

Evaluación del potencial de las cáscaras de frutas en la obtención de bioetanol

Evaluation of the potential of fruit peels in obtaining bioethanol

Lesly Tejada B.*†, Wilfredo Marimón*, Mauricio Medina*

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles de primera generación han sido cuestionados por el uso del suelo y el cultivo de productos que ponen en peligro la seguridad alimentaria. Las cáscaras de frutas son un desecho agroindustrial de elevada producción en todo el país, lo que las constituye en una fuente importante de biomasa lignocelulósica que puede ser usada para la obtención de etanol de tercera generación.

OBJETIVO

En el presente trabajo se evaluó el potencial de tres frutas cítricas de la región Caribe Colombiana: limón (*Citrus limón* CPW L.), naranja común (*Citrus sinensis*) y mandarina común (*Citrus nobilis*), en la producción de etanol.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevó a cabo la fermentación alcohólica de los jarabes glucosados obtenidos a partir de la hidrólisis ácida de sus cáscaras previa reducción de tamaño y eliminación de lignina.

RESULTADOS

Los resultados mostraron que el tiempo de fermentación óptimo en todos los casos fue de 24 horas. Las cáscaras de mandarina presentaron el mejor rendimiento con 15,95 mg de etanol por gramo de cáscara, seguido de la naranja con 13,98 mg/g. El rendimiento menos favorecido fue para la cáscara de limón con 9,32 mg/g.

CONCLUSIONES

La eficiencia del proceso a escala de laboratorio fue muy baja, sin embargo es susceptible de optimizar a nivel industrial.

PALABRAS CLAVE

Bioetanol, cáscaras de frutas, biomasa lignocelulósica, hidrólisis ácida, naranja, limón, mandarina.

ABSTRACT

INTRODUCTION

First generation biofuels have been controversial because of land use and cultivation of products that endanger food security. Fruit peels are a high production agro-industrial waste across the country, which consti-

tutes an important source of lignocellulosic biomass that can be used to obtain third-generation ethanol.

OBJECTIVE

In the present study, we evaluated the potential for the production of ethanol of three citrus fruits from the Colombian Caribbean region: lemon (*Citrus limon*

*Grupo de Investigación IDAB - Universidad de Cartagena, Colombia. †Contacto: lptbenitez@gmail.com Recepción: 10-10-2013. Aceptación: 02-11-2015.

CPW L.), common orange (*Citrus sinensis*) and common tangerine (*Citrus nobilis*).

MATERIALS AND METHODS

Alcoholic fermentation of sugar syrup, obtained from acid hydrolysis of peels, was carried out after size reduction and lignin removal.

RESULTS

Results showed that the optimal fermentation time in all cases was 24 hours. Tangerine peels showed the best levels with 15.95 mg of ethanol per gram, followed by orange with 13.98 mg/g. The lemon peel showed the lowest levels with 9.32 mg/g.

CONCLUSIONS

The efficiency of the laboratory-scale process was very low, yet capable of optimization at industrial level.

KEY WORDS

Bioethanol, fruit peel, lignocellulosic biomass, acid hydrolysis, orange, lemon, tangerine.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, como consecuencia del aumento de los precios del petróleo y las exigencias ecológicas, ha crecido el interés por la producción de bioetanol como combustible de vehículos. Es un combustible líquido que se puede adaptar a los sistemas de suministro de combustible existentes. Sin embargo su producción a base de azúcares y almidón ha sido controversial porque se derivan de cultivos alimenticios. Debido a esto se requieren fuentes de biomasa alternativas para la producción de bioetanol, como subproductos agrícolas, residuos forestales o cultivos energéticos, es decir biomasa lignocelulósica.^{1,2}

En la mayoría de las investigaciones se sigue en esencia el mismo proceso; primero la recolección y adecuación de la materia prima, luego se elimina la lignina, después se procede con la hidrólisis y la fermentación para finalmente realizar la destilación.

El método más empleado para la obtención de los jarabes glucosados de las cáscaras de frutas es la hidrólisis ácida con ácido sulfúrico (H_2SO_4) dilui-

do, junto a un pretratamiento previo de trituración mecánica para así degradar la sólida estructura de lignina celulosa-hemicelulosa a azúcares mono y disacáridos sin producir inhibidores, además de aspectos de interés económico y ambiental como bajo consumo energético, bajos costos de inversión, empleo de reactivos baratos, eficientes, reciclables y aplicables e igualmente efectivos en diferentes clases de sustrato.³

Se han propuesto *Zymomonas mobilis* y *Saccharomyces cerevisiae* como las cepas de microorganismos más eficientes para la producción de bioetanol a partir de materias primas lignocelulósicas debido a sus altas tasas de conversión de azúcares en etanol y dióxido de carbono.⁴

Por otro lado, la creciente preocupación por la contaminación que se produce a partir de la agricultura y los residuos industriales ha estimulado el interés de convertir estos residuos en productos con valor comercial. La mayoría de los países ya sean económicamente avanzados o en desarrollo, están enfrentados al problema de la disposición y el tratamiento de residuos. Estos residuos podrían ser tratados de varias formas, reduciendo su volumen o reprocesarlos para transformarlos en sustancias útiles.⁵

Se han realizado numerosos estudios dentro de los que se destaca el uso de las cáscaras de piña, banano y plátano en la obtención de etanol. Este trabajo mostró que después de 7 días de fermentación, las cáscaras de piña tuvieron el rendimiento más alto seguido por el banano y luego el plátano, pero de igual manera con los 3 residuos se obtuvo una sustancia con muy buena utilidad con lo cual se sugiere que los restos de frutas no tienen que ser dispuestos en nuestro ambiente sino que deberían ser convertidos en productos útiles como el caso del bioetanol el cual sirve como fuente de energía alternativa.⁶

El cítrico es uno de los cultivos más abundantes del mundo, con una producción anual aproximada de 102 millones de toneladas métricas, el limón es la tercera especie cítrica más importante en cuanto a su cultivo solo después de la naranja y la mandarina, con una producción de 4'200.000 toneladas métricas. Las cáscaras de frutas son una potencial materia prima para la producción de bioetanol debido a su alto contenido de carbohidratos. Investigaciones han demostrado que las cáscaras de limón son una potencial materia prima para la producción de etanol ya que se

obtuvieron en un estudio más de 60 litros a partir de 1000 kg de cáscaras de limón.⁷

Las cáscaras de frutas cítricas son adecuadas para la obtención de etanol porque contienen baja lignina y altas concentraciones de azúcares solubles. Son ricas en azúcares fermentables como la glucosa, fructosa y la sacarosa. A partir de estudios a nivel mundial en países como Korea se producen en promedio 70.000 toneladas de cáscaras de mandarina anuales y aproximadamente el 30% es bien utilizado, el 70% restante es dispuesto a los océanos lo cual trae mucha contaminación.¹

Se ha reportado el efecto de tiempo, pH y temperatura con el fin de mejorar el rendimiento en la obtención de etanol a partir de cáscaras de frutas. Los resultados mostraron que la fermentación sumergida es la que mejor aplica en la obtención de etanol y el rango de pH óptimo y la temperatura para el mejor rendimiento del etanol fueron entre 3,5-8,5 y 78°C respectivamente.⁸

La obtención de etanol a partir de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*) y piña (*Ananás sativus*) fue realizada removiendo la lignina con hidróxido de sodio y sulfato de calcio, realizando la hidrólisis ácida con ácido sulfúrico al 5% a 125°C y 15 psi y la fermentación con *Saccharomyces cerevisiae* en un reactor con agitación durante 7 horas. Se encontró que con las cáscaras de naranja se obtuvo mayor contenido de etanol, 8,4 mg/g, que con las cáscaras de piña, 1,0 mg/g.⁹ De igual forma se reportó el uso de cáscaras de mango (*Mangifera indica*) y papaya (*Carica papaya*), donde el mejor resultado se obtuvo con el mango.¹⁰

En otro estudio se obtuvo etanol a partir de residuos de cáscaras de frutas lignocelulósicas como lo son las naranjas, usando dos pretratamientos para luego compararlos; los dos pretratamientos usados fueron hidrólisis ácida con ácido sulfúrico y peróxido alcalino para remover la lignina, obteniendo un alto grado de etanol para los medios ácidos y alcalinos pero con un rendimiento mucho más alto para el medio ácido.¹¹

Se ha obtenido etanol a partir de cáscaras de banana y almidón de yuca mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico y fermentación con *Saccharomyces cerevisiae* y *Zymomonas mobilis*. Se obtuvieron concentraciones cercanas al 8% de etanol.¹²

Se ha reportado la hidrólisis ácida y enzimática a residuos del mango común, se obtuvieron mejores resultados con la hidrólisis ácida usando ácido sulfúrico en proporción de 0,5%.¹³

Este trabajo fue realizado con el objetivo de evaluar el rendimiento en la obtención de bioetanol a partir de los jarabes glucosados producidos de la hidrólisis ácida de cáscaras de naranja, limón y mandarina con el fin de aprovechar integralmente estos productos agrícolas de alto consumo por el sector de hoteles y restaurantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las biomásas utilizadas fueron cáscaras de limón (*Citrus limón* CPW L.), mandarina (*Citrus nobilis*) y naranja (*Citrus sinensis*) recogidas de residuos hoteleros de la ciudad de Cartagena. Una muestra de 50 g de cada biomasa fue lavada con agua destilada a 60°C y alcohol etílico al 70%. Se determinó humedad, azúcares reductores por el método de Fehling, celulosa y hemicelulosa por espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS), y lignina por espectroscopía UV. Se realizó la reducción de tamaño en un molino de cuchillas y la eliminación de lignina en solución de NaOH 0.1N durante 15 minutos y sulfato de calcio en reposo por 3 horas. El material particulado se separó de la solución por decantación. La lignina soluble en ácido se determinó en el filtrado por espectroscopía UV.

El material deslignificado se sometió a hidrólisis ácida con 25 mL de ácido sulfúrico al 5% por cada 50 gramos de cáscara de fruta a 125°C y 15 psi durante 15 minutos. Los jarabes obtenidos se separaron por centrifugación y se determinó el contenido de azúcares.

La fermentación anaerobia se realizó ajustando a un valor de pH 4,5 a 5,0 con NaOH 5 N y usando como nutriente 0,25% de fosfato $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ e inoculando con 0,1% de *Saccharomyces cerevisiae*. La reacción biológica se llevó a cabo a una temperatura ambiente de 30°C y con agitación constante de 200 rpm en orbitales Nouva II durante 24 horas, controlando pH y temperatura cada hora. Se tomaron muestras cada 90 minutos durante 7 horas y a las 24 horas. Finalmente se realizó la destilación. El contenido de etanol se determinó por cromatografía de gases. Cada experimento se realizó por triplicado. Las variables involucradas se relacionan en la [Tabla 1](#).

Para el análisis estadístico de los datos se calculó la media + error estándar (SEM) de las tres determi-

Tabla 1. Operacionalización de variables.

Variable independiente	Proceso	Variables respuesta	Variables calculadas
Tipo de cáscara: • Limón. • Mandarina. • Naranja.	Caracterización inicial.	<ul style="list-style-type: none"> • Humedad. • Contenido de azúcares. • Celulosa. • Hemicelulosa. • Lignina. 	
	Remoción de lignina.	<ul style="list-style-type: none"> • Lignina. 	Rendimiento de la deslignificación.
	Hidrólisis ácida.	<ul style="list-style-type: none"> • Contenido de azúcares. • Volumen de jarabe glucosado. 	Rendimiento de la hidrólisis.
	Fermentación.	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de fermentación. • Producción de alcohol. • Volumen de jarabe fermentado. 	Rendimiento de la fermentación.

naciones. Las comparaciones entre medias para diferentes concentraciones evaluadas fueron realizadas usando ANOVA, por consiguiente, los test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y el test de homogeneidad de varianza de Bartlett fueron empleados para validar los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianza, respectivamente. El criterio de significancia fue establecido a $p < 0,05$.

RESULTADOS

La caracterización de las cáscaras dio como resultado un mayor contenido de humedad para las cáscaras de limón y un mayor contenido de azúcares reductores, celulosa, hemicelulosa y lignina en las cáscaras de mandarina, como se observa en la **Tabla 2**. En esta tabla se comparan los resultados de este trabajo con los reportados en otras investigaciones en las que se

trabajó con cáscaras de limón, naranja y mandarina.^{7,14}

El proceso de remoción de lignina alcanzó eficiencias entre el 45,5% y el 70,1%, como se muestra en la **Tabla 3**.

La **Tabla 4** presenta los rendimientos obtenidos en la producción de azúcares reductores, que estuvieron entre 13,88 y 21,10 g/100 g de biomasa seca, siendo mayor el de las cáscaras de mandarina.

El tiempo de fermentación óptimo en todos los casos fue de 24 horas. Las concentraciones máximas de concentración de etanol alcanzadas fueron 9,32, 15,96 y 13,90 mg/L para las cáscaras de limón, naranja y mandarina respectivamente. Estos resultados se presentan en la **Figura 1**. Realizando el balance de masa se obtiene que las cáscaras de mandarina mostraron el mejor rendimiento con 24,6 mg de etanol por gramo de cáscara seca, seguido del limón y la naranja con 14,8 y 14,0 mg/g respectivamente.

Tabla 2. Caracterización de las cáscaras de frutas.

Biomasa	Humedad (%)	Azúcares reductores (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Limón	79,0	1,8	21,6 (23,1 ^a ; 22,8 ^b)	6,0 (8,1 ^a ; 22,4 ^b)	8,9 (7,6 ^a ; 8,3 ^b)
Mandarina	77,5	3,4	20,2 (22,5 ^a ; 20,8 ^b)	7,8 (6,0 ^a ; 17,2 ^b)	9,1 (8,6 ^a ; 8,9 ^b)
Naranja	69,4	2,8	23,5 (37,1 ^a ; 22,0 ^b)	10,4 (11,0 ^a ; 19,9 ^b)	7,6 (7,5 ^a ; 8,4 ^b)

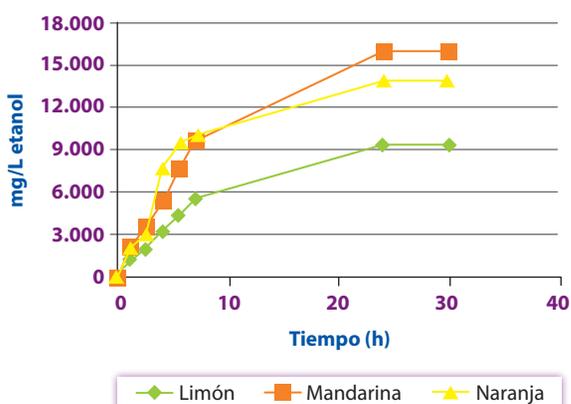
a. Marin et al., 2007. b. Boluda et al., 2013.

Tabla 3. Caracterización de la biomasa deslignificada.

Biomasa	Lignina (%)	Rendimiento (%)
Limón	4,87	45,5
Mandarina	2,72	70,1
Naranja	3,50	53,7

Tabla 4. Caracterización de los jarabes glucosados.

Biomasa	Azúcares reductores (g/L)	Volumen de jarabe glucosado (mL)	Rendimiento (g/100 g)
Limón	84,5	21,5	17,29
Mandarina	93,7	25,3	21,11
Naranja	89,4	23,8	13,88

**Figura 1.** Avance de la fermentación.

DISCUSIÓN

La producción de bioetanol a partir de cáscaras de frutas presenta los mismos retos que otras biomásas lignocelulósicas. Por un lado baja conversión, debido a que durante el proceso de hidrólisis ácida, no sólo se obtiene glucosa sino también azúcares del tipo pentosa provenientes de la hemicelulosa. Por otro lado la matriz compacta compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, requiere de un exigente proceso de pretratamiento para eliminar la lignina y descomponer la celulosa y la hemicelulosa, aumentándose los costos de producción y el consumo energético global

del proceso, causando un desequilibrio en el balance global de energía.

Coherentes con lo anterior, en este estudio se obtuvieron rendimientos de producción bajos, sin embargo, relativamente parecidos a los reportados por otros autores que han trabajado con cáscaras de limón (entre 22 y 35 mg de etanol por g de cáscara seca),⁷ cáscaras de naranja (8,4 mg por g de cáscara) y piña (1 mg por g de cáscara),⁹ cáscaras de mango (5,1 mg por g de cáscara) y papaya (4,3 mg por g de cáscara),¹⁰ y cáscaras de mandarina (entre 42 y 46 mg por g de cáscara seca).¹⁵

Pese a estos resultados, es necesario, continuar optimizando estos procesos para que a escala industrial sean económica y energéticamente viables, debido a que con el aprovechamiento de estos residuos se resuelven simultáneamente dos problemas: la disposición de los mismos y la sustitución de materias primas para la producción de bioetanol que no amenacen la seguridad alimentaria.

CONCLUSIONES

Es posible el aprovechamiento de residuos desechados como las cáscaras de limón, mandarina y naranja en la obtención de jarabes glucosados y su posterior fermentación a etanol. Sin embargo, este proceso debe ser optimizado con el fin de aumentar la eficien-

cia y estimular la disminución del uso de otras materias primas que compiten por el uso del suelo con los cultivos alimenticios.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores manifiestan no haber conflicto de intereses en la publicación de este artículo, y que este artículo es original y no se ha sometido a otras revistas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Choi IS, Kim J, Wi SG, Kim KH, Bae H.** Bioethanol production from mandarin (*Citrus unshiu*) peel waste using popping pretreatment. *Applied energy*. 2013; 102, 204-10.
2. **Meier G, Ponte D, Vázquez E.** Contenido de acetaldehído y etanol en naranjas y mandarina durante la postcosecha. *RIA*. 2004; 135-50.
3. **Sánchez M, Gutiérrez I, Muñoz A, Rivera A.** Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Tumbaga*. 2010; 61-91.
4. **Ernandes G, Pagane F, Boscolo M, García H.** Influência da composição do meio para a produção de etanol, por *Zymomonas mobilis*. *Acta Scientiarum*. 2010; 21-2.
5. **Kandari V, Gupta S.** Bioconversion of vegetable and fruit peel wastes in viable product. *Journal of Microbiology and biotechnology research*. 2012; 2 (2), 308-12.
6. **Itelima J, Onwuliri F, Onwuliri E, Onyimba I, Oforji S.** Bioethanol production from banana, plantain and pineapple peels by simultaneous saccharification and fermentation process. *International journal of environmental science and development*. 2013; 4 (2), 213-6.
7. **Boluda-Aguilar M, López-Gómez A.** Production of bioethanol by fermentation of lemon (*Citrus limón* L.) peel wastes pretreated with steam explosion. *Industrial crops and products*. 2013; 41, 188-97.
8. **Mishra J, Deepesh K, Sumeru S, Manoj KV.** A comparative study of ethanol production from various agro residues by using *Saccharomyces cerevisiae* and *Candida albicans*. *Journal of Yeast and fungal research*. 2012; 3 (2), 12-7.
9. **Tejeda L, Alvear M, Henao D, Castillo C, Marimon W, Tejeda C, Villabona A.** Producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja y piña. *Revista Educación en Ingeniería*. 2010; 10. 120-5.
10. **Tejeda L, Alvear M, Henao D, Castillo C, Marimon W, Tejeda C, Villabona A.** Producción de etanol carburante a partir de las cáscaras de mango (*Mangifera indica*) y papaya (*Carica papaya*). *Revista Ciencias e Ingeniería Al Día de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Cartagena*. 2010; 4 (1) 41-6.
11. **Lalitha G, Sivaraj R.** Use of fruit biomass peel residue for ethanol. *Bio Technology*. 2011; 15-23.
12. **Monsalve J, Medina V, Ruíz A.** Producción de etanol a partir de la cáscara de banano y de almidón de yuca. *Dyna Revista Facultad de Minas*. 2006; 73, (150), pp. 21-7.
13. **Mejía LF, Martínez HA, Betancourt JE, Castrillón CE.** Aprovechamiento del residuo agroindustrial del mango común (*Mangifera indica* L.) en la obtención de azúcares fermentables. *Ingeniería y Ciencia*. 2007; 3, (6), pp. 41-62.
14. **Marín F, Soler-Rivas C, Benavente-García O, Castillo J, Pérez-Álvarez J.** By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*. 2007; 100, pp. 736-41.
15. **Boluda-Aguilar M, López-Gómez A, García-Vidal L, González-Castañeda F.** Mandarin peel wastes production. *Bioresource Technology*. 2010; 101, pp. 3506-13.