

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**APROVECHAMIENTO DE FARINÁCEOS ECUATORIANOS PARA
LA ELABORACIÓN DE NUEVOS PRODUCTOS
AGROALIMENTARIOS**

**AZÚCARES MODIFICADOS A PARTIR DE PRODUCTOS NO
AMILÁCEOS**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
AGROINDUSTRIAL**

LUIS OSWALDO PÁEZ REYES

luis.paez@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. PEDRO GUSTAVO MALDONADO ALVARADO. Ph.D

pedro.maldonado@epn.edu.ec

Quito, marzo 2022

CERTIFICACIONES

Yo, Luis Oswaldo Páez Reyes, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Luis Oswaldo Páez Reyes

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Luis Oswaldo Páez Reyes, bajo mi supervisión.

Ing. Pedro Gustavo Maldonado Alvarado Ph.D
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

LUIS OSWALDO PÁEZ REYES

PEDRO GUSTAVO MALDONADO ALVARADO

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradezco de manera especial a mis padres que se mantuvieron luchando para que pueda alcanzar este logro y me enseñaron a tener constancia y dedicación. A toda mi familia por su cariño, consejos y apoyo a lo largo de mi carrera y mi vida. A mi tutor por el tiempo dedicado y la guía a lo largo del desarrollo del trabajo. A mis amigos que siempre supieron apoyarme en los momentos difíciles y acompañarme a lo largo de la carrera. Y finalmente un agradecimiento a la Universidad Escuela Politécnica Nacional, su comunidad y profesores que me permitieron adquirir conocimiento y formarme con un profesional.

Azúcares Modificados a partir de Productos No Amiláceos

Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial

Resumen: Ecuador es un país agrícola que posee varios residuos agroindustriales poco valorizados, como por ejemplo, el co-producto resultante del procesamiento de yuca, el cual puede emplearse en la obtención de azúcares modificados de alto valor comercial. El objetivo de este proyecto fue analizar y seleccionar las alternativas metodológicas más provechosas para la obtención de azúcares modificados a partir de la parte no amilácea del bagazo de la yuca. Para lo cual se realizó una recopilación bibliográfica y análisis de los pretratamientos que deben realizarse a la materia prima, tratamientos de deslignificación, tipos de hidrólisis y métodos de transformación de azúcares modificados. Posteriormente, se analizaron las posibles alternativas más convenientes para transformar el bagazo de yuca a azúcares modificados de importancia industrial y se revisó información de materias primas similares al bagazo de yuca. Los pretratamientos más adecuados para la deslignificación fueron con MgO y EtOH debido a no requieren un proceso complejo de recuperación del solvente y son menos peligroso de manipular. En la hidrólisis la más adecuada en base a rendimiento fue la enzimática, pero esta al ser un proceso biotecnológico requiere mayor control de las condiciones de operación. Para la obtención de azúcares modificados el proceso más eficiente y menos costos fue la fermentación mediante microorganismos. Los co-productos que podrían adaptarse para obtener azúcares modificados fueron: los rastrojos de arroz y soya debido a que su contenido no amiláceo es similar al bagazo de yuca y las mazorcas de maíz que no requieren un tratamiento de deslignificación.

Palabras clave: Yuca, bagazo, fermentación, azúcares modificados, valorización de co-productos.

Modified Sugars from Non-starch Products

Abstract: Ecuador is an agricultural country that has several agro-industrial residues that are not highly valued, such as, for example, the co-product resulting from the processing of cassava, which can be used to obtain modified sugars of high commercial value. The objective of this project was to analyze and select the most profitable methodological alternatives for obtaining modified sugars from the non-starchy part of cassava bagasse. For which a bibliographic compilation and analysis of the pretreatments that must be carried out on the raw material, delignification treatments, types of hydrolysis and methods of transformation of modified sugars were carried out. Subsequently, the most convenient possible alternatives to transform cassava bagasse to modified sugars of industrial importance were analyzed and information on raw materials similar to cassava bagasse was reviewed. The most suitable pretreatments for delignification were with MgO and EtOH because they do not require a complex solvent recovery process and are less dangerous to handle. In hydrolysis, the most adequate based on performance was the enzymatic one, but this, being a biotechnological process, requires greater control of the operating conditions. To obtain modified sugars, the most efficient and least expensive process was fermentation by microorganisms. The co-products that could be adapted to obtain modified sugars were: rice and soybean stubble because their non-starchy content is similar to cassava bagasse and corn cobs that do not require delignification treatment.

Keywords: Cassava, bagasse, fermentation, modified sugars, valorization of co-products.

1. INTRODUCCIÓN

Los subproductos y residuos agroindustriales son materias primas consideradas recursos renovables prometedores. Al ser ricos en carbohidratos, celulosa, hemicelulosa, lignina y otros compuestos de interés pueden ser utilizados para la extracción de dichos compuestos y para la síntesis de otros con aplicaciones más prometedoras en las distintas industrias (Liguori y Faraco, 2016).

La biorrefinería es el término que engloba la síntesis y los procesos de transformación de residuos vegetales agroindustriales en sustancias de interés como biocombustibles, papel, compuestos bioactivos, edulcorantes entre otros. Una de las opciones que se presenta con los residuos agroindustriales es la obtención de azúcares simples y modificados ya que de las varias toneladas de residuos producidos por plantas un 40 % corresponde a celulosa, y alrededor del 30 % hemicelulosa de las cuales se puede obtener los azúcares mencionados (Brown, 2004; Fengel y Wegener, 1994).

¹luis.paez@epn.edu.ec

El cultivo de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) es uno de los tubérculos amiláceos alimenticios más importantes de los países tropicales, sin embargo, no es muy conocida a nivel mundial (Alarcón y Dufour, 1998). La yuca tiene un contenido rico en carbohidratos complejos, ya que la raíz corresponde a un 80 % tubérculo y el 20 % al bagazo de la yuca. El bagazo como tal también tiene una composición de 50-60 % almidón (parte amilácea), y la parte no amilácea comprende: 34% celulosa, 15 % hemicelulosa y un 7 % de lignina (Chen et al., 2020; Román et al., 2015; Sivamani y Baskar, 2018).

Para obtener los azúcares simples de residuos agroindustriales como el bagazo de yuca es necesario en algunos casos pasar por procedimientos previos de separación de la parte amilácea (almidón) de la no amilácea para esto suelen utilizarse extracciones vía húmeda y seca (Alarcón y Dufour, 1989; Cobana y Antezana, 2007). En otros casos, se adecua la materia prima para pasar directamente a tratamientos de hidrólisis, expansión de fibra de amoníaco (AFEX) o fraccionamiento de lignocelulosa a base de solventes orgánicos y solventes de celulosa (COSLIF) (Bajpai, 2016).

Se entiende como azúcares modificados a las moléculas que han sido obtenidas o sintetizadas mediante diversos procesos como: hidrólisis, hidrogenación, fermentación con microorganismos y otras modificaciones para lo cual se utilizan carbohidratos sencillos o azúcares simples como glucosa, lactosa, xilosa entre monosacáridos y disacáridos (Ortiz, 2014; Arvela, 2011).

La producción de azúcares primarios y posteriormente modificados parte de residuos lignocelulósicos de diversos cultivos a los que se le realiza procesos de hidrólisis ácida o enzimática para obtener jarabes de fructosa y glucosa (Duarte et al., 2009). Estos posteriormente pueden pasar a procesos de síntesis como: isomerización, hidrogenación o a su vez procesos fermentativos para obtener edulcorantes con mayor valor comercial entre ellos sorbitol, xilitol, manitol, L-xilosa, D-mannosa, D-galactosa y L-arabinosa (Katsen y Schell, 2006).

La diversidad y variabilidad de las características fisicoquímicas de los residuos agroindustriales, así como los compuestos y enzimas que se utilizan en cada experimentación hacen necesario el análisis de la mejor metodología para transformar los componentes de los distintos materiales lignocelulósicos (Mat et al., 2015; Chundawat et al., 2007).

Varios residuos de cultivos han sido objeto de estudio en la producción de azúcares simples debido a su composición lignocelulósica, algunos ejemplos son: bagazo de la caña de azúcar, restos de remolacha azucarera, cascarilla de trigo y arroz, tallos y mazorcas de maíz y bagazo de la yuca. (Akpınar, Erdogan y Bostanci, 2009).

Partiendo del análisis presentado en el proyecto PREDU 2016 015 en que se realizó la producción de ácido láctico a partir del bagazo de yuca. Se observó que para este fin se aprovechó exclusivamente la parte amilácea. Quedando aun disponible la parte no amilácea para valorización.

Los estudios relacionados con la producción de azúcares modificados a partir de co-productos agroindustriales en Ecuador, es baja ya que los estudios tienen un mayor enfoque en obtención de biocombustibles como etanol, extracción de compuestos bioactivos o elaboración de papel (Singh y Pandey, 2009). Esto es más evidente si se toma en cuenta la parte no amilácea de un tubérculo andino como la yuca. La fuente principal para aprovechar estos co-productos suele ser la parte amilácea es decir el almidón, pero la parte no amilácea también posee un potencial de valorización. Así la generación de una valorización alternativa de los residuos de la yuca es de interés. El presente proyecto plantea analizar y seleccionar las alternativas metodológicas más provechosas para la obtención de azúcares modificados de la parte no amilácea (celulosa, hemicelulosa y lignina) del bagazo de la yuca y buscar información de materia primas similares en la producción de azúcares modificados que puedan ser adaptadas a las alternativas propuestas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Recopilación bibliográfica

La recopilación bibliográfica se realizó mediante una revisión detallada de publicaciones de revistas científicas, artículos y tesis relacionados al tema de estudio. Esto posteriormente sirvió para conocer sobre los tratamientos que se están utilizando, comparar los resultados de los distintos estudios entre ellos, analizar los problemas que se encontraron en cada metodología y finalmente en base a todas las observaciones proponer la alternativa más beneficiosa para realizar azúcares modificados.

El análisis partió analizando estudios de valorización de co-productos agroindustriales y también se tuvo como antecedente la producción de ácido láctico mencionado en el proyecto PREDU 2016 015 en el cual una vez obtenido la parte amilácea (almidón) del bagazo de yuca seco pasó por un proceso de gelatinización a 65 °C durante 1 hora y a velocidad de 150 rpm, seguido de una hidrólisis enzimática de 2 etapas. La primera etapa de licuefacción con α -amilasas 5 μ g/mg almidón a una T de 37 °C durante 14 horas a 100 rpm y pH de 7,1 y la segunda etapa de sacarificación con glucoamilasa 0.025 μ g/mg almidón a una T de 65 °C durante 48 horas a 100 rpm y pH de 4.8. Posteriormente pasó a centrifugarse a 3000 rpm durante 20 min. Una vez terminado el proceso se obtienen azúcares simples (glucosa) mediante fermentación usando el microorganismo *Lactobacillus delbrueckii* para producir ácido láctico. Un proceso similar al mencionado se puede aplicar a la parte no aprovechada que corresponde a la parte no amilácea para formar azúcares modificados.

2.2 Etapas para tratamiento de la materia prima

Para llegar a obtener la parte amilácea y no amilácea del bagazo de la yuca se debe partir de procesos previos. La extracción de la parte amilácea del bagazo de yuca consiste en el proceso de rallado que libera los gránulos de almidón y rompe las paredes celulares presentes. Posteriormente se

agrega agua y se filtra lo que permite separar partículas de almidón suspendido en el medio líquido de aquellas que se consideran generalmente grandes entre ellas fibra. Luego se separa el agua que contiene la parte no amilácea y se lava el material sedimentado que es el almidón o parte amilácea que pasa a un secado (Alarcón y Dufour, 1989). Las corrientes de aguas residuales de este tipo de extracción presentan una carga orgánica alta, presencia elevada de compuestos cianurados y presencia de sólidos disueltos (Cobana y Antezana, 2007).

Debido a esto suele preferirse la extracción por vía seca que consta de etapas extras al proceso tradicional y son: un pre-deshidratado y pre-molienda húmeda para evitar sumergir los granos en agua (Cobana y Antezana, 2007).

En el trabajo de Inguillay (2020), la adecuación de la materia prima se realizó separando del tubérculo la parte de la corteza o bagazo que paso a una molturación en un rallo de agujas. Posteriormente con una tela similar a un liencillo se lavó el material molido para liberar el almidón. Se obtuvo un precipitado que fue el almidón y un sobrenadante correspondiente a la parte no amilácea.

2.3 Metodología para tratamiento de deslignificación

La coexistencia de la parte no amilácea de la yuca (hemicelulosa, celulosa y lignina) puede formar una matriz compacta que genere resistencia a tratamientos enzimáticos por lo que es necesario romper este tipo de estructuras (Cuvilas y Yang, 2012).

Debido a esto existen varios tipos de tratamiento para lograr remover la lignina de los residuos agroindustriales como el método AFEX, el pretratamiento con solventes como: etanol, ácidos (sulfúrico, clorhídrico y fosfórico) y con óxido de magnesio (Bajpai, 2016).

Tratamiento de Expansión de fibra de amoníaco (AFEX)

Es un método de tratamiento para residuos agrícolas que consiste en tratar la biomasa o fibra lignocelulósica con amoníaco líquido a temperaturas entre 70-200 °C y presiones de 100 a 400 psi durante un tiempo específico (Dale, 1986) Este proceso produce una expansión de la fibra seguida de una ligera explosión cuando se libera la presión lo que mejora la accesibilidad de la celulosa y hemicelulosa a las enzimas durante la hidrólisis (Chundawat et al., 2007).

Sundaram (2017), trabajó con rastrojos de maíz y pasto varilla para lo cual las materias primas que trató el autor pasaron por un molino de martillos hasta alcanzar tamaños de partícula de 2 a 4 mm. Posteriormente se transfirieron al reactor diseñado para el tratamiento AFEX y las condiciones óptimas para rastrojos de maíz fueron las que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones óptimas de distintas materias primas en el tratamiento AFEX

Materia Prima	Carga de amoníaco (amoníaco: biomasa seca) (p/p)	Temperatura (°C)	Contenido de Humedad (base seca %)	Pretratamiento tiempo de remojo (min)
Rastrojo de maíz	1:1	100	60	15
Pasto	1:2	100	50	30

Fuente: (Sundaram, 2017, p.113).

Tratamiento con óxido de magnesio

En el trabajo de Ye et al. (2021), se describió un tratamiento de remoción de lignina en mazorcas de maíz (Figura 2) que utilizó óxido de magnesio (MgO). Para ello primero los autores disminuyeron el tamaño de partícula de las mazorcas de maíz (33,98 % celulosa, 28,85 % hemicelulosa y 34,985 lignina) hasta alcanzar un polvo con tamaño de partícula de 1 mm el cual fue mezclado en un matraz con MgO en concentraciones de 0,06 hasta 0,12 mol/L y con una relación sólido-líquido de 1:10 en diferentes temperaturas (170, 190 y 210 °C) y tiempos (30 -70 min). Una vez terminado el tiempo del pretratamiento fueron enfriados mediante un baño de agua con hielo. Posteriormente la mezcla se filtró y se separó dejando la torta de filtración libre ya que en esta se encontraba la fracción sólida de polvo de maíz tratado. La torta obtenida se lavó con agua hasta alcanzar neutralidad y se secó en una estufa a 55 °C para luego diluirla en agua desionizada y almacenarse hasta continuar con el proceso de hidrólisis.

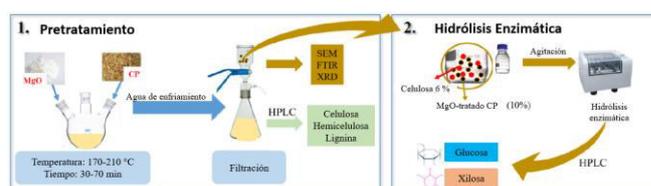


Figura 2. Diagrama de flujo del tratamiento de remoción de lignina e hidrólisis en mazorcas de maíz (Ye et al., 2021, p.2).

Tratamiento de Fraccionamiento de lignocelulosa a base de solventes orgánicos y solventes de celulosa (COSLIF)

Es una técnica nueva que separa los componentes de lignocelulosa mediante reacciones en condiciones moderadas (50°C y presión atmosférica) mediante un solvente de celulosa (ácido fosfórico), uno orgánico y agua. La idea clave en este procedimiento es la eliminación parcial de lignina y hemicelulosa para facilitar la hidrólisis de celulosa al permitir que las enzimas accedan de manera más eficiente a la materia prima (Zhang et al., 2010).

Zhang et al. (2010) propusieron colocar ácido fosfórico (H_3PO_4) (>83 %) junto con el material lignocelulósico triturado en un reactor a una temperatura de 50 °C y en tiempos de 30 a 60 min según el tipo de material a tratar. A estas condiciones se rompen los enlaces entre lignina, hemicelulosa y celulosa además se hidroliza débilmente la celulosa y hemicelulosa ya que se reduce su grado de polimerización (DP). Posteriormente se usó un solvente orgánico como acetona o etanol en un tanque de precipitación para precipitar la celulosa y hemicelulosa disuelta y disolver parcialmente la lignina en el solvente. Luego en un separador sólido-líquido

utilizaron agua para retirar el solvente orgánico de los sólidos precipitados y también eliminar parte de los fragmentos de hemicelulosa de DP corto. El restante pasó finalmente a la hidrólisis en un reactor tipo batch.

Tratamiento con etanol

Otra alternativa generalmente usada para remoción de lignina es la descrita por Obama et al. (2012), en donde la materia prima molida y con un tamaño de partícula de 200 μm se mezcló con etanol acuoso al 80 % ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$: 8/2 v/v) y un 1% de ácido sulfúrico como catalizador. La mezcla se calentó a 170 °C durante 30 min en un reactor Parr, posteriormente la mezcla pasó a una centrifugación a velocidad de 4000 rpm durante 5 min y se lavó con agua para precipitar la lignina junto al etanol. Y al final se dio la hidrólisis enzimática.

2.4 Metodología para producción de azúcares simples

Hidrólisis ácida

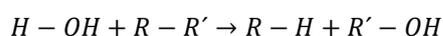
Es un proceso de transformación y ruptura de las moléculas complejas mediante la acción de ácidos u otros reactivos en un medio acuoso. Las moléculas complejas como almidón, celulosa y hemicelulosa son polisacáridos que pueden ser degradados a azúcares simples por la acción de ácidos concentrados o diluidos. Los gránulos sometidos a este tipo de hidrólisis van rompiendo los enlaces glucosídicos lo que da paso a la formación de las moléculas originales principales como glucosa, fructosa y xilosa las cuales pueden servir como jarabes concentrados con un poder edulcorante alto que puede usarse en varios productos (Gerena, 2013).

Amador et al. (2012), buscaron obtener xilosa de cáscaras de piña mediante hidrólisis ácida para lo cual utilizaron 1 g de cáscara de piña molida (retenida en malla 60) y seca, a esta se le agregaron 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en concentraciones de 2, 4 y 6 % v/v que fueron calentados en varios tiempos (20 a 350 min) en baños de aceite hasta alcanzar una temperatura de 98 °C. Posteriormente cada muestra se enfrió en baños con hielo y finalmente fue filtrada y diluida en 25 mL de agua destilada para analizarse en un HPLC.

Otro estudio similar utiliza hidrólisis ácida en fibra de algodón con un contenido del 99 % de celulosa. Para ello se utilizaron 2, 5 y 7, 5 % (p/p) de la materia prima junto con H_2SO_4 al 0,5 y 1 % (p/p) los cuales en un reactor de 500 mL fueron sometidos a temperaturas de 150 y 180 °C en tiempos de 30 y 60 min. (Amiri y Karimi, 2013).

Hidrólisis enzimática

Se produce en forma de un sistema de reacción heterogéneo en el que las enzimas hidrolasas en un medio acuoso reaccionan con la celulosa (insoluble, macroscópica y estructurada) y con la hemicelulosa provocando un efecto catalítico hidrolizante, es decir producen el rompimiento de enlaces por agua de acuerdo con la siguiente reacción (Arantes y Saddler, 2010):



Los productos de la hidrólisis suelen ser azúcares reductores, aunque para lograr altas conversiones se suelen requerir concentraciones altas de enzimas lo que provoca un aumento en el costo (Eklund, Galbe y Zachi, 1990).

En la hidrólisis enzimática se suelen usar enzimas cuyas funciones más conocidas de las enzimas es acelerar la velocidad de reacción, sin embargo, a diferencia de los catalizadores comunes las enzimas poseen una alta especificidad de sustrato lo que reduce la obtención de subproductos indeseables en la reacción (Nadar, Rao y Rathod, 2018).

Existe varios tipos de enzimas que pueden ayudar a la ruptura de los grandes residuos lignocelulósicos entre ellas están:

- Celulasas: enzimas producidas generalmente por bacterias y hongos, estas son capaces de hidrolizar la celulosa formada por unidades de β -D-glucopiranosilo, unidas por enlaces β -(1,4) (Ramos, 2003; Zhang, 2006).
- Endoglucanasas (EnG): enzimas que rompen los enlaces internos tipo β -(1,4) D-glucosídicos de celulosa, β -(1,4) en D-glicanos principalmente en celulosa y xiloglicano (De Castro y Pereira, 2010).
- Exoglucanasas (ExG): o celobiohidrolasas son enzimas que actúan en la región exterior de la celulosa catalizando la hidrólisis de enlaces β -(1-4)-D-glucosídicos en celulosa y celotetraosa (De Castro y Pereira, 2010).
- β -glucosidasas: enzimas que catalizan la hidrólisis de residuos terminales (externos) de β -D-glucosa no reductores (Wulff, 2002).

En el trabajo realizado por Lui et al. (2015), se realizó la hidrólisis enzimática de la yuca para ello se utilizaron chips de yuca las cuales fueron molidos en un molino de bolas hasta obtener tamaños de partículas de 1 mm. Una vez que se obtuvo el polvo de yuca a este se añadió agua en una relación de 140:360 kg un fermentador de 1000 L. Para la licuefacción se utilizaron 15 unidades/g de α -amilasas seguidas por un calentamiento a 85 °C durante 2 horas. Posteriormente se pasa al proceso de sacarificación con 200 unidades/g de glucoamilasa en un pH de 4,4 y en un fermentador similar de 1000 L a 30 °C durante 48 horas.

En estudios similares realizados por Inguillay (2020) y Chen et al. (2020), se utilizaron de igual forma α -amilasa y glucoamilasa para la hidrólisis enzimática del almidón de yuca. En el primer estudio utilizaron 2 variedades de yuca INIAP 650 y 651 se inició realizando primero un proceso de gelatinización preparando una solución al 10 % p/v de almidón/agua que se llevó a calefacción a una T de 65 °C durante una hora a 150 rpm. Terminado el proceso de gelatinización se pasó a la licuefacción con 5 μg enzima/g almidón, la enzima usada fue la α -amilasa de páncreas de cerdo A3176-500KU, SIGMA-ALDRICH (USA), disuelta en

una solución buffer de fosfato 400 mM aun pH de 7,1. Esta mezcla se hizo reaccionar durante 24 h con CaCl_2 (0,25 %), NaN_3 (0,02 %) y NaCl (0,013%) a 37 °C y 100 rpm. Finalmente se pasó a la sacarificación con 0,025 µg enzima/g almidón glucoamilasa de *Aspergillus niger* A7095-50ML, SIGMA-ALDRICH (USA) en 10 mL de buffer de acetato 0,5 M y pH de 4,8 que se mantuvo a 65 °C durante 48 h y a 150 rpm.

Por su parte Tamaki et al. (2016), mencionó que se pueden usar otras enzimas para reducir tiempo y costos de hidrólisis enzimática es por eso que propusieron usar celobiohidrolasa y una cepa mutante de β -glucosidasa L428V.

Metodología para transformar azúcares simples en azúcares modificados

Reacción de hidrogenación

Sorbitol y xilitol son considerados polioles que se forman a partir de azúcares simples mediante hidrogenación catalítica de la glucosa para el caso del sorbitol y de xilosa para el xilitol. En este proceso de reducción interviene como catalizador el Ni-Raney y la reacción provoca que se saturen los enlaces C-C y C-O de los grupos carbonilos presentes en las moléculas de azúcar (Figura 1) (Ochoa y Roncal, 2018; Hoffer, 2003).

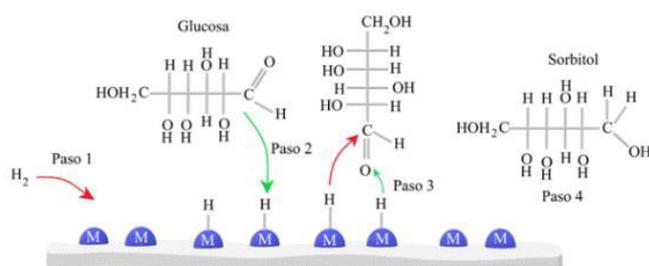


Figura 1. Mecanismo de reacción de glucosa para formar sorbitol (Silva et al., 2019).

Silva et al. (2019), describieron el mecanismo de producción de sorbitol y xilitol mediante hidrogenación catalítica. Para esto se utiliza una membrana líquida en la que se dio la disolución de H_2 del ambiente, seguido a esto ocurrió una difusión entre la interfaz de la solución de glucosa y los sitios activos del catalizador (Niquel-Raney o Rutenio) donde fueron adsorbidos. Posteriormente en la superficie del material catalítico el H_2 adsorbido se activó debido a la diferencia del gradiente que aumentó a medida que se consume el H_2 . Luego de esto la glucosa reaccionó a través de su grupo carbonilo ya que se dio la adición de 2 pares de H_2 de forma irreversible lo que llevó a la ruptura de enlaces C-O, y formación del grupo hidroxilo (OH^-). Finalmente, el producto generado fue desorbido y se difundió por la fase líquida presente. Las presiones manejadas fueron ≤ 15 Mpa y temperaturas de 150 °C.

Fermentación

Acosta et al. (2005), mencionaron que otra forma de obtener alcoholes de azúcar como sorbitol y xilitol se lo puede lograr mediante fermentación. Así que prepararon un medio de cultivo de hidrolizado de hemicelulosa (108 g/L de xilosa y 2

g/L de glucosa) que va a ser fermentado por *Candida guilliermondii*, en un reactor de 15 L a una temperatura de 30 °C, 300 rpm y a un pH de 5,0. Posteriormente para aumentar el contenido de xilitol el medio fermentado fue centrifugado a 4000 rpm por 15 min en una centrifuga CU-5000 Damon/IC. Seguido a esto el licor obtenido fue filtrado, tratado con una resina y sometido a un proceso de concentración por vacío.

De igual forma Silveira y Jonas (2002), realizan un análisis del trabajo de *Zymomonas mobilis* para producir sorbitol a partir de glucosa, las condiciones que se deben tomar en cuenta en el proceso y otros posibles microorganismos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de los pretratamientos de deslignificación

Se conoce que la presencia de lignina suele ejercer una influencia negativa sobre la hidrólisis de los residuos lignocelulósicos ya que tiene una unión celulosa-lignina complicada de separar (Chen et al., 2020; Zhao, Zhang y Liu, 2011). Se ha reportado que principalmente la lignina puede tener efectos negativos sobre la hidrólisis enzimática de la celulosa ya que absorbe celulosa de manera irreversible mediante enlaces no iónicos e interacciones hidrofóbicas lo que provoca que este menos disponible a momento de realizar el proceso de hidrólisis y además actúa como una barrera física que bloquea la accesibilidad de la celulosa a la enzima (Pan, 2008; Zhao, Zhang y Liu, 2011).

La comparación fue realizada de los 4 tratamientos de deslignificación en base al rendimiento obtenido. Donde el tratamiento AFEX alcanzó rendimientos de hidrólisis de hasta un 93 % en rastrojos de maíz. Con óxido de sodio se consiguió remover hasta un 33 % de lignina, con el tratamiento COSLIF se obtuvieron rendimientos mayores al 90 % y con etanol se logró solubilizar solo un 10 % de lignina presente. De manera general se podría decir que en base al rendimiento los mejores tratamientos serían AFEX o COSLIF, pero hay una serie de factores como precio, complejidad del proceso, rendimientos alcanzados entre otros que se evaluaron para determinar cuál es el tratamiento más efectivo y práctico de realizarse.

A parte de los tratamientos mencionados, existen otros tratamientos que utilizan fluidos supercríticos o condiciones calientes. No se consideraron ya que Sasaki et al. (2000), mencionan que al trabajar condiciones calientes y supercríticas la disolución de la celulosa sufre de baja selectividad. Además, un inconveniente común en muchos de estos procesos es la inestabilidad de los azúcares, ya que los azúcares se deshidratan fácilmente y se transforman en productos de degradación de bajo peso molecular. Esta degradación de azúcar es mucho menor cuando se aplican los tratamientos AFEX y COSLIF (Arvela et al., 2011).

Por otro lado, en el tratamiento COSLIF se encontraron las siguientes ventajas: su alta digestibilidad de polisacáridos ya que se liberan más fácilmente los azúcares fermentables, tasa de hidrólisis y baja formación de inhibidores. Mientras que las dificultades que presentaron fueron los altos costos que se

requieren en el solvente, así como en los equipos de recirculación del ácido. Los criterios de selección del solvente ya que debe ser capaz de disolver la celulosa húmeda a bajas T, tener un costo bajo, no ser volátil, termoestable, compatible con otros agentes, etc. (Zhang et al., 2010). Además, Zhang et al. (2010) como Bajpai (2016), sugirieron que se requiere de un sistema de recirculación del solvente de celulosa y los orgánicos lo que terminó en altas inversiones tomando en cuenta que este es solo un pretratamiento previo a la hidrólisis.

En el tratamiento AFEX se consiguió resultados similares al tratamiento COSLIF ya que se mejoraron las tasas de hidrólisis enzimática sin afectar de manera significativa la estructura de los azúcares, pero comparada con el tratamiento COSLIF aquí no se logró una remoción considerable de hemicelulosa (Chundawat et al., 2007). El amoníaco se consideró un catalizador prometedor para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica. Una de las principales ventajas del amoníaco fue su volatilidad, lo que simplificó el proceso de recuperación (Balan et al., 2009). Un problema en este tratamiento se dio cuando la materia prima tuvo alto contenido de lignina (>18 %) ya que el rendimiento en la hidrólisis bajó hasta valores de 40 y 50 % como se reportaron en papel y chips de álamo (McMillan 1994). Para el tratamiento AFEX también se requirió un sistema de recuperación del amoníaco que encareció el costo del proceso (Bals et al., 2011).

Respecto al tratamiento con óxido de magnesio Jiang et al. (2017) y Yue et al. (2017), mencionaron que este compuesto no formó inhibidores en el proceso de obtención de azúcares fermentables, además que el MgO si se recicla mantiene una capacidad estable durante 4 ciclos lo que contribuiría a disminuir los costos del tratamiento. Dicho efecto fue ratificado por Ye et al. (2021), donde se observó que la remoción de lignina pudo atribuirse a la reacción entre Mg^{2+} y algunos grupos funcionales ácidos (grupos alcohólico, fenólico y carboxílico -OH) presentes en la lignina. En este tipo de tratamiento la hemicelulosa no fue mayormente afectada y favoreció la remoción de lignina más aun cuando se trabajó a temperatura de 190 ° y 50 min, teniendo en cuenta que el residuo utilizado fueron mazorcas de maíz.

El efecto que se obtuvo de este tratamiento fue que con el aumento de la carga de MgO el contenido de lignina disminuyó de 34,98% hasta un 24,01 % cuando la concentración de MgO fue de 0,12 mol/L y la temperatura más adecuada de tratamiento fue de 190 °C. Es decir que el MgO pudo ser utilizado como un catalizar para la remoción de lignina y además como un agente protector de celulosa (Ye et al., 2021).

Finalmente, la opción de remoción de lignina con etanol que de acuerdo con Obama et al. (2012), fue un tratamiento menos severo para la remoción de lignina ya que hubo un corte en los enlaces lignina-carbohidratos que luego volvieron a repolimerizarse pero en fragmentos más pequeños afectando así sus propiedades y disolviendo una parte en el etanol presente. Además, el etanol es uno de los compuestos usados en química verde por lo que es más amigable con el ambiente en comparación con los tratamientos AFEX y COSLIF que

utilizan ácidos. A su vez el EtOH es un reactivo menos peligroso de manipular y no evita provoca corrosión en los equipos (Castro y Verbel, 2011).

Considerando que el contenido de lignina en el bagazo de yuca no es muy alto (7 %) y las ventajas y desventajas de cada tratamiento mencionado. La perspectiva más realista y aplicable para un tratamiento de remoción de lignina en Ecuador sería el uso de MgO o EtOH. Ya que son compuestos más fáciles de conseguir, representan un menor gasto y no necesitan de procesos de recuperación complejos. Pero se tiene en cuenta que el porcentaje de remoción de lignina con estos compuestos es menor a los tratamientos AFEX y COSLIF.

3.2 Mejor alternativa de hidrólisis del bagazo de yuca

Las condiciones establecidas en varias hidrólisis ácidas de residuos agroindustriales fueron similares ya que en la mayoría de los casos el solvente ácido que actuó como catalizador fue ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H_2SO_4) donde las condiciones de operación generales fueron a T de 100 a 128°C y concentraciones de ácido del 2 al 6 % v/v. (Amador et al., 2012). Sin embargo, estas condiciones variaron de acuerdo con el objetivo y tipo de materia prima. Esto lo mencionó también Taherzadeh et al. (2017), donde especificó que para obtener glucosa las T de operación fueron más altas llegando hasta 230 °C ya que es una molécula más estable termodinámicamente. Mientras que, para el caso de xilosa se usaron T más bajas ya que altas T que sean mayores a los 98 °C degradaron este tipo de azúcar.

Lavarack, Griffin y Rodman (2002), indicaron que este efecto de la T pudo explicarse debido a que los azúcares tienen distintas tasas de hidrólisis, por ejemplo: los manósidos se hidrolizan más rápido en comparación con los glucósidos y acompañado a esto pueden existir reacciones de deshidratación y degradación específicos de igual manera para cada azúcar. El tipo de ácido de igual manera fue influyente, para el caso de xilosa el HCL presenta mayor selectividad en la hidrólisis por lo que la tasa de hidrólisis aumentó.

Los resultados de rendimientos en hidrólisis ácida se reportaron en la transformación de la celulosa y hemicelulosa en monosacáridos sencillos en este caso especialmente de xilosa se obtuvo un valor de 24 g /L a los 250 min que representó un 85,2 % de la hemicelulosa inicial, de igual manera se produce glucosa, pero en menor cantidad que fue de 2,31 g/L a los 250 min. La concentración de ácido utilizado no presentó diferencias significativas en este caso (Amador et al., 2012). Mientras que en el estudio de Amiri y Karimi (2013), los rendimientos de las hidrólisis alcanzados fueron bajos ya que llegaron máximo al 40 % muy bajo si se lo compara con los rendimientos de hidrolisis ácida en almidón que suele superar el 90 %. Esto debido a que se tiene únicamente celulosa en la fibra de algodón que puede tener efectos recalitrantes dado su estructura

En la Tabla 2 se detallan algunos rendimientos para la obtención de xilosa en base al a la materia prima utilizada, condiciones de operación y ácido utilizado.

Tabla 2. Rendimientos de xilosa en hidrólisis ácida

N°	Materia prima	ácido	concentración del ácido	T (°C)	tiempo (min)	Rendimiento
1	rastrajo de trigo	TFA	1 M	99	420	80
2	rastrajo de trigo	TFA	0.1 M	99	1380	70
3	rastrajo de trigo	HCl	1 p/p %	99	120	73
4	rastrajo de trigo	H ₂ SO ₄	2 p/p %	90	720	97
5	rastrajo de arroz	H ₂ SO ₄	n.m. ^a	145	20	
6	rastrajo de arroz	H ₂ SO ₄	1 p/p %	121	27	77
7	rastrajos de maíz	H ₂ SO ₄	1 p/p %	140	40	82
8	mazorca y rastrojo de maíz	H ₂ SO ₄	0.68 M	140	50	81
9	rastrajos de maíz	H ₂ SO ₄	1.0 p/p %	180	0,67	80
10	residuo de la producción de aceite de oliva	H ₂ SO ₄	0.25 M	220	80	80
11	residuo de la producción de aceite de oliva	H ₂ SO ₄	0.125 M	220	140	74
12	residuo de la producción de aceite de oliva	H ₂ SO ₄	0.05 M	220	240	66
13	granos gastados de cervecería	H ₂ SO ₄	140 mg/g material seco	140	37	94,2
14	bagazo de caña de azúcar	H ₂ SO ₄	0.035 M	160	15	88
15	bagazo de caña de azúcar	H ₂ SO ₄	100 mg/g material seco.	140	20	83,3
16	bagazo de caña de azúcar	H ₂ SO ₄	4 p/p %	120	60	80
17	chips de árboles enteros de madera blanda	H ₂ SO ₄	0.7 p/p %	190	3	70,3
18	chips de eucalipto	H ₂ SO ₄	0.5 p/p %	140	10	21.18 ^b
19	roble rojo del sur	H ₂ SO ₄	0.8 p/p %	190	0,67	87 ^c
20	madera de roble	H ₂ SO ₄	0.2 p/p %	150		83
21	álamo temblón	H ₂ SO ₄	0.5 p/p %	140	16	76,4
22	álamo	H ₂ SO ₄	0.9 p/p %	180	1	80

^a n.m., no mencionado. ^b En g/L. ^c Suma de xilosa, oligómeros de xilosa, dímero de ácido xilónico que contiene xilosa.

Fuente: (Arvela, 2011, p.9).

En la Tabla 2 se puede observar que a medida que la concentración del ácido aumentó el rendimiento de obtención de azúcar también lo hizo. Pero un efecto negativo reportado por Gupta, Knat y Kuhad (2009), fue que el aumento de concentración de ácido incrementó el contenido de compuestos fenólicos los cuales son inhibidores en la etapa de obtención de fermentación como el furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por lo que fue necesario una etapa de desintoxicación con carbón activado.

En el caso de la hidrólisis enzimática al usarse enzimas se alcanzó mayor especificidad ya que las enzimas rompen un tipo especial de enlace formando el azúcar simple que requiero. Además, poseen mayor rendimiento de hidrólisis comparada con los ácidos. Una comparación en 3 sustratos lignocelulósicos indicó que se necesita 100 veces más ácido para lograr el mismo grado de hidrólisis (Reese, 1955). Para mejorar las condiciones de la hidrólisis lo que se hace es trabajar a las condiciones óptimas de las enzimas (T, pH) o se puede modificar ligeramente la estructura de la celulosa para hacerla más disponible a las enzimas. Esta mejora se alcanzó usando ácido fosfórico como pretratamiento es decir un tratamiento COSLIF que ayuda a su vez a la remoción de lignina (Moxley, Zhu y Zhang, 2008). En el mismo estudio de Moxley, Zhu y Zhang (2008), se trabajó con β -glucosidasas cuyas condiciones óptimas fueron a pH de 4,8 y T de 50 °C. y la concentración de ácido sulfúrico más adecuada fue al 81 % sobre este valor las diferencias fueron insignificantes.

Otro tipo de enzimas fueron utilizadas por Liu et al. (2015), aquí se utilizó para la hidrólisis enzimática de yuca α -amilasas y glucoamilasas. Así mismo Yang et al. (2013), señaló que se han explorado enzimas eficaces producidas por microorganismos que se utilizan en hidrólisis enzimática. Estos cocteles celulolíticos de enzimas pueden ser formados en laboratorio o adquiridos comercialmente. Los

microorganismos que han tomado interés para este fin son los hongos *Phanerochaete* y *Trichoderma*.

Un problema con la mezcla de enzimas fue que el paso del tiempo la hidrólisis no llegó a completarse ya que los azúcares resultantes se fueron acumulando en el medio específicamente glucosa la cual es un inhibidor de β -glucosidasas. La acumulación hizo a su vez que la celobiosa se incremente en el medio lo que tuvo su propio efecto inhibitor sobre las endoglucanasas y celobiohidrolasas. Todo esto en conjunto hace que el proceso de hidrólisis se detenga o que su rendimiento se mantenga constante (Xu et al., 2014). Tamaki et al. (2016), indicó que el efecto de inhibición pudo reducirse aumentando la cantidad de enzima β -glucosidasa y obteniendo cepas mutantes con mayores tasas de hidrólisis como es el caso de β -glucosidasa presente en el gusano cogollero *Spodoptera frugiperda*.

Los rendimientos de hidrólisis reportados suelen ser mayores al 90 %. Chen et al. (2020) reporta valores de conversión de almidón de hasta un 95 %. Pero otros estudios como los de Inguillay (2020), obtuvieron valores más bajos de aproximadamente 72 % y 85 % en 2 variedades de yuca. Esto puede darse por la variabilidad de enzimas en los procesos biotecnológicos como se mencionó anteriormente.

Por lo tanto, el proceso de hidrólisis a escoger depende del rendimiento a alcanzar y la complejidad que se quiere tener en el proceso. Realizar una hidrólisis ácida es ligeramente más fácil comparado con una hidrólisis enzimática ya que en la hidrólisis enzimática se tienen que controlar microorganismos y condiciones adecuadas para que se una adecuada ruptura adecuada de las cadenas poliméricas de celulosa y hemicelulosa, pero en esta el rendimiento obtenido es mayor. También hay que tomar en cuenta el azúcar objetivo ya que en caso de querer producir xilosa es necesario no tener altas concentraciones de glucosa ya que puede darse una represión catabólica sobre las enzimas de xilosa y del otro lado si el objetivo es glucosa a veces es necesario que el contenido de hemicelulosa sea bajo (Martínez et al., 2002). Si se desea producir distintos azúcares de manera simultánea posteriormente es necesario pensar en posibles procesos de separación de estos con el uso de cromatografía o mediante membranas de nanofiltración para pasarlos a azúcares modificados o para comercializarlos por separado (Roli et al., 2016).

3.3 Métodos de transformación de azúcares modificados

Ortiz (2014), destacó que el proceso de reducción catalítica fue poco eficiente y costoso debido a que se maneja altas temperaturas y presiones. Por lo que optar por rutas biotecnológicas es una opción adecuada ya que se puede realizar a condiciones moderadas de T y P, a su vez este proceso puede reducir la contaminación ambiental producida cuando se opta por la vía química. Silveira y Jonas (2002) en cambio concluyeron que un proceso biotecnológico en el caso de producción de sorbitol a partir de glucosa fue más costoso que el proceso por vía química, pero esto se dio debido a que

los sustratos utilizados fueron adquiridos y no se obtuvieron de residuos agroindustriales.

El rendimiento obtenido para un proceso de producción de xilitol mediante fermentación usando el microorganismo *C. guilliermondii* fue de 0,7502 g/g y una productividad volumétrica de 0,478 g/Lh (Acosta et al., 2005) Por su lado la fermentación de sorbitol con el microorganismo *Z mobilis* produjeron rendimientos de sorbitol mayores al 90 % (Silveira y Jonas, 2002).

Los problemas que pueden presentarse en la vía tecnológica es el control de los microorganismos para producir el compuesto deseado. Para el caso de producción de xilitol por *C. guilliermondii*, el único problema en el proceso fue que el licor de fermentado final contuvo fragmentos de levadura y contaminantes propios del medio que forzaron a utilizar un proceso de purificación (Acosta et al., 2005). Mientras que la obtención de sorbitol mediante el microorganismo *Zymomonas mobilis* reportó mayores complicaciones ya que al realizar una fermentación convencional los rendimientos de sorbitol fueron bajos y se produjo más cantidad de etanol. Para solucionar los problemas mencionados los autores optaron por permeabilizar las células de *Z. mobilis* para liberar los cofactores solubles esenciales necesarios para la conversión de ácido glucónico a etanol (Silveira y Jonas, 2002). Otra opción dada por Ichikawa et al. (1989) fue usar células secas de *Z. mobilis* ya que el proceso de secado inactivó las enzimas encargadas de convertir los sustratos en etanol.

La alternativa que da mejores rendimientos de azúcares modificados comprendió una etapa de hidrólisis enzimática seguida de una fermentación con microorganismos. Sin embargo, la alternativa más conveniente podría escogerse en base al tipo de hidrólisis seleccionada ya que si se optó por una hidrólisis enzimática podría obtenerse azúcares modificados por un proceso químico y acelerar el proceso de producción en comparación a que si manejara 2 procesos biotecnológicos que son hidrólisis enzimática y fermentación para obtención de polioles. Hay que tener en cuenta también que el proceso por vía química se consideró ligeramente más costoso que el proceso biotecnológico lo que fue un factor de decisión al momento de seleccionar el tipo de proceso deseado.

En base a las observaciones de cada proceso de tratamiento se planteó el esquema de posibles alternativas en el proceso de obtención de azúcares modificados (Figura 3).

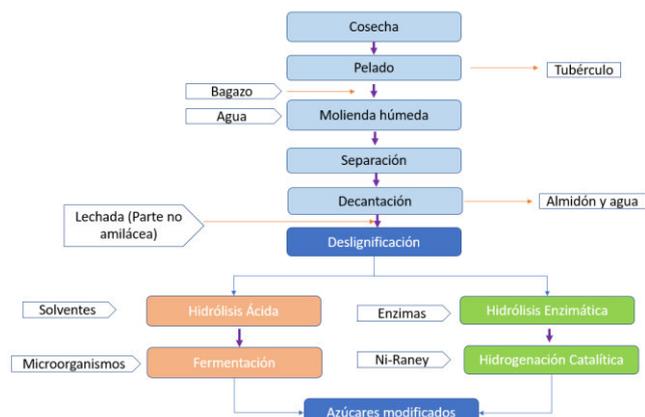


Figura 3. Diagrama del posible proceso para obtener azúcares modificados (Elaborado por el autor).

Alcance a otros residuos agroindustriales

La mayoría de los residuos agroindustriales tienen una composición lignocelulósica similar que pueden considerarse como recursos prometedores. Dentro del contexto de hidrólisis para obtener azúcares están cultivos como bagazo de caña de azúcar, paja de arroz y trigo, tallos y mazorcas de maíz y restos de remolacha azucarera que pueden servir como materia prima para realizar un tratamiento similar del que se realice en el bagazo de yuca (Akpınar, Erdogan y Bostancı, 2009; Liguori y Faraco, 2016).

Existen varios residuos agroindustriales que se han estudiado para obtener azúcares simples. La selección de posibles alternativas al bagazo de yuca se realizó en base al contenido de celulosa y hemicelulosa presente y a la disponibilidad del residuo en el Ecuador.

Una alta cantidad de celulosa en el material de partida puede dar problemas como en el estudio de Amiri y Karimi (2013), que usó fibra de algodón con contenido de glucosa de 99 % p/p, este alto contenido de celulosa en la fibra formó una estructura recalcitrante responsable del bajo rendimiento en la hidrólisis. Algunos residuos con un porcentaje adecuado de celulosa para la obtención de azúcares simples fueron: tallos de girasoles y rastrojos de trigo con un contenido de celulosa de 42.3 y 40 % mientras que su contenido de lignina fue de 26.5 y 20 % respectivamente (Arvela, 2011).

A nivel de América del Sur hay varios residuos que tienen potencial para ser aprovechados, algunos de ellos se indican en la Tabla 3

Tabla 3. Composición de la biomasa lignocelulósica de los principales residuos agroindustriales

Materia prima	Residuo	Celulosa (%)		Hemicelulosa (%)		Lignina (%)	
		Rango ^a	Promedio ^b	Rango ^a	Promedio ^b	Rango ^a	Promedio ^b
Banana	Hojas	27-46	33.8 ± 7.8	12-32	20.4 ± 8.6	12-25	18.3 ± 5.2
Cebada	Rastrojo	34-40	36.4 ± 2.4	19-35	24.6 ± 6.7	16-23	19.0 ± 3.0
Fréjol	Rastrojo	31-41	35.6 ± 5.4	17-24	20.6 ± 3.5	9-14	10.7 ± 2.4
Yuca	Tallo	23-39	32.9 ± 6.2	7-32	18.2 ± 10.6	12-27	20.2 ± 6.6
Maíz	Rastrojo	31-44	37.9 ± 5.3	17-30	23.5 ± 5.3	14-27	19.1 ± 4.7
Algodón	Tallo	30-40	35.5 ± 4.7	11-22	15.6 ± 4.7	20-31	27.4 ± 4.5
Aceite de palma	Fruto vacío	28-37	34.4 ± 3.9	14-32	22.8 ± 6.8	18-30	22.0 ± 4.7
	Racimos						
	Hojas	22-47	38.2 ± 9.8	15-40	23.3 ± 9.7	20-25	21.9 ± 2.5
	Cáscara	24-33	28.8 ± 3.5	14-25	18.9 ± 4.2	43-50	46.3 ± 2.3
Fibra	Mesocarpio	21-33	26.3 ± 5.2	22-34	25.3 ± 4.8	22-36	29.6 ± 6.1
	Tronco	38-56	46.1 ± 7.9	16-30	22.8 ± 5.7	13-21	19.5 ± 4.1
Arroz	Rastrojo	31-39	34.9 ± 3.6	15-29	22.1 ± 5.2	13-26	17.6 ± 5.6
Sorgo	Rastrojo	25-40	34.6 ± 5.9	19-27	22.9 ± 3.9	6-22	13.5 ± 6.5
Soya	Rastrojo	34-44	39.0 ± 4.2	16-26	19.6 ± 4.2	13-23	20.2 ± 4.2
Caña de azúcar	Bagazo	36-44	39.0 ± 3.0	20-29	26.4 ± 3.4	18-26	21.8 ± 3.2
	Rastrojo	33-40	35.3 ± 2.8	21-33	27.5 ± 4.5	14-22	19.0 ± 3.2
Trigo	Rastrojo	37-42	38.8 ± 1.9	20-31	25.8 ± 4.8	18-22	19.7 ± 2.0

^aValores mínimos y máximos.^bValores medios con desviación estándar.**Fuente:** (Magalhães et al., 2019, p. 3).

La mayoría de co-productos que se presentan en la tabla fueron residuos con un contenido de celulosa adecuado para producir principalmente sorbitol (Arvela, 2011). Mientras que los residuos con un contenido bastante similar entre celulosa y hemicelulosa fueron el: bagazo de caña de azúcar, pulpa de remolacha azucarera, mesocarpio de aceite de palma, tallos y mazorcas de maíz, paja de arroz y trigo los cuales también podrían utilizarse en la obtención de azúcares modificados. Sin embargo, estos no fueron recomendables ya que su aprovechamiento fue menor al requerir de un proceso adicional de separación o purificación (Roli et al., 2016).

Fue preferible que el contenido de lignina en un residuo agroindustrial para obtención de azúcares sea bajo ya que de esta manera los tratamientos de deslignificación no fueron necesarios o requieren un proceso con menor cantidad de compuestos. Entre los residuos con bajo contenido de lignina estuvieron: los tallos y mazorcas de maíz con un porcentaje de 3% (Arvela, 2011).

Así mismo entre las materias primas con un alto contenido de hemicelulosa para producir xilitol fueron: la pulpa de remolacha azucarera que contiene aproximadamente un 55 % de hemicelulosa; la torta residual de las semillas de algodón; restos de los granos macerados en la cerveza (Musato y Roberto, 2005; Sun et al., 2002).

Entre los residuos más parecidos al bagazo de yuca, en cuanto a composición no amilácea se podría considerar los rastrojos de arroz y soya a los cuales se podría aplicar los tratamientos de deslignificación, hidrólisis y transformación a azúcares reductores. Sin embargo, como se mencionó existen alternativas mejores a considerarse que pueden tener resultados más favorables en la obtención de azúcares modificados.

4. CONCLUSIONES

La investigación del proyecto PREDU 2016 015 sirvió como base para proponer metodologías para la obtención de azúcares modificados y dar valorización a la fracción no usada correspondiente a la parte no amilácea del bagazo de yuca.

El bagazo de yuca contiene un 7 % de lignina por lo que los tratamientos más adecuados de aplicar serían los procesos de deslignificación mediante MgO y EtOH que tienen un menor impacto ambiental y representan menores gastos en el proceso general.

La mejor alternativa de obtención azúcares modificados, si se toma en cuenta los rendimientos obtenidos, sería una hidrólisis enzimática seguida de un proceso de fermentación. Sin embargo, esta combinación resulta en un proceso más complejo y costoso.

Las alternativas viables propuestas fueron 2: una hidrólisis ácida seguida de un proceso de fermentación que disminuya la complejidad del proceso y reduzca costos y un proceso de hidrólisis enzimática seguida de la hidrogenación catalítica ya que así el proceso debería ser menos costoso y la complejidad de operación será menor.

Los posibles residuos agroindustriales que podrían adaptarse a las metodologías propuestas son el rastrojo de arroz y soya ya que contienen una composición no amilácea similar al bagazo de yuca. Mientras que los residuos que pueden tener mayor potencial son tallos y mazorcas de maíz debido al bajo contenido de lignina presente en los mismos.

REFERENCIAS

- Acosta, E., de Almeida, J., Giulietti, M., Frade, J., Nápoles, I., y Manganelly, E. (2005) Producción de xilitol en fermentador de 15 litros. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 39(3), 45-51.
- Akpinar, O., Erdogan, K., y Bostanci, S. (2009). Production of xylooligosaccharides by controlled acid hydrolysis of lignocellulosic materials. *Carbohydrate Research*, 344(5), 660-666. doi: 10.1016/j.carres.2009.01.015
- Alarcón, F. y Dufour, D. (1998) Almidón agro de yuca en Colombia: Producción y recomendaciones. *Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT)*, 268(1).
- Amador, K.; Rojas, Ó., Alvarado, P., y Vega, J. (2012) Obtención de xilosa a partir de desechos lignocelulósicos de la producción y proceso industrial de la piña (*Ananascomusus*). *Uniciencia*, 26(1-2), 75-89.
- Amiri, H., y Karimi, K. (2013). Efficient dilute-acid hydrolysis of cellulose using solvent pretreatment. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 52(33), 11494-11501.
- Arantes, V. y Saddler, J. (2010). El acceso a la celulosa limita la eficiencia de la hidrólisis enzimática: el papel de la amorfogénesis. *Biotecnología Biocombustibles* 3(1), 1-11. doi: [10.1186/1754-6834-3-4](https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-4)
- Arvela, P., Salmi, T., Holmbom, B., Willfor, S., y Murzin, D. Y. (2011). Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses-a review. *Chemical reviews*, 111(9), 5638-5666. doi: 10.1021/cr2000042

- Bajpai, P. (2016). Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Pretreatment of lignocellulosic biomass for Biofuel Production* (pp. 17-70). Springer, Singapore.
- Balan V, Bals B, Chundawat SP, Marshall D y Dale B. (2009). Lignocellulosic biomass pretreatment using AFEX. *Methods Mol Biofuels*, 581, 61–77. doi: 10.1007/978-1-60761-214-8_5
- Bals, B., Wedding, C., Balan, V., Sendich, E., y Dale, B. (2011). Evaluating the impact of ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment conditions on the cost of ethanol production. *Bioresource technology*, 102(2), 1277-1283. doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.058
- Barrera, V., Tapia, C., y Monteros, A. (2004). *Raíces y tubérculos andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador*. INIAP. Recuperado de: https://cipotato.org/wp-content/uploads/2014/06/RTAs_Ecuador_00.pdf (Marzo, 2022)
- Brown, R.M. (2004). Cellulose Structure and Biosynthesis: what is on the store for the 21st Century? *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42(3), 487-495. doi: <https://doi.org/10.1002/pola.10877>
- Castro, N., y Verbel, J. (2011). Química verde: Un nuevo reto–Green chemistry: A new challenge. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21(2), 169-182.
- Chen, H., Chen, B., Su, Z., Wang, K., Wang, B., Wang, y Qin, P. (2020). Efficient lactic acid production from cassava bagasse by mixed culture of *Bacillus coagulans* and *Lactobacillus rhamnosus* using stepwise pH controlled simultaneous saccharification and co-fermentation. *Industrial Crops and Products*, 146(15), 112175. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112175>
- Chundawat, S., Venkatesh, B. y Dale, B. (2007). Effect of particlesize based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnology and Bioengineering*, 96, 219–231. doi: <https://doi.org/10.1002/bit.21132>
- CIAT (1967). Centro de internacional de agricultura tropical. Investigación en yuca. Recuperado de: <http://ciat.cgiar.org/es/investigacion-en-yuca?lang=es> (Marzo, 2022).
- Cobana, M., y Antezana, R. (2007) Proceso de extracción de almidón de yuca por vía seca. *Revista Boliviana de Química*, 24(1), 78-84.
- Cuvilas, C. y Yang, W. (2012). Spruce pretreatment for thermal application. Water, alkaline, and diluted acid hydrolysis. *Energy Fuels*, 26(10), 6426-6431. doi: <https://doi.org/10.1021/ef301167v>
- Dale, B. E. (1986) *Method for increasing the reactivity and digestibility of cellulose with ammonia*. (Patente de EU, No.4600590A).
- De Castro A. y Pereira N. (2010) Producao, propiedades e aplicacao de celulasas na hidrolise de residuos agroindustriais. *Quim. Nova*, 33(1), 181-188. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100031>
- Duarte, L., Fernandes, T., Carvalheiro, F., y Gírio, F. (2009). Dilute acid hydrolysis of wheat straw oligosaccharides. *Applied biochemistry and biotechnology*, 153(1), 116-126. doi: 10.1007/s12010-008-8426-6
- Eklund R., Galbe M. y Zachi G. (1990) Optimization of temperature and enzyme concentration in the enzymatic saccharification of steam-pretreated willow. *Enzyme and Microbial Technology*, 12(3), 225-228.
- Fengel, D. y Wegener, G. (1984). Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. *Journal of Polymer*, 23(11), 613. doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1985.130231112>
- Gerena F. (2013). *Obtención de jarabes azucarados a partir de la hidrólisis química de residuos de cáscaras de naranja (citrus sinensis l var valencia) y papa (solanum tuberosum) variedad diacol capiro (r-12) para ser empleados como edulcorantes en la industria de alimentos*. (Proyecto de Titulación). Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/305366435_Sorbitol_Production_From_Biomass_and_Its_Global_Market (Marzo, 2022)
- Gupta, R., Sharma, K. y Kuhad, R. C. (2009). Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of *Prosopis juliflora*, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis*-NCIM 3498. *Bioresource Technology*, 100(3), 1214-1220. doi: 10.1016/j.biortech.2008.08.033
- Hoffer, B. (2003). The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *Applied Catalysis A: General*, 253(2), 437-452. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00553-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00553-2)
- Ichikawa, Y., Kitamoto, Y., Kato, N., y Mori, N. (1989). *Preparation of gluconic acid and sorbitol*. (Patente de Europa EP322, 723).
- Inguillay P. (2020). *Estudio del Efecto de la Fermentación del Hidrolizado de Almidón de Bagazo de Yuca (Manihot esculenta crantz) Variedades INIAP 650 Y 651 con una Cepa de Lactobacillus leichmannii ATCC 7830 para la Obtención de Ácido Láctico*. (Proyecto de titulación). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Jiang, Y., Ding, N., Luo, B., Li, Z., Tang, X., Zeng, X., Sun, Y., Liu, S., Lei, T. y Lin, L., (2017) Chemical structure change of magnesium oxide in the wet oxidation delignification process of biomass with solid alkali. *ChemCatChem* 9, 2544–2549.
- Katzen, R. y Schell, D. J. (2006) *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Lavarack, B., Griffin, G. y Rodman, D. (2002). The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and bioenergy*, 23(5), 367-380. doi: 10.1016/S0961-9534(02)00066-1
- Liguori, R. y Faraco, V. (2016). Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. *Bioresource Technology*, 215, 13–20. doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.054
- Liu, Q., Cheng, H., Wu, J., Chen, X., Ying, H., Zhou, P., y Chen, Y. (2015). Long-term production of fuel ethanol by immobilized yeast in repeated-batch simultaneous saccharification and fermentation of cassava. *Energy y Fuels*, 29(1), 185-190. doi: <https://doi.org/10.1021/ef5018576>
- Magalhães A., de Carvalho, J, de Melo Pereira, G., Karp, S., Câmara, M., Medina, J. y Soccol, C. (2019). Lignocellulosic biomass from agro-industrial residues in South America: current developments and perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(6), 1505-1519. doi: 10.1002/bbb.2048
- Martínez, E., Villarreal, M., Almeida, J., Solenzal, A., Canilha, L. y Mussatto, S. (2002) Uso de diferentes materias primas para la producción biotecnológica de xilitol. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3, 295-301.
- Mat Yusoff, M.; Gordon, M. H. y Niranjan, K. (2015) Aqueous enzyme assisted oil extraction from oilseeds and emulsion de-emulsifying methods: a review. *Trends Food Science Technology*, 41, 60–82.
- McMillan J. (1994) Pretreatment of lignocellulosic biomass. *ACS Symposium Series*, 556, 292–324.
- Moxley, G., Zhu, Z., y Zhang, Y. H. P. (2008). Efficient sugar release by the cellulose solvent-based lignocellulose fractionation technology and enzymatic cellulose hydrolysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(17), 7885-7890. doi: <https://doi.org/10.1021/jf801303f>
- Mussatto, S. y Roberto, I. (2005). Acid hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain to produce xylitol. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(14), 2453-2460. doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2276>
- Nadar, S., Rao, P. y Rathod, V. (2018). Enzyme assisted extraction of biomolecules as an approach to novel extraction technology: A review. *Food Research International*, 108, 309-330. doi: 10.1016/j.foodres.2018.03.006
- Naziri, E.; Nenadis, N.; Mantzouridou, F. y Tsimidou, M. Z. (2014). Valorization of the major agrifood industrial by-products and waste from

- Central Macedonia (Greece) for the recovery of compounds for food applications. *Food Research International*, 65, 350–358.
- Obama, P., Ricochon, G., Muniglia, L. y Brosse, N. (2012). Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion. *Bioresource technology*, 112, 156-163. doi: 10.1016/j.biortech.2012.02.080
- Ochoa J. y Roncal, T. (2018) Production of Sorbitol from Biomass. *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*. Singapur: Springer. (pp. 265-310).
- Ortiz, M. E. (2014). *Producción de manitol por bacterias lácticas*. (Disertación Doctoral). Recuperado de: <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/80076> (Marzo, 2022).
- Pan, X. (2008). Role of functional groups in lignin inhibition of enzymatic hydrolysis of cellulose to glucose. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2(1), 25-32. doi: <https://doi.org/10.1166/jbmb.2008.005>
- Rabatafika, H., Bchir, B., Blecker, C., Paquot, M. y Wathelet, B. (2014) Comparative study of alkaline extraction process of hemicelluloses from pear pomace. *Biomass Bioenergy*, 61, 254–264.
- Ramos L. (2003). The chemistry involved in the steam treatment lignocellulosic materials. *Quimica Nova*, 26(6), 863-871. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600015>
- Reese T. (1955). Microbiological Process Report Enzymatic Hydrolysis of Cellulose Pioneering. *Research Division, Quartermaster Research and Development Center, Natick, Massachusetts*, 4.
- Roli, N., Yussof, H., Seman, M., Saufi, S. y Mohammad, A. (2016). Separating xylose from glucose using spiral wound nanofiltration membrane: effect of cross-flow parameters on sugar rejection. *Materials science and engineering*, 162(1), 12035. doi: 10.1088/1757-899X/162/1/012035
- Román, Y., Techeira, N., Yamarte, J., Ibarra, Y. y Fasendo, M. (2015) Caracterización físico-química y funcional de los subproductos obtenidos durante la extracción del almidón de musáceas, raíces y tubérculos. *Interciencia*, 40(5), 350–356.
- Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T. y Arai, K. (2000). Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 39(8), 2883-2890. doi: <https://doi.org/10.1021/ie990690j>
- Shintani, T. (2019). Food industrial production of monosaccharides using microbial, enzymatic, and chemical methods. *Fermentation*, 5(2), 47. doi: <https://doi.org/10.3390/fermentation5020047>
- Silva, J., Bispo, R., Ruy, A., Delgado, Y. y Pontes, L. (2019) Economic and technological aspects of chemical sorbitol production/Aspectos económicos y tecnológicos de la producción de sorbitol por vía química. *Revista Cubana de Química*, 31(3).
- Silveira, M. y Jonas, R. (2002). The biotechnological production of sorbitol. *Applied microbiology and biotechnology*, 59(4), 400-408. doi: 10.1007/s00253-002-1046-0
- Singh nee' P. y Pandey, A. (2009). *Biotechnology for Agro-Industrial-Residues-Utilisation*. Springer.
- Sivamani, S. y Baskar, R. (2018). Process design and optimization of bioethanol production from cassava bagasse using statistical design and genetic algorithm. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 48(9), 834–841. doi: <https://doi.org/10.1080/10826068.2018.1514512>
- Sun, H., Yoshida, S., Park, N., y Kusakabe, I. (2002) Preparation of (1→ 4)-β-D-xylooligosaccharides from an acid hydrolysate of cotton-seed xylan: suitability of cotton-seed xylan as a starting material for the preparation of (1→ 4)-β-D-xylooligosaccharides. *Carbohydrate Research*, 337(7), 657-661.
- Sundaram, V. (2017). Understanding the Impacts of Ammonia Fiber Expansion (AFEX™) Pretreatment and Densification on Densified Products Quality and the Bioproducts Yield Through Enzymatic Hydrolysis and Fast Pyrolysis. (Disertación ddoctoral). Recuperado de: <https://openprairie.sdstate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2147&context=etd> (Marzo, 2022)
- Taherzadeh, M., Eklund, R., Gustafsson, L., Niklasson, C. y Lidén, G. (1997). Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood. *Industrial y engineering chemistry research*, 36(11), 4659-4665. doi: <https://doi.org/10.1021/ie9700831>
- Tamaki, F., Araujo, É., Rozenberg, R. y Marana, S. (2016). A mutant β-glucosidase increases the rate of the cellulose enzymatic hydrolysis. *Biochemistry and biophysics reports*, 7, 52-55. doi: 10.1016/j.bbrep.2016.05.014
- Wulff, N. (2002). *Caracterización enzimática de las células XF-810, XF-818 y XF- 2708 de Xylella fastidiosa y purificación de proteína XF-818, expressas en Eschirischia Coli*. (Disertación doctoral). USP- Piracicaba.
- Xu, X., Wu, X., Cui, Y., Cai, Y., Liu, R., Long, M. y Chen, Q. (2014). Enzymatic saccharification of cassava residues and glucose inhibitory kinetics on β-glucosidase from *Hypocrea orientalis*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(47), 11512-11518. doi: 10.1021/jf5039663
- Yang, R., Meng, D., Hu, X., Ni, Y. y Li, Q. (2013). Saccharification of pumpkin residues by coculturing of *Trichoderma reesei* RUT-C30 and *Phanerochaete chrysosporium* Burdsall with delayed inoculation timing. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(38), 9192-9199. doi: <https://doi.org/10.1021/jf402199j>
- Ye, K., Tang, Y., Fu, D., Chen, T. y Li, M. (2021). Effect of magnesium oxide pretreatment on the delignification and enzymatic hydrolysis of corncob. *Industrial Crops and Products*, 161, 113170. doi: 10.1016/j.indcrop.2020.113170
- Yue, Z., Xuesong, T., Wei, Q., Qiong, W., Xinshu, Z. y Zhenhong, Y. (2017) The pretreatment of pennisetum hybrid by using composite solid base CaO/MgO to enhance enzymatic digestibility. *Acta Energiæ Solaris Sinica* 38, 1447–1452.
- Zhang P., Himel M. y Mielenz J. (2006). Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies. *Biotechnolgy Advances*, 24, 452-481. doi: 10.1016/j.biotechadv.2006.03.003
- Zhang, Y. H. P., Zhu, Z., Rollin, J., y Sathitsuksanoh, N. (2010). Advances in cellulose solvent-and organic solvent-based lignocellulose fractionation (COSLIF). *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, 365-379. doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.088
- Zhao, X., Zhang, L. y Liu, D. (2011). Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(4), 465-482. doi: <https://doi.org/10.1002/bbb.1331>