

---

# *Hidrólisis ácida del residuo de poda de olivo en un reactor continuo de extrusión*

Juan Francisco García<sup>1\*</sup>, Sebastián Sánchez<sup>1</sup>, Vicente Bravo<sup>2</sup>, Nicolás Cruz<sup>1</sup>, Manuel Cuevas<sup>1</sup>, Luc Rigal<sup>3</sup>, Cathy Doumeng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dept. Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Universidad de Jaén. 23071 Jaén, España

<sup>2</sup>Dept. Ingeniería Química, Universidad de Granada. 18071 Granada, España. 3 LCA-CATAR,

UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET. 31077 Toulouse, France

---

*Acid Hydrolysis of Olive-Pruning Debris in Continuous Extrusion Reactor*

*Hidrólisis ácida del residuo de poda de olivo en un reactor continuo de extrusión*

*Recibido: 12 de febrero de 2007; revisado: 30 de mayo de 2007; aceptado: 18 de septiembre de 2007*

## RESUMEN

La hidrólisis de materiales lignocelulósicos en condiciones suaves conduce a una disolución de azúcares procedentes de la fracción hemicelulósica, así como a una serie de compuestos que pueden inhibir su posible fermentación. Para intentar reducir la degradación de los azúcares, se ha ensayado la hidrólisis del residuo de poda del olivar en un reactor de extrusión de doble hélice, ya que la acción mecánica de esta técnica permite aumentar la hidrólisis de las fibras y operar en continuo y a temperaturas inferiores. Se ha trabajado en el rango de temperatura de 70 a 100 °C y a concentraciones de ácido sulfúrico de 1 a 3 N. El rendimiento en D-glucosa alcanza el 7,4% pero los rendimientos en pentosas son bajos, ya que las hemicelulosas son hidrolizadas en pequeña extensión. Aunque este hecho puede resultar interesante a la extrusión como etapa única de hidrólisis, al menos en las condiciones ensayadas, le confiere un gran interés como pretratamiento si el objetivo del mismo es la obtención de D-xilosa fermentable.

**Palabras clave:** Extrusión. Hidrólisis ácida. Residuo de poda de olivo. D-xilosa.

## SUMMARY

The hydrolysis of lignocellulose materials under mild conditions leads to a solution of sugars from the hemicellulose fraction, as well as a series of compounds that can inhibit their possible fermentation. In an effort to reduce the degradation of the sugars, the debris from olive-tree pruning has been submitted to hydrolysis in an extruder type twin screw reactor, since the mechanical action of this technique should increase the hydrolysis of the fibres and enable a continuous operation at lower temperatures. Temperatures between 70 and 100 °C have been used with a sulphuric acid concentration of 1 and 3 N. The yield in D-glucose reached 7.4 % but the production of pentoses remained low, since the hemicellu-

loses are hydrolysed only to a small extent. This fact may diminish the value of extrusion as the only stage of hydrolysis, at least under the conditions tested, although it confers a great advantage as a pre-treatment when the objective is to produce fermentable D-xylose.

**Key words:** Extrusion. Acid hydrolysis. Olive-pruning debris. D-xylose.

## RESUM

La hidròlisi de materials lignocel·lulòsics en condicions suaus condueix a una dissolució de sucres procedents de la fracció hemicel·lulòsica, així com a una sèrie de compostos que poden inhibir la seva possible fermentació. Per intentar reduir la degradació dels sucres, s'assaja la hidròlisi del residu de poda de l'oliverar en un reactor d'extrusió de doble hèlice, ja que l'acció mecànica d'aquesta tècnica permet augmentar la hidròlisi de les fibres i operar en continu i a temperatures inferiors. Es treballa en el marge de temperatures de 70 a 100 °C i a concentracions d'àcid sulfúric d'1 a 3 N. El rendiment en D-glucosa arriba fins el 7,4%, però els rendiments en pentoses són baixos, ja que les hemicel·luloses són hidrolitzades en poc grau. Tot i que aquest fet pot resultar interessant a l'extrusió com a etapa única d'hidròlisi, com mínim en les condicions assajades, li confereix un gran interès com a tractament previ si l'objectiu del mateix és l'obtenció de D-xilosa fermentable.

**Mots clau:** Extrusió. Hidròlisi àcida. Residu de poda d'olivera. D-xilosa.

---

\* Corresponding author:  
Juan Francisco García Martín.  
Tel: +34 953 213056  
Fax: +34 953 212141  
E-mail address: jfgarmar@ujaen.es

## INTRODUCCIÓN

Una hidrólisis ácida de residuos lignocelulósicos realizada en condiciones suaves de temperatura (100-150 °C) y de ácido (del 1 al 8 %) permite solubilizar selectivamente las hemicelulosas, mientras que la celulosa es poco atacada, pues la orientación de los enlaces  $\beta$ -1,4 glucosídicos da como resultado la formación de seis enlaces de hidrógeno, lo que le confiere una estructura cristalina, muy ordenada y compacta, que dificulta el ataque ácido<sup>(1)</sup>. Si el objetivo es la producción de D-xilosa, las condiciones deben ser aún más suaves para evitar su degradación, y el proceso es entonces considerado por muchos autores como una prehidrólisis<sup>(2,3,4)</sup>. La extrusión en un reactor de doble hélice permite combinar la acción térmica, mecánica y química con una intensidad relativa variable<sup>(5)</sup>, y la hidrólisis se realizaría en condiciones más suaves y en continuo. Esta técnica ya ha sido empleada anteriormente sobre distintos tipos de residuos, tanto para la extracción alcalina de hemicelulosas<sup>(6)</sup> en condiciones suaves (temperaturas entre 25 y 70 °C), como para su hidrólisis ácida<sup>(7)</sup>. En este trabajo se ha utilizado el residuo de poda del olivar, uno de los cultivos más importantes en España, cuya superficie actual de producción es de, aproximadamente, 2,46 10<sup>6</sup> ha<sup>(8)</sup>. Puesto que la hectárea del olivar produce como término medio 3 10<sup>3</sup> kg de residuos por año<sup>(9)</sup>, se puede estimar que la producción total anual de este residuo es superior a 7,3 10<sup>9</sup> kg. La puesta a punto de un proceso de conversión de este residuo en productos de alto valor añadido como el xilitol (lo cuál implica una etapa de hidrólisis), aparte de un beneficio económico, evitaría la contaminación atmosférica, la mineralización del suelo, el incremento de riesgos de incendio, la propagación de plagas y la producción inútil de CO<sub>2</sub> que supone la actual incineración en el campo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Materia prima.** El residuo de poda de olivar utilizado procede de árboles de la variedad 'Picual' de una finca situada en el término municipal de Arjonilla (Jaén) y fue recogido durante el mes de febrero de 2003. Este residuo había sido picado en el campo mediante una máquina de la firma Pimasur S.L. y se ha separado el ramón propiamente dicho de la hoja mediante una mesa densimétrica a escala industrial. Después fue secado a temperatura ambiente durante un tiempo prolongado. Una vez alcanzada la humedad de equilibrio en el residuo, éste se sometió a una etapa de molienda, mediante un molino de cuchillas, Retsch Mod. SM1 y fue clasificado por tamaño de partícula mediante una tamizadora Retsch, Mod. Vibro. La fracción elegida para este trabajo, según los resultados de investigaciones anteriores, fue la comprendida entre 0,425 y 0,600 mm.

**Caracterización de los residuos.** Se ha caracterizado el residuo de poda del olivar según su contenido en humedad y materia volátil (HMV), holocelulosa (HOL), celulosa (CEL), hemicelulosas totales (HEM), hemicelulosas tipo A (HEA) y tipo B (HEB), lignina (LIG) extractos (EXT) y cenizas o materia mineral (CEN), siguiendo las normas TAPPI correspondientes y los métodos propuestos por Van Soest y Wine<sup>(10)</sup>. Para los residuos obtenidos tras las hidrólisis se han seguido los mismos procedimientos.

**Extrusión de la materia prima.** Se ha empleado un extrusor de doble hélice, Clextal Mod. BC21, situado en la cámara antideflagración del Laboratorio de Química Agro-Industrial del INP de Toulouse (Francia). El equipo está formado por 7 compartimentos, cada uno con una aber-

tura de entrada y otra de salida independientes (Fig. 1). Una vez montados todos los engranajes en las hélices (cuyo movimiento tritura y desplaza el residuo a lo largo del extrusor), se cierra el equipo y se conecta la calefacción. Cuando se alcanza una cierta temperatura se abre el caudal de la disolución ácida y, cuando ésta comienza a salir del equipo, se añade el residuo a través de una tolva de molino. Se mantienen los caudales hasta que se alcanzan las temperaturas deseadas en cada compartimiento y se estabilice el sistema. En ese momento se toman una muestra de líquido y otra de sólido simultáneamente durante 10 minutos en recipientes destinados a tal efecto, previamente tarados. El tiempo de residencia del residuo de poda de olivo en el interior del reactor de extrusión es variable, oscilando entre 30 y 180 s, mientras que el de la disolución ácida varía entre 15 y 60 s.

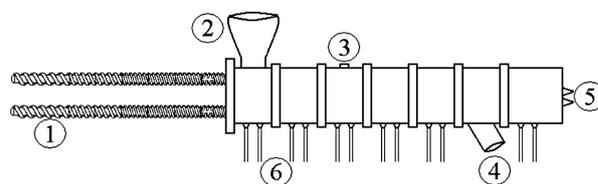


Figura 1. Diagrama simplificado del extrusor. (1) Doble hélice. (2) Tolva de molino. (3) Entrada de la disolución ácida. (4) Salida del hidrolizado. (5) Salida del residuo. (6) Circuito del aceite de calefacción.

El residuo, una vez pesado para calcular su caudal de salida, se lava con abundante agua ultrapura y se caracteriza mediante los parámetros: celulosa, hemicelulosas y lignina.

El hidrolizado, una vez pesado para calcular su caudal de salida, se centrifuga y se filtra a vacío. Una vez eliminados los sólidos no disueltos, se analizan los azúcares presentes en el líquido, así como el ácido acético.

**Métodos analíticos.** Se han determinado las concentraciones de D-arabinosa (ARA), D-fructosa (FRU), D-glucosa (GLU), D-galactosa (GAL), y D-xilosa (XIL) mediante cromatografía líquida iónica de alta resolución (HPLIC) en un equipo Dionex Mod. BIOLC DX 300, empleando una columna CARBOPAC PA1. Los azúcares reductores totales (ART) fueron determinados por el método propuesto por Miller<sup>(11)</sup> y el ácido acético producido (Ac) mediante un método enzimático<sup>(12)</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Caracterización de los hidrolizados.** Como se muestra en la Fig. 2, se ha obtenido principalmente D-glucosa y D-fructosa, mientras que D-arabinosa ha sido la pentosa mayoritaria. El no haber obtenido una concentración notable de D-xilosa parece indicar que la hidrólisis ha sido sólo superficial y en poca extensión.

A partir de los valores experimentales de las concentraciones se han calculado los rendimientos (Y) en los distintos azúcares, hexosas (HEX), pentosas (PEN) y ácido acético, referidos al residuo de partida en base seca (Fig. 3). Se observa que, para una misma concentración de ácido sulfúrico, un aumento en la temperatura incrementa los rendimientos en pentosas. Sin embargo, por encima de 80 °C disminuyen los rendimientos en hexosas, posiblemente debido a su degradación. La concentración

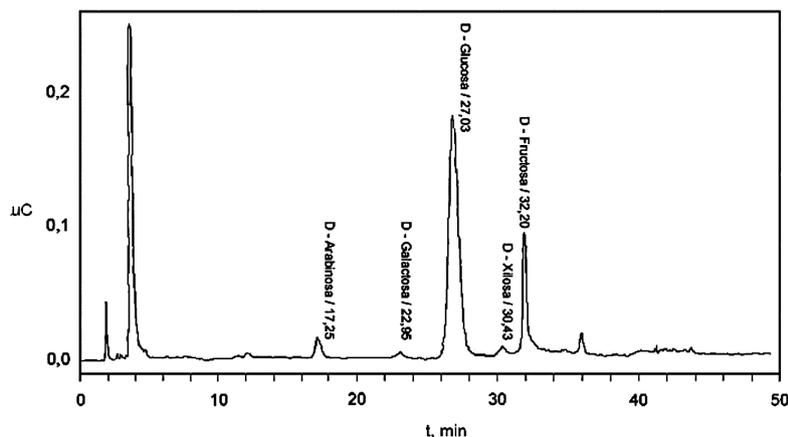


Figura 2. Cromatograma obtenido mediante HPLC para el experimento llevado a cabo con un caudal de  $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  de disolución de ácido sulfúrico 1 N a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

de D-glucosa obtenida podría proceder de la celulosa amorfa (cadenas de D-glucosa sin estructura ordenada, sin uniones mediante puentes de hidrógeno y de menor tamaño que las cadenas de la celulosa cristalina) ya que los rendimientos en D-xilosa son bajos, lo que implica que apenas ha existido hidrólisis de las fibras del residuo. Los mejores rendimientos en azúcares se obtienen a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , y tanto D-glucosa como D-xilosa presentan el mismo comportamiento con respecto a la temperatura (Tabla I). Al mismo tiempo, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  se obtiene un menor rendimiento en ácido acético, lo que favorecería la posterior etapa de fermentación en los hidrolizados obtenidos, ya que este ácido es un inhibidor en los bioprocesos de conversión cuando se utilizan levaduras.

Por otra parte, se ha ensayado modificar la concentración de ácido sulfúrico a la temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  tanto con el mismo caudal de entrada que en la serie anterior como con  $15 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  (Tabla II). Al aumentar la concentración de 1 a 3 N se aprecia, en ambos caudales, un ligero incremento en los rendimientos en D-xilosa. Sin embargo, se

detecta una disminución en hexosas, así como en azúcares reductores totales, mientras que el ácido acético aumenta, efectos que resultan más acusados para el menor caudal ensayado. Este comportamiento es justificable si se considera que D-glucosa se degrada más fácilmente que D-xilosa. También la mayor producción de ácido acético se justifica puesto que son condiciones de tratamiento más severas.

TABLA I

Rendimientos en azúcares obtenidos en los experimentos de extrusión llevados a cabo con un caudal de  $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  de ácido sulfúrico 1 N.

T, $^\circ\text{C}$	Y <sub>ART</sub> , %	Y <sub>GLU</sub> , %	Y <sub>FRU</sub> , %	Y <sub>ARA</sub> , %	Y <sub>XIL</sub> , %	Y <sub>Ac</sub> , %
70	10,6	3,5	2,1	0,19	0,032	0,42
80	15,4	7,4	5,2	0,76	0,12	0,26
90	14,4	5,2	3,4	0,83	0,036	0,54
100	9,2	4,3	2,9	0,89	0,038	0,55

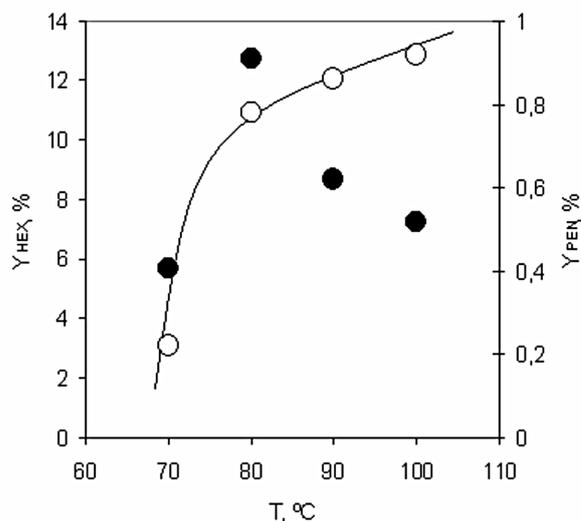


Figura 3. Rendimientos en hexosas (●) y pentosas (○) para las hidrólisis en continuo llevadas a cabo con un caudal de  $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  de disolución de ácido sulfúrico 1 N a diferentes temperaturas.

TABLA II

Rendimientos en azúcares obtenidos en los experimentos de extrusión llevados a cabo con caudales de 10 y  $15 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  de ácido sulfúrico a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Q <sub>L</sub> , $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$	C <sub>A</sub> , N	Y <sub>ART</sub> , %	Y <sub>GLU</sub> , %	Y <sub>FRU</sub> , %	Y <sub>HEX</sub> , %	Y <sub>ARA</sub> , %	Y <sub>XIL</sub> , %	Y <sub>Ac</sub> , %
10	1	15,4	7,4	5,2	12,8	0,76	0,12	0,26
10	3	9,2	2,7	1,6	4,4	0,91	0,15	0,71
15	1	10,9	3,2	2,0	5,3	0,50	0,04	0,36
15	3	10,4	2,5	2,4	4,9	0,91	0,19	0,51

Con respecto a la posible mejora de rendimientos por el aumento del caudal volumétrico de entrada de disolución ácida (ya que existiría más ácido fresco disponible para la hidrólisis) de los resultados de la Tabla II se deduce que solo se verifica, y de forma poco apreciable, para la concentración de ácido sulfúrico 3 N mientras que para 1 N hay una reducción significativa. Además, se observa con respecto a la producción de ácido acético que existe un incremento con el caudal volumétrico cuando la concentración de ácido sulfúrico es 1 N, mientras que para 3 N el efecto es contrario.

A la temperatura de 70 °C se determina que, para la concentración de ácido sulfúrico 1 N, existe un ligero incremento en los rendimientos y una disminución de la producción de ácido acético cuando el caudal volumétrico se aumenta de 5 a 10 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (Tabla III). Por último, se ha probado el efecto de recircular el residuo extruido que se obtiene tras el proceso. Como se puede apreciar en el experimento llevado a cabo a 70 °C con un caudal de 5 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> de disolución de ácido sulfúrico 1 N, al recircular el residuo extruido los rendimientos en azúcares reductores totales, y especialmente en D-glucosa, disminuyen mucho, ya que no queda celulosa amorfa por hidrolizar. Aunque el rendimiento en pentosas aumenta (Tabla III), la concentración de D-xilosa continua siendo pequeña y, por tanto, no adecuada para proceder a su fermentación.

paración con las obtenidas en el hidrolizado, en el caso de las pentosas implica que en las aguas de lavado se han recuperado más monómeros que en el hidrolizado, conteniendo dichas aguas una cantidad de azúcares reductores totales similar al hidrolizado, lo cual puede inducir a pensar que en el residuo sólido queda adherida una notable cantidad de monómeros y, sobre todo, restos de oligosacáridos (fibras parcialmente hidrolizadas) que son fácilmente arrastrados por las aguas de lavado.

**Caracterización de los residuos.** La Tabla IV muestra el contenido en fibras obtenido para el residuo de poda del olivar utilizado. Se detectan ciertas diferencias en los contenidos de cada fracción dependiendo de las modificaciones introducidas en el método de Van Soest y Wine<sup>(10)</sup>, por el Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén, y por el Laboratorio de Química Agro-Industrial del ENSIACET del INP de Toulouse (Francia).

Los contenidos en holocelulosa (HOL), definida como la suma de los porcentajes de celulosa y hemicelulosa, son similares a los determinados por Jiménez y Sánchez<sup>(13)</sup> para este residuo mediante el método de Wise<sup>(14)</sup>. Estos autores diferencian entre madera y ramas, obteniendo en holocelulosa los porcentajes de 69,2 % para madera y 62,4 % para ramas. El resto de contenidos en humedad y materia

**TABLA III**

**Rendimientos en azúcares obtenidos en los experimentos de extrusión llevados a cabo con distintos caudales de ácido sulfúrico 1 N a 70 °C.**

Q <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	T, °C	Y <sub>ART</sub> , %	Y <sub>GLU</sub> , %	Y <sub>FRU</sub> , %	Y <sub>HEX</sub> , %	Y <sub>ARA</sub> , %	Y <sub>XIL</sub> , %	Y <sub>AC</sub> , %
10	70	10,6	3,5	2,1	5,7	0,19	0,032	0,42
5	70	8,5	2,7	1,6	4,4	0,18	0,040	0,45
5*	70*	4,8	0,64	0,27	1,0	0,62	0,17	0,61

\*recirculando el residuo de poda extruido.

Un hecho importante a tener en cuenta en la interpretación de los resultados obtenidos es que en los residuos queda adherida una cierta cantidad de azúcares. Así por ejemplo, en las aguas de lavado del residuo obtenido en la hidrólisis llevada a cabo con un caudal volumétrico de 10 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico 1 N a 70 °C se han determinado los siguientes rendimientos en azúcares: Y<sub>ART</sub> = 11,4 %, Y<sub>GLU</sub> = 0,13 %, Y<sub>FRU</sub> = 0,046 %, Y<sub>ARA</sub> = 0,59 %; Y<sub>XIL</sub> = 0,051 %. Aunque en el caso de las hexosas las cantidades retenidas en el sólido son, en general, insignificantes en com-

volátil, ceniza, lignina, celulosa y hemicelulosa son bastantes coincidentes con los obtenidos previamente<sup>(9)</sup>.

En cuanto a los residuos obtenidos tras la extrusión, en principio presentan contenidos en fibras similares (Tabla V), ya que apenas se ha producido hidrólisis de las mismas. Cabe destacar que con ácido sulfúrico 3 N se hidroliza una mayor proporción de hemicelulosas, quedando en el residuo extruido del orden del 19 %, mientras que con ácido sulfúrico 1 N queda en torno al 25 %. Quizás un aumento en la normalidad del ácido hubiera producido

**TABLA IV**

**Contenido en fibras del residuo de poda del olivo.**

Centro	HMV, %	HOL, %	CEL, %	HEM, %	HEA, %	HEB, %	LIG, %	EXT, %	CEN, %
Univ. de Jaén	8,3	58,0	36,4	21,5	-	-	17,1	14,3	2,3
LCA/INP Toulouse	6,1	64,8	39,1	25,7	21,0	3,3	14,3	13,3	1,4

mejores rendimientos en D-xilosa, pero tal vez lo más eficiente sería un diseño diferente del equipo, colocando varias piezas de las hélices en contrasentido para provocar retenciones en el interior del reactor y por tanto, que haya un mayor tiempo de contacto entre el residuo y la disolución ácida. Como se observa, las cenizas y los extractos han sido en su mayor parte solubilizados (o hidrolizados en el caso de la celulosa amorfa).

A pesar de que la conversión de holocelulosa es notable (Fig. 4), la producción de azúcares, como ya se ha indicado, ha sido baja. Esto significa que las fibras han sido solubilizadas o hidrolizadas parcialmente, obteniéndose en escasa extensión sus monómeros constituyentes. Como se aprecia, el aumento de la temperatura provoca un incremento en la solubilización del residuo. Lo mismo ocurre al aumentar el caudal y fundamentalmente la concentración de la disolución ácida.

**TABLA V**  
Caracterización de los residuos extruídos.

T, °C	Q <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	C <sub>A</sub> , N	HOL, %	CEL, %	HEM, %	LIG, %	EXT, %	CEN, %
70	5	1	69,4	44,3	25,1	25,5	4,9	0,2
70*	5*	1*	70,0	45,7	24,3	25,2	4,8	0,2
70	10	1	69,5	45,5	24,0	25,3	5,0	0,2
80	10	1	73,0	47,6	25,4	22,6	4,3	0,1
80	10	3	66,2	46,9	19,3	27,7	5,8	0,3
80	15	1	71,5	44,8	26,7	23,8	4,5	0,2
80	15	3	67,4	48,6	18,8	26,0	6,2	0,2
90	10	1	75,0	50,3	24,7	21,0	3,7	0,3
100	10	1	76,1	52,5	23,6	18,9	4,5	0,5
Residuo sin hidrolizar LCA/INP			64,8	39,1	25,7	14,3	13,3	1,4

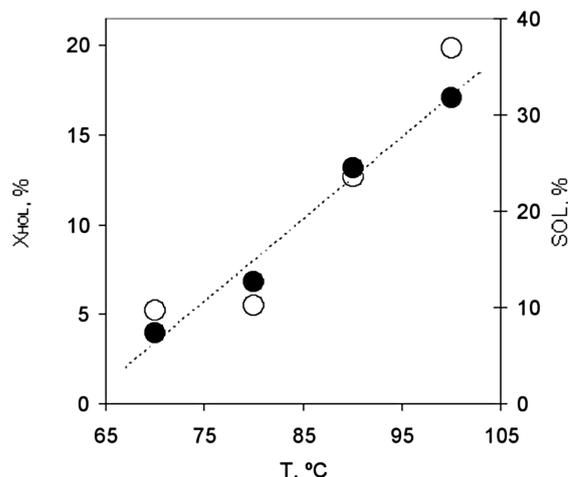
\*recirculando el residuo de poda extruído.

Mediante los caudales de salida de residuo sólido se ha determinado la fracción de residuo de partida que ha sido solubilizada durante el proceso (SOL), así como las conversiones de hemicelulosas (X<sub>HEM</sub>), celulosa (X<sub>CEL</sub>) y lignina (X<sub>LIG</sub>) para cada experimento (Tabla VI). Se puede apreciar claramente que un aumento tanto en el caudal de disolución ácida, concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o temperatura provoca un incremento significativo en la solubilización de las fibras. La concentración de ácido parece ser el factor determinante en la degradación de la holocelulosa. Sin embargo, un incremento en la temperatura favorece principalmente la degradación de la lignina. Tradicionalmente se ha considerado que una hidrólisis ácida en condiciones suaves no tiene efecto sobre este heteropolímero, pero, como se detecta en esta investigación, la acción mecánica del extrusor favorece en gran extensión su degradación, lo cual puede ser un inconveniente para la fermentación posterior del hidrolizado, debido a la presencia de numerosos compuestos fenólicos, que podrían actuar como inhibidores de la conversión bioquímica<sup>(15)</sup>.

**TABLA VI**  
Solubilización total del residuo y conversiones de fibras.

T, °C	Q <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	C <sub>A</sub> , N	SOL, %	X <sub>CEL</sub> , %	X <sub>HEM</sub> , %	X <sub>LIG</sub> , %
70	5	1	7,4	0,0	9,5	0,0
70	10	1	7,4	0,0	13,2	0,0
80	10	1	12,7	0,0	13,9	8,2
80	10	3	45,4	34,6	59,1	29,7
80	15	1	20,9	9,3	17,8	12,5
80	15	3	45,4	32,3	60,0	34,0
90	10	1	24,6	3,0	27,5	26,3
100	10	1	31,8	8,5	37,3	41,3

Una hidrólisis ácida en discontinuo con ácido sulfúrico diluido en el mismo rango de temperaturas permite alcanzar rendimientos en D-xilosa superiores al 10%, y en D-glucosa superiores al 13%<sup>(4)</sup>, sin degradar la lignina, a diferencia de lo que ocurre en el reactor de extrusión. Sin embargo, la presencia de compuestos fenólicos procedentes de la degradación de este heteropolímero no supone una desventaja cuando se fermenta con levaduras capaces de metabolizarlos, como *C. tropicalis*<sup>(16)</sup>, considerada por diversos autores como la mejor productora de xilitol sin coproducción de etanol<sup>(17)</sup>. El principal problema de los



**Figura 4.** Solubilización del residuo (●) y conversión fraccional de la holocelulosa (○) en función de la temperatura en los procesos de hidrólisis en continuo llevadas a cabo con un caudal de 10 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> de disolución de ácido sulfúrico 1 N.

hidrolizados obtenidos es la baja concentración en monómeros. Sin embargo, el residuo extruido resultante, al no contener celulosa amorfa y haber perdido parte de la lignina, podría ser sometido con mayor facilidad a hidrólisis ácida o enzimática generando un hidrolizado rico en D-xilosa (dependiendo de las hemicelulosas no solubilizadas en la etapa de extrusión) junto con una pequeña concentración de D-glucosa<sup>(4)</sup>, condiciones iniciales de sustrato óptimas para la fermentación de D-xilosa a xilitol por determinadas levaduras no tradicionales, como por ejemplo, *C. tropicalis*<sup>(18,19)</sup>.

## CONCLUSIONES

La hidrólisis ácida en continuo en un reactor de extrusión de doble hélice no es viable para la obtención de D-xilosa fermentable, al menos en las condiciones ensayadas, ya que las hemicelulosas apenas generan D-xilosa, a pesar de ser solubilizadas de forma importante en las condiciones de operación más severas empleadas. También se ha determinado que una recirculación del residuo extruido no mejora ostensiblemente los rendimientos en azúcares. Quizás un aumento sustancial en la temperatura aumentaría estos rendimientos, pero llevaría consigo el riesgo de la formación de compuestos de degradación. Sin embargo, al eliminar mediante este proceso la celulosa amorfa y, con ella, una importante concentración de D-glucosa, sería interesante utilizar esta técnica, en las condiciones ensayadas, como pretratamiento para una posterior hidrólisis a baja temperatura (inferior a 100 °C) con ácido diluido, ya que se obtendría un hidrolizado con una relación D-xilosa/D-glucosa elevada, que es la relación inicial de sustrato en el medio de cultivo más favorable para la producción de xilitol por determinadas levaduras no tradicionales. Por otra parte, la producción de compuestos de degradación de azúcares tales como furfural, hidroxi-metil-furfural, ácido acético, ácido levulínico, sería mínima, ya que las temperaturas utilizadas en ambos procesos no superarían los 100 °C.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>(1)</sup>. Weil J. Westgate P.J., Kolhmann K., Ladisch M.R. 1994: «Cellulose pretreatment of lignocellulosic substrates». *Enzyme Microb. Technol.* 16, 1002-1004.
- <sup>(2)</sup>. Sánchez P. 1990: «Procédé de production de sirop de xylose par hydrolyse acide de sorgho». Tesis Doctoral. INPT, Toulouse (Francia).
- <sup>(3)</sup>. Parajó J.C., Santos V., Del Río F. 1995: «Hidrólisis de la fracción hemicelulósica de la madera de pino. I. Cinética y distribución de productos en operación a presión atmosférica». *Afinidad* 457, 161-170.

- <sup>(4)</sup>. Sánchez S., García J.F., Cuevas M., Cruz N., Bravo V., Rigal L., Doumeng C. 2005: «Prehydrolysis of olive-pruning debris for D-xylose production». 10<sup>th</sup> Mediterranean Congress on Chemical Engineering, Barcelona.
- <sup>(5)</sup>. Ogier J-C., Ballerini J-P., Leygue J-P., Rigal L., Pourquié J. 1999: «Production d'éthanol a partir de biomasse lignocellulosique». *Oil Gas Sci. Technol.* 54(1), 67-94.
- <sup>(6)</sup>. N'Diayes S., Rigal L., Larocque P. Vidal P.F. 1996: «Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder type twin screw reactor: A feasibility study». *Biores. Technol.* 57(1), 61-67.
- <sup>(7)</sup>. Qiabi A., Rigal L., Gaset L. 1994: «Comparative studies of hemicelluloses hydrolysis processes: Application to various lignocellulosics wastes». *Ind. Crop Prod.* 3, 95-102.
- <sup>(8)</sup>. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 2006. Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos del año 2005, Madrid.
- <sup>(9)</sup>. Sánchez S., Bravo V., Moya A.J., Moya M., Romero I., Torrero, R., San Miguel M.P. 2002: «Aprovechamiento del residuo de poda del olivar». *Ing. Quím.* 391, 194-202.
- <sup>(10)</sup>. Van Soest P.J., Wine R.H. 1967: «Use of detergents in the analysis of fibrous feed. IV. The determination of plant cell wall constituents». *J. Assoc. Off. Agric. Chem.* 50, 50-55.
- <sup>(11)</sup>. Miller G.L. 1959: «Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar». *Anal. Chem.* 31, 426-428.
- <sup>(12)</sup>. Bergmeyer H.U., Möllering H. 1974: «Acetic acid». En: *Methods of enzymatic analysis*. Bergmeyer H.U. (Ed) Verlag Chemie, Weinheim 3, 1196-1201.
- <sup>(13)</sup>. Jiménez L., Sánchez I. 1989: «Olive tree felling residues as a raw material for paper and board pulp». *Chimie* 5, 42-46.
- <sup>(14)</sup>. Alonso L. 1976: «Análisis químico de maderas de diferentes especies forestales». *Serie Tecnología Agraria*. Ministerio de Agricultura, Madrid.
- <sup>(15)</sup>. Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B. 2000: «Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition». *Biores. Technol.* 74, 25-33.
- <sup>(16)</sup>. Yan J., Jianping W., Hongmei L., Suliang Y., Zongding H. 2005: «The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*». *Biochem. Eng. J.* 24, 243-247.
- <sup>(17)</sup>. Gong C. S., Chen L. F., Flickinger M. C., Chiang L. C., Tsao G.T. 1981: «Production of ethanol from D-xylose by using D-xylose isomerase and yeasts». *Appl. Environ. Microbiol.* 41, 430-436.
- <sup>(18)</sup>. Oh D.K., Kim S.Y. 1998: «Increase of xylitol yield by feeding xylose and glucose in *Candida tropicalis*». *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50(4), 419.
- <sup>(19)</sup>. Sánchez S., Bravo V., García J.F., Cruz N., Cuevas M. 2007: «Fermentation of D-glucose and D-xylose mixtures by *Candida tropicalis* NBRC 0618 for xylitol production». *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 24(5), 709-716.