

CO-PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES Y ÁCIDOS ORGÁNICOS A PARTIR DE RESIDUOS DE FRUTAS Y VEGETALES

Jocelyne Villagómez Ibarra ¹, Claudia Valeria Nava Hernández ¹, Edgar Iván Flores Juárez ¹, Oswaldo Isaac Martínez Cortés ¹, Guillermo Manuel González Guerra ^{2*}, Fernando Israel Gómez Castro ².

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n, Guanajuato, Guanajuato, 36040, México. gm.gonzalezguerra@ugto.mx

²Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México.

Resumen

Actualmente el exceso uso de combustibles fósiles ha generado la necesidad de buscar nuevas alternativas de energías más limpias; asimismo, existe un problema importante respecto a la disposición de residuos agroalimentarios. Los residuos orgánicos que se generan en México y en particular en el estado de Guanajuato son en gran medida un producto favorable para la producción de biocombustibles, especialmente el bioetanol que representa características fisicoquímicas interesantes dentro de los distintos sectores. En el presente trabajo se presenta un desarrollo y una propuesta para buscar disminuir la problemática de los residuos agroalimentarios y el problema energético, dado que el etanol puede obtenerse a partir de residuos de brócoli, zanahoria y piña. Se presenta una metodología de conversión de la materia prima para la obtención de etanol a partir de la mezcla de los residuos mencionados; adicionalmente, se presenta un análisis de los resultados obtenidos a partir de la caracterización de azúcares contenidos en la mezcla. El tratamiento toma como base el diseño de experimentos desarrollado por el grupo de investigación, se evaluó el enfoque de la síntesis con diferentes proporciones de zanahoria, brócoli y piña, dando resultados que contribuyen al desarrollo de un proceso de conversión para la generación de energías más limpias. De igual manera, se propone una nueva metodología para la obtención de ácidos orgánicos como co-productos en la obtención de bioetanol a partir de una vía fermentativa.

Palabras clave: bioetanol, azúcar, residuos de frutas y vegetales, mezclas de residuos.

Introducción

En la actualidad, uno de los principales retos de la sociedad es la reutilización y el aprovechamiento de los recursos, debido al consumo desmedido del ser humano, el cual ha provocado la saturación de los sistemas de contención de residuos, provocando un deterioro ambiental en los ecosistemas. El reciclaje de materias primas renovables es un principio viable, siempre que los procesos sean técnica y económicamente aplicables.

Como se observa en la Figura 1, en México se generan alrededor de 102,895.00 toneladas de residuos, de los cuales el 83.93% son recolectados y 78.54% son llevados a disposición, reciclando únicamente el 9.63% de los residuos generados. No obstante, la distribución de los residuos sólidos urbanos (RSU) no es homogénea; suele estar asociada a las diferencias en la concentración de la población con respecto al territorio nacional. De acuerdo con Sedesol, la zona centro del país registró el 51% de la generación de RSU, seguido del norte del país con 16.4%, y el antiguo Distrito Federal con 11.8% [1].

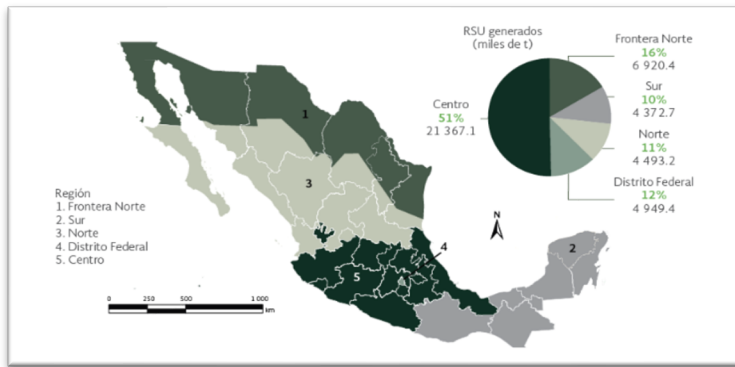


Figura 1. Mapa de generación de RSU por región (2012).

Ante esta problemática, se observa la importancia de promover un manejo adecuado de los recursos para cubrir las necesidades de la población, lo cual ha fomentado el desarrollo de la economía circular (Figura 2). Esta fundamenta un sistema de gestión de recursos que prioriza la minimización de elementos utilizados. Esto implica reducir la producción a nivel esencial y cuando sea necesario hacer uso del producto, reutilizar aquellos componentes que no pueden regresar al medio ambiente debido a sus características particulares [2].



Figura 2. Esquema representativo de la economía circular.

Los residuos orgánicos, entre los cuales destacan desechos de frutas y verduras, son generados comúnmente en zonas de agricultura, mercados rurales y supermercados, suelen ser desaprovechados debido a las condiciones en las que se encuentran, donde generalmente no son aptas para el consumo humano, sin embargo, debido a sus características y propiedades, representan un área de oportunidad como materia prima para la fabricación de biocombustible [2]. La producción de combustibles con un menor impacto ambiental es una línea de investigación cada vez más relevante. La creciente preocupación por la sostenibilidad ambiental y la necesidad de encontrar alternativas a los combustibles fósiles convencionales han motivado a la comunidad científica a explorar soluciones más ecológicas y sostenibles.

El proceso para la generación de bioetanol tiene lugar a partir de la fermentación alcohólica por medio del microorganismo *Saccharomyces cerevisiae* (Figura 3), dicho microorganismo tiende a oxidar azúcares reductores (específicamente a la glucosa), a través de la glicólisis, en donde uno de los productos principales, piruvato, sufre una catálisis enzimática a partir de las enzimas piruvato descarboxilasa y alcohol deshidrogenasa, provocando la formación de etanol y CO_2 como un residuo de la respiración celular [3].

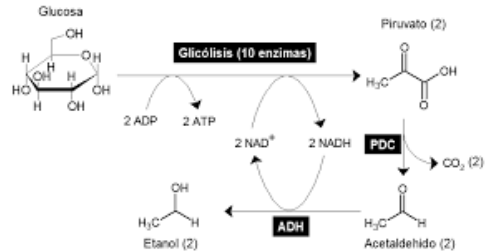


Figura 3. Ruta metabólica de la fermentación alcohólica producida por *S.cerevisiae*.

Desafortunadamente, en los últimos años los esfuerzos se han centrado en la obtención del etanol a partir de un único residuo de vegetal o de fruta, lo que limita las aplicaciones posibles al momento de disponer de todos los residuos para la propuesta de un proceso de conversión; por lo anterior, el presente trabajo plantea la relación de utilizar proporciones de distintos desechos orgánicos con el fin de poder incrementar la producción de azúcares reductores y por ende, incrementar el porcentaje de rendimiento de la síntesis. La piña (*Ananas comosus*) posee en su mayoría sacarosa, fructosa y glucosa (Krueger et al. 1992), debido a estas características, supone una fuente de alimento sumamente atractiva para *Saccharomyces cerevisiae* [8].

El presente trabajo, reitera la relevancia que implica la transición de una economía circular, supone un esfuerzo consciente, comprometido y participativo de toda la sociedad. Particularmente, en el estado de Guanajuato se generan 4,442.96 toneladas mensuales de residuos orgánicos según reportado en registros y refrendos del Inventario de Residuos de Manejo Especial del estado de Guanajuato (2015). En la Figura 3 se muestra que en el municipio de Guanajuato genera el 1% en comparación con otros municipios como Dolores Hidalgo, Ocampo, San Miguel de Allende que generan el 0.75% y San Felipe con el 0.50% del 100% [7].

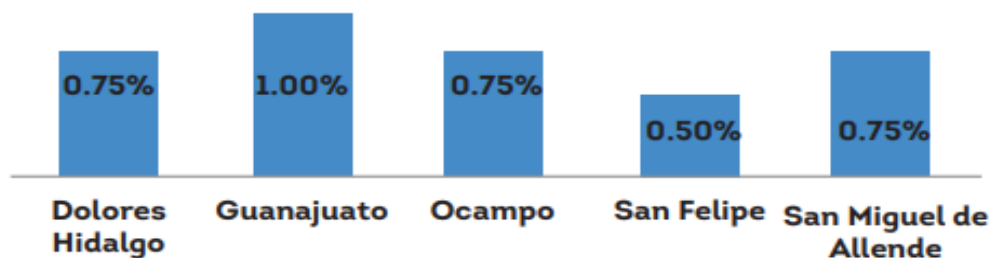


Figura 4. Diagrama de residuos generados por región en el estado de Guanajuato.

Metodología

Tomando en cuenta la metodología del grupo de trabajo que anteriormente se había propuesto para la disposición de residuos y la producción de biocombustibles [4], se ha dado continuidad al desarrollo de la metodología para el proceso de conversión de una mezcla de residuos agroalimentarios.

Para la evaluación de la síntesis, se seleccionaron cinco muestras que contenían diferentes proporciones de zanahoria, brócoli y piña. Cada una se evaluó previamente por separado en muestras de 24 g para determinar su capacidad de producción de azúcares. El objetivo principal fue determinar las proporciones más adecuadas de la mezcla de residuos.

Para llevar a cabo la mezcla de los residuos agroalimentarios, se recolectó la materia prima de cada vegetal y fruta de manera individual como residuos del mercado Hidalgo de la ciudad de Guanajuato. Posteriormente, las muestras fueron trasladadas con el proceso que a continuación se describe.

Pretratamiento de la materia orgánica

Se realizó un pretratamiento para las muestras de zanahoria, brócoli y piña. Cada una fue cortada en pequeños pedazos no mayores a 0.5 cm de grosor en el caso de la piña, no mayores a 3 cm para el brócoli y 1.0 cm aproximadamente para la piña, para después someterlas a un proceso de deshidratación durante un período de 48 horas con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua posible.

Una vez finalizado el proceso de secado, se realizaron cálculos para determinar el porcentaje de humedad presente en cada muestra. Se eligieron 4 proporciones distintas de piña, brócoli y zanahoria, sumando 24 gramos en total para cada muestra, como se observa en las Tablas 1, 2 y 3.

El pretratamiento y secado adecuados son etapas cruciales en la obtención de azúcares fermentables, y su optimización puede mejorar significativamente el rendimiento del proceso de producción de bioetanol.

Hidrólisis

En esta etapa se sometieron las 5 muestras de 24 gramos en total a una hidrólisis ácida con H_2SO_4 1M 4:1 p/v entre el ácido y la muestra, posteriormente fueron calentadas a baño María a 60 °C por 60 minutos, esta técnica se utiliza con la finalidad de descomponer la estructura compleja de la celulosa presentes en la biomasa en azúcares simples, como la glucosa, que son fermentables y pueden ser convertidos en bioetanol mediante procesos de fermentación.

Neutralización

Previo a la hidrolisis cada una de las muestras se sometió de 5 a 7 lavados con agua desionizada y una solución de NaOH 3M con el fin de ajustar el pH entre 4-6, con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de ácido presente en los residuos.

Detoxificación

Posteriormente se ajustó nuevamente el pH entre 10 y 11 con NaOH 3M, y se mantienen en reposo y refrigeración durante 24 horas, esto con la finalidad de eliminar compuestos inhibidores que se generan durante la hidrólisis ácida y que pueden ser perjudiciales para los microorganismos fermentadores en la etapa de fermentación alcohólica, como son ácidos orgánicos, furfural, hidroximetilfurfural (HMF) y compuestos fenólicos, [4] además, aumenta la tolerancia de los microorganismos y reduce el tiempo de fermentación. Pasadas las 24 horas se utilizó H_2SO_4 1M para ajustar el pH entre 4-5.

Fermentación

Para esta etapa se utilizó *Saccharomyces cerevisiae*, por cada 50 gramos de biomasa se utilizó 0.75 g de levadura, se añadió atmósfera de nitrógeno y 200mg de $NH_4H_2PO_4$ en disolución [4], estos dos como nutrientes para la levadura y optimizar el proceso de fermentación. Las muestras fueron llevadas a baño maría durante 72 horas, manteniendo estables una temperatura de 30° y un pH de 5.

Destilación

Posteriormente, las muestras se centrifugaron a 2500 rpm durante 30 minutos, se trabajó con la fase líquida, con la que se hizo la prueba de azúcares totales y azúcares reductores, además fue destilada en un evaporador rotativo a 65 rpm y 75 °C, mientras que se guardó la fase sólida para una caracterización posterior.

Cuantificación de azúcares totales

Para este procedimiento se utilizó un refractómetro manual a 25°C, que nos permite cuantificar el porcentaje de sólidos solubles en una muestra, reportado en grados Brix.

Cuantificación de azúcares reductores

A cada una de las muestras se le realizó la prueba del reactivo de Benedict, como se describe a continuación: En un tubo de ensayo, se preparó una solución que contiene 1 ml de agua tipo I y la otra con 1 ml de una solución saturada de glucosa, a cada uno de los tubos se le adicionaron 2 ml de reactivo de Benedict. Estos tubos sirvieron como pruebas de control para el experimento. En diferentes tubos adicionales, se añadió 1 ml de cada fracción líquida correspondiente a cada una de las proporciones destiladas junto con 2 ml del reactivo de Benedict. Una vez preparados las soluciones descritas, se sometieron a un baño maría en agua en ebullición durante un período de 5 minutos. Gracias a esto, el ion cúprico (otorgado por el sulfato cúprico presente en el reactivo) es capaz de reducirse por efecto del grupo aldehído del azúcar (-CHO) a su forma de Cu^+ . Este nuevo ion se puede observar como un precipitado rojo ladrillo correspondiente al óxido cuproso (Cu_2O), determinando la presencia de los azúcares reductores. En caso de ser un resultado negativo permanece con un color azul cian [9].

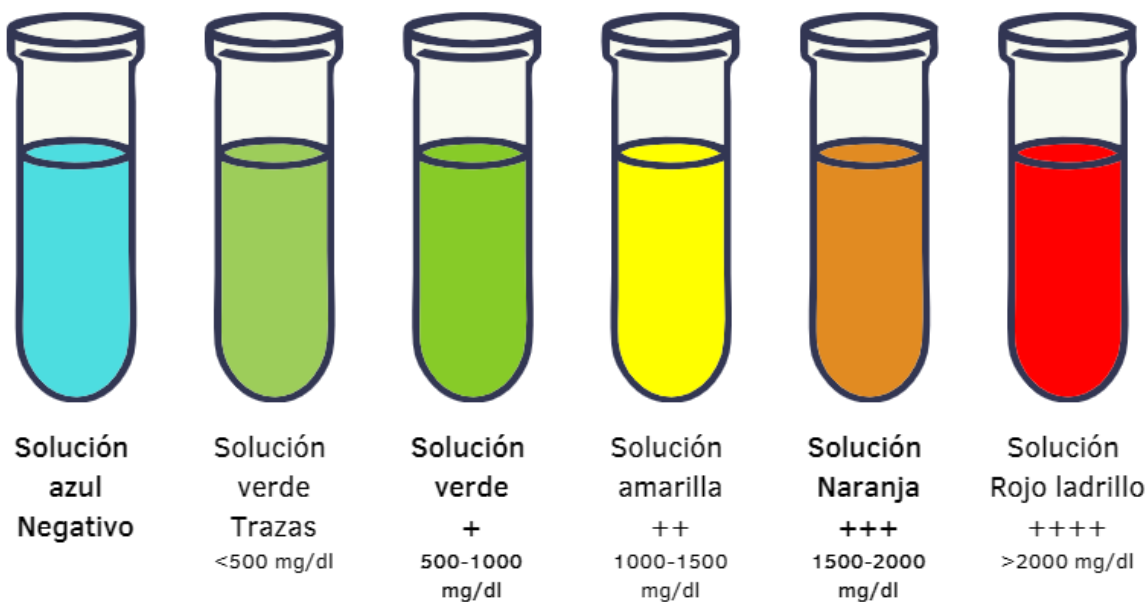


Figura 6. Esquema de interpretación de la prueba de Benedict.

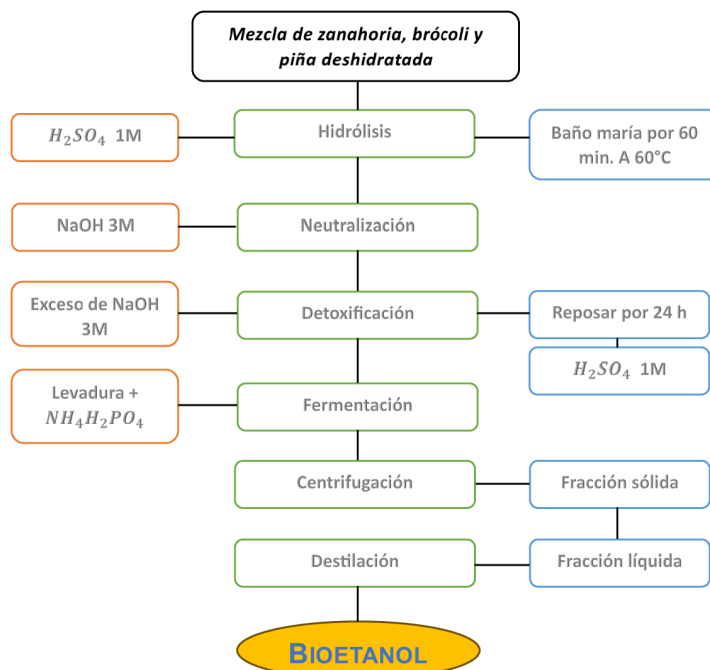


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de obtención de bioetanol a partir de residuos frutales y vegetales.

Resultados

Durante el pretratamiento de la muestra fermentativa se realizó un análisis estadístico, el cual se presenta en las Tablas 1 2 y 3, en las cuales se puede apreciar un porcentaje de humedad por encima del 85%, el cual favorece la producción de azúcares reductores durante el proceso de hidrólisis. Los valores reportados indican que la piña tiene un porcentaje más alto de remoción de humedad en cuanto a la zanahoria y el brócoli, así como una varianza significativa, lo que nos puede indicar que los procedimientos y el tratamiento estadístico puede ser reproducible.

Al finalizar el procedimiento de fermentación, la fase líquida, que es la de nuestro interés, fue separada de la fase sólida, para comenzar con la caracterización, la cual comenzó con la determinación de azúcares totales con el uso del refractómetro manual. La gráfica 1 indica el porcentaje que se pudo apreciar en el refractómetro, en grados Brix, determinando que la relación 1:10:1 en donde el brócoli predomina la mayor parte de la muestra total es la relación óptima de la que se puede producir azúcares totales para la producción de etanol. Asimismo, la tabla 4 muestra los resultados obtenidos de la determinación de azúcares reductores mediante la reacción de Benedict, la cual, en base a la figura 6, se pudo determinar la presencia de azúcares reductores que favorecieron la formación de alcoholes durante el proceso fermentativo.

En las Tablas 1, 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos respecto al porcentaje de humedad de las muestras de zanahoria, brócoli y piña en donde se obtiene una varianza significativa para el análisis.

Tabla 1. Tabla ANOVA de los residuos de zanahoria.

Muestra	Peso de muestra humedad (g)	Peso de muestra seca (g)	% de humedad	Varianza (S ²)
Z ₁	139	20	85.61	3552.694033
Z ₂	139	20	85.61	3552.694033
Z ₃	138	20	85.50	3495.083333

Tabla 2. Tabla ANOVA de los residuos de piña.

Muestra	Peso de muestra húmeda (g)	Peso de muestra seca (g)	% de humedad	Varianza (S ²)
P ₁	326	36	88.95	124.03x10 ⁻³
P ₂	326	40	87.73	124.03x10 ⁻³
P ₃	326	38	88.34	23660.0652

Tabla 3. Tabla ANOVA de los residuos de brócoli.

Muestra	Peso de muestra humedad (g)	Peso de muestra seca (g)	% de humedad	Varianza (S ²)
B ₁	208	28	86.53	8.33x10 ⁻⁴
B ₂	206	28	86.40	2.13x10 ⁻³
B ₃	208	28	86.53	8.33x10 ⁻⁴

Estos cálculos brindaron datos esenciales que permitieron comparar la eficiencia del proceso de deshidratación en las tres muestras: zanahoria, brócoli y piña. Según los resultados obtenidos, se pudo observar que la piña necesita un mayor tiempo de deshidratación en comparación con las otras dos muestras.

Tabla 4. Tabla de resultados con las diferentes proporciones que se trabajaron con sus respectivos pesos.

Proporción	Zanahoria g	brócoli g	Piña g	% B	Azúcares reductores
0:0:1	0	0	24	5	1.1-1.5 %
1:4:1	4	16	4	6	1.6-2.5%
1:10:1	2	22	2	8	0.6%-1%
4:1:1	16	4	4	3	1.6%-2-5

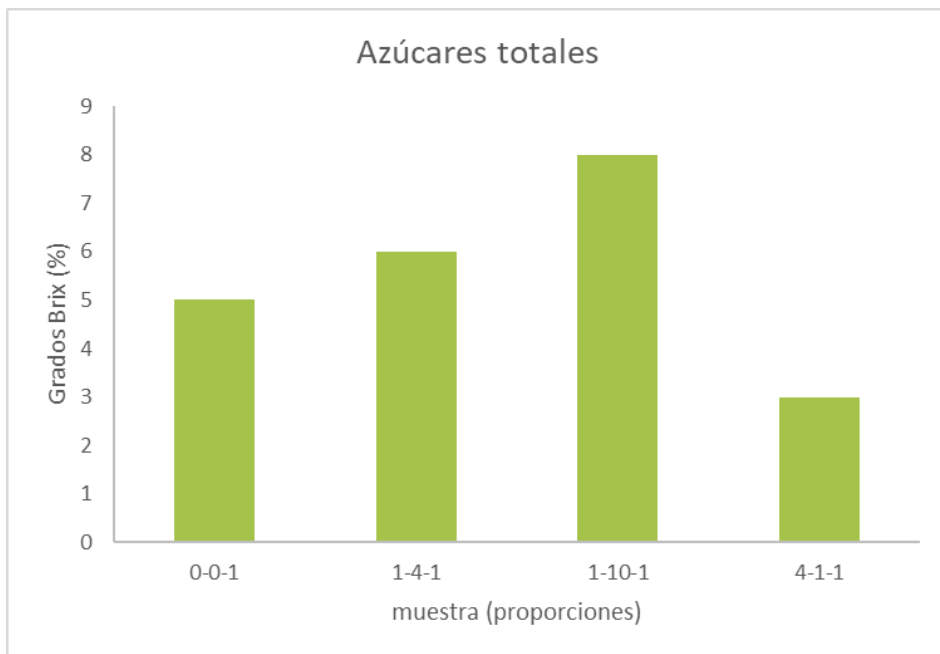


Figura 7. Diagrama de proporciones y porcentaje de azúcares obtenidos

en cada una.

Las proporciones fueron elegidas de acuerdo con el análisis que se hizo en trabajos previos [4]. El cual reporta el uso de zanahoria como materia prima para la obtención de bioetanol mediante una vía fermentativa. A partir de este trabajo se comenzó a estudiar el manejo de distintas proporciones, no sólo zanahoria. En la Tabla 4 se observan las distintas relaciones con las que se trabajó para la obtención de bioetanol. Mediante la caracterización para la cuantificación de azúcares totales mediante un refractómetro manual se puede observar que la relación con mayor porcentaje en grados brix de azúcares corresponde a la relación 1:4:1 de zanahoria, brócoli y piña respectivamente. De igual manera, como se puede observar en la gráfica el porcentaje de grados brix más alto que se pudo observar corresponde a la relación 1:4:1, la cual contiene en su mayoría brócoli.

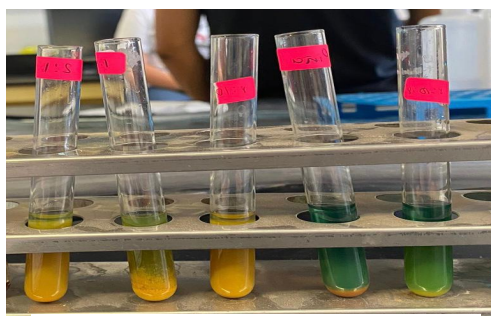


Figura 8. Prueba de Benedict con las diferentes relaciones.

Asimismo, se logró desarrollar una nueva metodología para proponer la obtención de ácidos orgánicos, específicamente ácido cítrico a partir de residuos de cáscara de granada, el cual sigue el mismo procedimiento experimental para la obtención de bioetanol vía fermentativa, el cual está descrito en la Figura [9] para una posible ruta a desarrollar en proyectos futuros.

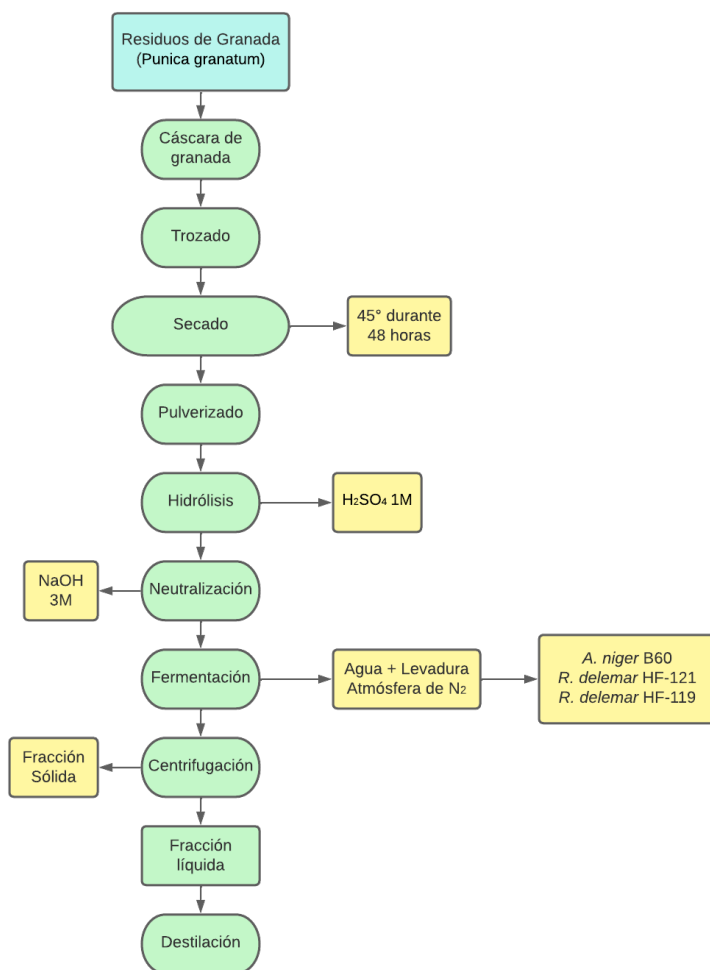


Figura 9. Diagrama de la metodología para la obtención del ácido cítrico a partir de residuos de cáscara de granada.

Conclusión

Los residuos agroindustriales pueden fungir como materias primas para la obtención de alcohol (etanol) por vía fermentativa, debido a la gran abundancia y variedad de frutas y verduras que se pueden encontrar en la región (Guanajuato).

El porcentaje de azúcares reductores que se obtuvieron son bajos, sin embargo, al tratarse de desechos agroindustriales su uso para este fin es conveniente y puede ser viable. Asimismo, los residuos de zanahoria y brócoli se pueden presentar como un tipo de materia orgánica capaz de ser usada para sintetizar etanol.

Se logró reproducir la metodología aplicada a 4 distintas relaciones, todas con una obtención de azúcares reductores, predominando la relación que contenía un porcentaje más alto en peso de brócoli.

La determinación cualitativa de presencia de azúcares reductores con la reacción de Benedict permite abrir paso a una metodología más precisa y cuantitativa mediante el método DNS (ácido 3.5-dinitrosalicílico) propuesta a desarrollar en proyectos futuros.

Se logró proponer una nueva metodología para la coproducción de ácidos orgánicos durante la obtención de bioetanol con una vía fermentativa, con el objetivo de obtener ácido cítrico a partir de residuos de cáscara de granada posible a desarrollar en la continuación de este proyecto.

Bibliografía/Referencias

- [1] Del Consumidor, P. F. (s. f.). Economía Circular gob.mx. <https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/economia-circular?idiom=es>
- [2] De Estadística E Información Ambiental, D. G. (n.d.). *Informe del medio ambiente*. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap7.html>
- [3] Zamora, T., Prado, A., Capataz, J., Barrera, B. E., & Peña, J. M. (2014). Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales. *Educación Química* 25(2), 122-127. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(14\)70534-8](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(14)70534-8)
- [4] Tanamachi, K.S. *et al.* (2022) *Revaloración de residuos de fruta y verdura para la producción de biocombustibles*, JÓVENES EN LA CIENCIA. Available at: <https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/3654>
- [5] Graham Solomons T.W., Craig B. Fryhle. (2011). *Organic Chemistry. Amines*. (10th edition.). Wiley Plus.
- [6] Krueger, D., Krueger, R., y Maciel, J. (1992). Composition of pineapple juice. *Journal International AOAC*, 75 (2), pp. 280-282.
- [7] Dirección de Impacto Ambiental y Manejo Integral de Residuos, *Inventario de Residuos de Manejo Especial en el Estado de Guanajuato*, (2015). Instituto de Ecología.
- [8] Vista de cuantificación de azúcares reductores del sustrato en residuos de piña con el método del ácido 3,5-dinitrosalicílico. (s. f.). <https://revistas.uamerica.edu.co/index.php/rinv/article/view/326/268>
- [9] Bonner, William A.; Castro, Albert J. (1974). «12». *Química orgánica básica* (3ª edición). Madrid: Alhambra S.A. pp. 291-2. ISBN 84-205-0232-4.