
Estudio del tratamiento hidrotérmico de fruta de banana

John Fernando Correa¹; Ángela Adriana Ruiz¹; Gil Garrote^{2,3*}

¹Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Calle 59 A N 63-20, Medellín – Colombia. ²Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Vigo, Ourense, España. ³CITI (Centro de Investigación, Transferencia e Innovación) – Universidad de Vigo, Tecnopole, San Cibrao das Viñas, Ourense, España.

Hhydrothermal treatment study of banana fruit

Estudi del tractament hidrotèrmic de la fruita del bananer

Recibido: 7 de junio de 2012; revisado: 22 de agosto de 2012; aceptado: 27 de septiembre de 2012

RESUMEN

En algunos países hay un exceso de producción de fruta de banana. En este trabajo se estudia su valorización mediante procesamiento hidrotérmico en condiciones no isotermas a temperaturas máximas entre 110 y 240 °C. Se ha estudiado la variación del rendimiento en sólido y de la composición de las fases sólida y líquida. La fase sólida está compuesta básicamente por glucano y lignina, en condiciones suaves hay altas proporciones de glucano, con un máximo de 67.6 g glucano/g en las condiciones más suaves, y aumentando la proporción de lignina al hacerlo la severidad del tratamiento, hasta valores de 89.5 g lignina/g. En relación a la fase líquida, es posible conseguir disoluciones con altas concentraciones de glucosa y glucooligómeros (71-81 g/L) en el intervalo de temperaturas máximas entre 110 y 200 °C. La concentración de otros azúcares y oligómeros es muy baja. También se detectan otros compuestos, especialmente hidroximetilfurfural, pero también ácido fórmico, ácido levulínico y furfural. El análisis de la factibilidad de producir bioetanol por vía fermentativa a partir de estas disoluciones muestra que es posible conseguir concentraciones de 30 – 40 g etanol/L.

Palabras clave: banana, autohidrólisis, glucosa, glucooligómeros, hidroximetilfurfural, etanol.

SUMMARY

The majority of tropical countries dedicated in the production of banana fruit have a lot of excess related with this cultivation. This work present an alternative to give add value to this excess using hydrothermal processing at non isothermal conditions with temperatures between (110 – 240) °C. It was analyzed the yield in solid, the liquid and solid composition. The solid phase is composed mainly by glucan and lignin; in soft conditions exists higher proportion of glucan with a maximum of 67.6 g glucan/g and the lignin proportion is increased at the same time that severity of the treatment is increased, the final value was 89.5 g lignin/g. In relation to liquid phase, it is possible to obtain solutions with high glucose and gluco-oligomers

(71 – 81 g/L) using temperatures between 110 and 200 °C. The concentration of other sugars and oligomers was too low. Others compounds were detected specially hydroxymethylfurfural, formic acid, levulinic acid and furfural. The factibility analysis to bio-ethanol production by fermentation path using the samples treated by hydrothermal process allows obtaining ethanol concentrations of 30 – 40 g ethanol/L

Keywords: banana, autohydrolysis, glucose, gluco – oligomers, hydroxymethylfurfural, ethanol

RESUM

En alguns països hi ha un excés de producció de fruita del bananer. En aquest treball s'estudia la seva valorització mitjançant processament hidrotèrmic en condicions no isotermes a temperatures màximes entre 110 i 240 °C. S'ha estudiat la variació del rendiment en sòlid i de la composició de les fases sòlida i líquida. La fase sòlida està composta bàsicament per glucans i lignina, en condicions suaus hi ha proporcions elevades de glucans, amb un màxim de 67,6 g glucans/g en les condicions més suaus, i augmentant la proporció de lignina en fer-ho la severitat del tractament, fins a valors de 89,5 g lignina/g. En relació a la fase líquida, és possible aconseguir dissolucions amb concentracions elevades de glucosa i glucooligòmers (71-81 g/L) en l'interval de temperatures màximes entre 110 i 200 °C. La concentració d'altres sucres i oligòmers és molt baixa. També es detecten altres compostos, especialment hidroximetilfurfural, però també àcid fórmic, àcid levulínic i furfural. L'anàlisi de la viabilitat de produir bioetanol per via fermentativa a partir d'aquestes dissolucions demostra que és possible aconseguir concentracions de 30 - 40 g etanol/L.

Paraules clau: bananer, autohidròlisis, glucosa, glucooligòmers, hidroximetilfurfural, etanol.

*Autor para la correspondencia: gil@uvigo.es

INTRODUCCIÓN

Colombia cuenta con una vocación agrícola histórica, dado su variedad de climas, suelos, su posición geográfica, o su dinámica poblacional, entre otras. Es así como esta actividad aprovecha cerca del 45% de la superficie continental del país. Dentro de esta actividad agrícola por los métodos de cosecha, condiciones climáticas, componentes útiles del proceso, y otras variables, se generan diferentes excedentes y residuales.

Los materiales excedentes del proceso agroindustrial de banano y plátano en Colombia representan una materia prima de interés para su aprovechamiento dadas las cantidades generadas. Estos excedentes presentan un factor de residuo de 6.15 kg de residuo/kg de producto, y es a su vez el material agrícola de mayor cantidad de residuos y factor de residuo en el país. Estos residuos y excedentes suponen $3.2 \cdot 10^{10}$ kg/año [1]. De la fruta excedente, un 50% como máximo se distribuye a nivel nacional, un 10% se usa como abono y consumo animal y un 40% es desechado en compostaderos no tecnificados [2]. Otros productores ubicados en países tropicales y subtropicales y que comprende principalmente países en desarrollo, dadas las particularidades climáticas requeridas para la producción de banano, presentan igualmente un alto excedente de material vegetal totalmente descartado [3, 4]. La fruta de banano está compuesta principalmente por almidón y, en menor proporción, por celulosa y hemicelulosas [5]. Una alternativa para el aprovechamiento de estos excedentes es su transformación en disoluciones de azúcares, que puedan servir como base para la producción de compuestos de alto valor añadido, donde resulta de especial interés la obtención de bioetanol por vía fermentativa [6], especialmente empleando disoluciones de glucosa y *Saccharomyces cerevisiae* como microorganismo. Esto presenta una doble ventaja: ecológica al eliminar un residuo y económica al conseguir un beneficio de ello.

Para obtener las disoluciones de azúcares es necesario hidrolizar los polisacáridos a monómeros, lo que puede hacerse utilizando ácido. Una opción más respetuosa con el medio ambiente es emplear el proceso de autohidrólisis, donde una disolución acuosa del material se somete a la acción del calor. La hidrólisis es debida, en primera instancia, a la acción los protones procedentes de la autoionización del agua, y posteriormente por la liberación de grupos acetilo de las hemicelulosas, como ácido acético, incrementando el carácter ácido del medio [7, 8]. Esta transformación a jarabe azucarado representa uno de los mayores desafíos en el aprovechamiento tanto de banano como de otras materias primas amiláceas y lignocelulósicas, para obtener etanol [6, 9]. Algunas cualidades del proceso de autohidrólisis frente a procesos de hidrólisis adicionando ácido son [10]:

- I. Disminución en el impacto ambiental por la ausencia de reactivos químicos distintos del agua y materiales vegetales.
- II. Uso de pH moderados lo que produce menores daños en equipos, costos de neutralización y recuperación de ácido.
- III. Buen rendimiento del proceso.
- IV. Aprovechamiento fraccionado de los componentes, como hemicelulosa, oligómeros, lignina, azúcares, celulosa, ...

Este proceso de autohidrólisis puede generar algunos compuestos que actúan como inhibidores de una posterior fermentación, como el hidroximetil furfural (HMF, generado por deshidratación la hexosas, como la glucosa) y el furfural (generado por deshidratación de pentosas, como la arabinosa o la xilosa), en función de las condiciones empleadas de operación, como: tiempo de proceso, concentración de materia prima y temperatura, entre otras. A diferencia de los materiales lignocelulósicos, en el caso de biomasa vegetal rica en almidón, muchos de los trabajos de hidrólisis ácida han sido enfocados en la modificación estructural de almidón [11, 12]. No se han encontrado trabajos científicos relativos al empleo de autohidrólisis y su caracterización sobre fruta de banano tanto para almidón aislado como para el producto fresco.

El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de autohidrólisis de fruta de banano. En el proceso de autohidrólisis se estudió la variación de la polisacáridos (glucano, xilano, arabinano), monosacáridos (glucosa, xilosa y arabinosa), oligosacáridos (gluco-oligosacáridos, xilo-oligosacáridos, arabino-oligosacáridos y acetil-oligosacáridos) y algunos otros compuestos químicos como: HMF, furfural, ácido levulínico, ácido acético, ácido fórmico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima y análisis de la materia prima

La materia prima utilizada ha sido fruta de banana (*Musa sp.*), cultivada en las Islas Canarias (España), con un estado de maduración de 0-2 según la escala de color de 0 a 8 [13]. Muestras de la materia prima se molieron, obteniendo una masa homogénea con partículas provenientes de las cáscaras con un tamaño de partícula < 1 cm, tamaño al que se comprobó mediante experimentos previos que no había limitaciones difusionales. Las muestras se homogeneizaron y se almacenaron a 4°C hasta su uso. Muestras de la materia prima se secaron a temperatura ambiente durante 48 h, se molieron a tamaño de partícula < 0.5 mm y se analizaron para conocer su contenido en humedad (aplicando el método estándar TAPPI T-264-cm-97) y su composición mediante hidrólisis ácida cuantitativa con H_2SO_4 (método T-249-cm-85). La fase sólida de la hidrólisis ácida cuantitativa se consideró lignina de Klason. La fase líquida se analizó mediante HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia) con detector de índice de refracción, columna Aminex HPX-87H, elución con 0.01 M H_2SO_4 , caudal de 0.6 mL/min y T = 50 °C, para obtener las concentraciones de glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético y calcular el contenido de la materia prima en glucano, xilano, arabinano y grupos acetilo, respectivamente.

Procesamiento hidrotérmico

Se mezclaron fruta de banano y agua para obtener una relación líquido sólido (RLS, g agua/g materia prima, en base seca) de 6 g agua/g materia prima, donde la humedad de la materia prima se consideró agua a efecto de realizar los balances de materia. Este valor de RLS se seleccionó por ser el más bajo que permitía una operación satisfactoria. La mezcla se introdujo en un reactor de acero (volumen 3.75 L, Parr Instruments Company, Moline, Illinois) y se calentó siguiendo los perfiles estándar (ver figura 1) hasta alcanzar la temperatura deseada, después se enfrió hasta temperatura ambiente y el reactor se abrió. Las fases sólida y líquida resultantes se separaron mediante filtración a

vacío. Tras la separación, la fase sólida se lavó con agua abundante y se empleó para determinar el rendimiento en sólido (RS, g sólido obtenido tras el tratamiento hidrotérmico/100 g materia prima, en base seca).

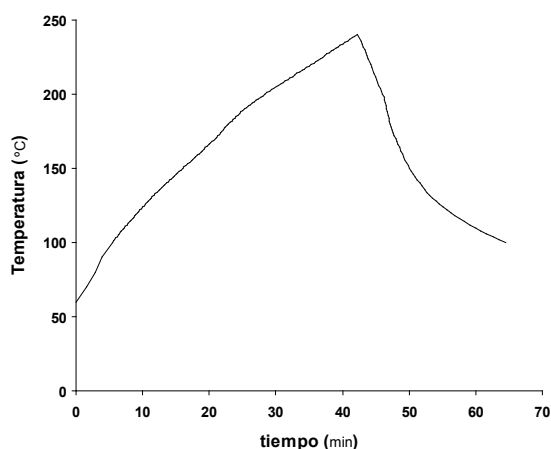


Figura 1: Perfil de temperatura obtenido en el tratamiento hidrotérmico realizado hasta 240 °C.

Análisis de la fase sólida obtenida en el tratamiento hidrotérmico

Muestras de la fase sólida obtenida en el tratamiento hidrotérmico se analizaron, empleando los mismos métodos que para la materia prima, para conocer su contenido en glucano, xilano, arabinano, grupos acetilo y lignina de Klason. Los análisis se llevaron a cabo por duplicado (error menor del 5%).

Análisis de la fase líquida obtenida en el tratamiento hidrotérmico

Alicuotas de la fase líquida se filtraron mediante membranas de tamaño de poro de 0.45 µm y se analizaron mediante HPLC (del modo especificado anteriormente) para determinar la concentración de azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa), ácidos orgánicos (ácido acético, ácido fórmico y ácido levulínico), hidroximetilfurfural (HMF) y furfural. Otras alícuotas de la fase líquida se sometieron a posthidrólisis (con H₂SO₄ al 4% en peso a 121 °C durante 40 min) y después se analizaron mediante HPLC. El incremento en la concentración de glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético permite determinar la concentración de los oligómeros [14]. El contenido en compuestos no volátiles en la fase líquida (CNV, g compuestos no volátiles en la fase líquida/100 g materia prima, en base seca) se determinó llevando muestras de la fase líquida a sequedad en horno a 105 °C, hasta peso constante.

RESULTADOS

Tabla 1. Composición de la materia prima (datos expresados en g/100 g materia en base seca ± desviación estándar, valores medios de cuatro replicados)

	Contenido
Glucano ¹	75.54 ± 0.50
Xilano	2.02 ± 0.57
Arabinano	1.11 ± 0.30
Grupos acetilo	0.51 ± 0.13
Lignina de Klason	10.0 ± 0.91

¹: Glucano = almidón + celulosa

Composición de la materia prima

En la tabla 1 se muestra la composición de la materia prima (valores medios de cuatro repeticiones). El compuesto más abundante es el glucano (definido como el conjunto de polímeros compuestos por unidades de glucosa, y calculado como suma de almidón y celulosa), con 75.5 g glucano/100 g materia prima, en base seca; seguido por la lignina de Klason, con 10.0%, y las hemicelulosas, con 3.6%. La fruta de banana se utiliza entera, sin realizar ningún acondicionamiento, de cara a obtener resultados representativos que puedan ser de interés de cara a una aplicación industrial de la fruta que se desecha. La gran cantidad de glucano se debe mayoritariamente al almidón de la fruta, y en menor medida a la celulosa de la cáscara, de naturaleza lignocelulósica, compuesta también por lignina y hemicelulosas. Estos resultados son similares a los obtenidos para otras variedades de banana, como *Musa cavendishii*.

Fraccionamiento producido durante el tratamiento hidrotérmico

Las temperaturas máximas de los tratamientos hidrotérmicos se variaron entre 110 y 240 °C. Estos valores se seleccionaron para poder estudiar el proceso en toda su extensión y los perfiles de calentamiento y enfriamiento se muestran en la figura 1, donde se observa que para llegar a estas temperaturas máximas se necesitó entre 15.1 y 42.2 min. Dado que en estos experimentos se varía de modo simultáneo estas dos variables tan influyentes en los procesos de autohidrólisis, es útil expresar la dureza del pretratamiento hidrotérmico en una única variable que engloba el efecto del tiempo y la temperatura, la severidad, S_o [15]:

$$S_o = \log R_o = \log [R_{o_{CALENTAMIENTO}} + R_{o_{ENFRIAMIENTO}}] = \log \left[\int_0^{t_{MAX}} \exp \left(\frac{T(t) - T_{REF}}{\omega} \right) dt + \int_{t_{MAX}}^{t_f} \exp \left(\frac{T'(t) - T_{REF}}{\omega} \right) dt \right] \quad (1)$$

donde R_o es el factor de severidad, t_{MAX} (min) es el tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima, t_f (min) es el tiempo total del experimento (incluyendo calentamiento y enfriamiento), y $T(t)$ y $T'(t)$ representan los perfiles de calentamiento y enfriamiento. Para las otras constantes se emplearon los valores más utilizados en la literatura, $\omega = 14.75$ °C y $T_{REF} = 100$ °C. En la tabla 2 se muestra para cada experimento el valor de S_o . Con el empleo de S_o podemos simplificar el estudio del proceso.

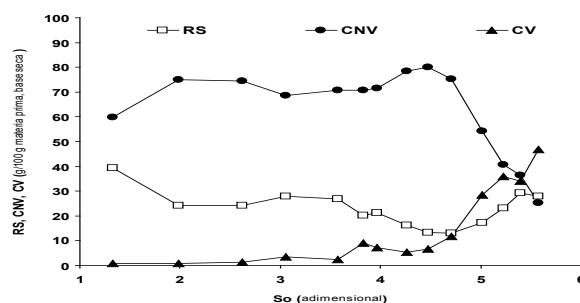


Figura 2: Variación con la severidad del rendimiento en sólido (RS, g fase sólida/100 g materia prima, en base seca), del contenido en compuestos no volátiles (CNV, g compuestos no volátiles en fase líquida/100 g materia prima, en base seca) y del contenido en compuestos volátiles (CV, g compuestos volátiles/100 g materia prima, en base seca).

Tabla 2. Composición de las fases sólidas obtenidas en el pretratamiento hidrotérmico (datos expresados en g/100 g fase sólida, en base seca).

T _{MAX} (°C)	So (-)	Glucano	Xilano	Arabinano	Grupos acetilo	Lignina de Klason
110	1.33	67.6	2.48	1.12	0.34	14.0
120	1.99	62.0	3.12	1.14	0.40	14.3
130	2.62	59.6	3.00	1.12	0.48	18.7
140	3.06	54.4	3.59	1.54	0.51	20.7
150	3.57	51.3	3.33	1.73	0.47	24.7
160	3.83	40.4	4.06	1.48	0.50	31.9
170	3.97	37.2	3.27	1.06	0.46	39.0
180	4.26	30.6	3.58	0.79	0.47	47.9
190	4.47	23.4	2.81	0.28	0.49	60.0
200	4.71	17.2	1.81	0.10	0.50	73.4
240	5.58	5.9	0.00	0.00	0.20	89.5

En la figura 2 se muestran los resultados referidos al rendimiento en sólido (RS), compuestos no volátiles (CNV) y en compuestos volátiles (CV, g compuestos volátiles/100 g materia prima, en base seca) para los diferentes experimentos realizados. Podemos calcular el contenido en compuestos volátiles, que representa el porcentaje máximo de materia prima que ha sido volatilizado, mediante la siguiente ecuación:

$$CV = 100 - RS - CNV \quad (2)$$

Incluso en las condiciones de operación muy suaves, el RS es bajo, demostrando que el tratamiento es efectivo para solubilizar una gran parte de la materia prima. El valor más alto de RS es 39.4% (en las condiciones de operación más suaves, So = 1.33) y decrece alcanzando valores mínimos de RS = 13.0% a So = 4.71, para aumentar a severidades mayores. En relación al contenido en compuestos volátiles, en el intervalo de So desde 1.99 a 4.71 se mantiene aproximadamente constante en valores entre 69% y 80%, para decrecer bruscamente hasta valores de CNV = 25% en el tratamiento más severo. El valor de CV tiene valores casi nulos en las condiciones de operación más suaves (CV = 0.7% a So = 1.33 y 1.99), manteniéndose por debajo del 10% en las condiciones de operación definidas por So < 4.7, para crecer rápidamente a severidades mayores, presentando un valor máximo de CV = 47% a So = 5.58. Este rápido crecimiento parece indicar una alta degradación de la fracción solubilizada cuando se opera en condiciones severas.

Efecto del tratamiento hidrotérmico en la fracción sólida

La tabla 2 incluye los datos referentes a la composición de la fracción sólida generada en la autohidrólisis. El compuesto más abundante es el glucano, cuyo contenido decrece de modo continuo al aumentar la severidad, desde un contenido de 67.6 g glucano/100 g fase sólida, en base seca, en el tratamiento más suave (valor ligeramente inferior al contenido en glucano de la materia prima) hasta 5.9 g/100 g en las condiciones de operación más severas. La recuperación de glucano en el sólido varía desde un 35% en las condiciones más suaves hasta valores por debajo del 5% a So > 4.4. Estos datos indican que el tratamiento seleccionado es adecuado para solubilizar el glucano. El siguiente componente en abundancia es la lignina, cuyo valor aumenta desde 14.0 g lignina/100 g fracción sólida,

en base seca, a So = 1.33 hasta 89.5 g/100 g a So = 5.58. La recuperación de lignina aumenta con la severidad, siendo superior al 100% en las condiciones más severas ensayas. A So > 4.7 el rendimiento en sólido aumenta con la severidad.

Las hemicelulosas se miden mediante el contenido en xilano, arabinano y grupos acetilo. Aunque su contenido en la materia prima es bajo (3.65%), en la fracción sólida aumenta con la severidad, alcanzando valores máximos en el intervalo de So de 3 a 4, con un máximo de 6 g hemicelulosas/100 g fracción sólida, en base seca, a So = 3.8, disminuyendo hasta 0.2 g/100 g en el tratamiento más severo. Si analizamos la recuperación de la hemicelulosas, vemos que disminuye al aumentar So, desde el 42% en las condiciones más suaves hasta un 1.5% en las más severas.

Efecto del tratamiento hidrotérmico en la fracción líquida

En la fase líquida de los tratamientos hidrotérmicos se ha determinado mediante HPLC diversos compuestos que pueden clasificarse en varias familias: azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa), oligómeros de azúcares (principalmente glucooligómeros, pero también xilooligómeros y arabinooligómeros), compuestos de deshidratación de los azúcares (hidroximetilfurfural proveniente de las hexosas como la glucosa y furfural proveniente de las pentosas como la arabinosa o la xilosa) y ácidos orgánicos, normalmente generados en las reacciones de degradación de los polisacáridos, de los azúcares o sus compuestos de degradación (ácido acético, ácido levulínico y ácido fórmico). En las figuras 3 y 4 se muestra la variación con la severidad de la concentración de los distintos compuestos medidos en la fase líquida. Por razones de escala, en la gráfica 4 se han representado la glucosa y los glucooligómeros, y en la 3 el resto de compuestos detectados.

En tratamientos de autohidrólisis y de hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos, existen diversos modelos cinéticos que tratan de explicar el proceso [16, 17]. Pueden identificarse una serie de pasos comunes como son:

1. Hidrólisis del glucano de la fase sólida (ya sea almidón o celulosa) para dar glucooligómeros solubles (GO).
2. Hidrólisis de los GO para dar GO de menor peso molecular y, en última instancia, glucosa.
3. Deshidratación de la glucosa para dar hidroximetilfurfural (HMF).

4. Descomposición del HMF, dependiendo de las condiciones de operación, y de los distintos modelos cinéticos, puede dar lugar a compuestos como el ácido levulínico o el ácido fórmico.

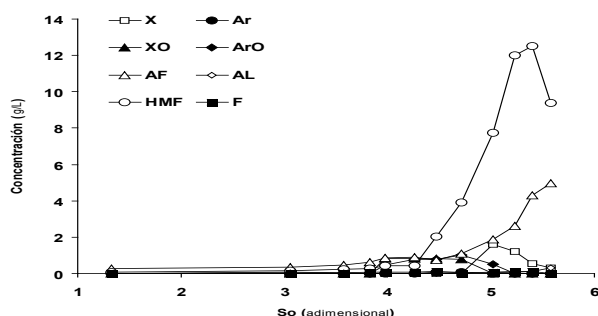


Figura 3: Variación con la severidad de la composición de la fase líquida en xilosa (X), arabinosa (Ar), xilooligómeros (XO), arabinooligómeros (ArO), ácido fórmico (AF), ácido levulínico (AL), hidroximetilfurfural (HMF) y furfural (F). Datos expresados en g/L.

La xilosa, arabinosa, xilooligómeros y arabinooligómeros provienen de la hidrólisis de la fracción hemicelulósica. La variación con S_o de su concentración, ver figura 3, muestra un comportamiento similar para los cuatro compuestos, con concentraciones bajas, en el intervalo de 0 a 1.6 g/L, que concuerda con el bajo contenido de la materia prima en xilano y arabinano. Estas especies son de poco interés en este estudio. El furfural se genera por deshidratación de la xilosa y la arabinosa, siendo su concentración muy baja, con un valor máximo de 0.12 g F/L a $S_o = 4.47$, dato concordante con las bajas concentraciones de pentosas. El HMF se genera por deshidratación de la glucosa, mantiene concentraciones menores de 0.5 g HMF/L hasta $S_o = 4.3$, creciendo rápidamente a severidades mayores, alcanzando su valor máximo, 12.5 g HMF/L, a $S_o = 5.4$, decreciendo a severidades mayores. Como se indicó anteriormente, el HMF se descompone para dar lugar a ácido levulínico y ácido fórmico. La concentración de ácido fórmico crece de modo continuo al hacerlo S_o , especialmente a $S_o > 4.5$, alcanzando su valor máximo de 5.0 g ácido fórmico/L a la mayor severidad ensayada, $S_o = 5.58$. La concentración de ácido levulínico muestra un comportamiento similar, pero con valores mucho menores, siendo la concentración a $S_o = 5.58$ de sólo 0.3 g ácido levulínico/L.

Los GO son el compuesto más abundante, presentando concentraciones de 42.3 g GO/L a la severidad más baja ensayada y con un valor máximo de 54.9 g GO/L a $S_o = 4.71$ para decrecer bruscamente a severidades mayores. La concentración de glucosa también es muy alta, con valores de 28.7 g G/L a la menor severidad y con valores máximos de 36.2 g G/L a $S_o = 3.57$, decreciendo a severidades mayores.

Centrando el estudio en los compuestos derivados del glucano, la especie más importante en esta materia prima, vemos que tanto los glucooligómeros como la glucosa se generan en gran cantidad incluso a la severidad más baja. La suma de G + GO (expresada como equivalentes en glucosa) varía entre 71 g/L (a $S_o = 1.33$) hasta 80.6 g/L (a $S_o = 4.26$) y sólo decrece significativamente a partir de $S_o = 5$. El compuesto que se genera a partir de la glucosa es el HMF, que sólo se obtiene en cantidades significativas

a $S_o > 4.5 - 5$, valores de severidad coincidentes con los que provocan desaparición de glucosa y GO, para incluso decrecer a $S_o > 5.2 - 5.5$. Los compuestos que se generan por degradación del HMF, el ácido fórmico y el ácido levulínico, crecen de modo continuo con S_o , sin decrecer, pero lo hacen más acusadamente a $S_o > 5.2 - 5.4$, que es cuando comienza a decrecer la concentración de HMF.

Factibilidad de la producción de bioetanol

Puede producirse bioetanol por fermentación de disoluciones ricas en azúcares, especialmente a partir de glucosa. En este caso se tienen disoluciones ricas en glucosa y en glucooligómeros, los oligómeros de azúcares son fácilmente convertibles a monómeros, ya sea mediante enzimas [18], o mediante disoluciones ácidas diluidas [14], sin prácticamente ninguna degradación. En la figura 4 se ha incluido la variación con S_o de la concentración de etanol teórico, que corresponde con la concentración de etanol que se obtendría si toda la glucosa se convirtiera a etanol. Aunque esto representa un límite teórico, es posible obtener conversiones cercanas al 100%. Como se observa en dicha figura, a la severidad más baja ensayada, $S_o = 1.33$, correspondiente a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura máxima de 110 °C, se obtiene una concentración de etanol teórico de 36.3 g etanol/L, valor que aumenta ligeramente hasta los 41.2 g etanol/L a $S_o = 4.26$ (correspondiente a un tratamiento a 180 °C).

Se acepta que para obtener un proceso económicamente rentable es necesario superar concentraciones de 30 - 40 g etanol/L [19], por lo que en ambos casos se cumpliría este requisito. Aunque a $S_o = 4.26$ obtenemos una concentración de etanol un 13% más alta, también es necesario elevar la temperatura del pretratamiento desde 110 hasta 180 °C, con el consiguiente coste económico. Otro factor a tener en cuenta es la presencia de compuestos inhibidores; a $S_o = 1.33$ solamente se encuentran 0.29 g ácido fórmico/L y 0.07 g HMF/L, mientras que a $S_o = 4.26$ obtenemos 0.88 g ácido fórmico/L, 0.42 g HMF/L y 0.09 g F/L. Estas concentraciones no causan problemas de inhibición en la fermentación con *Saccharomyces cerevisiae* [20], por lo que el tratamiento a $S_o = 1.33$ o $S_o = 4.26$ resultan válidos para la producción de bioetanol, por lo que la selección de las condiciones deberá hacerse en base a criterios tecnoeconómicos.

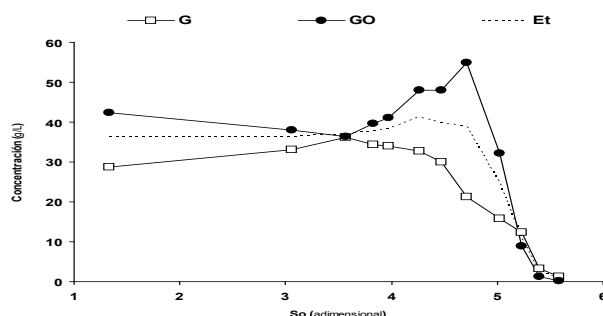


Figura 4: Variación con la severidad de la composición de la fase líquida en glucosa (G), glucooligómeros (GO) y etanol teórico (Et). Datos expresados en g/L.

CONCLUSIONES

La autohidrólisis no isoterma es un tratamiento adecuado para fraccionar la fruta de banano. Tiene poco efecto

sobre la lignina, que queda retenida en su mayoría en la fase sólida, siendo sus principales efectos la solubilización de las hemicelulosas y especialmente la solubilización del glucano. Se pueden obtener disoluciones ricas en glucosa y glucooligómeros en un intervalo de condiciones de operación muy amplio, obteniendo concentraciones de glucosa + glucooligómeros entre 71 y 81 g/L operando a temperaturas máximas entre 110 y 200 °C, siendo 180 °C la temperatura a la que se obtiene la mayor concentración posible, 81 g/L. También es posible obtener, en menor concentración y a mayores severidades, compuestos procedentes de la descomposición de la glucosa, especialmente hidroximetilfurfural, y en menor concentración ácido fórmico y ácido levulínico. El análisis del posible empleo de la fase líquida para la producción de bioetanol indica que es factible obtener 30 – 40 g etanol/L en un amplio intervalo de condiciones de pretatamiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Xunta de Galicia por el soporte financiero en el marco del proyecto con código 08REM-002383PR.

BIBLIOGRAFÍA

1. UPME (Unidad de Planeación Minero Energética) (2010). Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Pág. 1-180. ISBN: 978-9 58-8504-59-9
2. Universidad Nacional de Colombia – Asociación de bananeros de Colombia (AUGURA) (2007). Estudio de prefactibilidad para la producción de bioetanol a partir de los excedentes de banano, Pág. 1-126.
3. Zhang P., Whistler R.L., Bemiller J.N., Hamaker B.R. (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility - a review. *Carbohydr Polym* **59**, 443-458.
4. Happi Emaga T., Ronkart S. N., Robert C., Wathelet B., Paquot M. (2008). Characterisation of pectins extracted from banana peels (Musa AAA) under different conditions using an experimental design. *Food Chem* **108**, 463-471.
5. Correa J.F. (2011). Identificación y modelamiento de la producción de furfural e HMF en el proceso de hidrólisis ácida de excedentes de la fruta de banano. Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Trabajo para obtener el título de Magister en Ingeniería Química.
6. Velásquez-Arredondo H. I., Ruiz-Colorado A. A., de Oliveira S. (2010). Ethanol production process from banana fruit and its lignocellulosic residues: Energy analysis. *Energy* **35**, 3081-3087.
7. Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. (2002). Interpretation of deacetylation and hemicellulose hydrolysis during hydrothermal treatments on the basis of the severity factor. *Process Biochem* **37**, 1067-1073.
8. Nabarlitz D., Ebringerova A., Montané D. (2007). Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. *Carbohydr Polym* **69**, 20-28.
9. Cardona C.A., Sánchez Ó.J. (2007). Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresour Technol* **98**, 2415-2457.
10. Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. (1999). Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *J Chem Technol Biotechnol* **74**, 1101-1109.
11. Waliszewski K. N., Aparicio M. A., Bello L.A., Monroy J.A. (2003). Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydr Polym* **52**, 237-242.
12. Tomasik P., Schilling C. (2004). Chemical modification of starch. *Adv Carbohydr Chem Biochem* **59**, 176-316.
13. Zhang P., Whistler R.L., BeMiller J.N., Hamaker B.R. (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. *Carbohydr Polym* **59**, 443-458.
14. Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. (2001). Manufacture of xylose-based fermentation media from corncobs by posthydrolysis of autohydrolysis liquors. *Appl Biochem Biotechnol* **95**, 195-207.
15. Lavoie J.M., Capek-Menard E., Gauvin H, Chornet E. (2010). Production of pulp from *Salix viminalis* energy crops using the FIRSST process. *Bioresour Technol* **101**, 4940-4946.
16. Vila C., Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. (2002). Hydrolytic processing of rice husks in aqueous media: a kinetic assessment. *Collect Czech Chem Commun* **67**, 509-530.
17. Girisuta B., Janssen L. P. B. M., Heeres H. J. (2007). Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Ind Eng Chem Res* **46**, 1696-1708.
18. Gullón P., González-Muñoz M.J., van Gool M.P., Schols H.A., Hirsch J., Ebringerová A., Parajó J.C. (2010). Production, refining, structural characterization and fermentability of rice husk xylooligosaccharides. *J Agric Food Chem* **58**, 3632-3641.
19. Zhang J., Lynd L.R. (2010). Ethanol production from paper sludge by simultaneous saccharification and co-fermentation using recombinant xylose-fermenting microorganisms. *Biotechnol Bioeng* **107**, 235-244.
20. Larsson S., Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B., Tengborg C., Stenberg K., Zacchi G., Nilvebrant N.-O. (1999). The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzyme Microb Technol* **152**, 151-159.