol. *Bioresource Technology*, 230, 1-7 (2017).
- Relvas, F. M.; Morais, A. R. C.; Bogel-Lukasik, R. Kinetic modeling of hemicellulose-derived biomass hydrolysis under high pressure CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture technology. *J. of Supercritical Fluids*. 99, 95-102 (2015).
- Saldaña. M. D. A.; Valdivieso-Ramírez, C. S., Pressurized fluid systems: Phytochemical production from biomass. *J. of Supercritical Fluids*. 96, 228-244 (2015).
- Toor, S. S.; Rosendahl, L.; Rudolf, A., Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*. 36, 2328-2342 (2011).
- Vaz Jr. S., O potencial dos co-produtos e dos resíduos da biomassa na química renovável. *Informativo CRQ-IV*. 118, 12-13 (2012).

- Wen, D.; Jiang, H.; Zhang, K., Supercritical fluids technology for clean biofuel production, *Progress in Natural Science*. 19, 273-284 (2009).
- Wyman, C. E., Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics and opportunities. *Bioresource Technology*. 50, 3-16 (1994).
- Yoon, C. J.; Kim, K. W., Anatomical descriptions of silicified woods from Madagascar and Indonesia by scanning electron microscopy. *Micron*. 39, 825-831 (2008).
- Zakaria, M. R.; Norraahim, M. N. F.; Hirata, S.; Hassan, M. A., Hydrothermal and wet disk milling pretreatment for high conversion of biosugars from oil palm mesocarp fiber. *Bioresource Technology*. 181, 263-269 (2015).