

## Biorrefinación del fruto del *Prosopis juliflora* para producción de etanol. Evaluación de las etapas de acondicionamiento y pretratamiento

### Biorefining of the *Prosopis juliflora* fruit for ethanol production. Evaluation of the conditioning and pre-treatment stages

---

Héctor Andrés Morán Guillén<sup>1</sup>, Alexis Manuel Faneite Noguera<sup>2</sup>, Glaycira del Valle Salones Chirino<sup>3</sup>, Juan Vicente Gamez Gerdez<sup>3</sup>, Alexis de Jesús Ferrer Ocando<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Venezuela. hamorang@gmail.com

<sup>2</sup> Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. afaneite@fing.luz.edu.ve

<sup>3</sup>Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Venezuela. saloneschirino@gmail.com  
y juan7vicente@gmail.com.

<sup>4</sup>Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. alexis.ferrer@gmail.com

DOI: <http://doi.org/....>

Fecha de recepción: 12/08/2017

Fecha de aceptación del artículo: 06/11/2017

---

#### Cómo citar:

Morán Guillén, H. A., Faneite Noguera, A. M., Salones Chirino, G. del V., Gamez Gerdez, J. V., Ferrer Ocando, A. de J., (2017). Biorrefinación del fruto del *Prosopis juliflora* para producción de etanol. Evaluación de las etapas de acondicionamiento y pretratamiento, Bogotá, 14(1), 169-183. DOI: org/xx/xxxxx/reds.xxxx.

#### Resumen

Los frutos del *Prosopis juliflora*, tienen el potencial de ser materia prima en la producción de bioetanol debido a su elevado contenido de carbohidratos y fibra, y su alta productividad en localidades áridas. Frutos de *P. juliflora* fueron caracterizados químicamente, fue modelada su cinética de secado al sol y fueron evaluados 2 pretratamientos fisicoquímicos. Los frutos resultaron tener 12,51% de Humedad en base húmeda (bh), 14,84% de proteínas, 2,27% de grasa, 20,15% de fibra, 58,49% de Extracto libre de nitrógeno (ELN) y 4,25% de ceniza, en base seca (bs). El modelo Faneite-Suárez es el que mejor predice el secado al sol, dentro del rango de condiciones meteorológicas imperantes. El pretratamiento ácido (6% de ácido sulfúrico, por 20 min, a 121°C) fue con el que se obtuvo el mayor contenido de azúcares reductores, un 37,85%. Los frutos evaluados pueden ser usados en la producción de bio-etanol mediante una ruta de procesamiento técnicamente factible y sostenible.

**Palabras claves:** Algarrobo, biocombustibles, biorrefinación, pretratamiento hidrotermal (auto-hidrólisis), pretratamiento ácido diluido, secado al sol.

## Abstract

The fruits of *Prosopis juliflora* have the potential to be raw material in the production of bioethanol due to its high carbohydrate and fiber content, and its high productivity in arid localities. *P. juliflora* fruits were characterized chemically, its sun drying kinetics was modeled and 2 physicochemical pretreatments were evaluated. The fruits showed a moisture content of 12.51% on a wet basis (wb), 14.84% protein, 2.27% fat, 20.15% fiber, 58.49% Nitrogen Free Extract (NFE) and 4.25% of ash, on dry basis (db). The prediction sun drying of Faneite-Suárez model was the best, within the range of prevailing weather conditions. The acid pretreatment (6% of sulfuric acid, for 20 min, at 121 ° C) got the highest content of reducing sugars, 37.85%. The evaluated fruits can be used in the production of bioethanol through a technically feasible and sustainable processing route.

**Keywords:** Biofuels, biorefining, carob fruit, dilute acid pretreatment, hydrothermal treatment (autohydrolysis), sun drying.

## 1. Introducción

La planta *Prosopis juliflora* es originaria del desierto de Piura en Perú [1], y está diseminada principalmente en la región caribeña del norte de Suramérica y en las islas del Caribe [2]. Es un arbusto espinoso y perenne, de rápido crecimiento, resistente a la sequía y con notable poder de rebrote [3, 4]. La especie crece desde el nivel de mar hasta 1500 m de altitud, pero normalmente a menos de 700 m. En cuanto a productividad, Felker y Bandurski (1979) [5], estiman que en el desierto de Arizona se producen al año 2,000 kg/ha de vainas, sin manejo agronómico, y en las savanas de Hawaii se producen al año entre 4000 y 20000 kg/ha de vainas.

El potencial de este fruto para producción de biocombustibles, radica en su elevado contenido de azúcares totales, fácilmente fermentables. Estudios hechos en Venezuela, reportan entre 53,19% y 37,43% de azúcares totales, y entre 32,46% y 22,50% de fibra [6-8], cuya fracción holocelulósica, puede ser llevada a etanol, aplicando hidrólisis áci-

da o enzimática. Su elevado contenido en proteínas, de hasta un 15%, pudiera permitir la producción adicional de un concentrado protéico.

La región norte-costera venezolana y la costa atlántica colombiana, que comparten entre otras cosas un clima semiárido, pueden ser futuros escenarios de proyectos biotecnológicas para la explotación comercial de este rubro. Actualmente, existe una propuesta integrales de una finca autosostenibles de clima árido, basadas en la explotación agroforestal de *P. Juliflora*, para producción de madera para construcción, etanol para uso vehicular, alimento para monogástricos, alimento de alta digestibilidad para rumiantes, miel, exudados gomosos para uso alimenticio y, como especialidades, producción de jarabes edulcorantes, harinas, jugos, carbón para ahumar o rostizar y taninos para curtidores [9], disponible para su estudio a profundidad.

En este estudio se caracterizó químicamente, muestras de *Prosopis juliflora*, para determinar su potencial como materia prima de biorrefinerías, se modeló su cinética de

secado al sol, como técnica económica de acondicionamiento y conservación, se pretratataron muestras con pretramiento hidrotermal y tratamiento ácido diluido para hidrolizar parte de la fibra y dejar expuesta la fibra hidrolizable por vía enzimática y finalmente se planteó una propuesta técnica de biorrefinería para este material.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Se recolectaron 20 kg de fruto de *Prosopis juliflora*, maduros y en buen estado, es decir libres de hongos, coleópteros o insectos dictyopteros que pudiesen dañar la muestra, en la comunidad de Capatarida, Municipio Buchivacoa, Estado Falcón, Venezuela (Coordenadas: 11°10'27"N 70°37'00"O), en febrero del 2009. Una parte se usó inmediatamente para el secado al sol y la otra se guardó en bolsas ziplock selladas, refrigeradas a 2°C para su caracterización química. Todos los reactivos utilizados fueron de grado HPLC.

### 2.2 Caracterización química

Los frutos se caracterizaron por triplicado, y usando la técnica de cono y cuarteo para la toma de las réplicas, en términos de humedad inicial, fibra cruda, y grasa cruda [10]; proteína cruda [11], ceniza total [12], análisis fraccional de Van Soest [13, 14]; AOAC [15]; Lowry *et al.* (1994) [16], azúcares totales [17] y taninos [18].

### 2.3 Secado al sol

Triplicados de 100 g cada aproximadamente, se extendieron en una capa fina de

5 mm, y se sometieron al sol desde las 8:00 am, hasta las 5:00 pm, pesando dichas réplicas cada hora en balanza analítica. Al final del día, las réplicas se sometieron a un secado en estufa de convección forzada a 105°C por 24 h, reportando la masa final como la materia seca de los triplicados. El secado se llevó a cabo en 4 días, entre los meses de mayo y junio de 2009. Las condiciones meteorológicas reportadas durante el transcurso de la experiencia fueron registradas por el Servicio de Meteorología de la Aviación-Departamento de climatología ubicado en la ciudad de Santa Ana de Coro del Estado Falcón a 16 MSNM, latitud 11° 25' N y longitud 69° 41' W.

### 2.4 Modelado de la cinética de secado

Los datos experimentales promedio de masa en función del tiempo, fueron llevados a humedad en base seca, y luego a términos de fracción de humedad no eliminada, mediante las ec 1 y ec 2, para luego suavizar dichos datos con un polinomio de orden 6 (ec 3).

$$X_t = (m_t - m_{ss}) / m_{ss} \quad (1)$$

$$Mr_t = X_t / X_0 \quad (2)$$

$$Mr = at^6 + bt^5 + ct^4 + dt^3 + et^2 + ft + g \quad (3)$$

donde  $X_t$  es la humedad en base seca en el tiempo  $t$  ( $\text{kgH}_2\text{O}/\text{kgSS}$ );  $m_t$  es la masa de la muestra en el tiempo  $t$  (g);  $m_{ss}$  es la masa del sólido seco (g);  $X_0$  es la humedad inicial en base seca ( $\text{kgH}_2\text{O}/\text{kgSS}$ );  $Mr_t$  es la fracción de humedad no eliminada en el tiempo  $t$ ;  $t$ , tiempo (h);  $a, b, c, d, e$  y  $f, g$  son los coeficientes del modelo de suavizado de los datos experimentales.

La fenomenología del proceso de secado se evaluó haciendo uso de 3 gráficas, la de velocidad de secado analizada cualitativamente con las condiciones ambientales, la de desorción del agua y la de la difusividad en función de la fracción de humedad no eliminada. Estas tres gráficas y las de modelado se trabajan con los datos suavizados, con pasos de tiempo pequeños (0,01 h).

Para la gráfica de velocidad de secado, se graficó el negativo de la derivada en función del tiempo de la ec 3 (ec 4), con respecto a  $Mr$ . Para la gráfica de desorción, se grafica la razón del agua desorbida acumulada (ec 5) y el agua desorbida en el equilibrio ( $m_{H2Od}/m_e$ ), en función de la raíz del tiempo. Para el tiempo 0, la masa de agua desorbida es 0 g. Para la curva de difusividad, se calcula la difusividad efectiva punto a punto con la solución de Crank a la Segunda Ley de Fick para superficies planas (ec 6), y en vez de obligarla a tener comportamiento lineal como tradicionalmente se hace, se grafica punto a punto en función de  $Mr$ .

$$-dMr/dt_t = -6at^5 - 5bt^4 - 4ct^3 - 3dt^2 - 2et - f \quad (4)$$

$$\begin{aligned} m_{H2Od\_t} &= m_{ss} \cdot (X_{t-1} - X_t) + m_{H2Od\_t-1} = \\ & (Mr_{t-1} - Mr_t) \cdot X_0 \cdot m_{ss} + m_{H2Od\_t-1} \end{aligned} \quad (5)$$

$$Mr_t = \exp(-\pi^2 \cdot Deff \cdot t / 4 \cdot L^2) \quad (6)$$

donde  $-dMr/dt_t$ , representa el negativo de la velocidad de secado en términos de  $Mr$ , en el tiempo  $t$ ;  $a, b, c, d, e$  y  $f$ , coeficientes de la ecuación de velocidad de secado;  $m_{H2Od\_t}$ , agua desorbida en el tiempo  $t$  (g);  $X_{t-1}$ , humedad en base seca en el tiempo anterior a la  $X_t$  ( $\text{kgH}_2\text{O/kgSS}$ );  $Mr_{t-1}$ , fracción de humedad no eliminada anterior a  $Mr_t$ ;  $m_{ss}$ , masa del sólido seco (g);  $Deff$ , difusividad efectiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $L$ , altura de capa (m).

Debido a lo complejo de modelar una curva de secado en donde los factores externos varían continuamente, como son los factores ambientales, se usó un modelo robusto desarrollado en el Laboratorio de Ingeniería Química de LUZ, conocido como el modelo Faneite-Suárez (Faneite, A., Suárez, L., comunicación personal, 22 de September de 2010), representado por la ec 7. La bondad de ajuste se medió gráficamente mediante inspección visual y analíticamente mediante el Coeficiente de determinación ( $R^2$ , ec 8), para evaluar con que fidelidad sigue el modelo, la tendencia de los datos experimentales, siendo el valor de 1,00 el mayor valor posible. La desviación media del error ( $MBE$ , ec 9), se usó para evaluar que tan equitativamente distribuye el modelo, los datos experimentales, a lo largo de su recorrido, siendo el valor de 0, el mejor resultado posible. Finalmente se usó la Raíz del error cuadrático medio ( $RMSE$ , ec 10), para verificar el sesgo que presentan los datos experimentales con respecto al modelo, en donde un valor de 0, representa un modelo sin sesgo. Los coeficientes del modelo Faneite-Suárez, se hayaron mediante el método de los mínimos cuadrados y utilizando la herramienta Solver de Excel®.

$$Mr_t = a \cdot \exp(-kt^n) + (1-a) \cdot \exp(-gt^n) + bt \quad (7)$$

$$R^2 = 1 - \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (Mr_{FSi} - Mr_{expi})^2}{\sum_{i=1}^N (Mr_{FSi} - Mr_{expi})^2} \right] \quad (8)$$

$$MBE = (1/N) \cdot \sum_{i=1}^N (Mr_{expi} - Mr_{FSi}) \quad (9)$$

$$RMSE = [\sum_{i=1}^N (Mr_{expi} - Mr_{FSi})^2 / N]^{1/2} \quad (10)$$

donde  $a, k, n, g$  y  $b$ , representan los coeficientes del modelo Faneite-Suárez;  $Mr_t$  es la fracción de humedad no eliminada en el tiempo  $t$ ;  $N$ , es el número de datos experimentales; los subíndices  $exp$  y  $FS$ , indican los  $Mr$  experimentales y predi-

chos por el modelo Faneite-Suárez, respectivamente; el subíndice *prom*, indica promedio de valores.

## 2.5 Pretratamiento hidrotermal

Se pesaron las muestras de fruta repicadas, para lograr una relación sólido líquido de 1:10 en fiolas de 125 ml, añadiendo agua destilada, y se colocaron en un autoclave por un periodo de 10 min, a condiciones de temperatura de 121°C y 15 psi de presion. Finalmente la suspensión resultante se filtró en un papel watman y se midieron los azúcares reductores [19]. El control se preparó con la misma relación fruta:agua de 1:10, en un procesador de alimentos hasta obtener una pasta homogénea, que se filtró y al líquido resultante se le midió igualmente azúcares reductores. El factor de severidad del tratamiento ( $R_o$ ) fue calculado en función del tiempo ( $t$  en min) y la Temperatura ( $T$  en °C), mediante la expresión de Overend y Chornet [20]:

$$\text{Log}(R_o) = \log(t \cdot \exp(T-100/14.7)) \quad (11)$$

## 2.6 Pretratamiento de ácido diluido

Se pesaron las muestras de fruta repicadas, para lograr una relación sólido líquido de 1:10 en fiolas de 125 ml, añadiendo solución de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (2%, 6%, 10%), y se colocaron en un autoclave por un periodo de tiempo de entre 10 min y 20 min, a condiciones de temperatura de 121 °C y 15 psi de presion. Finalmente la suspensión resultante se filtró en un papel watman y se midieron los azúcares reductores [19]. El control

se realizó de la misma forma que para el pretratamiento hidrotermal. La severidad combinda (CS), calculada a partir de la Temperatura ( $T$ , en °C), el tiempo ( $t$ , en min) y el pH, se calculará con la siguiente ecuación (Goh *et al.*, 2011):

$$CS = \log(t \cdot \exp(T-100/14.7)) - pH \quad (12)$$

## 3. Resultados

### 3.1 Caracterización química

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la caracterización química para los frutos de *Prosipis juliflora* recolectados en la localidad de Capatárida, Estado Falcón (Venezuela). El bajo contenido de humedad de la fruta, permite procesos de acondicionamiento con bajo consumo de energía, inclusive, permite el uso de energías alternativas, como la solar para obtener humedades de almacenamiento (por debajo de 10%). Tanto la humedad, como la proteína cruda, la grasa cruda, la fibra cruda, la ceniza total, y los azúcares totales se encuentran dentro del rango o bastante cercano a lo reportado en la literatura [2, 6, 7, 8, 22]. El extracto libre de nitrógeno (ELN), es superior a lo re (2006) [7], y Torres, (2007) [8], lo que resulta beneficioso para el proceso de producción de etanol, ya que implica mayor cantidad de azúcares fácilmente fermentables. La diferencia viene dada principalmente por los factores edafoclimatológicos propios de cada zona de muestreo. Los taninos están en un orden mayor que la literatura [7], lo que no influye en los procesos posteriores de biorrefinación y más bien aportan antioxidantes a los concentrados proteicos que se produz-

can. El bajo contenido de holocelulosa pudiera no hacer económicamente factible su utilización para producción de etanol de segunda generación, sino más bien para co-generación de vapor y electricidad.

**Tabla # 1.** Caracterización química de los frutos del *Prosopis juliflora*

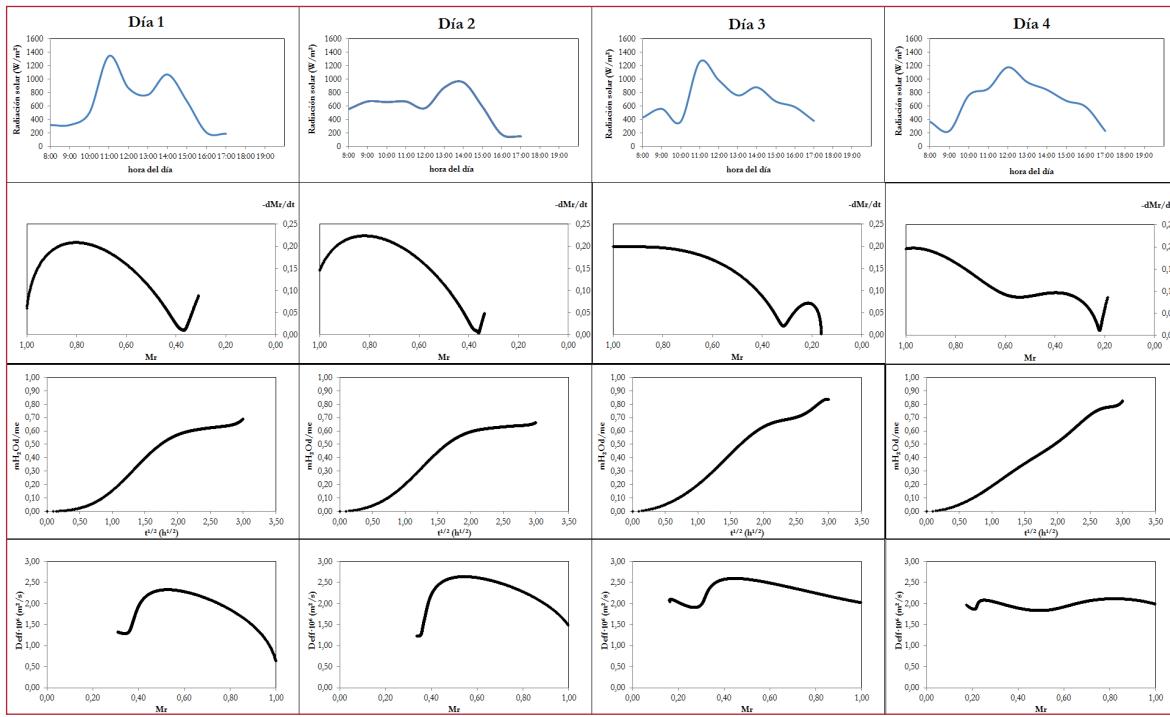
<b>Humedad</b>	12,51	
<b>Proteína cruda</b>	14,84	
<b>Fibra Cruda</b>	20,15	
	<b>Celulosa</b>	5,04
	<b>Hemicelulosa</b>	6,60
	<b>Lignina</b>	3,47
<b>Grasa cruda</b>	2,27	
<b>Ceniza total</b>	4,25	
<b>ELN</b>	58,49	
	<b>Azúcares totales</b>	16,73
<b>Taninos (mg/100g)</b>	0,3969	

Todos los resultados están expresados en % en base seca, a excepción de la humedad que viene expresado en % en base húmeda y taninos que viene expresado en mg por 100g de muestra.

### 3.2 Fenomenología del proceso de secado al sol

En la Figura 1 se aprecia para cada día de secado la curva de irradiancia solar diaria, las curvas de velocidad de secado, las curvas de desorción del agua y de difusividad (viendo de arriba hacia abajo). De las condiciones meteorológicas se seleccionó la irradiancia por ser

la fuerza impulsora principal del secado bajo exposición solar y la que mejor explica los comportamientos observados. Se observa que la irradiancia es mayor entre las 11:00 am y las 2:00 pm del día, pudiendo variar la máxima dentro de este rango. En líneas generales el secado ocurre con control interno de la velocidad de secado (curvas de velocidad, Figura 1) lo que era de esperarse debido a los factores anti-deshidratación propios del fruto, y al contenido de carbohidratos altamente hidrofílicos. En líneas generales se aprecia un ajuste inicial (de izquierda a derecha), en las curvas de velocidad, seguido de un período de velocidad de secado decreciente con control interno. Al llegar a 5% de humedad aproximadamente la velocidad de secado aumenta, lo que se presume sea por la aparición de grietas en el exocarpio que generan salidas preferenciales de agua. Ya a humedades alrededor de 2%, la tasa de secado cae. En términos de desorción (curvas de desorción, Figura 1), se observa la curva característica sigmoidal de un proceso de difusión anómala, lo que concuerda con las curvas de difusividad (curvas de difusividad, Figura 1), en donde presentan variación a lo largo del proceso, a excepción del día 4, en donde el proceso se aprecia bastante fickiano, lo que inevitablemente se atribuye a las condiciones ambientales imperante ese día. De esta forma, las condiciones internas propias del material, que producen un control de la difusión del agua a través de él y una difusión anómala, se ven contrarrestadas por las condiciones ambientales, modificando el comportamiento normal de este tipo de materiales [23], hacia un comportamiento más fickiano.

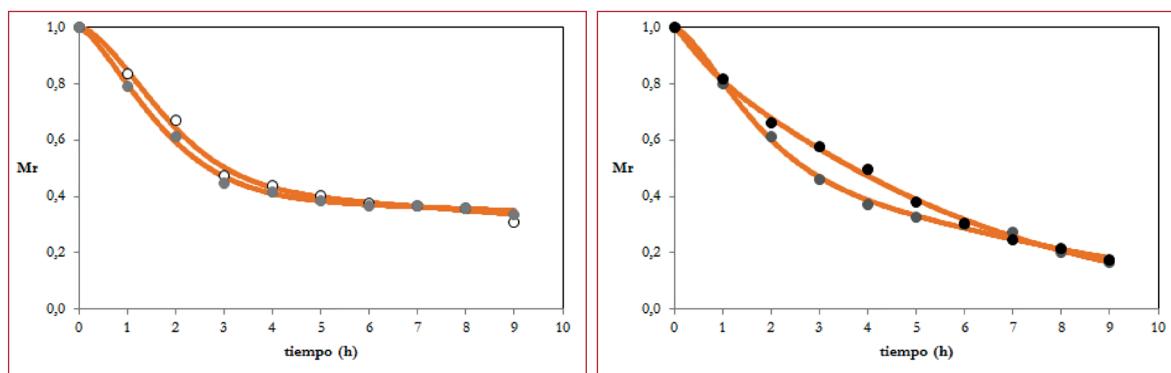


**Figura # 1.** Días de estudio de cinética de secado al sol representados de arriba hacia abajo con las gráficas de irradiancia solar, de velocidad de secado, de desorción del agua y de difusividad.

### 3.3 Modelado del secado al sol

En la Figura 2 se aprecia la elevada eficiencia que tiene el modelo Faneite-Suárez para predecir el comportamiento de las curvas experimentales, solapando casi la totalidad de los datos experimentales. En la Tabla 2 se presentan los coeficientes del modelo Faneite-Suárez para cada día y los criterios analíticos que indican la bondad de ajuste. Los coeficientes del modelo están en el mismo orden para todos los días.

El  $R^2$  por encima de 99,4% para todos los días evaluados, expresa el elevado poder de seguimiento de la tendencia experimental que tiene este modelo. El  $MBE$ , en el orden de  $10^{-4}$  en promedio, indica que el proceso de modelado fue exitoso y que los puntos experimentales quedaron distribuidos equitativamente por encima y por debajo del recorrido del modelo. El  $RMSE$ , que en unidades de  $Mr$ , resultó en el orden de  $10^{-2}$ , indica el bajo sesgo que tiene el modelo con respecto a los datos experimentales.



**Figura # 2.** Curvas de secado al sol para los frutos de *Prosopis juliflora*, para los días 1(o), 2 (·), 3 (·) y 4 (·). La línea continua corresponde al modelo Faneite-Suárez.

**Tabla # 2.** Parámetros del Modelo Faneite-Suárez y criterios analíticos de bondad de ajuste

	día 1	día 2	día 3	día 4
<i>Coeficientes modelo Faneite-Suárez</i>				
a	0,4271	0,3885	0,5020	0,8914
b	-6,071E-06	-6,068E-06	-6,100E-06	-6,059E-06
g	0,3028	0,3967	0,4284	1,6717
k	0,0067	0,0045	0,0413	0,1204
n	1,6314	1,4327	1,4596	1,1993
<i>Criterios estadísticos analíticos</i>				
R <sup>2</sup>	0,9943	0,9973	0,9975	0,9977
MBE	-2,13E-03	-9,89E-04	-5,76E-04	1,58E-04
RMSE	0,0169	0,0112	0,0129	0,0126

R<sup>2</sup> Coeficiente de determinación

MBE Desviación media del error

RMSE Raíz del error cuadrático medio

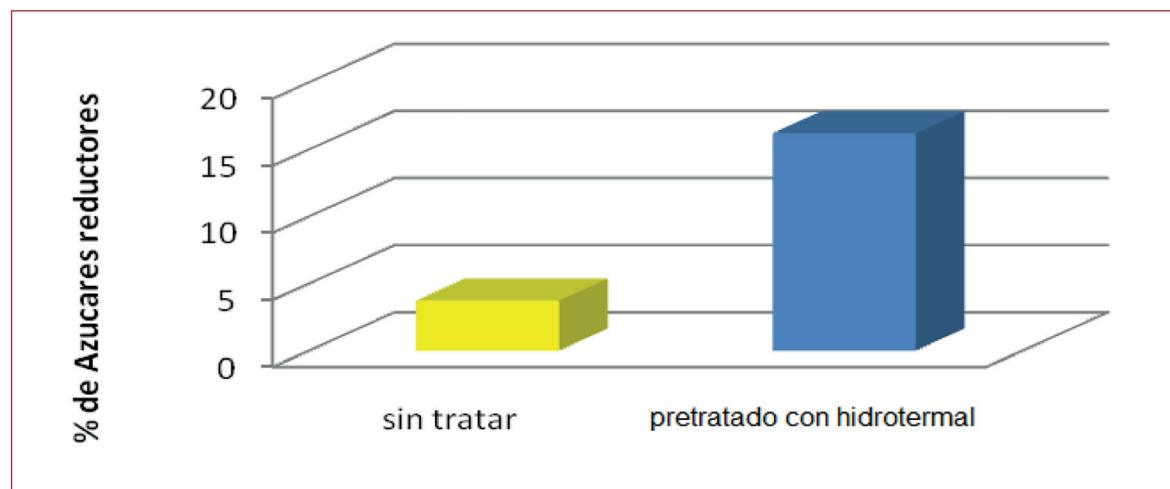
### 3.4 Pretratamiento hidrotermal

En la Figura 3, se aprecia un aumento considerable de los azúcares reductores del control (3%) con respecto a los obtenidos luego de someter la muestra al pretratamiento (15%), lo que implica que

la hemicelulosa y una pequeña fracción de los polisacáridos presentes, como la pectina, fueron disueltas, simplificando parte de los carbohidratos presentes hacia moléculas fácilmente fermentables. Dogaris et al. (2009) [20], con factores de severidad de entre 3,07 y 4,54 (20 min y entre 160 y 210 °C), obtuvieron despolimerizaciones de entre 23,28 y 82,55% de la hemicelulosa, y entre 3,86 y 11,34 para la celulosa en muestras de bagazo de sorgo, y una concentración de azúcares reductores de 13,75%. La pulpa de la remolacha azucarera, residuo de la producción de azúcar de remolacha y con 68% de carbohidratos, fue tratada a 140 °C y 15 min con pretratamiento hidrotermal ( $\log R_0$  de 2,35), obteniendo un aumento en los azúcares disueltos de 5 a 30% [24], obteniendo resultados desfavorables a 170 °C. Para tallos de maíz se encontró que un pretratamiento hidrotermal de 220 °C y 46 min ( $\log R_0$  de 5,16), genera una concentración de azúcares reductores de 13%, y severidades mayores, generan reducción de estos azúcares [25]. Para la aplicación comercial de esta tecnología es importante evaluar adicionalmente la producción de componentes inhibidores del crecimiento de los microorganismos de

la fermentación, como los furfurales [26], debido al alto contenido de azúcares en relación a otros materiales previamente evaluados. Kühnel *et al.* (2011) [24], no encontraron una producción significativa de componentes inhibidores a sus condiciones óptimas, por lo que se considera que estas condiciones pudieran ser estudiadas posteriormente para *P. juliflora*. A pesar de haber utilizado un factor de severidad bajo ( $\log R_o$  de 1,62) para los frutos de *P. juliflora*, la fracción de azúcares reductores liberados (12%), es bastante cercana a la obtenida para los materiales antes mencionados, a excepción de la pulpa de remolacha azucarera, cuyas condiciones, del doble de severidad aproximadamente, pudieran ser usada para el material de

este trabajo. La cantidad de azúcares despolimerizados también demuestra que otros carbohidratos complejos, no celulosicos, fueron despolimerizados junto con la hemicelulosa y que estos frutos tienen baja recalcitrancia. La ventaja principal del pretratamiento hidrotermal es la no utilización de químicos, lo que aumenta la factibilidad económica del proyecto. En Dinamarca existe ya una planta a escala demostración, de operación continua, con capacidad instalada de 35000 ton/año de paja de trigo, cuyo pretratamiento es hidrotermal, lo que demuestra el potencial de este proceso, y cuyas condiciones son de 10 a 20 min y, entre 180 y 190 °C de temperatura ( $\log R_o$  de entre 3,36 y 3,95) [27].



**Figura # 3.** Comparación del rendimiento de azúcares obtenidos con el pretratamiento hidrotermal con respecto a las muestras de *P. juliflora* sin tratar.

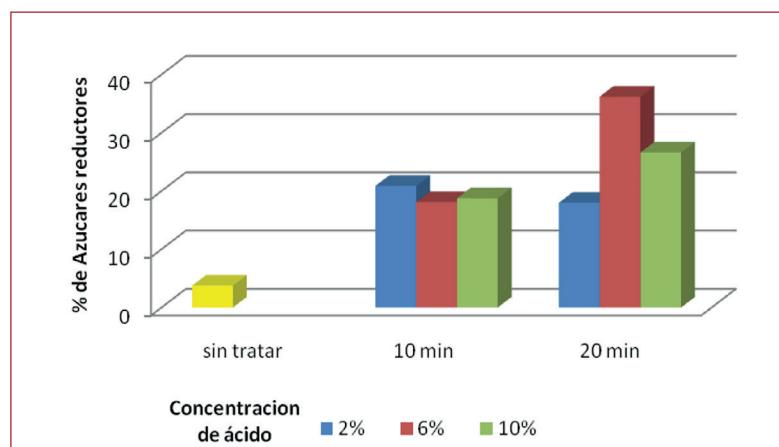
### 3.5 Pretratamiento de ácido diluido

Se puede apreciar en la Figura 4 que todas las condiciones estudiadas en el pretratamiento de ácido diluido, generaron un aumento en los azúcares reductores, con respecto al control e inclusive por encima del pretratamiento hidrotermal.

Para 10 minutos de pretratamiento, el aumento de la concentración de ácido no generó cambios apreciables en el contenido de azúcares reductores, obteniéndose un coeficiente de variación de apenas 7,5%, por lo que, de seleccionar el pretratamiento de 10 min, con 2% de ácido es suficiente para lograr la mayor conversión de los carbohidratos. En el

caso de 20 minutos, el aumento de 2 a 6% de ácido, generó un aumento de 18,78% a 37,85%, sin embargo, el aumento de la concentración de ácido hasta 10% más bien produjo una disminución de los azúcares, con respecto al valor de 6% de ácido, llegando solo a 27,82%. Esta disminución se explica por el hecho de que a elevadas severidades, los azúcares tienden a deshidratarse para producir furfurales [28], que además de que no son aprovechados por las levaduras en la fermentación, son compuestos inhibidores de la fermentación, por lo que se puede decir que 20 min, a 121 °C, carga de 1:10 sólido:líquido en el reactor y 6% de ácido (CS de 2,00), son las condiciones óptimas de pretratamiento de los frutos de *Prosopis juliflora*. Kühnel *et al.* (2011) [24], encontraron para la concentración final de azúcares reductores de la pulpa de la remolacha azucarera, tratada a las mismas condiciones de pretratamiento hidrotermal pero con 1% de ácido sulfúrico (CS de 1,64), un ligero aumento de 3%, con respecto al pretratamiento hidrotermal, lo que tal vez se deba a la baja severidad combinada utilizada, pero a severidades combinadas mayores, de 2,51 (temperatura de 170°C), al igual que en

la autohidrólisis, la despolimerización de los carbohidratos complejos, disminuye. A pesar de que es un proceso con mejores resultados que en el pretratamiento hidrotermal, este pretratamiento no se aplica aún a nivel comercial. La biorrefinería de Dupont, en Nevada (Iowa), con capacidad instalada de 375000 ton/a, utiliza pretratamiento amoniacal para rastrojo de maíz (DOE, 26 de Octubre de 2015) [29]. La biorrefinería Project Liberty, en Emmetsburg (Iowa), con capacidad instalada de 285000 ton/a, utiliza explosión con vapor para tusas, hojas y cogollos de maíz. La biorrefinería de Beta Renewables, en Crescentino (Italia), que procesa juncos gigante, miscanthus, pasto varilla, residuos agrícolas (paja), con una capacidad instalada de 270000 ton/a, utiliza también explosión con vapor [30]. El pretratamiento con ácido deluído, además de que requiere el suministro continuo de químicos a la planta, requiere también de materiales de construcción más resistentes a la corrosión y de otros químicos para acondicionar el pH, para los procesos posteriores, por lo que recomendar uno u otro pretratamiento, dependería de estudios más profundos y a mayor escala.

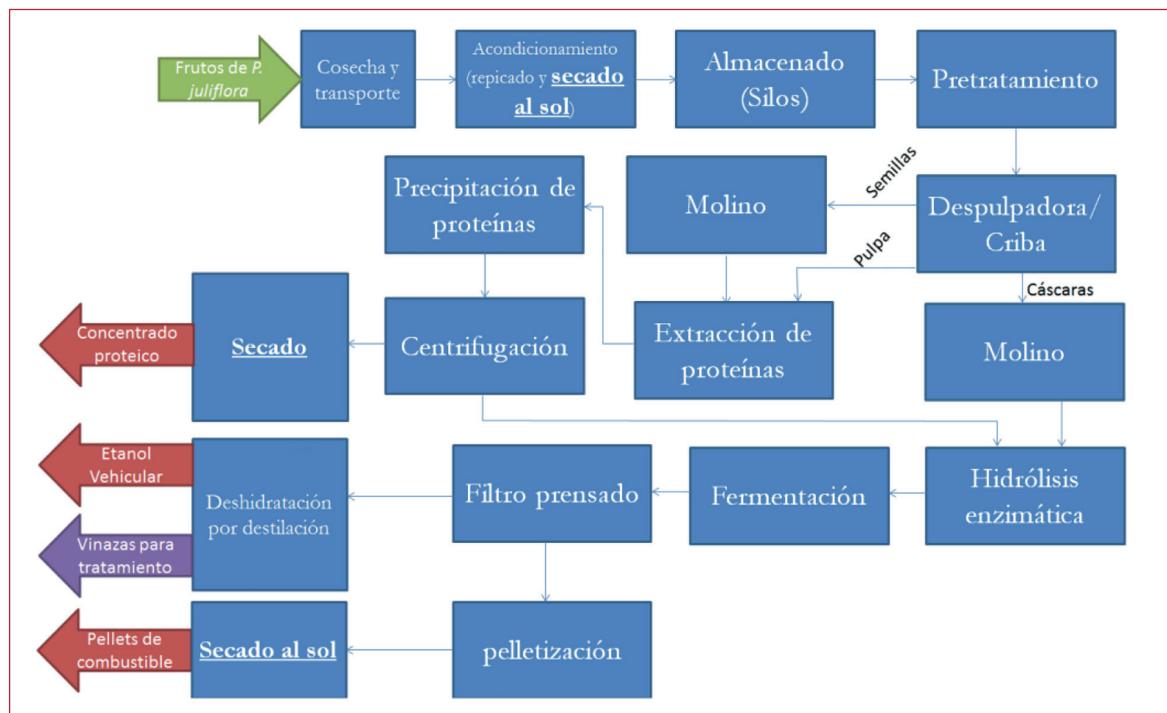


**Figura # 4.** Comparación del rendimiento de azúcares para las diferentes concentraciones de ácido con la muestra de *P. juliflora* sin tratar.

### 3.6 Esquema de biorrefinación propuesto

Se plantea una biorrefinería de cultivo de dedicado de frutos de *P. juliflora* (Figura 5), cuya primera operación es la recolección durante la época de cosecha y el transporte hacia la planta. Para la cosecha se recomienda el uso de vehículos cosechadores con sacudidores mecánicos [31] y recolectores. Al llegar a la planta, los frutos se repican y se esparcen en patios de secado, con capacidad para un día de cosecha y, al final del día, se recogen y se guardan en silos. Seguidamente, siguiendo un cronograma operacional, se someten los frutos secos a un pretratamiento que puede ser de ácido diluido (1:10 de carga, 121 °C, 20 min y 6% de ácido sulfúrico) o pretratamiento hidrotermal, 140°C y 15 min [24], para facilitar la disolución de los azúcares, disminuir la complejidad de los carbohidratos de cadena larga y permitir separar los tres componentes del fruto (cáscara, pulpa y semillas). La elección del pretratamiento y la optimización de las condiciones dependerá de un estudio piloto con valorización de producción de inhibidores, disminución del uso de enzimas, maximización de la producción de etanol y estudio económico en función del consumo de energía y logística de suministro de químicos. Mediante un proceso mecánico se termina de separar la pulpa que queda adherida de las semillas y las cáscaras y, por medio de cribas, se separan estos 3 componentes [32]. Siendo las semillas y la pulpa las principales fuentes

de proteínas de calidad del fruto (Del Valle *et al.*, 1983; Pasiecznik *et al.*, 2001), se muelen las semillas y se unen a la pulpa para el proceso de extracción de proteínas. Debido a la diferencia química entre ambas proteínas, se propone un proceso secuencial, de tal forma de ajustar el pH a valores alcalinos y extraer una, precipitar (acidificación) y centrifugar, para luego extraer la otra, ajustando nuevamente el pH. Las condiciones usadas por Yu *et al.* (2007) [33] sirven como referencia para la optimización de la obtención de la proteína de semilla, ya que se estiman de la misma naturaleza química. Las proteínas producidas deben ser secadas para su almacenaje, empacado y distribución. El jugo remanente, rico en azúcares y carbohidratos se une a las cáscaras molidas para su hidrólisis enzimática. Para disminuir costos, se propone la producción *in situ* de secreciones microbianas crudas ricas en enzimas celulolíticas, sacarolíticas y pectinolíticas, cuyos resultados, para otros materiales pero con los mismos fines, son tan buenos como las enzimas comerciales, tal como lo demuestra el estudio de Chundawat *et al.* (2017) [34]. El jugo hidrolizado se fermenta mediante el uso de microorganismos capaces de fermentar hexosas y pentosas, tal como la *Z. mobilis* [35]. La cerveza producida se filtra mediante filtroprensa y la fase líquida se destila para producir etanol. La fase sólida se peletiza y se seca para ser usada como pellets de combustible.



**Figura # 5.** Esquema de biorrefinación propuesto para la producción de bioetanol vehicular a partir del fruto de *P. juliflora*.

## Conclusiones

Los componentes químicos del fruto del *P. juliflora*, lo convierten en una materia prima potencial para obtener etanol de primera y segunda generación, sin afectar la alimentación humana, pudiendo generar como subproductos de valor, pellets de combustible y concentrados protéicos. El transporte de agua a través del fruto de *Prosopis juliflora* durante el secado solar, es no fickiano y controlado por los componentes hidrofílicos del material, sin embargo, la radiación solar, que es la fuerza impulsora principal del secado, puede generar comportamientos pseudofickianos. El modelo Faneite-Suárez, es el adecuado para predecir la cinética de secado de los frutos estudiados, bajo las condiciones cambiantes de un secado solar. El pretratamiento con el que se

obtuvo un aumento significativo de los azúcares para su posterior fermentación, fue el de ácido diluido, con 6% de ácido, a 121 °C, una relación sólido:líquido 1:10, y 20 min de reacción. Los frutos evaluados pueden ser usados en la producción de bio-etanol mediante una ruta de procesamiento técnicamente factible y sostenible. El secado es una operación unitaria crucial en las biorrefinerías del futuro.

## Referencias

- [1] Silva, C. G. M., Melo-Filho, A. B., Pires, E. F., Stamford, T. L. M. (2007). Caracterização físico-química e microbiológica da farinha de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC). *Ciência e tecnologia de Alimentos*, 27, 4, 733- 736.

- [2] Pasiecznik, N. M., Felker, P., Harris, P. J. C., Harsh, L. N., Cruz, G., Tewari, J. C., Cadoret, K.,  
Maldonado, L. J. (2001). *The Prosopis juliflora - Prosopis pallida Complex: A Monograph*. HDRA,
- [3] Burkart, A. (1976). A monograph of the genus *Prosopis* (Leguminosae subfam. Mimosoideae). *Journal of the Arnold Arboretum*, 57, 3/4, 219-249.
- [4] Sharma, I. K. (1981). Ecological and economic importance of *Prosopis juliflora* in the Indian Thar Desert. *Journal of economic and taxonomic botany*, 2, 0, 245-8.
- [5] Felker, P., Bandurski, R. S. (1979). Uses and potential uses of leguminous trees for minimal energy input agriculture. *Economic Botany*, 33, 2, 172-184.
- [6] Acosta, Y. (1987). *Evaluación del potencial productivo de áridos falconianos*. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda (UNEFM), Santa Ana de Coro, Venezuela.
- [7] Villanueva, N. (2002). *Evaluación de un extracto azucarado procesado a partir del fruto del cují, Prosopis juliflora*. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda (UNEFM), Santa Ana de Coro, Venezuela.
- [8] Torres, O. (2007). *Evaluación del proceso de obtención de alcohol carburante a partir del fruto del cují (Prosopis juliflora)*. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda (UNEFM), Santa Ana de Coro, Venezuela.
- [9] Faneite, A., Parra, J., y Ferrer, A. (2015). Propuesta para el desarrollo integral y sostenible de comunidades rurales de clima árido al Nor-Oeste de Venezuela. *Revista de la Universidad del Zulia*, 4, 9, 51 - 72. URL: <http://produccioncientificaficaluz.org/index.php/rfuz/article/view/19673>.
- [10] AOAC (1975). "Official Methods of Analysis," 12<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- [11] AOAC (1955). AOAC Official Method 955.04. Nitrogen (Total) in Fertilizers. Kjeldahl Method. Codex-Adopted-AOAC Method, p. 1. Rockville (USA): AOAC INTERNATIONAL (Association of Official Analytical Chemists).
- [12] AOAC (1943). AOAC Official Method 942.05. Ash of Animal Feed, p. 1. Rockville (USA): AOAC INTERNATIONAL (Association of Official Analytical Chemists).
- [13] Van Soest, J. (1963). Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. 2. A rapid method for determination of fiber and lignin. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemist*, 46, 829-834.
- [14] Van Soest, J., Robertson, J. B. (1980). Systems of Analysis for Evaluating Fibrous Feeds. In Pigden, W. J., Balch C. C. and Graham M. (Eds.). *Standardization of Analytical Methodology in Feeds*, pp. 49-60. Ottawa (Canada): International Research Development Center.
- [15] AOAC (1977). AOAC Official Method 973.18. Fiber (Acid Detergent) and Lignin (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Animal Feed, p. 2. Rockville (USA): AOAC INTERNATIONAL (Association of Official Analytical Chemists).
- [16] Lowry, J. B., Conlan, L. L., Schlink, A. C., McSweeney, C. S. (1994). Acid detergent dispersible lignin in tropical grasses. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65, 1, 41-50.
- [17] DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. T., Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars

- and related substances. *Analytical chemistry*, 28, 3, 350-356.
- [18] Smit, C. J., Joslyn, M. A., Lukton, A. (1955). Determination of tannins and related polyphenols in foods. *Analytical Chemistry*, 2, 7, 1159-1162.
- [19] Miller, G. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31, 3, 426 - 428.
- [20] Dogaris, I., Karapati, S., Mamma, D., Kalogeris, E., Kekos, D. (2009). Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. *Bioresource technology*, 100(24), 6543-6549.
- [21] Goh, C. S., Tan, H. T., Lee, K. T., Brosse, N. (2011). Evaluation and optimization of organosolv pretreatment using combined severity factors and response surface methodology. *Biomass and bioenergy*, 35(9), 4025-4033.
- [22] Del Valle, F., Escobedo, M., Munoz, M. J., Ortega, R., Bourges, H. (1983). Chemical and nutritional studies on mesquite beans (*Prosopis juliflora*). *Journal of Food Science*, 48(3), 914-919.
- [23] Faneite, A., Ferrer, A., Aiello-Mazzarri, C., Villegas, J., Gnansounou, E. (2012). Interaction Between Chemical Composition, Microcrystalline Structure and Morphology of the Most Important Agricultural Byproducts in the Northern of South America, and its Drying Kinetic. ISAF XIX. International Symposium on Alcohol Fuels. Verona, 10-14 October 2011. Book of Proceedings. ISBN 978-88-7743-369-5. 439 - 442.
- [24] Kühnel, S., Schols, H. A., Gruppen, H. (2011). Aiming for the complete utilization of sugar-beet pulp: examination of the effects of mild acid and hydrothermal pretreatment followed by enzymatic digestion. *Biotechnology for biofuels*, 4(1), 14.
- [25] Zhu, Z., Liu, Z., Zhang, Y., Li, B., Lu, H., Duan, N., Si, B., Shen, R., Lu, J. (2016). Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. *Bioresource technology*, 199, 220-227.
- [26] Klinke, H. B., Thomsen, A. B., Ahring, B. K. (2004). Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. *Applied microbiology and biotechnology*, 66(1), 10-26.
- [27] Larsen, J., Haven, M. Ø., Thirup, L. (2012). Inbicon makes lignocellulosic ethanol a commercial reality. *Biomass and Bioenergy*, 46, 36-45.
- [28] Huang, F., Ragauskas, A. J. (2013). Chemical pretreatment techniques for biofuels and biorefineries from softwood. *Pretreatment techniques for biofuels and biorefineries*. Springer Berlin Heidelberg, Alemania, pp. 151-179.
- [29] Department of Energy (26 de Octubre de 2015). *Largest Cellulosic Ethanol Plant in the World Opens October 30*, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Consultado 22 de Septiembre de 2016, En: <https://energy.gov/eere/bioenergy/articles/largest-cellulosic-ethanol-plant-world-opens-october-30>
- [30] Gírio, F., Marques, S., Pinto, F., Oliveira, A. C., Costa, P., Reis, A., Moura, P. (2017). Biorefineries in the World. *In Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation* (Vol. 57), Cham (Suiza), Springer International Publishing, pp. 227-281.
- [31] Berger, J. D. (1939). U.S. Patent No. 2,159,311. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [32] Mudgal, V. D. (2017). De-pulping and Seed Separation from Tumba (*Citrullus colocynthis*) Fruit. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, 1-4.
- [33] Yu, J., Ahmedna, M., Goktepe, I. (2007). Peanut protein concentrate: Production and functional properties as affected by processing. *Food Chemistry*, 103, 1, 121-129.
- [34] Chundawat, S. P., Uppugundla, N., Gao, D., Curran, P. G., Balan, V., Dale, B. E. (2017). shotgun approach to increasing enzymatic saccharification Yields of ammonia Fiber expansion Pretreated cellulosic Biomass. *Frontiers*, 5(9), 1.
- [35] Wooley, R., Ruth, M., Sheehan, J., Ibsen, K., Majdeski, H., Galvez, A. (1999). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios*. Report No. NREL/TP-580-26157, National Renewable Energy Laboratory, Golden (Colorado).