

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Estudio de las Opciones de Reutilización Energética o Material de
Cáscaras de Naranja**

Carolina Elizabeth Ulloa Espinosa

Tesis de grado presentada como requisito para la
obtención del título de Ingeniero Químico

Quito
Mayo de 2012

Universidad San Francisco de Quito
Colegio de Ciencias e Ingeniería, El Politécnico

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

**Estudio de las Opciones de Reutilización Energética o Material de
Cáscaras de Naranja**

Carolina Elizabeth Ulloa Espinosa

Daniela Almeida Streitwieser, Dr.-Ing.
Directora de Tesis



César Zambrano, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis



Gustavo Muñoz, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis



Santiago Gangotena, Ph.D.
Decano del Colegio de Ciencias e Ingeniería



Quito, mayo de 2012

© Derechos de Autor

Carolina Elizabeth Ulloa Espinosa

2012

Agradecimientos

A Daniela Almeida, Dr.-Ing., Directora de Tesis y del LaDEA, por liderar este proyecto y hacer posible su desarrollo.

A Carlos Fabara, M.Sc., Director del Departamento de Química e Ingeniería Química, por su apoyo a lo largo de la carrera y el transcurso de este proyecto.

A los profesores del Departamento de Química e Ingeniería Química, por los conocimientos impartidos.

A los miembros del Comité de Tesis; César Zambrano, Ph.D., y Gustavo Muñoz, Ph.D.; por las revisiones hechas a esta tesis.

A mis padres y hermana por brindarme su apoyo incondicional a lo largo de mi vida estudiantil y por darme la oportunidad de alcanzar mis objetivos, y a mis amigos por su comprensión y compañía.

Resumen

El presente proyecto se enfoca en la evaluación de los distintos productos y compuestos que es posible extraer a partir de los desechos de cáscara de naranja provenientes de la producción de jugos. Se estudian varios métodos para la extracción de pectinas y aceites esenciales, así como los procedimientos para la preparación de fibra y harina, y la transformación del material vegetal en bioetanol. La valoración se lleva a cabo en función del rendimiento alcanzado y de las características físico-químicas de los productos. Posteriormente, se realiza un estudio de prefactibilidad para la implementación a nivel industrial de los procesos seleccionados. La evaluación de la obtención de pectina alcanza rendimientos del 7.4% en base húmeda con un grado de esterificación del 36%, siendo estas pectinas de bajo metoxilo. El estudio de prefactibilidad indica que es posible su producción industrial a un costo de \$17.55 por kg de pectina. El estudio realizado para la preparación de harinas y fibra presenta rendimientos del 22.3%. Se logra la preparación de harinas con propiedades funcionales de interés para la formulación de productos de consumo humano, y con una composición proximal adecuada para el enriquecimiento de balanceados de consumo animal. La valoración posterior indica que es posible su producción a un costo de \$0.51 por kg de harina. La evaluación de la producción de aceites esenciales considera un rendimiento de 0.3%, en donde el producto se caracteriza por una densidad de 0.845 g/mL y un índice de refracción de 1.575. La producción de aceites esenciales se puede llevar a cabo a nivel industrial a un costo de \$70.1 por kg de aceite esencial. El estudio sobre la transformación del material vegetal en bioetanol reflejó rendimientos muy bajos, debido a la dificultad de remover el compuesto limoneno presente en la cáscara de naranja responsable de la acción fungicida sobre las levaduras. El método requiere una investigación más profunda, y por ello actualmente no es posible el desarrollo de un diseño de producción a escala industrial. Los procesos cuyo costo de producción es rentable para la aplicación industrial son la obtención de pectina, y preparación de harinas y fibra, no así la extracción de los aceites esenciales. Se recomienda investigar la combinación de métodos para la obtención de varios productos simultáneamente, de forma que se pueda rentabilizar el proceso de obtención de aceites esenciales.

Abstract

The present project focuses on the evaluation of the various products and compounds that can be extracted from the orange peel waste generated from the juice production process. Several methods are investigated for the extraction of essential oils and pectins. The procedures for the preparation of fiber and citric flour, as well as the transformation of the vegetal waste in bioethanol are studied. The evaluation is carried out according to the yield achieved and the physico-chemical characteristics of the products. Subsequently, a feasibility study for the industrial implementation of the selected processes is carried out. Evaluation of pectin extraction yields a 7.4% on wet base with a degree of esterification of 36%, meaning the product is a low-methoxyl pectin. The feasibility study indicates a potential for industrial production at a cost of \$ 17.55 per kg of pectin. The study for the preparation of flour and fiber shows yields of 22.3%. The procedure for the preparation of flour achieves a product with functional properties of interest for the formulation of products for human consumption, and with a proximal composition suitable for the enrichment of balanced food for animal consumption. Subsequent assessment indicates that it is possible to produce citric flour and fiber at a cost of \$ 0.51 per kg of flour. Evaluation of the production of essential oils considers a yield of 0.3%, wherein the product is characterized by a density of 0.845 g/mL and a refractive index of 1.575. The production of essential oils can be carried out on an industrial scale at a cost of \$70.1 per kg of essential oil. The study on the transformation of plant material into ethanol reflected very low yields, due to the inability to remove the compound limonene, the responsible in orange peel for the fungicidal action on yeasts. The method requires further investigation, and it is therefore not possible to develop a design for industrial scale production. The processes profitable for industrial application due to its costs of production are the extraction of pectin, the preparation of fiber and citrus flour. It is recommended to research the combination of methods for the coupled production of several products, so as to achieve an efficient process for obtaining essential oils.

Tabla de Contenido

Resumen	v
Abstract	vi
Tabla de Contenido	vii
Índice de Figuras	xii
Índice de Tablas	xiv
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación del proyecto	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo general	3
1.3.2. Objetivos específicos	3
2. Fundamentos teóricos	4
2.1. Residuos de naranja como materia prima	4
2.2. Descripción de las partes de la naranja	5
2.2.1. Flavedo	6
2.2.2. Albedo	6
2.2.3. Vesículas	7
2.3. Caracterización fisicoquímica de los residuos de naranja	8
2.4. Obtención de pectina	9
2.4.1. Descripción química de la pectina	9
2.4.2. Aplicación industrial de la pectina	10
2.4.3. Procesos de obtención de pectinas	11
2.5. Obtención de harina	12
2.5.1. Descripción de las harinas cítricas	12
2.5.2. Aplicaciones industriales de las harinas cítricas	14

2.5.3.	Proceso de obtención de harinas cítricas.....	15
2.6.	Obtención de fibra dietética	17
2.6.1.	Descripción química de la fibra dietética.....	17
2.6.2.	Aplicaciones de la fibra dietética.....	18
2.6.3.	Proceso de obtención de fibra dietética	18
2.7.	Obtención de aceites esenciales.....	19
2.7.1.	Descripción química de los aceites esenciales	19
2.7.2.	Aplicaciones industriales de los aceites esenciales	21
2.7.3.	Proceso de obtención de aceites esenciales.....	22
2.8.	Obtención de bioetanol	24
2.8.1.	Descripción del bioetanol.....	24
2.8.2.	Aplicaciones del bioetanol	24
2.8.3.	Proceso de obtención de bioetanol	25
2.9.	Caracterización de los productos.....	27
2.9.1.	Caracterización de la pectina.....	27
2.9.2.	Caracterización de la harina	29
2.9.3.	Caracterización de la fibra dietética	30
2.9.4.	Caracterización de los aceites esenciales.....	30
2.9.5.	Caracterización del bioetanol.....	32
3.	Materiales y métodos experimentales	33
3.1.	Caracterización de la materia prima	33
3.1.1.	Sólidos totales.....	33
3.1.2.	Sólidos totales orgánicos.....	33
3.1.3.	pH	34
3.1.4.	Demanda química de oxígeno	35
3.2.	Proceso de obtención de pectina.....	36
3.2.1.	Diseño experimental	36

3.2.2.	Extracción de pectina.....	38
3.3.	Proceso de obtención de harina cítrica.....	40
3.3.1.	Diseño experimental.....	40
3.3.2.	Obtención de harina cítrica.....	41
3.4.	Proceso de obtención de fibra dietética.....	42
3.4.1.	Diseño experimental.....	42
3.4.2.	Obtención de fibra dietética.....	43
3.5.	Proceso de obtención de aceites esenciales.....	43
3.5.1.	Diseño experimental.....	43
3.5.2.	Obtención de aceites esenciales.....	44
3.6.	Proceso de obtención de bioetanol.....	46
3.6.1.	Diseño experimental.....	46
3.6.2.	Obtención de bioetanol.....	47
3.7.	Caracterización de los productos.....	49
3.7.1.	Grado de esterificación de la pectina.....	49
3.7.2.	Propiedades de la harina cítrica.....	50
3.7.3.	Caracterización de la fibra dietética.....	56
3.7.4.	Caracterización de los aceites esenciales.....	57
3.7.5.	Caracterización del bioetanol.....	58
4.	Resultados y discusión.....	59
4.1.	Caracterización de la materia prima.....	59
4.2.	Productos obtenidos y sus características.....	62
4.2.1.	Resultados de la obtención de pectinas.....	62
4.2.1.	Resultados de la obtención de harinas.....	66
4.2.2.	Resultado de la obtención de fibra.....	69
4.2.3.	Resultado de la obtención de aceites esenciales.....	69
4.2.4.	Resultados de la obtención de bioetanol.....	71

5.	Cálculos de prefactibilidad	72
5.1.	Producción de pectinas.....	73
5.1.1.	Diagrama de bloque	73
5.1.2.	Balance de masa	75
5.1.3.	Balance de energía	78
5.1.4.	Diagrama de flujo	80
5.1.5.	Dimensionamiento y especificación de equipos.....	82
5.1.6.	Estimación del capital de inversión	84
5.1.7.	Costos de producción.....	85
5.2.	Producción de harinas	87
5.2.1.	Diagrama de bloques	88
5.2.2.	Balance de masa	88
5.2.3.	Balance de energía	89
5.2.4.	Diagrama de flujo	90
5.2.5.	Dimensionamiento y especificación de equipos.....	91
5.2.6.	Estimación del capital de inversión	91
5.2.7.	Costos de producción.....	92
5.3.	Producción de fibra	94
5.4.	Producción de aceites esenciales	95
5.4.1.	Diagrama de bloques	95
5.4.2.	Balance de masa	96
5.4.3.	Balance de energía	96
5.4.4.	Diagrama de flujo	97
5.4.5.	Dimensionamiento y especificación de equipos.....	99
5.4.6.	Estimación del capital de inversión	99
5.4.7.	Costos de producción.....	100
5.5.	Producción de bioetanol.....	102

5.6. Comparación económica de los productos propuestos	102
6. Conclusiones	104
7. Recomendaciones.....	106
8. Bibliografía	107
9. Anexos.....	115

Índice de Figuras

Figura 1. Partes de la naranja	5
Figura 2. Estructura química de la pectina	10
Figura 3. Estructura química del terpeno d-limoneno	20
Figura 4. Esquema de la destilación por arrastre de vapor [44]	22
Figura 5. Esquema de la extracción continua con solvente orgánico [45]	23
Figura 6. Cromatografía de exclusión molecular [52]	28
Figura 7. Reactor HACH DRB 200 y colorímetro HACH DR/890	35
Figura 8. Procesador de comida Hamilton Beach	39
Figura 9. Molino de tornillo para cereales	42
Figura 10. Destilación por arrastre de vapor	45
Figura 11. Rotavapor	45
Figura 12. Aparato de Soxhlet	46
Figura 13. Medios de cultivo GYE	48
Figura 14. Bioensayos de fermentación para producción de etanol	49
Figura 15. Centrífuga	50
Figura 16. Refractómetro	58
Figura 17. Pelador mecánico	59
Figura 18. Sólidos totales en los desechos del procesamiento de jugos de naranja	60
Figura 19. Sólidos totales orgánicos en los desechos del procesamiento de jugos de naranja	61
Figura 20. Valores promedio de la demanda química de oxígeno de las diferentes partes del desecho de naranja	61
Figura 21. Rendimiento de pectina por partes en base seca	63
Figura 22. Rendimiento de pectina por método en base seca	64
Figura 23. Pectinas obtenidas por distintos métodos	65
Figura 24. Grado de esterificación de la pectina obtenida por distintos métodos	65
Figura 25. Harina cítrica obtenida del desecho de cáscara de naranja	66
Figura 26. Porcentaje de absorción de agua y aceite de la harina cítrica	67
Figura 27. Aceites esenciales diluidos en etanol	70
Figura 28. Diagrama de bloques para la producción de pectina	74
Figura 29. Diagrama de flujo del proceso de obtención de pectina	81
Figura 30. Diagrama de bloques para la producción de harina	88

Figura 31. Diagrama de flujo para el proceso de obtención de harinas	90
Figura 32. Diagrama de bloques para la producción de aceites esenciales	95
Figura 33. Diagrama de flujo para la producción de aceites esenciales	98

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición aproximada del albedo de los cítricos	7
Tabla 2. Composición aproximada del residuo lavado y deshidratado de vesículas	8
Tabla 3. Composición media de la harina de desechos de naranja en base seca	13
Tabla 4. Micronutrientes presentes en la harina de desechos de naranja en base seca	13
Tabla 5. Composición de fibra en la harina de residuos de naranja en base seca	13
Tabla 6. Polifenoles presentes en la harina de residuos de naranja en base seca	14
Tabla 7. Ejemplos de los tipos de secadores	16
Tabla 8. Composición proximal de la cáscara de naranja en base seca	19
Tabla 9. Composición química del aceite esencial de naranja	21
Tabla 10. Composición de la cáscara naranja en base seca	25
Tabla 11. Métodos oficiales de la AOAC	29
Tabla 12. Estudio de ubicación mayoritaria de pectinas	37
Tabla 13. Análisis de los distintos métodos de extracción y caracterización	38
Tabla 14. Diseño experimental para la obtención de harina cítrica	41
Tabla 15. Diseño experimental para el procesamiento de fibra dietética	43
Tabla 16. Diseño experimental para la obtención de aceites esenciales	44
Tabla 17. Diseño experimental para la producción de bioetanol por fermentación	47
Tabla 18. Composición del medio GYE	48
Tabla 19. Composición de la solución de nutrientes	48
Tabla 20. pH de las distintas partes constituyentes de la naranja	62
Tabla 21. Parámetros de operación de los métodos de extracción evaluados	64
Tabla 22. Análisis proximal de la harina cítrica	68
Tabla 23. Comparación del rendimiento de los dos métodos de extracción de aceites esenciales	69
Tabla 24. Características fisicoquímicas del aceite esencial	70
Tabla 25. Rendimiento promedio del proceso de producción de pectinas	73
Tabla 26. Descripción de las corrientes que intervienen en el proceso de extracción de pectina	75
Tabla 27. Balance de masa del proceso de secado inicial para la producción de pectina	75
Tabla 28. Balance de masa para el proceso de molienda para la producción de pectina	76
Tabla 29. Balance de masa del proceso de extracción para la producción de pectina	76

Tabla 30. Balance de masa del primer proceso de filtración para la producción de pectina	76
Tabla 31. Balance de masa del proceso de precipitación para la producción de pectina.....	77
Tabla 32. Balance de masa del segundo proceso de filtración para la producción de pectina	77
Tabla 33. Balance de masa del proceso de secado final para la producción de pectina	77
Tabla 34. Balance de masa del proceso de destilación de etanol para la producción de pectina	78
Tabla 35. Capacidad calorífica de los materiales que intervienen en el proceso de extracción de pectina.....	79
Tabla 36. Balance de energía para el proceso producción de pectina	80
Tabla 37. Descripción de flujos para el proceso de obtención de pectina	82
Tabla 38. Descripción de los equipos para el proceso de obtención de pectinas	82
Tabla 39. Dimensionamiento de equipos para la producción de pectina.....	83
Tabla 40. Costo de equipos para la producción de pectina	84
Tabla 41. Cálculo del capital de inversión para la producción de pectina.....	84
Tabla 42. Costo de materiales para la producción de pectina	85
Tabla 43. Costo energético para la producción de pectina.....	85
Tabla 44. Costo energético por el funcionamiento de máquinas para la producción de pectinas.....	86
Tabla 45. Cálculo de cargas sociales para el análisis de costo de personal para la producción de pectina	86
Tabla 46. Cálculo de costo de personal para la producción de pectina	86
Tabla 47. Cálculo de costo de producción del kg pectina.....	87
Tabla 48. Rendimiento promedio del proceso de producción de harinas	87
Tabla 49. Descripción de las corrientes que intervienen en el proceso de obtención de harinas	88
Tabla 50. Balance de masa para el proceso de secado para la producción de harinas.....	89
Tabla 51. Balance de masa para el proceso de molido para la producción de harinas	89
Tabla 52. Balance de energía para el proceso de producción de harinas.....	89
Tabla 53. Descripción de las corrientes que intervienen en la producción de harinas	90
Tabla 54. Descripción de los equipos empleados en la producción de harinas.....	90
Tabla 55. Dimensionamiento de equipos para la producción de harinas.....	91

Tabla 56. Costo de equipos para la producción de harinas	91
Tabla 57. Estimación del capital de inversión para la producción de harinas.....	92
Tabla 58. Costos energéticos para la producción de harinas.....	92
Tabla 59. Costos energéticos por el funcionamiento de la maquinaria para la producción de harinas	93
Tabla 60. Cálculo de cargas sociales para la producción de harina.....	93
Tabla 61. Cálculo de costo de personal para la producción de harina.....	94
Tabla 62. Cálculo de costos de producción de harinas	94
Tabla 63. Descripción de flujos para el proceso de extracción de aceites esenciales.....	95
Tabla 64. Balance de masa en la cámara de extracción para la extracción de aceites esenciales.....	96
Tabla 65. Balance de masa en el condensador de vapor para la extracción de aceites esenciales.....	96
Tabla 66. Balance de masa de la centrífuga para la separación de los aceites esenciales ...	96
Tabla 67. Balance de energía para el proceso de generación de vapor en el proceso de extracción de aceites esenciales.....	97
Tabla 68. Descripción de flujos para la producción de aceites esenciales.....	98
Tabla 69. Descripción de equipos para la producción de aceites esenciales.....	98
Tabla 70. Dimensionamiento de equipos para la extracción por arrastre de vapor.....	99
Tabla 71. Costo de los equipos para la extracción por arrastre de vapor.....	100
Tabla 72. Estimación del capital de inversión para la extracción de aceites esenciales	100
Tabla 73. Costo por materiales para la producción de aceites esenciales.....	101
Tabla 74. Costo energético para la producción de aceites esenciales.....	101
Tabla 75. Costo energético por el funcionamiento de las máquinas para la producción de aceites esenciales	101
Tabla 76. Estimación de los costos de producción de aceites esenciales	102
Tabla 77. Comparación de precios	102

1. Introducción

1.1. Antecedentes

En años recientes, en el Ecuador se ha incrementado la producción y comercialización de bebidas tanto alcohólicas como no alcohólicas, generando para el año 2006 un total de 600 millones de dólares de acuerdo a datos del Banco Central del Ecuador, con un crecimiento esperado del sector del 5.5% para el año 2007 [1]. Dentro de la categoría de bebidas no alcohólicas se clasifican a los jugos de fruta que constituyen el 3.08% del volumen total de la producción nacional de dichas bebidas [1]. La producción nacional de jugos y concentrados de fruta se destina también para la exportación y constituye cerca del 3% del volumen total de exportaciones no tradicionales ecuatorianas [2].

De la amplia variedad de frutas que se producen en el país, en el año 2004 el 81.95% del total de frutas cítricas cosechadas fueron naranjas [3]. En el año 2006 se alcanzó una producción de alrededor de 150 mil toneladas métricas. Es un cultivo que en el periodo de los últimos 10 años ha experimentado un crecimiento entre un 15% y un 20% de acuerdo a datos del Ministerio de Agricultura [4]. Sin embargo, al terminar la temporada de cosecha entre los meses de julio agosto y septiembre, el país importa naranjas principalmente de Colombia, Chile, Estados Unidos, Perú y España [4].

La disponibilidad de la fruta y el crecimiento del sector industrial de producción de bebidas han permitido que en el país se incremente la elaboración de jugos frescos de naranja, lo cual genera un gran volumen de residuos compuestos principalmente por cortezas, restos de pulpa y semillas. En el país estos residuos son tratados como desechos sólidos urbanos y pasan por un sistema de recolección, almacenaje y disposición final que en resumen genera gastos tanto para las comercializadoras como para los sistemas públicos de aseo.

Por el contrario, lugares como Florida, que son grandes productores de desechos cítricos de similares características, han desarrollado e implementado sistemas industriales para el aprovechamiento de los residuos generados a partir de la producción de jugos y zumos de fruta. Dichos sistemas se enfocan en la transformación de los residuos cítricos en diversos productos de valor económico a través de procesos físicos, químicos y biológicos;

y con ello han logrado generar ingresos adicionales. Estos productos resultan de gran interés para las industrias comercializadoras de productos como pectinas, harinas, aceites esenciales, entre otros [5].

1.2. Justificación del proyecto

En los procesos industriales se generan muchas veces grandes cantidades de productos secundarios durante la producción del producto deseado. Estos productos se tratan generalmente como desechos, si bien pueden ser potenciales materias primas para nuevos productos en función de sus características. Uno de los objetivos del Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas, LaDEA-USFQ, es la investigación de este tipo de desechos y las posibles transformaciones que podrían atravesar para el desarrollo de nuevos productos.

En el proceso de producción de jugos frescos de naranja, se aprovecha entre el 40 y el 50% del peso total de la fruta [6]. Los residuos que se obtienen del procesamiento de la naranja están constituidos principalmente por carbohidratos (mayoritariamente pectinas), fibra y proteínas, además de aceites esenciales en distintos porcentajes [7]. Estos compuestos pueden ser extraídos o separados para la generación de nuevos productos de valor comercial por medio de distintos procesos, tales como el aislamiento de la pectina, la preparación de harinas para el enriquecimiento de balanceados, el aprovechamiento de la fibra dietética, la extracción de esencias naturales, y la transformación de los carbohidratos presentes en bioetanol. El aprovechamiento de los residuos de naranja es entonces un proyecto interesante, pues éstos pueden ser utilizados como materia prima secundaria para nuevos procesos. La importancia de desarrollar un método para la transformación de los residuos generados en la producción de jugos frescos de naranja radica en que a través del mismo se puede lograr disminuir la cantidad de desechos, así como generar beneficios para las empresas comercializadoras del producto.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

El objetivo general del presente estudio es la evaluación del proceso de transformación de desechos de naranja de mayor potencial y el estudio de prefactibilidad para su implementación industrial.

1.3.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos del estudio son:

- Caracterización nutricional y físico-química de los residuos de naranja.
- Definición de los distintos procesos para la obtención de pectina, harinas, fibra dietética, esencias naturales, y bioetanol.
- Obtención de pectinas, harinas, fibra dietética, esencias naturales y bioetanol a nivel de laboratorio.
- Caracterización de los productos.
- Comparación de los distintos procedimientos y evaluación para su aplicación industrial.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Residuos de naranja como materia prima

Actualmente, el jugo de naranja es una de las bebidas de mayor consumo y en consecuencia el cultivo de naranjas es una actividad altamente difundida en el mundo. Más de la mitad de la producción mundial de frutas cítricas corresponde a la producción de naranjas cultivadas en regiones tropicales y subtropicales. El volumen total de la fruta no está compuesto enteramente por zumo. Del 50 al 60% del peso total constituye desechos conformados por la cáscara, semillas y residuos de las membranas. Estos desechos son ricos en nutrientes, sin embargo no se les otorga ninguna importancia comercial y se destinan principalmente a la alimentación de ganado, son dispuestos como desechos sólidos, o quemados por su alto poder calorífico, generando problemas ambientales [8,9].

Los residuos del procesamiento de naranja para la fabricación de jugos pueden ser materia prima para la extracción de distintos compuestos, dada que su composición es alta en pectinas, celulosa y hemicelulosa, además de la presencia de aceites esenciales en la corteza. Estos compuestos tienen una potencial aplicación industrial dado que las pectinas son utilizadas en la formulación de alimentos como agentes gelificantes; y la celulosa y hemicelulosa son componentes de la fibra dietaria. Asimismo, los aceites esenciales se utilizan como saborizantes o aromatizantes en alimentos, medicinas, cosméticos y productos de limpieza. Dada la composición de fibra, proteínas y grasas de los residuos de cáscara de naranja, se puede preparar harinas a partir de los mismos tanto para el enriquecimiento de balanceados de consumo animal como para la formulación de alimentos de consumo humano gracias a sus propiedades funcionales. Por otro lado, las cortezas son ricas en azúcares fermentables como glucosa, fructosa y sucrosa además de los polisacáridos insolubles mencionados. Luego de la hidrolización de los polisacáridos, es posible tratar estos desechos para la producción de etanol por vías fermentativas, ya que es un substrato ideal gracias a su bajo nivel de lignina [8]. Igualmente, la digestión anaerobia de los residuos de naranja hace posible la producción de una variedad de compuestos, incluyendo biogás [9].

2.2. Descripción de las partes de la naranja

La naranja es una fruta perteneciente al género *Citrus*, de forma esférica con un diámetro de seis a diez centímetros. Es originaria del sudeste de Asia, y fue introducida en América durante la colonización española y portuguesa. Existe un gran número de variedades de la misma, generadas por mutaciones naturales de acuerdo a condiciones del suelo y del clima, entre las que se distinguen tres grupos principales: las Navel, Blancas, y Sanguina. Las naranjas Navel se caracterizan por ser de gran tamaño, no tener semillas y por presentar un color que varía entre el naranja pálido al intenso. Comprende las variedades Navel, Navelate, Navelina, Washington Navel, entre otras. Las de variedad Blanca tienen un tamaño mediano a grande con una coloración de tonos amarillo-naranja, a naranja intenso. Son las más utilizadas para la fabricación de jugos por su abundante zumo a pesar de presentar semillas. Las variedades que encierra este grupo son las Valencia Late, Salustiana, Ambersweet, entre otras. Finalmente, las naranjas Sanguina se cultivan en el Mediterráneo, y se parecen a las naranjas Blancas con la variación del color de su pulpa, el cual tiene un pigmento rojo, y un sabor más dulce. Se cuentan dentro de este grupo a las variedades Sanguinelli y Maltaise [3].

En la fruta de la naranja se distinguen las siguientes partes principales: los segmentos en donde se encuentran las vesículas, el albedo, el flavedo y las semillas [10]. Su distribución se puede observar en la Figura 1 [10]:

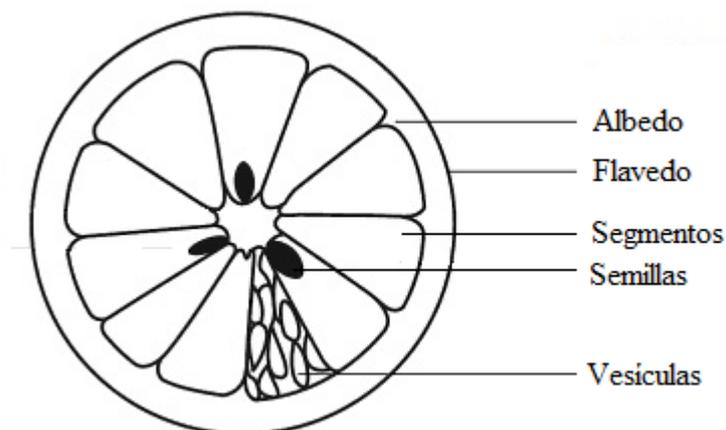


Figura 1. Partes de la naranja

Los desechos del procesamiento de las naranjas para la elaboración de jugos están compuestos por el albedo, flavedo, y restos de la membrana de los segmentos y de las vesículas. Cada parte de los residuos de naranja tiene una composición química distinta. A continuación se detallan las partes de mayor interés por su composición química.

2.2.1. Flavedo

El flavedo o exocarpo constituye la envoltura externa del fruto y se caracteriza por formar una cáscara coloreada compuesta por vesículas oleosas cubiertas por una capa cerosa protectora. Los componentes más importantes presentes en el flavedo de las naranjas son los pigmentos y aceites esenciales [11].

Los pigmentos son compuestos que otorgan la coloración a la fruta. Previo a la maduración predomina el pigmento clorofila que enmascara a los carotenos que le otorgan la coloración naranja al fruto en su maduración. En el flavedo de los cítricos, los principales carotenoides presentes son el caroteno, la xantofila y la criptoxantina. El contenido de carotenos en la naranja, es entre 30 y 300 mg/kg de corteza fresca. Además están presentes los pigmentos flavonas en una proporción pequeña, de 0.08 mg/kg de corteza fresca [12].

Los aceites esenciales están compuestos por fracciones volátiles, particularmente terpenos, compuestos hidrogenados y fenólicos. Son líquidos volátiles insolubles en agua, pero solubles en compuestos orgánicos como alcoholes, éter, aceites vegetales y minerales [13]. En la naranja, el 95% del total del aceite esencial está compuesto por el terpeno d-limoneno, el cual no aporta aroma, y un 4% por la fracción oxigenada constituida por compuestos altamente olorosos. El restante está compuesto por otros compuestos fenólicos [14].

2.2.2. Albedo

El albedo o mesocarpo es un tejido de carácter esponjoso y color blanco que se ubica por debajo del flavedo y que junto a este forma la corteza de la fruta. Contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y pectinas por lo que su función es otorgar estructura al fruto. Contiene además una cantidad baja de flavonoides.

El albedo de los cítricos presenta una composición química aproximada dada en la Tabla 1 [12]:

Tabla 1. Composición aproximada del albedo de los cítricos

Compuesto	Porcentaje [%]
Agua	75
Azúcares	9
Celulosa y lignina	6.5
Sustancias pécticas	4
Glucósidos (principalmente hesperidina)	3.5
Ácidos orgánicos	1.5
Otras	0.5

El albedo de las frutas cítricas está compuesto principalmente por agua, y es importante también la presencia de sustancias pécticas, pues por su capacidad gelificante se utiliza al albedo de los cítricos en la preparación de mermeladas. Existe presencia de celulosa y lignina que se cuentan dentro de los componentes de la fibra dietética, y glucósidos que se encuentran también en el zumo de la fruta. Entre los azúcares mayoritarios presentes en el albedo de los cítricos predomina la glucosa, la fructosa y la sacarosa. De los ácidos orgánicos el mayoritario es el ácido cítrico, en un 90%, seguido por el ácido málico y el ácido oxálico.

2.2.3. Vesículas

En los restos de los segmentos se encuentran residuos del zumo y de las vesículas de la fruta, con presencia de compuestos como azúcares, ácidos, minerales, y vitaminas como la vitamina C [12]. Luego de la extracción industrial del zumo, el mismo contiene una fracción de entre el 10 y el 15% de residuos de vesículas por lo que es centrifugado para su clarificación. En este proceso se recupera también un volumen importante de residuos de vesículas, o pulpa, las cuales son lavadas para retirar los residuos de zumo, y posteriormente deshidratadas. Las vesículas lavadas y deshidratadas tienen una composición dada en la Tabla 2[11,12]:

Tabla 2. Composición aproximada del residuo lavado y deshidratado de vesículas

Compuesto	Porcentaje [%]
Agua	11.7
Grasa	2.1
Proteína	7.5
Cenizas	2.5
Fibra bruta	9.8
Pectina	29
Carbohidratos	37.4

2.3. Caracterización fisicoquímica de los residuos de naranja

2.3.1. Sólidos Totales

Los sólidos totales (TS) son la medida de la suma de sólidos disueltos y sólidos en suspensión, tanto orgánicos como inorgánicos presentes en una muestra. Se componen tanto de compuestos volátiles como de compuestos no volátiles. Su determinación se realiza en función del peso del residuo que se obtiene luego de la evaporación de la parte líquida de la muestra a 105°C [15,16].

2.3.2. Sólidos orgánicos totales

Los sólidos orgánicos totales (oTS) son una medida de la cantidad de materia orgánica presente en la muestra. Se determinan por calcinación de los residuos obtenidos luego de la evaporación del agua presente en la muestra a 550°C, hasta que no se observen variaciones en el peso de la muestra. Las cenizas representan los sólidos inorgánicos presentes y la pérdida de peso de la muestra con respecto a la muestra seca representa el material volátil como medida del contenido orgánico [15,16].

2.3.3. Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno es un parámetro que indica la cantidad de oxígeno requerido para oxidar los compuestos orgánicos presentes en una muestra por medio de agentes fuertemente oxidantes en un medio ácido, y se expresa como mg O₂/L. No es un indicador de carbono orgánico total presente en una muestra debido a que algunos compuestos orgánicos no llegan a ser oxidados mientras que ciertos compuestos inorgánicos sí lo son [17].

Durante la prueba de demanda química de oxígeno, la materia orgánica se oxida hasta convertirse en dióxido de carbono y agua, mientras que el nitrógeno orgánico se convierte en amoníaco. El método más efectivo para la medición de este parámetro se basa en la digestión de una muestra con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio fuertemente ácido en presencia de un catalizador (Ag_2SO_4); para posteriormente medir la intensidad del color remanente del dicromato de potasio utilizando un espectrofotómetro. Este método es preferible sobre otros procedimientos debido al mayor potencial redox del dicromato de potasio y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras [17].

Un método de determinación del DQO es el método colorimétrico descrito en el manual de HACH de acuerdo al cual se calienta un volumen de muestra con un exceso de dicromato de potasio en presencia de ácido sulfúrico concentrado al 98.8% por un periodo de 2 horas [18].

2.3.4. pH

El valor de pH es una medida de la acidez de una disolución y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno presentes en la muestra, en donde la concentración se expresa en unidades de mol/L, y el pH al ser un logaritmo es un valor adimensional. Se expresa en una escala que va del 1 al 14, en donde el punto medio es el valor de pH 7. Valores menores indican una disolución de carácter ácido, y valores mayores describen una disolución básica o alcalina. El valor de pH 7 se define como pH neutro, en donde la cantidad de iones hidrógeno (H^+) es igual a la de iones hidroxilo (OH^-) por lo que la disolución es eléctricamente neutra. A medida que el pH aumenta, la cantidad de iones hidrógeno disminuye. El pH se mide por un método potenciométrico, a través de dos electrodos donde uno de ellos es un electrodo de referencia [19].

2.4. Obtención de pectina

2.4.1. Descripción química de la pectina

Las sustancias pécticas son polisacáridos vegetales formados a partir de moléculas de ácido D-galacturónico que se unen a través de enlaces glucosídicos alfa D (1,4) como se muestra en la Figura 2 [20]. Se clasifican como protopectina, ácidos pectínicos y ácido péctico. La protopectina es un polímero de ácido galacturónico altamente esterificado con grupos metilo y muy insoluble que se encuentra presente en las frutas inmaduras. Los

ácidos pectínicos son las llamadas pectinas y son polímeros de ácido galacturónico metilados. El ácido pectico es un derivado desmetilado del ácido pectínico de cadena corta presente en frutas excesivamente maduras [21].

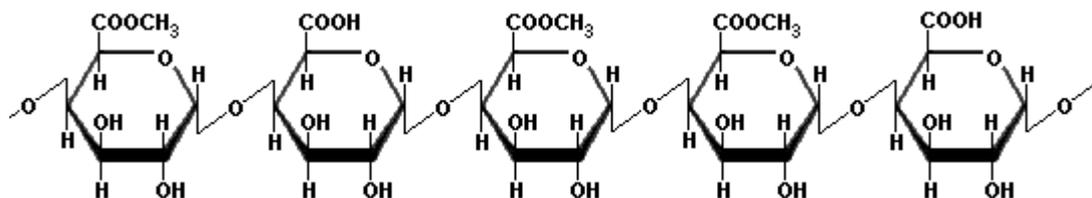


Figura 2. Estructura química de la pectina

Las pectinas son ácidos pectínicos de alto peso molecular, de un rango entre 20,000 y 300,000 g/mol, en las que los grupos carboxilos pueden estar esterificados con grupos metilo en proporciones variables. En función de la cantidad de grupos carboxilo esterificados, se clasifican a las pectinas en pectinas de alto metoxilo y pectinas de bajo metoxilo. Las pectinas con un grado de esterificación entre 55 % al 80% se consideran pectinas de alto metoxilo, y las pectinas con un porcentaje de grupos carboxilo esterificados entre el 18% y el 45% se conocen como pectinas de bajo metoxilo [22].

Son sustancias que se encuentran asociadas a la hemicelulosas en las paredes vegetales celulares y aportan firmeza a la estructura. En la corteza de la fruta, las pectinas son más esterificadas en la parte interna, y menos esterificadas en la periferia. En el caso de cítricos como el limón y la naranja, la corteza de la fruta contiene entre el 25 al 40% de pectinas en base seca [22]. Para el caso particular de la naranja, la literatura indica que la cantidad de pectina presente en su corteza es de aproximadamente 19% [8].

2.4.2. Aplicación industrial de la pectina

En la industria alimentaria las pectinas se utilizan para complementar la pectina natural en las frutas destinadas a la fabricación de conservas y mermeladas, además de en la elaboración de bebidas ya que forma un sistema coloidal que en algunos casos es deseable y otorga cuerpo al producto. En otros casos se elimina con el fin de clarificar el producto. Su importancia además radica en la capacidad de formar geles, la cual es una propiedad cuyo grado de manifestación depende del grado de esterificación, del pH, de la cantidad de sales disueltas y de la presencia de azúcares en la mezcla. En el caso de las pectinas de bajo metoxilo se requiere presencia de iones calcio y un pH entre 2.8 y 6.5. En el caso de las pectinas de alto metoxilo se requiere un pH entre 2 y 3.5 además de una

concentración del 60 al 65% de sacarosa para lograr la gelificación. Una pectina con mayor grado de metoxilación produce un gel más rígido [22].

2.4.3. Procesos de obtención de pectinas

Industrialmente, las pectinas comerciales se extraen mayoritariamente de las cortezas de los cítricos y a partir de los desechos de manzanas generados después de la obtención de la sidra [23]. Los procesos que atraviesa la materia prima mencionada muchas veces induce cambios como la desmetoxilación, o hidrolisis de los enlaces ester metoxílico y despolimerización la cual se refiere a la hidrolisis de los enlaces glucosídicos [22].

Para la extracción de la pectina existe una gran diversidad de métodos, los cuales se pueden dividir en convencionales y alternativos. Los métodos convencionales consisten en la extracción ácida de pectinas. Entre los ácidos más comunes se encuentran el ácido nítrico, clorhídrico, sulfúrico y cítrico. En la siguiente etapa se utilizan agentes precipitantes donde el más común es el etanol. Dependiendo de los parámetros de procesamiento como pH, temperatura y tiempo de extracción que se utilicen; además de factores ambientales durante el cultivo de la fruta, se obtiene un rendimiento diferente además de características distintas de las pectinas obtenidas [11]. En este trabajo se utilizaron los métodos convencionales, y se comparó el rendimiento de los mismos para identificar el proceso más adecuado para la extracción de pectina. Los procedimientos utilizados se describen en la sección 3.2.

Los métodos alternativos consisten en la extracción con soluciones de distintas sales metálicas [24], además de métodos enzimáticos que se encuentran en proceso de investigación [25]. Existen estudios que se enfocan en el pretratamiento de la cáscara de naranja con microondas para la posterior extracción ácida de la pectina [26].

La diversidad de métodos de extracción de pectinas se debe a que la calidad y las características de la pectina dependen del método de obtención, y en función de sus características se enfoca su aplicación. Por ejemplo, las pectinas de bajo metoxilo son utilizadas en el desarrollo de productos dietéticos por no requerir la adición de sacarosa para formar un gel. Entre los varios procesos patentados, existe uno que se basa en la conversión de la pectina en su sal cálcica en medio líquido para posterior secado del pectinato [27]. Otro proceso consiste en la solubilización de la pectina al ponerla en

contacto con una proteína comestible, para su posterior precipitación utilizando un solvente [27]. Se pueden obtener pectinas utilizando calentamiento por microondas y tratamientos de presión [27]. Muchos de los métodos de extracción tienen un impacto ambiental considerable debido a la utilización de ácidos fuertes por lo que se busca desarrollar métodos biotecnológicos de menor impacto, y métodos ambientalmente amigables. Uno de estos métodos tiene como principio la recuperación de pectina por intercambio iónico de la fracción sólida del producto de la reacción de la fibra comestible con una solución de metales alcalino-térreos [27]. Otros procesos biotecnológicos buscan utilizar microorganismos que actúen sobre el tejido vegetal y permitan la liberación de la pectina [25].

2.5. Obtención de harina

2.5.1. Descripción de las harinas cítricas

Las harinas cítricas son productos en forma de polvo granulado que se obtienen a través de procesos de secado y molienda de los desechos de frutas cítricas que se generan luego del procesamiento industrial de las mismas para la elaboración de jugos y mermeladas. Los desechos de frutas cítricas a partir de los cuales se obtienen las harinas cítricas están compuestos principalmente por las cáscaras, semillas y membranas capilares. Las cáscaras son fuente de antioxidantes naturales como los compuestos fenólicos y ácido ascórbico, además de fibra dietética, y minerales [28]. Los antioxidantes son vitaminas, minerales o enzimas que inhiben la acción destructora de los radicales libres producto de los procesos oxidativos del cuerpo sobre las células, proteínas y ADN por lo que son de importancia en la prevención de enfermedades degenerativas [29]. Los desechos además están compuestos por carbohidratos simples y polisacáridos no amiláceos como pectinas, celulosa, hemicelulosa y lignina que son fuente de fibra dietética [28]. Contienen además proteínas y compuestos lipídicos en distintos porcentajes.

Para la harina de desechos de naranja, la literatura indica una composición de macronutrientes dada en la siguiente Tabla 3 [28]:

Tabla 3. Composición media de la harina de desechos de naranja en base seca

Parámetros	Porcentaje [%]
Humedad	3,31
Ceniza	4,86
Grasa	1,64
Proteína	5,07

La harina de desechos de naranja tiene presencia de metales y otros compuestos que funcionan como micronutrientes en la alimentación de los seres vivos. La composición de micronutrientes de la harina de desechos de naranja que indica la literatura se describe en la Tabla 4 [28]:

Tabla 4. Micronutrientes presentes en la harina de desechos de naranja en base seca

Micronutrientes	[mg/100g]
Calcio	27,34
Magnesio	8,64
Zinc	0,38
Ácido Ascórbico	16,25
Carotenoides totales	2,25

Estudios sobre el aporte de las propiedades funcionales de la fibra en la dieta animal han determinado que la misma contribuye a un mejor crecimiento y características de los animales de crianza. Por esa razón la investigación se enfoca en la búsqueda de fuentes potenciales para el enriquecimiento del alimento animal. La literatura con respecto al análisis químico de la harina de residuos de naranja indica la composición de fibra dietética en sus distintas formas que se muestra en la Tabla 5 [28]:

Tabla 5. Composición de fibra en la harina de residuos de naranja en base seca

Fibra	[mg/100g]
Fibra dietética insoluble	48,03
Fibra dietética soluble	1,77
Fibra dietética total	49,78

Finalmente, la presencia de compuestos fenólicos en la cáscara de naranja es representativa y existen estudios que por su enfoque en el estudio de compuestos antioxidantes han cuantificado los polifenoles presentes en la harina de residuos de naranja, dados en la Tabla 6 y expresados en equivalentes de ácido gálico (GAE) [28]:

Tabla 6. Polifenoles presentes en la harina de residuos de naranja en base seca

Concentración de polifenoles	[gGAE/ 100g]
Polifenoles totales	4,33

2.5.2. Aplicaciones industriales de las harinas cítricas

2.5.2.1. Consumo humano

Las harinas preparadas a partir de frutas deshidratadas tienen propiedades funcionales, y se pueden emplear como aditivos funcionales en distintos alimentos de consumo humano. Su adición a las formulaciones de alimentos aporta cambios a las características organolépticas como la textura y el aroma, así como a las características nutricionales en función de su contenido de fibra, proteína y grasa. Harinas con propiedades de hidratación pueden emplearse en la fabricación de galletas y harinas con propiedades emulsificantes pueden utilizarse en la formulación de helados. Además se pueden emplear como saborizantes y aromatizantes de los productos [30].

2.5.2.2. Consumo animal

Las harinas cítricas se utilizan como alimentos no convencionales con el fin de complementar necesidades nutricionales en la alimentación de ganado bovino, ovino y porcino. El ganado se alimenta muchas veces a partir de alimentos balanceados, cuya formulación se realiza a partir de varias fuentes para lograr la composición y balance requerido de proteína, grasa y fibra. Debido a su composición bromatológica, las harinas cítricas constituyen una fuente potencial de enriquecimiento en la formulación de alimento para la nutrición de animales rumiantes y no rumiantes. Además, representan una alternativa económicamente atractiva por ser un producto que se obtiene de los desechos de un proceso previo que también evita la contaminación ambiental [31].

Existe evidencia de que la utilización de las harinas en la alimentación de ganado bovino permite obtener canales de buena calidad, con alta productividad y mejor rentabilidad, donde los canales se refieren al cuerpo del bovino sacrificado al cual se le ha retirado cabeza, piel, vísceras y cañas [32]. Asimismo, se puede adicionar harinas de cítricos a la alimentación de ganado porcino con efectos positivos en los indicadores productivos de las madres y su descendencia [31].

2.5.3. Proceso de obtención de harinas cítricas

La obtención de harinas cítricas se basa en dos operaciones unitarias básicas, el secado de la materia y su posterior reducción de tamaño por molienda.

El secado se refiere a la reducción del contenido de agua de un material. El agua presente en un sólido puede hallarse asociada al mismo a través de distintas fuerzas de atracción, por lo cual se encuentra en el producto bajo diferentes formas de acuerdo al grado de asociación y relación con la estructura física y la naturaleza química de los tejidos. En productos hortícolas y frutícolas se distinguen cuatro formas de agua asociada [33]:

- Agua capilar: agua retenida en una fina red de espacios capilares extracelulares, dentro del tejido vegetal. Integra el fluido extracelular.
- Agua de solución: está presente como parte del fluido intracelular de los tejidos biológicos. Contiene sustancias y nutrientes solubles.
- Agua absorbida: agua retenida por unión a puntos electrostáticamente activos de las moléculas grandes que integran los tejidos, como proteínas y carbohidratos.
- Agua de composición: agua combinada por unión química específica con las sustancias que constituyen los tejidos de la fruta.

La eliminación del contenido de humedad de un sólido se refiere principalmente a la reducción del contenido de agua absorbida y agua de composición, y puede llevarse a cabo por tres vías:

- Procesos mecánicos
- Deshidratación osmótica
- Procesos térmicos

El secado es una operación que disminuye la cantidad de agua libre de un sólido, y la selección del método de secado se fundamenta principalmente en el contenido de humedad inicial, y el contenido al que se pretende llegar. Los procesos mecánicos reducen la cantidad de agua a través de métodos como el prensado. La deshidratación osmótica parte del principio de ósmosis y se aplica sometiendo al producto a un gradiente de concentración de agua que facilite su transporte, por inmersión en soluciones salinas o

jarabes. Estos dos métodos alcanzan contenidos de humedad mayores a los alcanzados por la tercera vía de secado térmico [34].

El secado térmico parte del principio de la transferencia de calor, por lo que se puede llevar a cabo por convección, conducción o radiación. Los secadores convectivos se conocen también como secadores directos, y son aquellos en los que se ponen en contacto gases calientes con el sólido húmedo para suministrar calor, vaporizar el agua y arrastrarla con la corriente. Se realiza generalmente a través del paso de una corriente de aire seco por el producto, en la que el agua del sólido se elimina por transferencia de masa de la misma desde la superficie del sólido hacia la corriente de aire. La corriente de aire seco es una corriente de aire cuyo contenido de humedad es menor al del producto, de forma que se genera un gradiente que favorece el transporte de masa de agua desde el producto hacia la misma. Se puede utilizar también otros gases calientes, como gases inertes o productos de la combustión [35]. El secado por conducción o secado indirecto, es aquel en el que se transmite calor al sólido húmedo a través de la pared que lo contiene vaporizando el líquido independientemente del medio calefactor. El secado por radiación utiliza energía radiante para evaporar el agua libre del producto, por medio de infrarrojos o refractarios calentados a gas. En la Tabla 7 se describen algunos ejemplos de los distintos tipos de secadores [35]:

Tabla 7. Ejemplos de los tipos de secadores

Tipo de secador	Fundamento	Ejemplos
Directo	El sólido húmedo se pone en contacto con una corriente de gas seco caliente que suministra calor para vaporizar el agua y arrastrarla.	Secadores de horno o estufa Secadores de bandejas o de armario Secadores de túnel Secadores de cinta transportadora Secador de torre o de bandejas giratorias Secadores de cascada Secadores rotatorios Secadores de lecho fluidizado Secadores por arrastre neumático Secadores por atomización
Indirecto	El calor se transmite a través de la pared que contiene al sólido húmedo para vaporizar el líquido.	Secadores de bandejas a vacío Secadores por sublimación (liofilizadores) Secadores de tornillo sin fin Secadores de rodillo

En el caso de la obtención de harinas cítricas, se utilizan por lo general secadores de bandejas en los que se deposita el sólido en capas poco profundas y el aire seco circula por la superficie, y secadores rotativos en los que el sólido se mueve a lo largo de un cilindro rotatorio y el aire circula en contracorriente [36].

Posterior al proceso de secado se realiza la reducción de tamaño. Esta operación unitaria se basa en someter al sólido a esfuerzos de compresión, impacto, cortado, cizalladura y fricción; ya sea a través de la trituración o la molienda. En el caso de la molienda, se utilizan molinos que por medio de fricción e impacto con elementos móviles reducen el tamaño de la partícula hasta alcanzar un polvo de granulometría similar a una harina convencional como la de trigo o maíz, es decir, un tamaño de partícula cercano a las 250 μm [36,37].

2.6. Obtención de fibra dietética

2.6.1. Descripción química de la fibra dietética

De acuerdo al Código Alimentario de la Unión Europea, la fibra dietética se define en la Directiva 2008/100/EC como los polímeros de hidratos de carbono compuestos por tres o más unidades de monómeros, resistentes a la digestión y a la absorción en el intestino delgado [21].

Los polisacáridos que conforman la fibra dietética incluyen polisacáridos amiláceos y oligosacáridos resistentes a la digestión como la celulosa, hemicelulosa, arabinoxilanas, arabinolactanas, polifruktosa, inulina, oligofruktan, galactoligosacáridos, gomas, mucílagos y pectinas; análogos de hidratos de carbono como dextrinas indigeribles, maltodextrinas resistentes y dextrinas resistentes; compuestos sintéticos de hidratos de carbono como metilcelulosa, polidextrosa, hidroxipropilmetilcelulosa y almidones resistentes; ligninas y sustancias pécticas [21]. De todos los componentes que conforman la fibra dietética, los más destacados son la celulosa, hemicelulosa, lignina y pectinas [22].

La fibra total presente en los alimentos es de composición variada dependiendo de su procedencia y del grado de madurez del producto. Además, los alimentos cuya formulación emplea gomas como algarrobo, guar, arábica y tragacanto contribuyen al contenido total de fibra alimentaria pues estas sustancias no se hidrolizan en el tracto intestinal [22].

La fibra se clasifica en función de su solubilidad en el agua, en fibra insoluble formada principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosa; y fibra soluble formada por pectinas, gomas y mucilagos. En el caso de la cáscara de naranja, la literatura indica que la misma contiene un 57% de fibra dietaria total, 47.6% de fibra insoluble y un 9.4% de fibra soluble [38].

2.6.2. Aplicaciones de la fibra dietética

La fibra extraída de la cáscara de naranja puede ser utilizada en la industria alimenticia para la formulación de productos dietéticos, reducidos en calorías y enriquecidos con fibra como pastas y productos horneados que requieren retención de aceites y de humedad [38]. La composición y propiedades de la fibra dependen de la fuente a partir de la cual se extrajo, por lo que su incorporación a una formulación debe ir de acuerdo a las propiedades físicas, químicas y sensoriales deseadas [39].

De acuerdo al *Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine*, la importancia de la fibra en la alimentación humana se debe a la evidencia que relaciona su consumo con la reducción del riesgo de enfermedades coronarias, cáncer de colon, prevención de la constipación y enfermedad diverticular [40]. Además provee energía para la flora bacteriana del colon y atenúa la cantidad de glucosa en la sangre y los niveles de lípidos [40].

2.6.3. Proceso de obtención de fibra dietética

La variedad de compuestos que engloba el concepto de fibra impide un desarrollo sencillo de métodos de extracción, así como de análisis. Muchos métodos de análisis para la medición de fibra cruda son de poca aplicación pues sus resultados reflejan una sexta o séptima parte de la fibra total presente [23]. El método de análisis se realiza en base a una digestión ácida y una alcalina, que atacan indistintamente a los compuestos que conforman la fibra dietética y a los compuestos ajenos a la misma. De acuerdo a la composición de las cáscaras de naranja, que se observa en la Tabla 8 [38], los compuestos que se deben retirar para aislar la fibra dietética son principalmente proteína, lípidos y carbohidratos.

Tabla 8. Composición proximal de la cáscara de naranja en base seca

Parámetro	Porcentaje	
Proteína cruda	10.2	
Lípidos crudos	2.22	
Fibra dietaria total	57	
	Fibra dietaria insoluble	47.6
	Fibra dietaria soluble	9.41
Ceniza	3.3	
Carbohidratos	27.3	
	Almidones digeribles	5.08

En función de su alto contenido de fibra dietética total, la cáscara de naranja puede ser secada y procesada con el fin de obtener un producto en forma de polvo cuyo valor nutricional se encuentra principalmente en el aporte de fibra, por lo que puede ser comercializada como tal. El aislamiento químico consiste en la solubilización de los carbohidratos, lípidos y proteínas utilizando agentes químicos como solventes, para separarlos de la fibra dietaria compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa, pectinas y lignina. El material no digerible separado se colecta y filtra [41]. Una segunda vía de recuperación de fibra dietaria consiste en la digestión enzimática de los carbohidratos digeribles y de las proteínas. Se utilizan enzimas como las amilasas y proteasas, entre otras, para la digestión de los compuestos ajenos a la fibra dietaria, luego de lo cual se obtiene un sobrenadante que se separa por filtración para la recuperación de la fibra dietaria que se encuentra en la fase sólida [41].

2.7. Obtención de aceites esenciales

2.7.1. Descripción química de los aceites esenciales

Los aceites esenciales son una mezcla de fracciones volátiles compuesta principalmente por hidrocarburos como terpenos, compuestos oxigenados y compuestos fenólicos. Los hidrocarburos presentes pueden ser compuestos alicíclicos y aromáticos, y sus derivados oxigenados están presentes en forma de alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y otras sustancias azufradas y nitrogenadas. Los terpenos son compuestos derivados del ácido mevalónico donde los más abundantes son los monoterpenos (C10) y los sesquiterpenos (C15). Estos compuestos se forman en las partes de la planta que tienen clorofila y son transportadas a los brotes en flor durante el crecimiento. Se encuentran

presentes en forma de líquidos volátiles por lo general insolubles en agua pero solubles en alcohol, éter, y aceites vegetales y minerales

De la composición total de la corteza de la naranja, un 4.9% en base seca está compuesto por aceites, polifenoles y otros extractos, por lo cual es posible extraer aceites esenciales de la misma [8]. El 95% del total del aceite de naranja está compuesto por el terpeno d-limoneno que se muestra en la Figura 3 [42], un 4% por la fracción oxigenada y el restante por otros compuestos fenólicos [13].

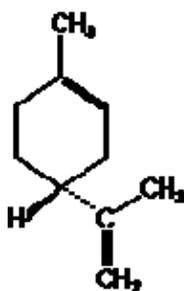


Figura 3. Estructura química del terpeno d-limoneno

Los terpenos no otorgan mayor aporte al aroma mientras que los compuestos oxigenados son altamente olorosos y le dan el aroma característico a la fruta. Por ello, si bien los monoterpenos son los compuestos de mayor presencia la calidad de un aceite está determinada por la cantidad de compuestos oxigenados, particularmente aldehídos [14]. La Tabla 9 muestra la composición del aceite esencial de la corteza de naranja [14]:

Tabla 9. Composición química del aceite esencial de naranja

Compuesto	Porcentaje	Compuesto	Porcentaje
Monoterpenos	96.83	Cetonas	0.03
alfa-pineno	0.51	Carvona	0.03
Camfeno	0.02		
Sabineno	0.42	Aldehidos	1.55
beta-pineno	0.04	Octanal	0.23
Mirceno	1.22	Nonanal	0.06
delta-3-careno	0.02	Citronelal	0.06
d-limoneno	94.55	Decanal	0.45
terpinoleno	0.05	Neral	0.19
Esteres	0.46	Geranial	0.23
Octil acetato	0.07	Undecanal	0.1
Bornil acetato	0.04	Dodecanal	0.2
Citronelil acetato	0.05	alfa-sinensal	0.01
Neril acetato	0.05	beta-sinensal	0.02
Geranil acetato	0.01		
Decil acetato	0.07	Alcoholes	0.84
Sesquiterpenos	0.46	Octanol	0.04
alfa-copaeno	0.07	Linalool	0.48
beta elemeno	0.13	alfa-terpineol	0.13
beta cariofileno	0.12	trans-carveol	0.02
alfa-cadineno	0.03	Citronelol	0.11
alfa humuleno	0.02	Nerol	0.01
beta-farneseno	0.04	Cis-carveol	0.02
Valenceno	0.04	Geraniol	0.02
delta-cadineno	0.01	Nerolidol	0.01

Existe evidencia de que la composición de los aceites esenciales de la cáscara de naranja difieren de acuerdo a la composición y tipo de suelo, condiciones de procesamiento y almacenamiento, madurez del fruto y variedad del fruto [13].

2.7.2. Aplicaciones industriales de los aceites esenciales

Los aceites esenciales son utilizados en la industria alimenticia, de bebidas, cosmética, farmacéutica y química. Se lo utiliza principalmente como saborizante de alimentos y medicinas, y para otorgar aroma a los agentes de limpieza, cosméticos y perfumes [13]. Además, el limoneno, en el aceite esencial de naranja, también está compuesto de agentes antimicrobianos [9].

2.7.3. Proceso de obtención de aceites esenciales

Los procesos de obtención de aceites esenciales se dividen en cuatro métodos principales que utilizan principios mecánicos o físicos para la recuperación de los aceites. El método de expresión consiste en exprimir la cáscara por medios mecánicos para posteriormente recoger la esencia obteniendo una fracción volátil compuesta por terpenos e hidrocarburos oxigenados, y una no volátil compuesta por pigmentos y ceras [43].

La destilación por arrastre de vapor consiste en hacer pasar vapor a través de la materia vegetal, el cual arrastra la fracción volátil de la misma al atravesar ascendente el material de extracción como se indica en la Figura 4 [44]. El vapor que arrastra el aceite se condensa y finalmente pasa a un proceso de separación para la recuperación del aceite esencial. El método de percolación sigue el mismo principio de la destilación pues utiliza vapor, pero en este caso el vapor se inyecta de forma que la dirección de su trayectoria es descendente, contraria al método anterior [43].

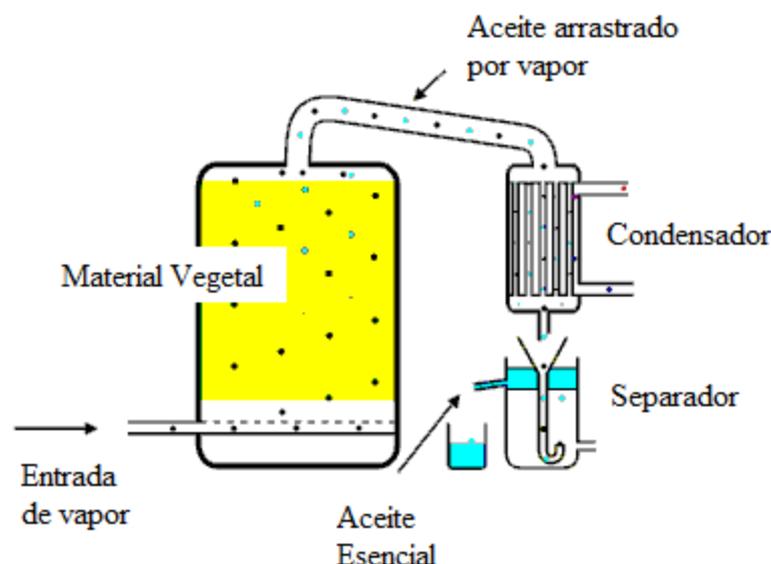


Figura 4. Esquema de la destilación por arrastre de vapor [44]

La extracción continua con solvente orgánico se fundamenta en la solubilidad de los componentes aromáticos de las plantas en solventes orgánicos. De manera similar a la destilación por arrastre de vapor, se vaporiza un solvente orgánico por calentamiento térmico, el cual que pasa a través del material vegetal arrastrando la fracción orgánica volátil como indica la Figura 5 [45]. La corriente de solvente se condensa en la parte

superior de la cámara de extracción y cae nuevamente sobre el material vegetal para ser recirculada. Finalizada la extracción, se separa la fracción volátil recogida del solvente [46].

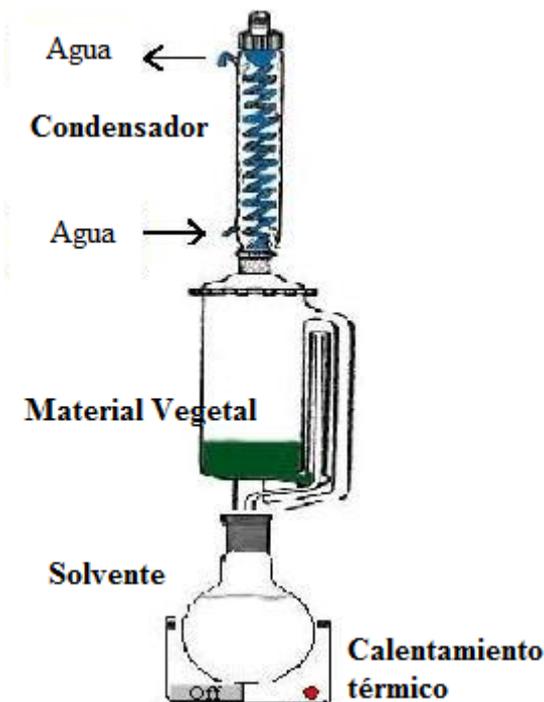


Figura 5. Esquema de la extracción continua con solvente orgánico [45]

La utilización de CO_2 supercrítico es un método moderno en el cual una corriente de CO_2 pasa por la materia vegetal, y con un aumento de presión las glándulas que contienen los aceites explotan liberándolos para su recolección [43]. El CO_2 supercrítico es un fluido supercrítico, lo que quiere decir que se encuentra a condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico. En estas condiciones coexisten sus fases líquida y gaseosa de forma que no se distingue la una de la otra [47].

Con el fin de concentrar o separar los componentes de los aceites, una vez extraídos se pueden someter a otros tratamientos como rectificación, fraccionamiento, desterpenado, descerado, filtración, reacciones químicas, decoloración, lavado o aislamiento de productos específicos [43].

2.8. Obtención de bioetanol

2.8.1. Descripción del bioetanol

El etanol es un alcohol producto de la fermentación de carbohidratos. El bioetanol es etanol producido a partir de biomasa lignocelulósica, y es un combustible alternativo a los combustibles fósiles tradicionales. Se produce a partir de biomasa como los residuos de la agricultura y silvicultura, desechos de la industria papelera, una fracción de los desechos municipales, y de otros cultivos herbáceos o madereros. Históricamente su costo de producción era muy alto para ser de interés comercial, sin embargo la investigación y desarrollo de técnicas han logrado producir bioetanol a costos que pueden ser competitivos [48].

La producción de bioetanol prácticamente no requiere la utilización de combustibles fósiles, y al provenir de biomasa forma parte del ciclo del carbono natural de la Tierra por lo que su contribución a los gases de efecto invernadero es mínima. La emisión neta de dióxido de carbono en el ciclo de producción y utilización del bioetanol es al menos un 90% menor que la de la gasolina [48]. El bioetanol es un combustible versátil de alto octanaje y elevado calor de vaporización, lo cual permite que sea altamente eficiente en motores optimizados, incluso más eficiente que la gasolina lo cual compensa su menor contenido energético por unidad de volumen. Su toxicidad es baja, al igual que su volatilidad y reactividad fotoquímica por lo que comparado a otros combustibles convencionales su contribución a la formación de smog y ozono es reducida [48].

2.8.2. Aplicaciones del bioetanol

Los combustibles se utilizan principalmente para la generación de energía y transporte. El bioetanol es un combustible alternativo, y un aditivo para los combustibles fósiles tradicionales. Actualmente se utiliza una mezcla de 10% etanol con gasolina en el suministro de los Estados Unidos, y del 22% de etanol en Brasil. Su función como aditivo es la de elevar el octanaje, proveer oxígeno para promover una combustión más completa y reducir emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos no combustionados en los gases de escape. Se puede hacer reaccionar con isobutileno para formar ETBE (etil terbutil éter) lo cual reduce su presión de vapor y las emisiones de vapores de compuestos del combustible que contribuyen a la formación de ozono y smog, y otorga los mismos beneficios que el etanol directamente añadido a la gasolina [48].

2.8.3. Proceso de obtención de bioetanol

Los residuos de cáscara de naranja están compuestos por diferentes polisacáridos insolubles como la celulosa y la pectina; y son ricos en azúcares fermentables como glucosa, fructosa y sacarosa. La composición en base seca de los desechos de cáscara de naranja está dada en la Tabla 10 [8]. Gracias a sus bajos niveles de lignina, los desechos de cáscara de naranja pueden ser un sustrato viable para la producción de metabolitos como el etanol por parte de microorganismos.

Tabla 10. Composición de la cáscara naranja en base seca

Parámetro	Porcentaje [%]
Celulosa	14.17
Hemicelulosa	5.7
Lignina ácido detergente (ADL)	0.59
Fracción soluble en agua	45.93
Glucosa	16
Fructosa	16
Sucrosa	11
Proteína	6.89
Pectina	18.96
Ceniza	2.87

La utilización de los desechos de naranja para la producción de bioetanol se basa en la fermentación de azúcares simples por parte de microorganismos. Sin embargo, componentes importantes de los desechos de naranja son las unidades de ácido galacturónico que componen la pectina y que no pueden ser fermentadas directamente por los microorganismos. Por ello los métodos de producción de bioetanol se enfocan en la hidrolización de la pectina en azúcares simples, si bien no se comprende por completo las interacciones entre las unidades de ácido galacturónico en la pectina y la naturaleza de los enlaces entre la pectina y celulosa en la fruta [8]. Posteriormente, buscan definir los microorganismos más viables para la fermentación de los azúcares simples obtenidos luego de la hidrolización para la producción de etanol. Una dificultad que se presenta en el procesamiento de desechos de naranja para la producción de bioetanol, es la presencia del limoneno en la corteza de la misma, pues este compuesto tiene un efecto antimicrobiano muy fuerte sobre varios microorganismos incluso a concentraciones bajas [49]. En concentraciones tan bajas como 0.01% (w/v) su efecto resulta en la inhibición de la

fermentación, por lo que este terpeno debe ser removido del medio por filtración o aeración [49].

2.8.3.1. Hidrolización

Los componentes de los residuos de cáscara de naranja requieren un proceso de hidrolización inicial de los enlaces glicosídicos y celulósicos de la pectina para liberar azúcares simples. Este proceso se puede realizar por medio de ácidos diluidos, utilizando vapor, y a través de métodos enzimáticos. La hidrólisis ácida de material lignocelulósico se puede realizar utilizando ácidos como ácido sulfúrico y clorhídrico; y dado que estos son altamente tóxicos, peligrosos y corrosivos, en su lugar se puede utilizar una hidrólisis con ácido diluido que logra altas velocidades de reacción e hidroliza mejor la celulosa. Este método requiere temperaturas altas pues de otra forma la sacarificación directa sufre de descomposición del azúcar dando lugar a rendimientos bajos. Este es un proceso más costoso que un tratamiento físico químico como el de explosión de vapor o el de explosión de fibra de amonio y requiere una neutralización del pH antes de proceder a la fermentación microbiana. En la hidrolización enzimática se utilizan mezclas de enzimas para la descomposición de los distintos componentes del material vegetal. Se utilizan celulasas para la hidrolización de la celulosa, enzimas como la acetilsterasa que ataca la hemicelulosa, y enzimas pectolíticas que degradan la pectina en azúcares reductores que pueden ser fermentados. El costo de procesamiento del tratamiento enzimático es bajo en comparación al tratamiento ácido, pues tiene lugar en condiciones moderadas de pH y temperatura, además de que no genera corrosión. Sin embargo las enzimas son costosas, y la velocidad de depolimerización es baja [49].

2.8.3.2. Fermentación

Los estudios para la producción de bioetanol a partir de desechos de naranja buscan la optimización de parámetros tanto de la hidrólisis ácida como de la hidrólisis enzimática, y posteriormente se enfocan en definir los organismos que mejor degradan la materia en bioetanol utilizando procesos de fermentación con levaduras [8,49]. Entre los estudios realizados sobre el tema, se encuentra uno que logra la obtención de bioetanol por digestión anaerobia a través del hongo *Mucor indicus* a un rendimiento de 0.36 g/g, luego de 24h de fermentación utilizando un sustrato hidrolizado por el método ácido, y un rendimiento de 0.33 g/g luego de 26h de fermentación sobre un sustrato hidrolizado por método enzimático [49]. En este caso, además del etanol se produce glicerol en cantidades

significativas, pero el hongo es capaz de crecer y producir bioetanol con limoneno presente en el medio [49]. Existe otro estudio más reciente que trata a los residuos de naranja con una doble hidrolización con ácido diluido para una posterior fermentación con levaduras, y alcanza un rendimiento de 0.25 g/g en base a la biomasa y 0.46 g/g en base al sustrato consumido, generando una productividad de 3.37 g/L-h a nivel de fermentador [8].

2.9. Caracterización de los productos

2.9.1. Caracterización de la pectina

2.9.1.1. Peso molecular

El peso molecular de la pectina es un parámetro importante en pectinas de grado de esterificación mayor a 50% ya que influye en la dureza del gel. La pectina al estar compuesta principalmente por un polisacárido lineal, es polidispersa y polimolecular, por lo que su composición varía de acuerdo a la fuente de la cual fue extraída y de las condiciones de extracción [50,51]. El peso molecular puede ser determinado por técnicas como la cromatografía de exclusión molecular, la cual presenta cierto paralelismo con la filtración. En esta técnica de cromatografía líquido-sólido, se tiene como fase estacionaria un material poroso inerte denominado gel que permite la discriminación de solutos en función de su tamaño. Como muestra la Figura 6 [52], los analitos de mayor tamaño son incapaces de penetrar en los poros y son excluidos mientras que los analitos de menor tamaño penetran el material poroso por su mayor capacidad de difusión. La trayectoria que recorren los analitos es mucho mayor mientras menor es su tamaño, de forma que los analitos de menor tamaño permanecen más tiempo en la columna [52].

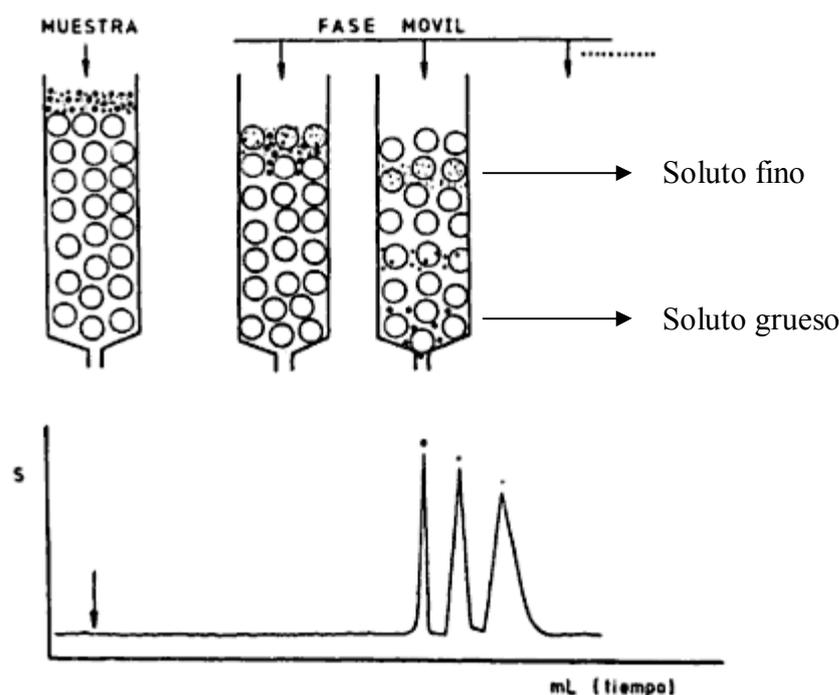


Figura 6. Cromatografía de exclusión molecular [52]

2.9.1.2. Grado de esterificación

El grado de esterificación se refiere a la razón entre grupos de ácido galacturónico esterificados y grupos de ácido galacturónico totales. Es una característica que influye en la velocidad de gelificación de la pectina. También influye en la dureza en pectinas de grado de esterificación menor al 50%, dado que el gel se forma a través de una estructura distinta. Las cadenas de ácido poligalacturónico se encuentran en parte esterificadas con grupos metilo y los grupos ácidos libre pueden estar neutralizados con iones como sodio, potasio y amonio [50,51]. El grado de esterificación de la pectina puede ser determinado a través de métodos de titulación potenciométrica, en los que se desesterifica la pectina y se titula utilizando hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína como indicador [53].

2.9.1.3. Grados de pectina

La capacidad gelificante es una medida usada industrialmente, que determina la efectividad y potencial aplicación de la pectina. Se calcula en grados de pectina, los cuales son una medida del número de partes de azúcar que requiere una parte de pectina para generar un gel de firmeza aceptable. Por lo general se utiliza azúcar en una concentración

del 65 o 70%, con pectina entre 0.2 y 1.5% a un pH entre 3.2 y 3.5. El grado de pectinas comerciales varía entre 100 y 500 [51].

2.9.2. Caracterización de la harina

2.9.2.1. Propiedades funcionales

Con el fin de utilizar las harinas cítricas como aditivos para la formulación de alimentos, es importante cuantificar sus propiedades funcionales como absorción de agua, de aceites y actividad de emulsión pues estas determinan la aplicación potencial de las mismas. La absorción de agua y de aceite se define como la cantidad de agua o aceite capaz de permanecer unida a la muestra al aplicar una fuerza externa. Para ello se realiza una mezcla de muestra en agua o aceite, se homogeniza y posteriormente se somete a una fuerza centrífuga para medir la cantidad de solvente que es retenido por la harina. La actividad de emulsión se define como la cantidad de emulsión formada en presencia de un aceite, al aplicar una fuerza externa a la mezcla. De forma similar a la determinación de absorción de agua, se realiza una mezcla de muestra seca con agua y aceite, se homogeniza y se somete a una fuerza centrífuga luego de lo cual se mide el volumen de emulsión que se mantiene [30].

2.9.2.2. Análisis Proximal

En el caso de ser utilizadas como balanceados o aditivos para alimento de ganado, es importante su caracterización macro nutricional pues esta indica su contribución a la dieta de los animales. Esto se define en función del análisis proximal de la harina, en el cual se determina la cantidad de humedad, proteína, fibra cruda, grasa y ceniza que componen las harinas; las cuales pueden ser determinadas por los métodos oficiales de la *Association of Official Analytical Chemists*, AOAC [28]:

Tabla 11. Métodos oficiales de la AOAC

Analito	Técnica analítica	Número de Método
Proteína	Método de Kjeldahl	AOAC 920.152
Fibra Cruda	Digestión	AOAC 930.10
Grasa	Método de Extracción Soxhlet	AOAC 963.15

2.9.3. Caracterización de la fibra dietética

2.9.3.1. Fibra soluble e insoluble

Los efectos positivos para la salud humana con los que contribuye la fibra dietaria dependen de la calidad de la misma. La calidad de la fibra dietaria está dada por la razón entre fibra dietaria soluble y fibra dietaria insoluble, y se considera como excelentes fuentes aquellas con una proporción 50/50. Un buen balance está dado por un mínimo de 30% de fibra dietaria soluble y 70% de fibra dietaria insoluble [54].

En base a esta consideración la fibra se caracteriza en función de su porcentaje de fibra soluble e insoluble como una de sus especificaciones principales. Al analizar fibra, se utilizan en primer lugar enzimas para la digestión de sustancias como proteínas y almidón. La fibra insoluble se recupera por filtración, y la fibra soluble se precipita con etanol, se filtra, lava con etanol y acetona, y finalmente se seca para su cuantificación por gravimetría. Los métodos utilizados para su caracterización por lo general son los propuestos por la AOAC [41].

2.9.4. Caracterización de los aceites esenciales

2.9.4.1. Caracterización fisicoquímica

Los principales parámetros fisicoquímicos que se evalúan en la caracterización de los aceites esenciales son la densidad relativa, rotación óptica, índice de refracción y solubilidad en etanol [55,56].

La densidad relativa se determina a través de un picnómetro, el cual es un recipiente de vidrio o metal de volumen definido. Se determina en función de la razón entre la masa del volumen de muestra en el picnómetro y la masa de un volumen de agua equivalente. Los valores de rotación óptica se obtienen empleando un polarímetro o por dicroísmo circular. La función del polarímetro se basa en la relación entre el ángulo de rotación observado al pasar un haz de luz polarizada, y la concentración de compuestos ópticamente activos en la muestra. El índice de refracción es la razón entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción al pasar un haz de luz de una determinada longitud de onda por un material, y se mide utilizando un refractómetro. Finalmente, la solubilidad en etanol se refiere al número de volúmenes de etanol necesarios para solubilizar un volumen de aceite esencial [57].

Otros parámetros que determinan las propiedades fisicoquímicas de los aceites esenciales son el valor de ácido y de éster, el valor de carbonilo, el residuo de evaporación, el contenido de fenoles, de metales pesados, presencia de cloro y halógenos, y determinación del punto de ignición [57].

2.9.4.2. Análisis composicional por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

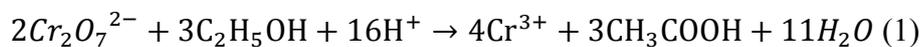
La caracterización de los componentes presentes en los aceites esenciales se realiza por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). La cromatografía de gases es una técnica que combina altas resoluciones, sensibilidad y tiempos de análisis cortos, que se utiliza para la separación de los componentes volátiles y semivolátiles de una muestra. Se emplea cuando los componentes son térmicamente estables a temperaturas hasta 350 – 400°C. Con esta técnica se puede confirmar la presencia de un compuesto por comparación con un cromatograma de la sustancia pura, aunque una mejora al método es el acoplamiento a la espectrometría de masas que permite la identificación de componentes. El acoplamiento de la cromatografía de gases y espectrometría de masas permite identificar y cuantificar los componentes de una mezcla [26,58].

En la cromatografía de gases se inyecta la muestra a una fase móvil (gas inerte), en la que los componentes atraviesan una fase estacionaria fijada en la columna. La columna se encuentra dentro de un horno con variación de temperatura. Cada componente tiene un tiempo de retención específico en la columna, que es función de su afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite separarlos. En general, mientras mayor sea la presión de vapor del compuesto, menor tiempo de retención se tiene en la columna. La diferencia de movilidad descrita permite la separación de los componentes en bandas que se pueden analizar cualitativa y cuantitativamente utilizando detectores. La espectrometría de masas es una técnica que permite la identificación de moléculas, así como la concentración de las sustancias, por lo que se utiliza para análisis cualitativo y cuantitativo. En el espectrómetro de masas se ioniza la muestra, y las moléculas ionizadas se aceleran y conducen a un sistema colector de campos eléctricos o magnéticos a una velocidad dependiente de su masa. Se detectan los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, y ello produce el espectro de masa de la sustancia, que es propio para cada compuesto químico.

Al acoplar ambas técnicas, se separan los componentes de la mezcla por cromatografía de gases, y se identifica y cuantifica cada sustancia por espectrometría de masas [58].

2.9.5. Caracterización del bioetanol

En la producción de bioetanol por vías fermentativas, el producto se encuentra formando parte del supernatante junto a la biomasa y otros compuestos producto del proceso biológico de los microorganismos. Su separación se puede realizar por destilación, sin embargo para la identificación del porcentaje de etanol presente se utiliza un método colorimétrico a partir de dicromato de potasio en medio ácido. El dicromato tiene un color amarillento y al reducirse el ión cromo como se indica en la ecuación 1, éste se torna de color verde, con lo que se puede cuantificar a través de un espectrofotómetro [59].



3. Materiales y métodos experimentales

Los experimentos para la caracterización de la materia prima, la obtención y la caracterización de los distintos productos, se realizan por triplicado.

3.1. Caracterización de la materia prima

3.1.1. Sólidos totales

Los sólidos totales representan la medida tanto de los compuestos orgánicos como de los compuestos inorgánicos presentes en una muestra, ya sean volátiles o no volátiles. Su determinación consiste en determinar la diferencia entre el peso inicial de la muestra, y el peso que se obtiene luego de la evaporación de la parte líquida de la muestra a 105°C [15]. Para ello, se pesa un crisol previamente seco y se coloca en el mismo 5 g de la muestra. Posteriormente se lo coloca en una la estufa a 105°C hasta alcanzar estabilidad en el peso de la muestra. A partir de los datos, se calcula la cantidad de sólidos totales (TS) como [60]:

$$TS = \frac{m_1 - m_0}{M} \quad \left[\frac{\text{mg sólidos totales}}{\text{g}} \right] \quad (2)$$

donde:

TS: Sólidos totales $\left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$

m_0 : Peso del crisol seco [mg]

m_1 : Peso del residuo seco + crisol [mg]

M: Peso de la muestra original [g]

3.1.2. Sólidos totales orgánicos

Los sólidos orgánicos totales (oTS) son la fracción correspondiente a la cantidad de materia orgánica presente en la muestra, y se determina por calcinación a 550°C hasta alcanzar estabilidad en el peso de la muestra de los residuos obtenidos de la determinación

de sólidos totales (TS). Las cenizas calcinadas representan los sólidos inorgánicos, por lo que la pérdida de peso de la muestra representa el material volátil como medida del contenido orgánico de la muestra [15].

Para determinar los sólidos orgánicos totales se llevan los crisoles con la muestra seca luego de la determinación de los sólidos totales, a una mufla a 550 °C por 8 horas. En este proceso se oxidan los compuestos orgánicos. Transcurrido este tiempo se pesa el crisol con la muestra calcinada, y se calculan los sólidos orgánicos totales como [60]:

$$oTS = \frac{m_1 - m_2}{V_m} \left[\frac{\text{mg sólidos orgánicos totales}}{L} \right] \quad (3)$$

donde:

oTS: Sólidos orgánicos totales $\left[\frac{mg}{g} \right]$

m_1 : Peso del residuo seco + crisol [mg]

m_2 : Peso residuo calcinado + crisol [mg]

M: Peso de la muestra original [g]

3.1.3. pH

El pH se mide por un método potenciométrico a través de un electrodo selectivo, el cual es un indicador adimensional de la acidez, y por lo tanto de la concentración de iones hidrógeno en una disolución. El valor adimensional de pH se relaciona con la concentración de iones hidrógeno a través de la siguiente ecuación:

$$pH = -\log ([H^+]) \quad (4)$$

donde:

$[H^+]$: Concentración de iones hidrógeno $\left[\frac{mol}{L} \right]$

Al tratarse de una muestra sólida, la medición del pH requiere preparar la muestra. Para ello se pesan 20 g del material sólido en un vaso de precipitación, al que se añaden 80 mL de agua destilada. Se coloca el vaso de precipitación en agitación por 30 minutos, luego de lo cual se cubre y se permite que se estabilice y precipite la parte sólida por 1

hora. El pH se determina utilizando un electrodo calibrado a partir de dos soluciones buffer de pH 4.01 y 7.01.

3.1.4. Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un indicador de la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar los compuestos orgánicos presentes en una muestra, expresado en [mg O₂/L]. La prueba consiste en oxidar la materia orgánica a través de la digestión de la muestra con dicromato de potasio en medio fuertemente ácido, utilizando una sustancia catalizadora. Al ser un método colorimétrico, posteriormente se mide la intensidad del color remanente del dicromato de potasio [17].

Para la determinación del DQO se utilizó el método descrito en el manual de HACH, utilizando un reactor HACH DRB 200 y un colorímetro HACH DR/890 que se muestran en la Figura 7. En primer lugar, es necesario preparar una solución de digestión, para lo cual se secan 10.5 g de dicromato de potasio K₂Cr₂O₇ en un crisol a 150°C por 2 horas. Se pesan 10.216 g de dicromato y se disuelve en un balón de 1 L con 500 mL de agua destilada. Se agregan 167 mL de ácido sulfúrico H₂SO₄ concentrado, y se deja que la solución llegue a temperatura ambiente. Finalmente se afora la solución a 1 L [60].



Figura 7. Reactor HACH DRB 200 y colorímetro HACH DR/890

Al ser una muestra sólida, esta se prepara de manera similar a la que se utiliza para la medición del pH. Se pesan 20 g del material sólido en un vaso de precipitación, al que se añaden 80 mL de agua destilada. Se coloca el vaso de precipitación en agitación por 30

minutos, luego de lo cual se cubre y se permite que se estabilice y precipite la parte sólida por 1 hora. Se filtra la solución obtenida, y a partir del filtrado se realiza una dilución 1:50 colocando 2 mL del mismo y aforando a 100 mL en un balón volumétrico. Posteriormente se preparan los viales para la medición, para lo cual se toma 2.5 mL de la muestra preparada y se agrega 3.5 mL de ácido sulfúrico y 1.5 mL de la solución de digestión. Se tapan los viales, se homogeniza la mezcla por agitación y se permite que se equilibren a temperatura ambiente. Al mismo tiempo se prepara un blanco, utilizando 2.5 mL de agua destilada en lugar de tomar la muestra preparada [60].

La digestión de los viales se realiza utilizando el reactor HACH DRB 200. Para ello se lo enciende y precalienta a 150 °C. Se insertan los viales y se digiere la solución por 2 horas, luego de lo cual se deja los viales en el reactor y se permite que su temperatura alcance los 120 °C. Se los retira del reactor y se permite que se equilibren a temperatura ambiente. Posteriormente se analiza los viales utilizando el colorímetro HACH DR 890. Para ello se inserta el adaptador COD/TNT en la celda de lectura del vial, se enciende el colorímetro y se escoge el programa de lectura de DQO. Se limpia cada vial antes de insertarlo. Primero se lee el vial de blanco, insertándolo en la celda, cubriendo el equipo con la tapa proporcionada y presionando la tecla ZERO. Se retira el vial de blanco y se inserta el vial a medir, se cubre con la tapa y se presiona la tecla READ. El valor que proporciona el colorímetro es el valor de DQO en [mgDQO/L]. Es necesario leer el vial blanco cada vez que se mide un vial de muestra [18].

3.2. Proceso de obtención de pectina

3.2.1. Diseño experimental

Las pectinas son ácidos pectínicos de alto peso molecular, con grupos carboxilos que pueden estar esterificados con grupos metilo en proporciones variables; son sustancias asociadas a la hemicelulosas en las paredes vegetales celulares que aportan firmeza a la estructura [22]. Los métodos más comunes para la extracción de pectinas son a través de calentamiento en medio ácido y posterior precipitación con etanol. Comúnmente se utiliza ácido clorhídrico, aunque existen estudios para la extracción de pectinas a partir de diferentes desechos de fruta utilizando otro tipo de ácidos [24,27,53,61,62]. Comúnmente se trabaja con el residuo completo, pero en el presente estudio primeramente se busca determinar la ubicación mayoritaria de las pectinas con el fin de definir si se justifica una

separación previa de los residuos. Para ello se lleva a cabo un estudio en las tres partes principales de los residuos de naranja (flavedo, albedo y residuos de pulpa). Se utiliza el método de extracción ácida con ácido sulfúrico en experimentos por triplicado, en desechos de naranja de origen colombiano y ecuatoriano. En la Tabla 12 se presentan los experimentos realizados de las diferentes partes de los residuos de naranja.

Tabla 12. Estudio de ubicación mayoritaria de pectinas

Experimento	Parte de la naranja			Procedencia	
	Cáscara	Albedo	Pulpa	Ecuatoriana	Colombiana
101	X	-	-	X	-
102	-	X	-	X	-
103	-	-	X	X	-
104	X	X	X	X	-
105	X	-	-	-	X
106	-	X	-	-	X
107	-	-	X	-	X
108	X	X	X	-	X

A partir de los resultados de rendimiento que se obtienen del tratamiento de cada una de las partes y de los residuos sin previa separación, se selecciona el tipo de desecho con el que se va a trabajar. Posteriormente, se lleva a cabo una comparación de distintos métodos de extracción en experimentos por triplicado, para definir el método más eficaz. Dada su amplia aplicación industrial, en el presente estudio se compara la extracción usando dos tipos de ácidos fuertes y un ácido débil, siendo estos el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido cítrico, respectivamente. Los experimentos realizados y el proceso de caracterización al que son sometidos se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Análisis de los distintos métodos de extracción y caracterización

Experimento	Método de Extracción			Procedencia		Método de Caracterización
	Ácido Sulfúrico	Ácido Clorhídrico	Ácido Cítrico	Ecuatoriana	Colombiana	Grado de Esterificación
201	X	-	-	X	-	X
202	-	X	-	X	-	X
203	-	-	X	X	-	X
204	X	-	-	-	X	X
205	-	X	-	-	X	X
206	-	-	X	-	X	X

3.2.2. Extracción de pectina

3.2.2.1. Extracción con ácido sulfúrico

La extracción de pectina utilizando ácido sulfúrico, H_2SO_4 , se realiza a través de un método modificado a partir del estudio de Abid et al [24], para la variedad de naranja *Citrus aurantium*. En éste se emplea materia prima seca y desgrasada a través del método de Soxhlet para definir los parámetros óptimos de pH, temperatura y tiempo de extracción de pectina en medio acuoso acidificado con ácido sulfúrico. La posterior precipitación de la pectina extraída se realiza con etanol al 96%. El rendimiento máximo alcanzado por los autores a través de este procedimiento es del 16.1% en base seca, a un pH de 2.5 y temperatura de 80°C por un tiempo de extracción de 120 minutos [24].

La cáscara de naranja se prepara inicialmente a través de un proceso de reducción de tamaño utilizando un procesador de comida Hamilton Beach como el que se muestra en la Figura 8, y posterior secado a 60°C en una estufa hasta peso constante.



Figura 8. Procesador de comida Hamilton Beach

Se colocan 10 g de la muestra seca en un vaso de precipitación, se adicionan 300 mL de agua destilada y se agita. El pH de la misma se ajusta utilizando ácido sulfúrico 0.1 M hasta alcanzar un valor de 2.5, luego de lo cual se somete a calentamiento térmico con agitación constante en una manta eléctrica. Al alcanzar la temperatura de 80°C se incuba la muestra por 2 horas, luego de lo cual se deja reposar hasta que la temperatura se equilibre con el ambiente, y se filtra. El filtrado se precipita con un volumen doble de etanol al 96%. El precipitado se deja reposar por al menos 2 horas, y la pectina se filtra para finalmente secarla en la estufa a 40°C hasta peso constante [24].

3.2.2.2. Extracción con ácido clorhídrico

El método para la extracción de pectina con ácido clorhídrico, HCl, se modificó a partir del utilizado por Matos Chamorro et al [63]. La materia prima pasa por un proceso inicial de inactivación de enzimas por escaldado, y posteriormente se lleva a cabo la hidrólisis ácida en agua acidulada con ácido clorhídrico a temperatura de ebullición para la posterior precipitación con alcohol etílico al 95%. El rendimiento alcanzado en el estudio fue de 13.8% en base seca a partir de un pH de 1, con un tiempo de extracción entre 40 y 50 minutos [63].

El método empleado parte de la preparación inicial de los residuos de cáscara de naranja por reducción de tamaño utilizando un triturador de comida Hamilton Beach. Los desechos triturados se secan en una estufa a 60 °C hasta peso constante. A continuación, se

toman 10 g de muestra seca y se adicionan 300 mL de agua destilada. Utilizando ácido clorhídrico 1 M se ajusta el pH de la mezcla a un valor de 1 y se somete a calentamiento térmico en una manta eléctrica con agitación constante. Al llegar a la temperatura de ebullición, se incuba la muestra a esta temperatura por 40 minutos luego de lo cual se dejar reposar hasta temperatura ambiente y se filtra utilizando una bomba de vacío. El filtrado se precipita con un volumen doble de etanol al 96% y posteriormente la pectina se filtra y se seca en una estufa a 40°C hasta peso constante [63].

3.2.2.3. Extracción con ácido cítrico

La extracción de pectina con ácido cítrico se realiza a través del procedimiento desarrollado por Bogdanoff y Stechina [64], en el cual se optimizaron los parámetros de relación másica solvente – sólido y tiempo de extracción aplicando un modelo posinomial. El método consiste en la extracción de pectina utilizando agua acidulada con ácido cítrico como solvente a temperatura de ebullición. En el estudio se logró extraer aproximadamente el 80% del total de sólidos insolubles en alcohol (SIA) con respecto a los SIA extraíbles utilizando una relación másica de solvente a sólido de 35, a temperatura de ebullición por 45 minutos [64].

Los residuos de cáscara de naranja se preparan inicialmente a través de un proceso de reducción de tamaño y secado. En primer lugar se trituran utilizando un procesador de comida Hamilton Beach, y luego se secan en una estufa a 60°C hasta peso constante. Posteriormente, se colocan 10 g de muestra seca y se adicionan 350 mL de agua destilada. Se ajusta el pH de la mezcla utilizando ácido cítrico 0.1 M hasta un valor de 2.3 y se somete a calentamiento térmico con agitación constante. Al llegar a la temperatura de ebullición, se incuba la muestra a esta temperatura por 45 minutos luego de lo cual se dejar reposar hasta temperatura ambiente y se filtra. El filtrado se precipita con un volumen doble de etanol al 96%, y se deja reposar por al menos 2 horas. La pectina precipitada se filtra y se coloca en la estufa a 40°C para secarla hasta peso constante [64].

3.3. Proceso de obtención de harina cítrica

3.3.1. Diseño experimental

Las harinas son productos de baja humedad en forma de polvo, que se obtienen por procesos de reducción de tamaño, secado y molido. En el presente estudio se parte de los

desechos de cáscara de naranja producto del procesamiento industrial de las mismas para la elaboración de jugos.

El procesamiento de los desechos para la preparación de harinas cítricas es simple. Los desechos inicialmente se trituran, se secan por calentamiento térmico y finalmente se muelen hasta obtener un tamaño homogéneo. En estudios realizados sobre su aplicación a la alimentación de animales como los realizados por Gonzáles et al [65], así como en los estudios sobre el aprovechamiento de sus propiedades funcionales para la formulación de alimentos de consumo humanos como el realizado por A.A. Nassar et al [66], se utilizan un proceso de reducción de tamaño, secado de la materia prima y molido [65,66].

En el presente estudio el método de procesamiento utilizado es el secado y la molienda, para las variedades de naranja ecuatoriana y colombiana como se presenta en la Tabla 14.

Tabla 14. Diseño experimental para la obtención de harina cítrica

Experimento	Método de Procesamiento	Procedencia		Método de Caracterización						
	Secado y Molido	Ecuatoriana	Colombiana	Propiedades Funcionales		Análisis Proximal				
				Absorción de agua	Absorción de aceite	Proteína	Grasa	Fibra Cruda	Humedad	Cenizas
301	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X
302	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X

3.3.2. Obtención de harina cítrica

Las harinas cítricas tanto para la formulación de alimentos de consumo humano, como para el enriquecimiento de balanceados animales, se obtienen por procesos físicos simples. En primer lugar se evapora la fracción de agua presente por diversos métodos de secado o deshidratación, y posteriormente se reduce el tamaño de la materia sólida. El proceso de Rincón et al [28] congela las cáscaras y las liofiliza a una temperatura entre -47 y -48°C, a una presión de 250 a 350 mbar para molerlas posteriormente en un procesador, y finalmente tamizarlas [28]. Asimismo el método térmico de Ramírez y Pacheco de Delahay [30] seleccionan, cortan y secan las cortezas de naranja empleando una estufa con aire forzado a una temperatura de 80°C por un periodo de 4h [30].

En el presente estudio los residuos de cáscara de naranja se preparan inicialmente a través de un proceso de reducción de tamaño, el cual consiste en triturar los desechos utilizando un procesador de comida Hamilton Beach. Posteriormente, se secan en una

estufa a una temperatura entre 60°C y 65°C hasta peso constante y finalmente se muelen en un molino para alimentos que se indica en la Figura 9, con el fin de reducir su tamaño y obtener un sólido en polvo.



Figura 9. Molino de tornillo para cereales

3.4. Proceso de obtención de fibra dietética

3.4.1. Diseño experimental

La fibra dietética es la denominación del conjunto de componentes resistentes a la digestión y a la absorción total o parcial en el sistema digestivo. Su composición es muy variada de acuerdo a la fuente, pues encierra un número amplio de polisacáridos estructurales que no son aprovechados metabólicamente. Se cuentan entre sus componentes a los oligosacáridos resistentes como la celulosa, hemicelulosa, y pectinas además de las ligninas, entre otras [21].

Dada su complejidad, es difícil desarrollar un método extractivo universal. Para el caso del aprovechamiento de los residuos de cáscara de naranja y otros cítricos, en los estudios cuyo enfoque es el aprovechamiento de la fibra presente en los mismos no se extrae o aísla la fibra como tal, sino que se procesa principalmente con el fin de reducir la cantidad de humedad. Estudios como los realizados por Chau et al [38], Figuerola et al [39] y Marín et al [67], utilizan un proceso de secado de la materia prima previo a su utilización como fuente de fibra.

En vista de la complejidad del aislamiento de la fibra dietética como componente único y dado que el contenido de otras macromoléculas como el de proteína y grasa es bajo, el procesamiento de fibra a partir de residuos de naranja se realiza a través de un proceso de secado para los desechos de naranja procedentes de Ecuador. En la Tabla 15 se presenta el experimento realizado para la obtención de fibra dietética.

Tabla 15. Diseño experimental para el procesamiento de fibra dietética

Experimento	Método de Procesamiento	Procedencia	Método de Caracterización
		Secado y Molido	Ecuatoriana
401	X	X	X

3.4.2. Obtención de fibra dietética

El procesamiento de las cáscaras de naranja llevado a cabo por Chau et al [38] fue el de secado en un horno de convección a 40°C por 48 horas, y molido hasta un tamaño de 0.5 mm. Para la obtención de fibra Figuerola et al [39] emplearon el residuo de cáscaras producto de la extrusión para la obtención de jugo de toronja, limón y naranja. Las cáscaras fueron cortadas, lavadas y secadas a 60°C en un secador de túnel por 30 minutos, para posteriormente molerlas hasta un tamaño de 500 a 600 µm. Finalmente, el estudio llevado a cabo por Marín et al [67] parte de un proceso de escaldado de las cáscaras de naranja, que luego pasan a una prensa helicoidal para la eliminación de agua y posteriormente son secadas en un horno a una temperatura de 50 ± 5°C por 24 h. El material seco fue molido y tamizado hasta un tamaño de partícula de 0.2 mm.

En el presente estudio, la preparación de la fibra dietética se inicia con un proceso de reducción de tamaño de partícula utilizando un procesador de comida Hamilton Beach. Posteriormente se seca la cáscara triturada en una estufa a una temperatura entre 60°C y 65°C hasta peso constante. Por último la cáscara seca se muele utilizando molino eléctrico de tornillo para alimentos, con el fin de reducir su tamaño.

3.5. Proceso de obtención de aceites esenciales

3.5.1. Diseño experimental

Los aceites esenciales están compuestos por fracciones volátiles de hidrocarburos, compuestos oxigenados y compuestos fenólicos que están presentes en forma de líquidos volátiles insolubles en agua, pero solubles en alcohol, éter y aceites vegetales y minerales.

En el caso de la naranja, los compuestos oxigenados le otorgan el aroma característico a la fruta [13].

En el presente estudio se pretende evaluar dos métodos comúnmente utilizados para la extracción de aceites esenciales, la destilación por arrastre de vapor y la extracción continua con solvente orgánico. Estas técnicas se fundamentan en la propiedad de la fracción orgánica presente en el material vegetal de asociarse a las moléculas de vapor o de disolverse en solventes orgánicos. A partir de los aceites obtenidos se busca comparar sus propiedades, así como el rendimiento de cada proceso. En la Tabla 16 se presentan los experimentos realizados utilizando distintos métodos para la extracción de aceites esenciales.

Tabla 16. Diseño experimental para la obtención de aceites esenciales

Experimento	Método de Procesamiento		Procedencia	Método de Caracterización		
	Destilación por arrastre de vapor	Extracción continua		Ecuatoriana	Caracterización Físicoquímica	
			Gravedad Específica		Índice de refracción	Solubilidad en etanol
501	X	-	X	X	X	X
502	-	X	X	X	X	X

3.5.2. Obtención de aceites esenciales

3.5.2.1. Destilación por arrastre de vapor

El equipo para la destilación por arrastre de vapor está compuesto por un balón generador de vapor, una cámara de extracción, y un condensador. El material vegetal se trocea y pesa, y se coloca en la cámara de extracción. Se coloca agua en el balón y se calienta hasta ebullición. El sistema armado se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Destilación por arrastre de vapor

La destilación se lleva a cabo durante 1 hora, luego de lo cual se suspende y se deja enfriar. El destilado se particiona con hexano y se recupera el aceite esencial [68]. Se lo concentra empleando un rotavapor mostrado en la Figura 11.



Figura 11. Rotavapor

3.5.2.2. Extracción continua con solvente orgánico

Para la extracción continua con solvente orgánico, se emplea un aparato de Soxhlet que se muestra en la Figura 12. El material troceado y pesado se coloca en el tubo extractor, que se conecta al balón extractor por la parte superior y éste al tubo condensador.

En el balón se colocan 500 mL de éter de petróleo como solvente orgánico, y se coloca sobre una manta de calentamiento con lo cual el solvente se volatiliza y asciende por el tubo el extractor hasta el tubo condensador, donde se condensa y gotea de regreso por el tubo extractor sobre la muestra, hasta que ésta quede sumergida en el disolvente. Posteriormente el solvente es sifonado de regreso al balón de calentamiento para recircularlo y repetir el proceso. La extracción se realiza por un periodo de 6 horas, luego de lo cual se separa el aceite esencial del solvente empleando un rotavapor.



Figura 12. Aparato de Soxhlet

3.6. Proceso de obtención de bioetanol

3.6.1. Diseño experimental

Se denomina bioetanol al etanol producido a partir de biomasa lignocelulósica, producto del desecho de la actividad agrícola y maderera, industria papelera, desechos municipales, entre otros. En el presente estudio se parte de los residuos de cáscara de naranja, cuya estructura es rica en polisacáridos insolubles como celulosa y pectina [48].

La transformación de los desechos en bioetanol puede llevarse a cabo por varios métodos. La fermentación con levaduras requiere de tratamientos previos de hidrolización

de los polisacáridos en azúcares fermentables, que se pueden llevar a cabo por métodos enzimáticos como el desarrollado por Ylivero [49], o por métodos ácidos como en el método desarrollado por Oberoi et al [8]. Además de la utilización de levaduras para el proceso de fermentación, se puede transformar la biomasa en etanol por la actividad biológica de otro tipo de hongos como los que se emplean en el estudio de Ylivero [49].

En el presente estudio se replica el método desarrollado por Oberoi et al [8], el cual hidroliza la materia prima en medio ácido diluido y posteriormente la fermenta con levaduras, a partir de materia prima procedente de Ecuador y Colombia. El estudio en cuestión fue seleccionado por su potencial escalamiento a nivel industrial ya que fue llevado a cabo a nivel de fermentador obteniendo un rendimiento de 0.46 g/g en base al sustrato y una productividad de 3.37 g/L-h [8]. En la Tabla 17 se muestran los experimentos realizados para la producción de bioetanol y su posterior caracterización.

Tabla 17. Diseño experimental para la producción de bioetanol por fermentación

Experimento	Método de Procesamiento	Procedencia		Método de Caracterización
	Hidrolización y Fermentación	Ecuatoriana	Colombiana	Método colorimétrico
601	X	X	-	X
602	X	-	X	X

3.6.2. Obtención de bioetanol

El proceso llevado a cabo por Oberoi et al [8] consiste en tres pasos principales: la preparación y propagación de levaduras, la hidrolización de la materia prima y la fermentación del hidrolizado.

En primer lugar se realiza la preparación y propagación de las levaduras, para lo cual se utiliza la levadura activa en polvo de Levapan del Ecuador S.A. La levadura se activa disolviéndola en agua caliente a 35°C, y se siembra en un medio SAB (Sabouraud). Se incuba por 24 h a 37°C, luego de lo cual se transfiere una colonia aislada a 10 mL de medio GYE (Glucose Yeast Extract) que se muestra en la Figura 13a, cuya composición se observa en la Tabla 18 [69], y se incuba a 37°C por 24 h. Posteriormente se transfieren 10 mL del cultivo a 100 mL de medio GYE mostrados en la Figura 13b y se incuba por 24 h a la misma temperatura. El conteo de células se realiza por el método de conteo en cámara Petroff Hausser.

Tabla 18. Composición del medio GYE

Componente	g/L
Extracto de levadura	5
Glucosa	20
pH	7.6 ± 0.2

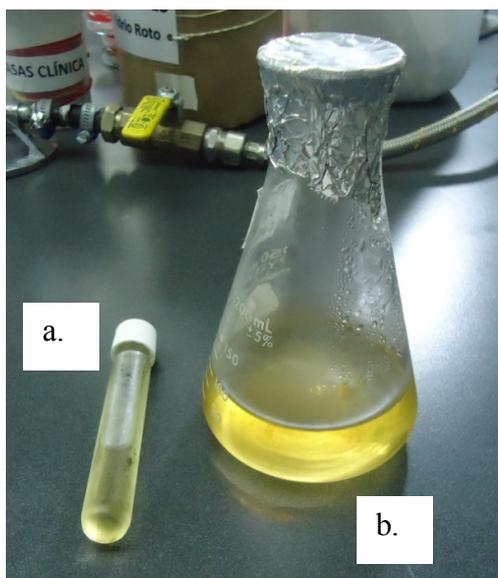


Figura 13. Medios de cultivo GYE

Posteriormente, se hidroliza la materia prima en medio ácido. Para ello se preparan 250 mL de solución acuosa con una concentración del 12% w/v de residuos de naranja previamente secados y molidos en frascos Erlenmeyer. Se añade ácido sulfúrico a una concentración de 0.5% w/v, y la solución que se obtiene se autoclava por 15 minutos a 121°C. Se autoclava también los kitsatos para recibir el filtrado, la solución 0.1 N de NaOH para control del pH y la solución de nutrientes cuya composición se observa en la Tabla 19 [8]. Finalmente, se filtra la solución autoclavada y se recibe el hidrolizado en los kitsatos estériles.

Tabla 19. Composición de la solución de nutrientes

Componente	g/L
Peptona	60
Extracto de levadura	90

Para el paso de fermentación se neutraliza el hidrolizado a pH 5 utilizando la solución de NaOH. Se añade la solución de nutrientes de forma que se tenga una concentración de 0.3% de extracto de levadura y 0.2% de peptona. El medio que se obtiene se homogeniza por agitación y se inocula con un volumen de inóculo que permita tener una concentración final de 1×10^8 células/mL. La fermentación se lleva a cabo por 9 h a 32.5°C , con agitación constante. Los bioensayos se muestran en la Figura 14.



Figura 14. Bioensayos de fermentación para producción de etanol

3.7. Caracterización de los productos

3.7.1. Grado de esterificación de la pectina

Para la determinación del grado de esterificación se utiliza el método de titulación potenciométrica modificado por Woo et al. El mismo consiste en tomar 50 mg de pectina seca, remojarla y agitar hasta disolver por completo. La solución que se obtiene se titula con hidróxido de sodio NaOH 0.1 N y fenolftaleína como indicador. Posteriormente, se añaden 30 mL de hidróxido de sodio 0.1 N a la mezcla y se agita por 30 minutos a temperatura ambiente para desesterificar la pectina. Se añaden 30 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 0.1 N para neutralizar el hidróxido de sodio y se vuelve a titular la mezcla con hidróxido de sodio 0.1 N en presencia de fenolftaleína. A partir de los datos obtenidos del volumen de hidróxido de sodio requerido para la dos titulaciones, se calcula en grado de esterificación como [53]:

$$\%DE = \left[\frac{V_2}{V_2 + V_1} \right] \times 100 \quad (5)$$

donde:

%DE: Grado de esterificación

V_1 : Volúmen de hidróxido de sodio utilizado en la primera titulación [mL]

V_2 : Volúmen de hidróxido de sodio utilizado en la segunda titulación [mL]

3.7.2. Propiedades de la harina cítrica

3.7.2.1. Absorción de agua

Para evaluar la capacidad de absorción de agua de la harina cítrica, Ramírez y Pacheco de Delahay [30] emplean el método de Wang y Kinsella [30] el cual mide la cantidad de agua capaz de permanecer unida a la muestra al aplicar una fuerza externa.

El método consiste en colocar en un vial 5g de harina y adicionar un volumen de 10 mL de agua. Se tapa el vial y se agita con el fin de que el agua se mezcle con la harina, y se centrifuga por 20 minutos a 5000 rpm en la centrífuga que se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Centrífuga

Se calcula el agua absorbida por diferencia, de donde el porcentaje de absorción de agua se calcula como [30]:

$$\%AA = \left[\frac{A}{M} \right] \times 100 \quad (6)$$

donde:

%AA: Absorción de agua

A: Volumen de agua absorbida [mL]

M: Peso de la muestra [g]

3.7.2.2. Absorción de aceite

La evaluación de la capacidad de absorción de grasa de la harina cítrica se realiza por el método empleado por Ramírez y Pacheco de Delahay [30] que se basa en el protocolo reportado por Dench et al [30]. Análogo al método de absorción de agua, este mide la cantidad de aceite que permanece unido a la muestra luego de aplicar una fuerza externa.

El proceso consiste en colocar en un vial 5 g de harina y adicionar un volumen de 10 mL de aceite. El vial se tapa y agita con el fin de homogenizar la muestra, y se centrifuga por 20 minutos a 5000 rpm. Se calcula la cantidad de aceite absorbido por diferencia, de donde el porcentaje de absorción de aceite se calcula como [30]:

$$\%AG = \left[\frac{G}{M} \right] \times 100 \quad (7)$$

donde:

%AG: Absorción de aceite

G: Volumen de aceite absorbido [mL]

M: Peso de la muestra [g]

3.7.2.3. Actividad de emulsión

La actividad de emulsión de la harina cítrica se realiza por el método empleado por Ramírez y Pacheco de Delahay [30] basado en el método de Dench et al [30]. El mismo se basa en determinar la cantidad de emulsión que forma la harina en presencia de aceite al aplicar una fuerza externa. Para ello se coloca en un vial 5 g de harina y se adicionan 5 mL de agua y un volumen equivalente de aceite. El vial se tapa y agita con el fin de generar

una emulsión, y se centrifuga por 20 minutos a 5000 rpm. Se calcula la cantidad de aceite absorbido por diferencia, de donde el porcentaje de absorción de aceite se calcula como [30]:

$$\%AE = \left[\frac{VCE}{VT} \right] \times 100 \quad (8)$$

donde:

%AE: Actividad emulsificante

VCE: Volumen de la cantidad emulsificada [mL]

VT: Volumen total del tubo [mL]

3.7.2.4. Contenido de humedad

El contenido de humedad de la muestra se realiza por un método gravimétrico. La muestra de cáscara de naranja se tritura y se pesa en crisoles desecados y pesados previamente. Posteriormente se somete a un proceso de secado a 105°C para evaporar el agua libre, hasta alcanzar peso constante. Finalmente se vuelve a pesar la muestra seca y el contenido de humedad se determina como:

$$\% \text{ Humedad} = \left[\frac{M_f - M_c}{M_i - M_c} \right] \times 100 \quad (9)$$

donde:

Mf: Peso del crisol con la muestra seca [g]

Mi: Peso del crisol con la muestra inicial [g]

Mf: Peso del crisol seco y vacío [g]

3.7.2.5. Contenido de proteína

El porcentaje de proteína presente en la muestra se determina por el método de Kjeldahl. Consiste en la determinación del contenido de nitrógeno, a través de tres pasos principales: digestión, destilación y titulación. Durante la digestión se descompone el nitrógeno de la muestra orgánica por ebullición de la misma en ácido sulfúrico concentrado, para formar una solución de sulfato de amonio. En la destilación se añade una base en exceso a la mezcla resultante de la destilación ácida para convertir el amonio

(NH_4^+) en amoníaco (NH_3), y posteriormente se somete a ebullición y se condensa el gas amoníaco en una solución receptora. Finalmente se titula la solución para cuantificar la cantidad de amoníaco. Se calcula la cantidad de nitrógeno presente a partir de la cantidad de iones amonio en la solución receptora [70].

En el presente estudio se utiliza un catalizador compuesto por 10 g de sulfato de potasio, K_2SO_4 , 1 g de sulfato de cobre, CuSO_4 , y 0.1 g de óxido de selenio, SeO_2 . Para la determinación de proteína en la muestra se pesaron 0.1 g de muestra seca y 1 g de catalizador, y en un balón de digestión se añadieron 2 mL de ácido sulfúrico concentrado al 97 – 98%. Los balones se calientan hasta que la digestión esté completa, lo cual se alcanza cuando esta se torna de un color claro azulado. El producto de la digestión se hace reaccionar con una solución de hidróxido de sodio, NaOH , al 40%, se calienta y destila. El destilado se recibe sobre 25 mL de una solución de ácido bórico al 4% hasta doblar el volumen, y finalmente se titula con una solución estandarizada de ácido clorhídrico, HCl , 0.05 M utilizando verde de bromocresol como indicador. Paralelamente se realiza la digestión de un blanco sin muestra y a partir del volumen de ácido clorhídrico utilizado para la titulación se calcula el porcentaje de proteína como:

$$\% \text{ Proteína} = \frac{(V-V_B) \times C_{\text{HCl}} \times \text{MW}_{\text{N}_2}}{M_i} \times f \quad (10)$$

donde:

V: Volumen de HCl utilizado para la titulación de la muestra [mL]

V_B : Volumen de HCl utilizado para la titulación del blanco [mL]

C_{HCl} : Concentración del ácido clorhídrico HCl [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$]

MW_{N_2} : Peso molecular del nitrógeno [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]

M_i : Peso inicial de la muestra [g]

f: Factor de proteína (6.25) [–]

3.7.2.6. Contenido de grasa

La cantidad de lípidos presentes en una muestra se determina por el método Soxhlet, el cual consiste en una extracción semicontinua con un disolvente orgánico en un

aparato de extracción Soxhlet. En éste, el solvente contenido en un balón se calienta y volatiliza con lo cual asciende por el tubo extractor hasta el tubo condensador, en el que se condensa y gotea de regreso por el tubo extractor sobre la muestra, hasta que esta quede sumergida en el disolvente. Posteriormente, el solvente es sifonado de regreso al balón de calentamiento para recircularlo y recomenzar el proceso. Una vez concluido el proceso, se elimina el solvente por evaporación utilizando un rotavapor y se registra la cantidad de grasa extraída de la muestra. Finalmente, el contenido de grasa se cuantifica por diferencia de peso entre el balón con el contenido de grasa extraído y el balón vacío.

Para la determinación de la cantidad de lípidos se prepara un cartucho de papel de filtro, en el que se pesan 3 g de la muestra seca. El cartucho con la muestra se inserta en el tubo extractor, el cual se conecta al balón extractor por la parte superior y este al tubo condensador. El balón contiene 200 mL de hexano como solvente, y se coloca sobre una manta de calentamiento de forma que el solvente se volatilice y se lleve a cabo el proceso de extracción previamente descrito. La extracción se realiza por un periodo de 6 horas, luego de lo cual el solvente es recuperado. Para ello se retira el cartucho del tubo extractor y se recupera todo el solvente libre de la muestra en el balón. El balón es llevado a un rotavapor en el cual se somete a calentamiento indirecto al sumergirlo en agua caliente, de forma que el hexano se evapora y es recuperado al llegar a un tubo condensador. El restante de líquido en el balón representa la fracción lipídica presente en la muestra, y su peso se obtiene por diferencia entre el peso final del balón con el residuo y el peso del balón vacío.

$$\% \text{ Grasa} = \left[\frac{M_f}{M_i} \right] \times 100 \quad (11)$$

donde:

Mf: Peso de la fracción lipídica recuperada [g]

Mi: Peso inicial de la muestra [g]

3.7.2.7. Contenido de fibra cruda

La determinación de la cantidad de fibra presente en un alimento o en una muestra se lleva a cabo a través de un proceso de digestión tanto ácida como alcalina, con lo cual se obtiene un residuo de fibra cruda y sales las cuales se eliminan por calcinación [71].

En el presente estudio se determina la cantidad de fibra cruda por el método descrito por la AOAC. Para ello se pesan en un vaso de precipitación 2 g de muestra desengrasada y se añaden 200 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , al 1.25%. La mezcla se agita con el fin de desintegrar todos los grumos, se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se somete a ebullición por treinta minutos reponiendo las pérdidas con agua destilada. La solución caliente se filtra, y el residuo se lava con agua destilada. Posteriormente se lo arrastra de regreso al vaso de precipitación con ayuda de 100 mL de agua destilada caliente, y se añaden otros 100 mL de solución de hidróxido de sodio, NaOH, al 2.5%. Se somete a ebullición por 30 minutos, reponiendo las pérdidas con agua destilada. La solución se filtra a través de un papel filtro pesado, y los residuos se lavan hasta que el líquido de los lavados no de reacción alcalina con un papel indicador. Finalmente se deja drenar, se transfiere a un crisol y se deseca a $105^\circ C$ por 1 hora y se calcina para eliminar las sales [72].

$$\% \text{ Fibra cruda} = \left[\frac{M_f}{M_i} \right] \times 100 \quad (12)$$

donde:

Mf: Peso del residuo calcinado [g]

Mi: Peso de la muestra inicial [g]

3.7.2.8. Contenido de cenizas

El contenido de cenizas se determina de forma similar a la determinación de contenido de humedad, por un método gravimétrico. La muestra de cáscara de naranja se tritura y se registra su peso inicial en crisoles desecados y pesados previamente. Posteriormente se somete a un proceso de secado a $105^\circ C$ para evaporar el agua libre por un tiempo de 5 h y luego se calcina la muestra en una mufla a $550^\circ C$ por 5 h con el fin de eliminar la materia orgánica. Se deja enfriar y finalmente se vuelve a pesar la muestra calcinada y el contenido de ceniza se determina como:

$$\% \text{ Cenizas} = \left[\frac{M_f - M_c}{M_i - M_c} \right] \times 100 \quad (13)$$

donde:

Mf: Peso del crisol con la muestra calcinada [g]

Mi: Peso del crisol con la muestra inicial [g]

Mf: Peso del crisol seco y vacío [g]

3.7.3. Caracterización de la fibra dietética

La caracterización de la fibra dietética se realiza en base a su contenido de fibra dietética total. El ensayo se lleva a cabo en los Laboratorios Multianalytica Cia. Ltda., y para ello se utiliza un kit de ensayo de fibra dietética [73], cuyo método es similar al método enzimático gravimétrico de la AOAC (AOAC 985.29) [74,75].

El ensayo se lleva a cabo en duplicados. La muestra desgrasada y seca es gelatinizada con la enzima alfa amilasa termoestable, por incubación a un pH de 6 a 95°C por 15 minutos. Transcurrido el tiempo indicado, se deja enfriar a 60°C, se ajusta el pH a 7.5 y se digiere enzimáticamente la muestra a través de la enzima proteasa. La mezcla se incuba por 30 minutos y posteriormente se ajusta el pH a 4.5, para digestión con la enzima amiloglucosidasa. La muestra se incuba a 60°C por un tiempo de 30 minutos. A la mezcla obtenida se añade etanol para precipitar la fibra dietética soluble y el residuo se filtra y se lava con etanol al 95% y acetona. El residuo sólido se seca y pesa. A partir del residuo seco, se analiza el contenido de proteína de una de las muestra por el método de Kjeldahl descrito y se calcina la otra para la determinación de cenizas. El contenido de fibra dietaria se calcula como:

$$TDF = \frac{Mr - (AC + PC)}{Mi} \quad (14)$$

donde:

TDF: Fibra total insoluble [g]

Mr: Peso del residuo sólido seco [g]

AC: Contenido de ceniza [g]

PC: Contenido de proteína [g]

Mi: Peso de la muestra inicial [g]

3.7.4. Caracterización de los aceites esenciales

3.7.4.1. Gravedad específica

Para la medición de la gravedad específica se emplea un picnómetro. En primer lugar se pesa el picnómetro vacío, y luego se lo llena con agua como líquido de referencia y se lo pesa. Posteriormente se lo llena con el aceite esencial y se pesa. A partir de estos datos se calcula la gravedad específica del aceite esencial como [76]:

$$SG = \left(\frac{c-a}{b-a} \right) D_a \quad (15)$$

donde:

SG : Gravedad específica $\left[\frac{g}{mL} \right]$

a : masa del picnómetro vacío $[g]$

b : masa del picnómetro lleno de agua $[g]$

c masa del picnómetro lleno del aceite esencial $[g]$

D_a : Densidad del agua a 25°C $\left[\frac{g}{mL} \right]$

3.7.4.2. Índice de refracción

El índice de refracción se determina a través de un refractómetro de ángulo límite que se muestra en la Figura 16. Este instrumento tiene un campo ocular dividido en dos partes, una iluminada y otra sin iluminación donde la separación entre ambas partes corresponde al rayo límite. Para la determinación del índice de refracción se coloca una gota del aceite sobre la placa, que se cubre con un filtro interferencial sobre el cual se coloca una fuente de luz. El filtro sólo deja pasar luz de longitud de onda correspondiente al amarillo del sodio. Observando a través del ocular, se observa el punto sobre la escala en la que se ubica el rayo límite, con lo cual se obtiene el valor del índice de refracción [77].



Figura 16. Refractómetro

3.7.4.3. Solubilidad en etanol

La solubilidad en etanol se refiere al número de volúmenes de etanol necesarios para solubilizar un volumen de aceite esencial, por lo que para determinar dicho parámetro se toma un volumen de aceite esencial y se adicionan gradualmente volúmenes iguales de etanol hasta solubilizar la muestra de aceite [57].

3.7.5. Caracterización del bioetanol

El contenido de etanol producto del proceso de fermentación se cuantifica por el método colorimétrico del dicromato de potasio citado por Oviedo Zumaqué et al [78]. Para ello se prepara una solución oxidante a partir de 4.165g de dicromato de potasio y 250 mL de ácido sulfúrico, aforado a 100 mL con agua destilada. Se toman 4 mL de la solución oxidante y se añade gota a gota 2 mL de una solución saturada de carbonato de potasio. Se combinan 2 mL de la mezcla con 2 mL del sobrenadante de la muestra fermentada centrifugada por 20 min, y se incuba a 80 – 85°C por 30 minutos. Se lee la absorbancia a 440 nm, y se calcula el porcentaje de etanol producido a partir de una curva de calibración realizada paralelamente [78].

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de la materia prima

La materia prima utilizada para el estudio es el residuo resultante del proceso de extrusión de naranja para la elaboración de jugo. Se trabaja a partir de naranjas de cultivo nacional y de origen colombiano. Es posible diferenciarlas en base a su morfología, pues en general las naranjas de origen colombiano presentan un mayor tamaño, una cáscara más gruesa y de color más uniforme que las naranjas de origen nacional. El desecho está compuesto por las cáscaras de naranja, además de semillas y residuos membranosos de las vesículas donde se encuentra almacenado el jugo. Los residuos provenientes de la cáscara de naranja pueden ser separados en tres partes principales: el flavedo, el albedo y el residuo membranoso o pulpa. La caracterización de los residuos se lleva a cabo sobre el residuo completo, y sobre cada una de sus partes constituyentes para lo cual los residuos son separados inicialmente en sus tres partes para su caracterización individual. Para ello el flavedo se separa previo a la extracción de jugo utilizando un pelador mecánico mostrado en la Figura 17. Posteriormente, el fruto se presiona para la extracción del líquido y a partir del desecho se separa manualmente el albedo del residuo membranoso. Una vez realizado este procedimiento, las distintas partes del desecho de cáscara de naranja son trituradas utilizando un procesador de alimentos para su caracterización y posterior evaluación.

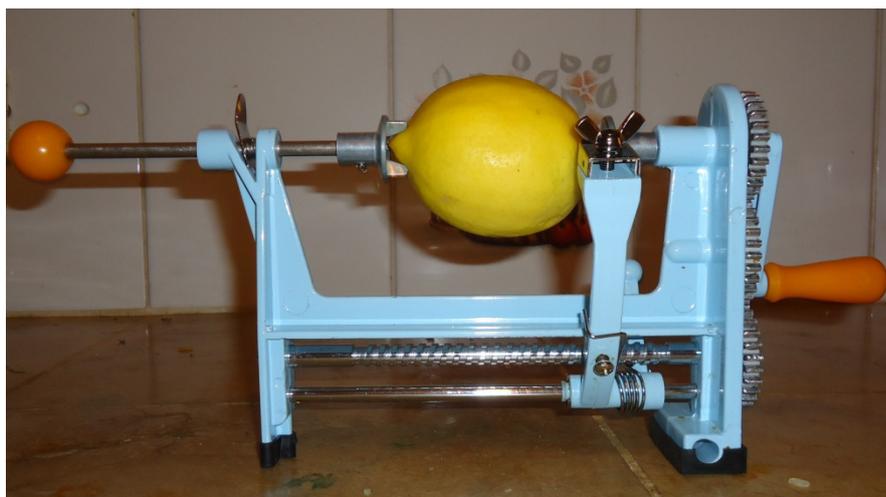


Figura 17. Pelador mecánico

En las Figura 18 y Figura 19 se presenta la cantidad de sólidos totales y sólidos totales orgánicos del flavedo, albedo, pulpa y cáscara completa entre las variedades colombiana y ecuatoriana. Se observa que existen diferencias significativas entre la cantidad de sólidos totales y sólidos totales orgánicos entre las variedades ecuatoriana y colombiana en el flavedo y albedo. Es necesario señalar que las diferencias pueden ser provocadas por condiciones de cultivo como la composición del suelo, y por el grado de madurez de la fruta pues estos determinan el grosor y composición estructural de la cáscara y del fruto. No se observa la misma diferencia al evaluar el desecho completo y el residuo membranoso. Durante el proceso de experimentación se definió que el desecho de cáscara de naranja está compuesto en un 16% por el flavedo, 60% por el albedo, y 24% por la pulpa. Por comparación de las figuras se puede comprobar además, que los sólidos totales presentes en la cáscara de naranja son principalmente sólidos orgánicos.

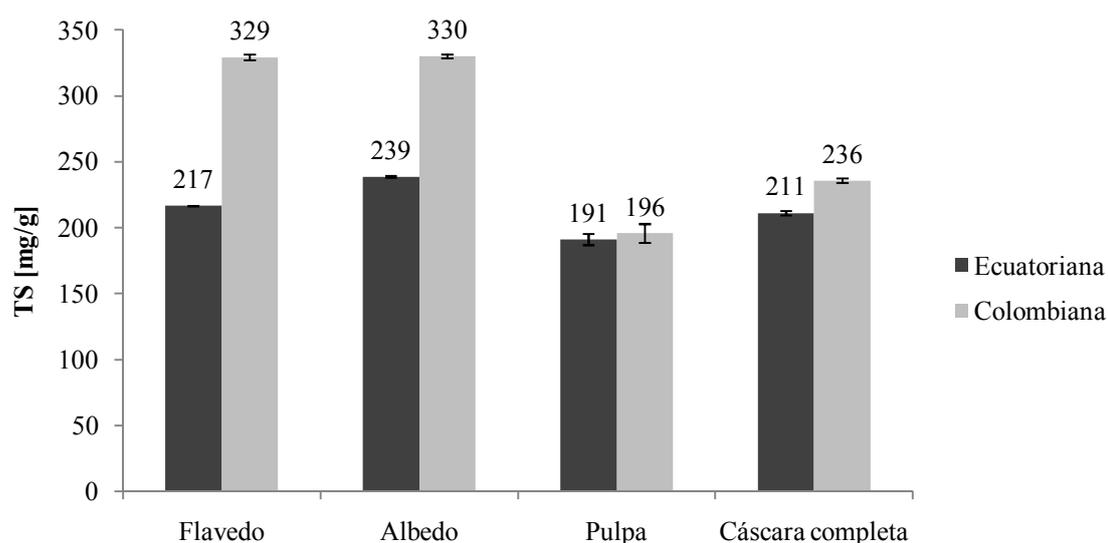


Figura 18. Sólidos totales en los desechos del procesamiento de jugos de naranja

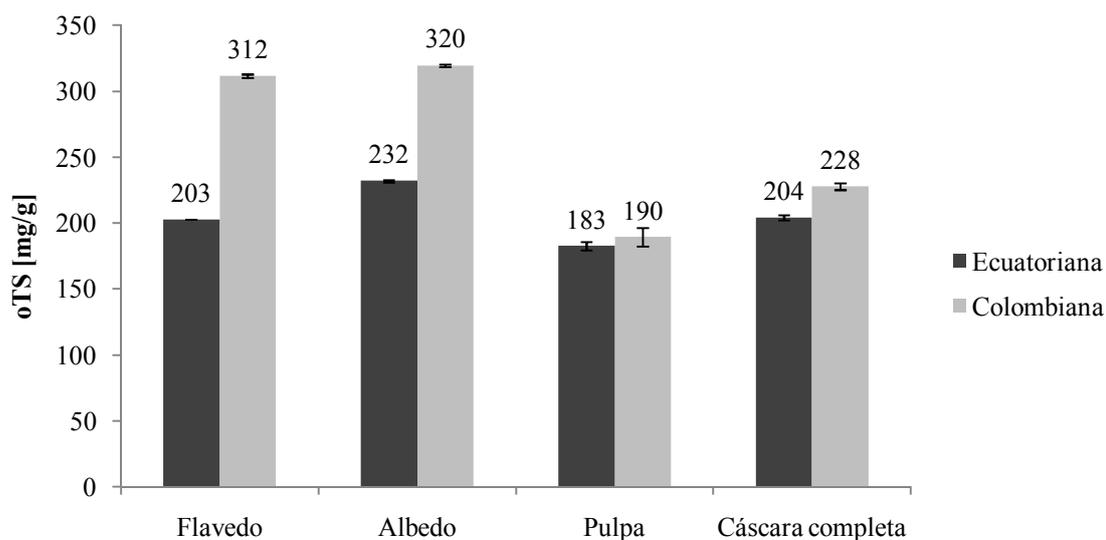


Figura 19. Sólidos totales orgánicos en los desechos del procesamiento de jugos de naranja

De manera similar, los resultados de demanda química de oxígeno que se observan en la Figura 20 son significativamente más elevados en el caso del flavedo y albedo de la naranja colombiana en comparación a los resultados de la naranja ecuatoriana. En general los valores de DQO son elevados, lo cual indica que la materia prima tiene una alta cantidad de compuestos oxidables.

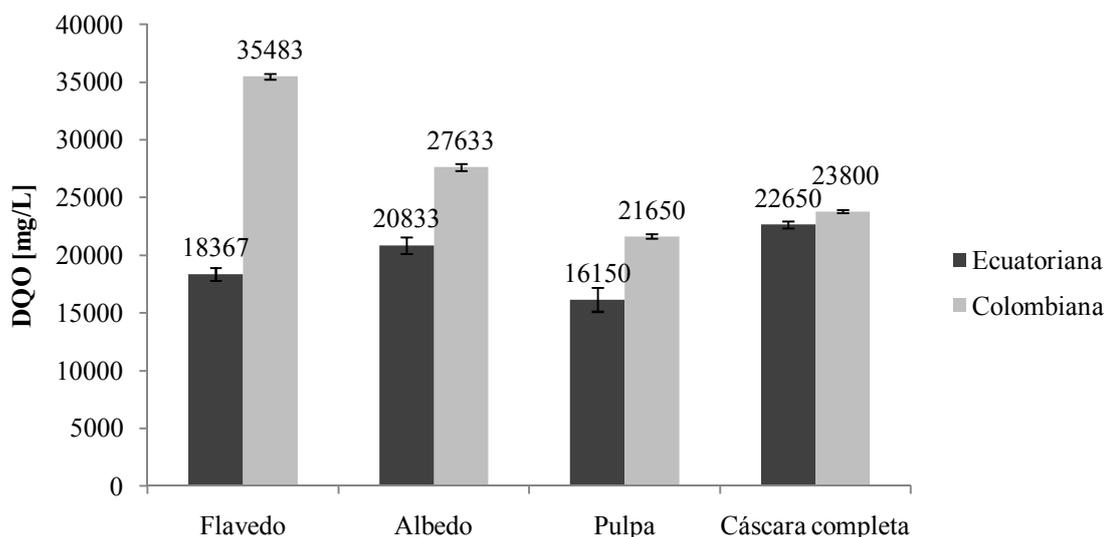


Figura 20. Valores promedio de la demanda química de oxígeno de las diferentes partes del desecho de naranja

El pH de la materia prima es ácido por provenir de un fruto cítrico, con valores por debajo de 5. Existe una ligera diferencia entre las dos variedades analizadas, de donde la materia prima nacional tiene valores mayores a la materia prima de origen colombiano debido a la composición del fruto; la cual, como se menciona previamente, es función principalmente de factores de cultivo como el tipo de suelo.

Tabla 20. pH de las distintas partes constituyentes de la naranja

	pH [-]	
	Origen ecuatoriano	Origen colombiano
Flavedo	4.78	4.47
Albedo	4.61	4.37
Pulpa	4.4	3.85
Residuo Completo	4.77	4.38

4.2. Productos obtenidos y sus características

4.2.1. Resultados de la obtención de pectinas

La materia prima para la extracción de pectinas debe ser secada inicialmente. Una vez triturada, es importante someterla inmediatamente al proceso de secado, o en caso de no ser posible se debe escaldar con el fin de inactivar la enzima pectinestearasa la cual desesterifica la pectina y afecta los resultados de la extracción y la calidad del producto.

De acuerdo al diseño experimental, se evalúa inicialmente el rendimiento de la extracción de pectina a partir del residuo completo y de cada una de sus partes con fines comparativos. El método utilizado fue el de extracción en medio ácido, a partir de ácido sulfúrico, con un pH de 2.5 a 80°C por un tiempo de extracción de dos horas. El método seleccionado fue el desarrollado por Abid et al [24] con el cual los autores alcanzaron un rendimiento del 16.1% en base seca [24]. En el caso de ambas variedades el mayor rendimiento alcanzado en base seca fue a partir del residuo completo, con un 12.8% para la naranja ecuatoriana y un 11.9% para la naranja colombiana como se observa en la Figura 21.

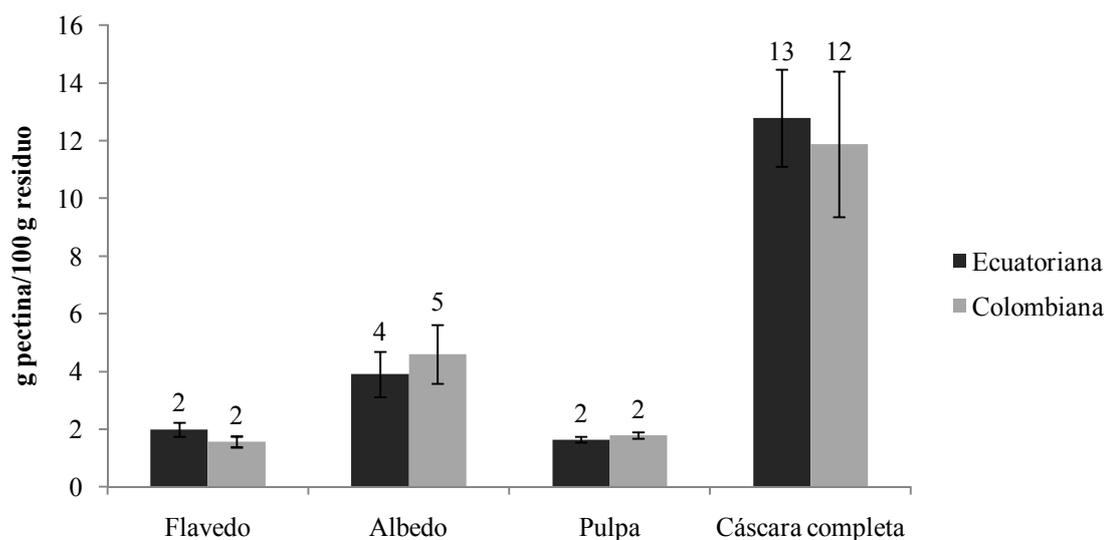


Figura 21. Rendimiento de pectina por partes en base seca

La diferencia con los resultados obtenidos en el presente estudio se deben a la variedad de naranja utilizada, ya que los autores trabajaron sobre la variedad *Citrus aurantium* en comparación a la variedad *Citrus sinensis* a la que pertenecen las naranjas de origen tanto ecuatoriano como colombiano. Dicha variedad es de cáscara más gruesa, firme y de color completamente uniforme en comparación a las variedades utilizada en la presente evaluación.

A partir de la comparación de los resultados de rendimiento de pectina en cada parte, se concluye que no se justifica la separación del desecho. Se debe añadir que el proceso de separación de las partes del residuo es muy laborioso, y para el caso del flavedo debe llevarse a cabo previo a la extrusión del fruto lo cual puede alterar las características organolépticas del jugo.

Luego de esta evaluación se procede a trabajar a partir del residuo completo y se realiza posteriormente una comparación de distintos métodos extractivos. Los métodos analizados fueron extracciones ácidas con parámetros optimizados, en donde se compara el rendimiento a partir de ácido clorhídrico con ácido sulfúrico, otro ácido fuerte; y ácido cítrico, un ácido débil. Para la extracción con ácido clorhídrico se trabaja con un pH de 1 y un tiempo de extracción entre 40 y 50 minutos a temperatura de ebullición, a partir del estudio de optimización de Matos Chamorro et al [63]. En cuanto a la extracción con un ácido débil se utilizó ácido cítrico a un pH de 2.3 por 45 minutos a temperatura de ebullición de acuerdo a los parámetros desarrollados por Bogdanoff y Stechina [64].

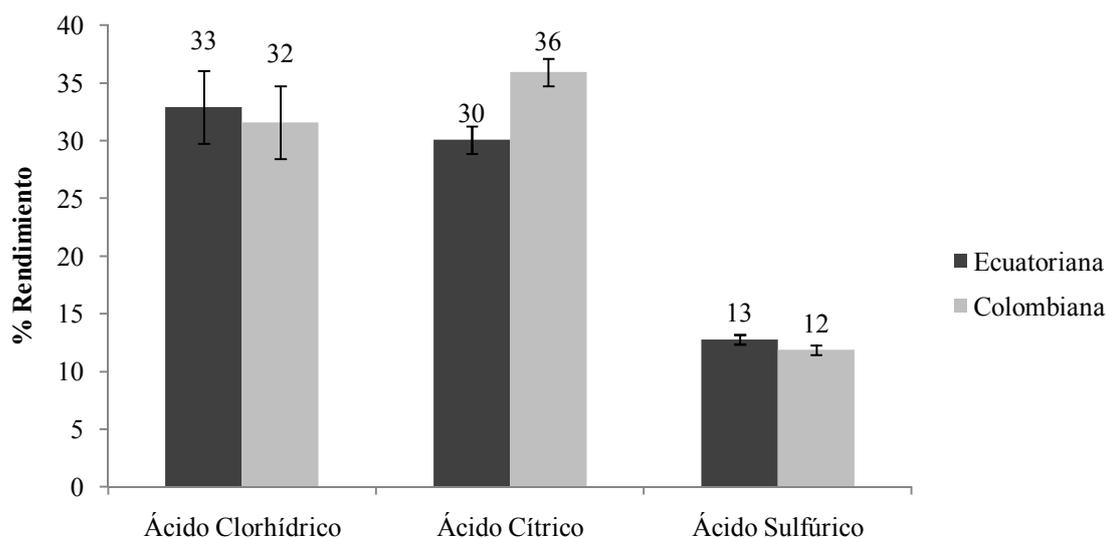


Figura 22. Rendimiento de pectina por método en base seca

De los resultados de la comparación es posible notar que no se observa una diferencia significativa entre el rendimiento alcanzado a partir de la extracción con ácido clorhídrico y con ácido cítrico, con los que se logran rendimientos ligeramente superiores al 30% en base seca. Se obtiene el mayor rendimiento, 35.9%, sobre la variedad colombiana a partir de la extracción con ácido cítrico. El método a partir de ácido sulfúrico logra rendimientos significativamente menores, y como se indica en la Tabla 21 emplea tiempos de extracción más largos por lo que se descarta para su comparación.

Tabla 21. Parámetros de operación de los métodos de extracción evaluados

Método	pH	Temperatura [°C]	Tiempo de extracción [min]
Ácido clorhídrico	1	Ebullición	40-50
Ácido cítrico	2.3	Ebullición	45
Ácido sulfúrico	2.5	80	120

Los parámetros de temperatura y tiempo de extracción son análogos para el caso de la extracción con ácido clorhídrico y con ácido cítrico. Sin embargo el pH empleado en la extracción con ácido clorhídrico es extremadamente ácido, y la pectina obtenida presentó una coloración mucho más oscura que en los otros casos como se muestra en la Figura 23.

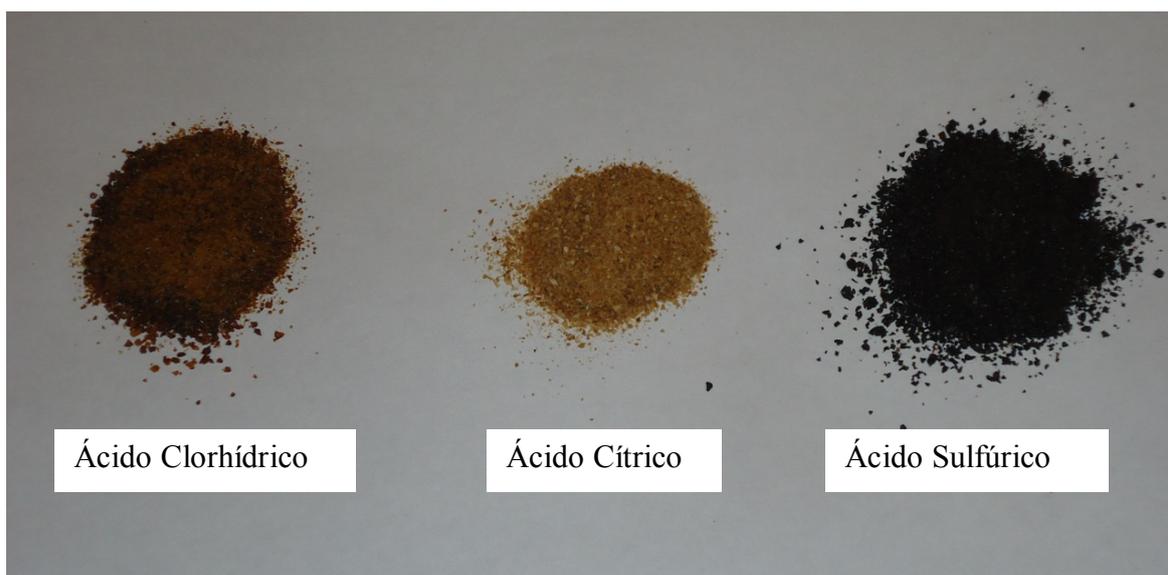


Figura 23. Pectinas obtenidas por distintos métodos

El producto alcanzado por las distintas vías de extracción fue caracterizado en función de su grado de esterificación. La pectina obtenida por el método con ácido sulfúrico presentó un grado de esterificación significativamente mayor al de sus análogos, con valores de 59.7 y 68.2% para las variedades ecuatoriana y colombiana respectivamente. En contraste, la extracción con ácido cítrico presentó el menor grado de esterificación con valores de 35.1 y 37.1% respectivamente.

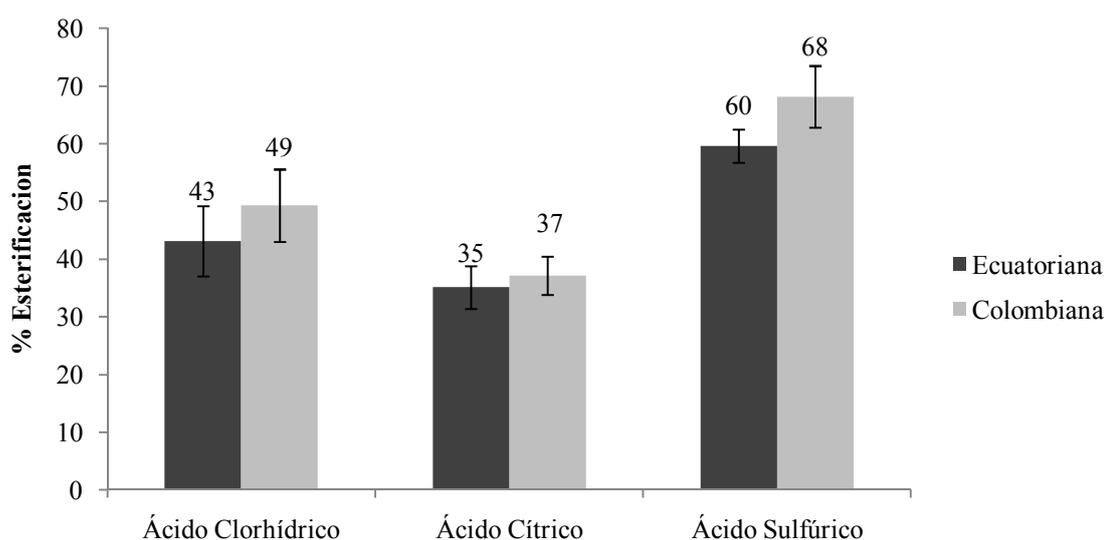


Figura 24. Grado de esterificación de la pectina obtenida por distintos métodos

El grado de esterificación determina el comportamiento de la pectina y los aditivos necesarios para su gelificación. La pectina extraída a partir de ácido cítrico es

una pectina de baja metoxilo por tener un valor menor al 50% mientras que las pectinas obtenidas a partir de ácido clorhídrico y sulfúrico son pectinas de mediano o alto metoxilo. Ambas son pectinas funcionales que se pueden utilizar con distintos fines. Las pectinas de alto metoxilo requieren una menor concentración de sólidos solubles entre 55 y 85% y un valor de pH que oscila entre 1 y 3,5 para gelificar, mientras que las pectinas de bajo metoxilo necesitan la presencia de iones de calcio, en concentraciones entre 20 a 200 mg/g de pectina [79].

El tratamiento con ácido sulfúrico generó pectina de mayor grado de esterificación, lo cual de acuerdo a los resultados observados en el estudio de Woo et al [53] se debe a un mayor tiempo de tratamiento. Dado que el grado de esterificación de la pectina obtenida no influye sobre su calidad sino sobre su aplicación posterior, no es un parámetro decisivo para la definición del método de mayor potencial industrial. En base a las observaciones sobre las condiciones de extracción, el proceso que presenta un rendimiento más prometedor es la extracción a partir de ácido cítrico.

4.2.1. Resultados de la obtención de harinas

Entre las propiedades funcionales de las harinas se encuentran la capacidad de absorción de agua y de aceite. Esta capacidad depende de la composición química, además del tamaño y área superficial de las partículas. La harina de cáscara de naranja se observa en la Figura 25.



Figura 25. Harina cítrica obtenida del desecho de cáscara de naranja

La harina cítrica presenta una absorción de agua del 362.7% para la variedad ecuatoriana y del 392.1% para la variedad colombiana. Estos valores son menores a los reportados por Ramírez et al [30] para la harina de otras frutas como la guayaba, aunque mayores a los citados para la harina de diversas variedades de plátano; y de cascarilla de maíz, trigo y soya, citados en el mismo estudio. Valores de absorción de agua sobre el 300% favorece la textura de productos de panadería, por lo que es posible la utilización de la harina de cáscara de naranja con dicho fin [30].

En cuanto a la capacidad de absorción de aceite, la harina obtenida de la variedad ecuatoriana presenta un valor de 219.4% y la variedad colombiana 225.6%. Dichos valores son menores a los citados en la literatura para la fibra de salvado de arroz, de remolacha y coco; y mayores en comparación a la fibra preparada a partir de mango, manzana, guisantes, zanahoria y trigo. La absorción de aceite es una propiedad relevante en la formulación de productos como cereales y productos precocidos listos para freír, por lo que se puede enfocar la utilización de la harina de cáscara de naranja en este tipo de productos [30]. Los resultados de absorción de agua y aceite de las harinas cítricas se presentan en la Figura 26.

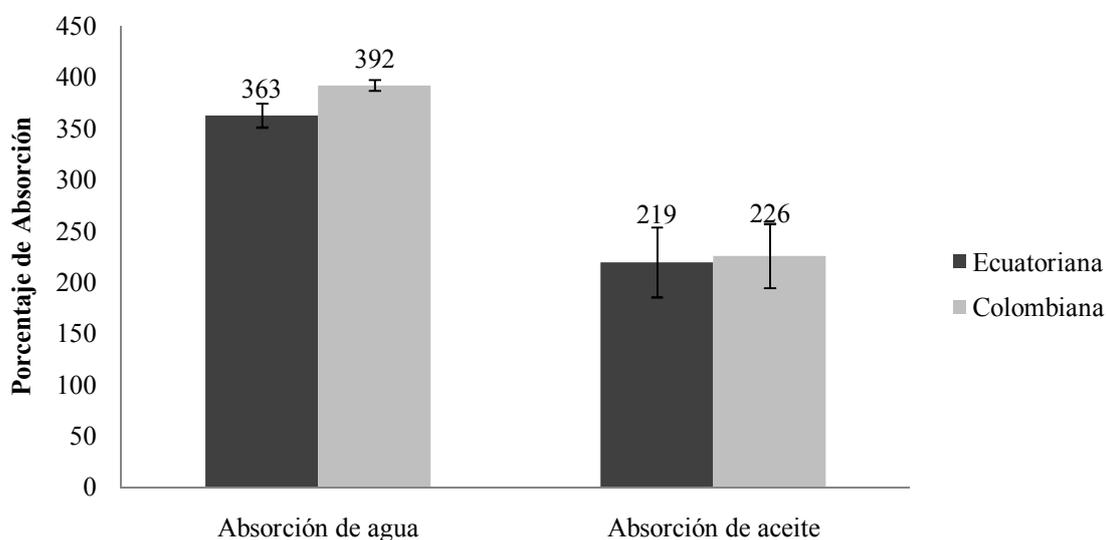


Figura 26. Porcentaje de absorción de agua y aceite de la harina cítrica

La actividad de emulsión es una propiedad que depende del balance de los grupos hidrofílicos y lipofílicos presentes, y para el caso de la harina de cáscara de naranja al tener bajos porcentajes de compuestos lipídicos, se justifica el que no se observa actividad de emulsión en las muestras. En base a ello no es recomendable orientar estudios de

formulación de productos como salsas y cremas a partir de la harina de cáscara de naranja pues estos productos requieren de la capacidad de formar y mantener emulsiones [30].

El resultado del análisis proximal de las harinas de cáscara de naranja da como resultado una composición de 2% de grasa, 4.7% de proteína, 0.7% de cenizas, 17% de fibra cruda y 3% de humedad para la variedad procedente de Ecuador. Asimismo, la composición de la variedad colombiana fue del 3.1% de grasa, 4,5% de proteína, 0.8% de cenizas, 25.2% de fibra cruda y 3% de humedad. El valor de contenido de grasa, proteína y humedad son similares al estudio de Rincón et al [28], en donde se observan valores de 1.6% de grasa, 5.1% de proteína y 3.3% de humedad. Sin embargo el contenido de cenizas en el estudio citado es de 4.9%, por lo que el porcentaje de cenizas en el presente estudio es significativamente menor. La composición proximal de la harina se muestra en la Tabla 22, y depende de características de la materia prima como su grado de maduración, además de factores externos como son las condiciones de cultivo y composición del suelo, entre otros [28].

Tabla 22. Análisis proximal de la harina cítrica

	Porcentaje [%]	
	Ecuador	Colombia
Grasa	1.99 ± 0.117	3.065 ± 0.693
Fibra cruda	16.986 ± 1.951	25.152 ± 1.839
Proteína	4.664 ± 0.203	4.532 ± 0.176
Cenizas	0.676 ± 0.099	0.794 ± 0.165
Humedad	3.05 ± 0.02	2.98 ± 0.19

Sobre el análisis de fibra cruda, no se puede considerar al mismo como un valor representativo del porcentaje de fibra dietética presente en la harina de cáscara de naranja pues el método a partir del cual se realiza el análisis consiste en una digestión ácida y alcalina que ataca indistintamente a todos los componentes presentes. Además al realizarse en medio acuoso, la fibra soluble no se cuantifica como parte del análisis. Sin embargo, de los resultados es posible concluir que el balance del contenido de proteínas, grasa y fibra de la harina de cáscara de naranja permite su utilización como enriquecedor de balanceados de consumo animal. Actualmente, ya se ha utilizado la harina para la alimentación bovina y porcina con resultados muy prometedores, por lo que se puede investigar su aplicación a otro tipo de ganado. De igual forma, es posible utilizarla como enriquecedor de alimentos de consumo humano, incorporándola a productos como cereales.

4.2.2. Resultado de la obtención de fibra

Se realizan análisis de fibra cruda a partir del método descrito en la sección 3.7.2.7., de donde se obtuvieron resultados de fibra cruda de 17% y 25% para las variedades ecuatoriana y colombiana. Los resultados se corroboraron con un análisis llevado a cabo en los laboratorios de análisis y aseguramiento de calidad Multianalityca Cía. Ltda. utilizando fibra preparada a partir de materia prima de origen nacional cuyo resultado se observa en el Anexo 1. No fue posible realizar el análisis de fibra dietética total por no existir disponibilidad de reactivos. La cuantificación de este componente requiere la digestión de proteínas y grasas por medios enzimáticos no disponibles en la Universidad. Los resultados del análisis de fibra reflejan un porcentaje del 12.5%, significativamente menores al valor de fibra dietética total de 49.8% reportado en la literatura [28]. Si bien los resultados divergen, la literatura indica que la valoración de fibra cruda puede ser hasta 6 veces inferior a la cantidad de fibra dietética total, en función del método empleado [22]. Sin embargo, de acuerdo al valor indicado en la literatura, la cáscara de naranja es una fuente importante de fibra dietética.

4.2.3. Resultado de la obtención de aceites esenciales

De acuerdo al diseño experimental, se compara el rendimiento de dos métodos de extracción de aceites esenciales. Se evaluaron los métodos de extracción por arrastre de vapor y la extracción continua con solvente orgánico con fines comparativos, donde el solvente utilizado en la extracción continua es éter de petróleo. Dado que al avanzar el proyecto empieza a escasear la oferta de naranja procedente de Colombia, se trabajó solamente con naranja ecuatoriana. El mayor rendimiento alcanzado es a través de la destilación por arrastre de vapor, con un promedio de 0.292%, mientras que para el caso de la extracción con solvente orgánico se alcanzó solamente un rendimiento del 0.0635% como se observa en la Tabla 23:

Tabla 23. Comparación del rendimiento de los dos métodos de extracción de aceites esenciales

Método	Rendimiento [%]
Extracción continua	0.0635 ± 0.004
Arrastre de vapor	0.292 ± 0.089

En función del resultado observado se selecciona al método de extracción por arrastre de vapor como el más efectivo. En cuanto a la caracterización fisicoquímica de los aceites obtenidos, se observan similitudes de acuerdo a la Tabla 24.

Tabla 24. Características fisicoquímicas del aceite esencial

Método	Índice de Refracción	Densidad [g/mL]
Extracción continua	1.577	0.821 ± 0.014
Arrastre de vapor	1.575	0.845 ± 0.006

Los resultados de índice de refracción y densidad son similares a los reportados en la literatura, como es el caso del estudio de Yáñez Rueda et al [13], que obtuvo resultados promedio de densidad de 0.845 g/mL e índice de refracción de 1.477. Sin embargo, es necesario recalcar que el aceite obtenido por extracción continua con solvente orgánico presenta una coloración más fuerte que el aceite extraído por arrastre de vapor como se muestra en la Figura 27, posiblemente ocasionado por la extracción de pigmentos junto al aceite.

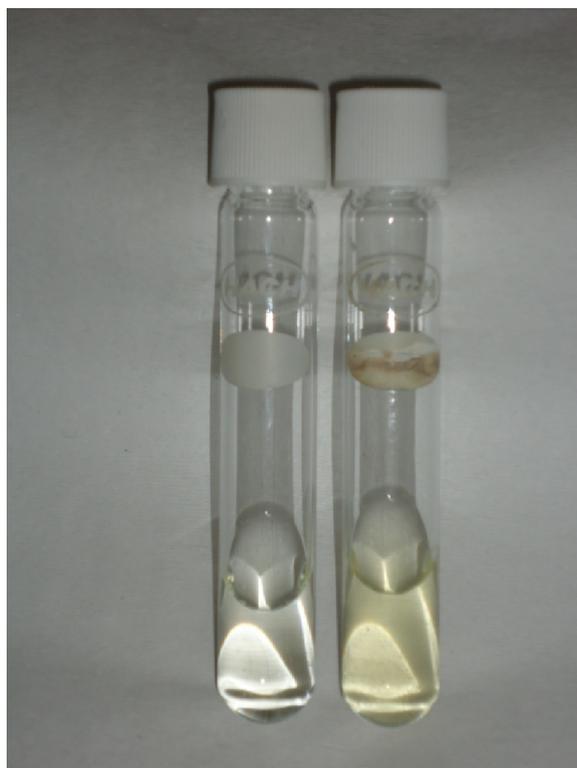


Figura 27. Aceites esenciales diluidos en etanol

Es importante señalar, que el método de extracción por arrastre de vapor utiliza agua, la cual no es un elemento contaminante como lo son los solventes orgánicos.

Además, estos representan peligros potenciales de seguridad industrial por sus bajos puntos de inflamación e ignición.

4.2.4. Resultados de la obtención de bioetanol

Durante el diseño experimental para la obtención de bioetanol se selecciona un procedimiento llevado a cabo a nivel de laboratorio bajo condiciones muy estrictas de esterilidad. En el presente estudio los ensayos llevados a cabo generaron resultados de concentraciones muy inferiores a las señaladas en la investigación de referencia, con rendimientos menores al 2%. Se propone como explicación de este resultado, el hecho de haber tenido que adaptar ciertos procedimientos a los equipos que se tuvieron a disposición. Para el caso del autoclavado de las soluciones hidrolizadas, se debía despresurizar repentinamente con el fin de evaporar el limoneno presente en las muestras que resulta tóxico para los microorganismos. Si bien se autoclavaron las soluciones, no se pudo controlar la despresurización, la cual no fue repentina sino paulatina, lo cual pudo haber alterado el resultado final.

El limoneno se encuentra en el aceite esencial de la naranja, y este se localiza principalmente en el flavedo y albedo de la naranja. Un segundo ensayo se lleva a cabo retirando el flavedo de la cáscara de la naranja y trabajando solamente con el albedo. El procedimiento utilizado es el mismo que para el caso anterior y nuevamente el rendimiento que se obtiene es menor al 2%. De acuerdo a los estudios cromatográficos sobre la distribución de los compuestos volátiles presentes en las distintas partes de la naranja llevado a cabo por Moshonas et al [80], se observa que el terpeno d-limoneno se encuentra presente también en el albedo por lo que se concluye que este compuesto es el responsable de la imposibilidad de llevar a cabo el proceso de fermentación sin un tratamiento previo que lo remueva de la materia prima. Ylivero et al [49] confirman que el limoneno es altamente tóxico incluso en concentraciones muy bajas, por lo que se lo utiliza como bactericida y fungicida. Al no obtenerse el resultado esperado, no es posible profundizar sobre la factibilidad de la producción de bioetanol a partir del proceso propuesto.

5. Cálculos de prefactibilidad

En el presente estudio se evalúa la viabilidad de la implementación de una planta de procesamiento de desechos de cáscara de naranja para la obtención individual de cada producto, a nivel de un estudio de prefactibilidad industrial. El objetivo es el procesamiento del volumen mensual total de desechos generados por la cadena de supermercados Supermaxi y Megamaxi a nivel nacional durante el proceso de fabricación de zumos de naranja frescos, el cual se lleva a cabo individualmente en cada local.

El proceso de extrusión de naranja para la obtención de zumo en cada local de la cadena genera un promedio de 20 kg de desecho por cada 12 L de jugo producido [81]. El dato entregado por Supermaxi Carcelén indica que se producen 80 kg de desechos diarios en promedio [81]. Considerando que en el país la cadena cuenta con un total de 37 establecimientos, estimamos una producción promedio de desechos de 2,960 kg/día. Datos extraoficiales reportan un volumen de ventas nacional de 62,885.5 L durante el mes de marzo del 2012, y considerando el dato anterior de los kilogramos de desechos generados por litro de jugo producido, se estima un volumen mensual de 104,809.167 kg de desechos. Considerando un mes de 30 días, el volumen diario de desechos es de 3493.6 kg. Este dato es mayor al estimado inicial, y tomando un factor de incremento del volumen de desechos de hasta un 20%, se estima un volumen de desechos de 4,192.32 kg/día. Redondeando este dato, establecemos como objetivo de estudio el procesamiento de un volumen de 4,200 kg/día de desechos.

El capital de inversión se calcula utilizando factores de recarga en función del precio de los equipos utilizados en los procesos. Los costos de producción se dividen en varias categorías:

- Materia prima; incluye aditivos, catalizadores, solventes, entre otros.
- Energía; en forma de vapor, gas, agua, aire a presión, electricidad, etc.
- Personal y relacionados; incluye sueldos, recargos y generales de planta.
- Inversión, capital y relacionados; incluye amortización, intereses sobre el capital de inversión, intereses sobre el capital de trabajo, reparaciones, mantenimiento, impuestos, seguros, entre otros.
- Varios; se refiere a costos de empaquetamiento, tratamiento de aire, agua, suelo, etc.

5.1. Producción de pectinas

En función de los resultados del estudio experimental de la obtención de pectina por partes y a través de distintos métodos, se selecciona el método de extracción ácida a partir de ácido cítrico utilizando el residuo completo. El rendimiento del proceso es del 7.4% en base húmeda a partir de los cálculos que se muestran en la Tabla 25:

Tabla 25. Rendimiento promedio del proceso de producción de pectinas

Procedencia	Humedad [%]	Rendimiento Promedio [%]	
		Base seca	Base húmeda
Ecuador	78.9	30.1	6.4
Colombia	76.4	35.9	8.5
Promedio	77.7	33.0	7.4

5.1.1. Diagrama de bloque

En la Figura 28 se describe el proceso y se muestran las corrientes que intervienen en el mismo en términos generales. La composición y flujo de las corrientes se muestra en la Tabla 26.

El material húmedo ingresa al secador para la eliminación de agua. Posteriormente pasa al proceso de molienda para reducir el tamaño de partícula y es llevado al proceso de extracción. En la extracción se mezcla con agua y ácido cítrico, y al someterse a calentamiento térmico se pierde agua por evaporación. Concluida la extracción el producto se filtra, y se eliminan los residuos sólidos para trabajar con el filtrado a partir de este punto. El filtrado está compuesto por una mezcla de pectina, agua y ácido cítrico, que se lleva al proceso de precipitación para lo cual se añade etanol. La pectina precipitada se filtra y se seca. El producto del filtrado de la pectina se destila con el fin de recuperar el etanol, y recircularlo al proceso de precipitación.

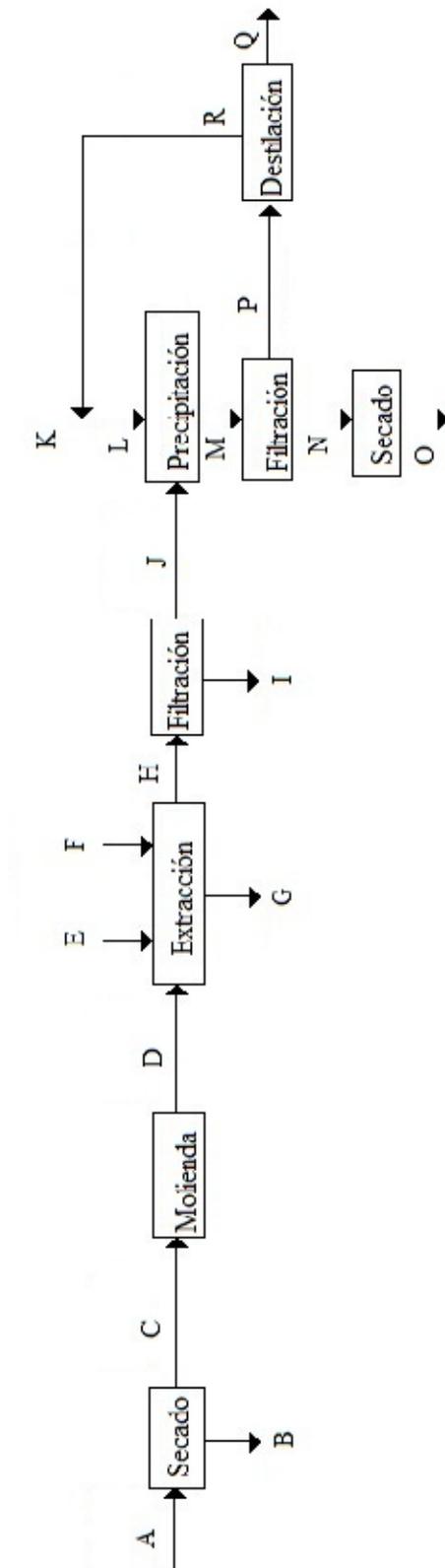


Figura 28. Diagrama de bloques para la producción de pectina

Tabla 26. Descripción de las corrientes que intervienen en el proceso de extracción de pectina

Corriente	Composición	Flujo [kg/día]
A	Material húmedo	4,200.0
B	Vapor de agua	3,261.4
C	Material seco	938.6
D	Material seco	938.6
E	Agua	32,851.0
F	Ácido cítrico	212.4
G	Vapor de agua	14,125.9
H	Pectina, agua y desechos sólidos	19,876.1
I	Desechos sólidos	627.8
J	Pectina y agua y ácido cítrico	19,248.3
K	Etanol	1,181.9
L	Etanol	29,548.2
M	Etanol, pectina, agua y ácido cítrico	48,796.4
N	Pectina y agua	451.1
O	Pectina	310.8
P	Agua	140.3
Q	Etanol, agua y ácido cítrico	48,345.3
R	Etanol	28,366.2
S	Agua, etanol y ácido cítrico	19,979.1

5.1.2. Balance de masa

Los flujos de entrada y de salida de los distintos procesos se describen en las siguientes tablas. El secador opera eliminando un 77.6% de agua del material húmedo, por lo que su rendimiento es del 22.3%. Su balance de masa se presenta en la Tabla 27.

Tabla 27. Balance de masa del proceso de secado inicial para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]			Composición Fraccional		
	Entrada	Salida	M. húmedo	M. seco	H ₂ O(v)	M. húmedo	M. seco	H ₂ O(v)
A	4200	0	4200	0	0	1	0	0
B	0	3261.4	0	0	3261.4	0	0	1
C	0	938.6	0	938.6	0	0	1	0

En la molienda se lleva a cabo un proceso físico de reducción de tamaño de partícula, hasta un tamaño de partícula cercano a las 250 μm . Su rendimiento es del 100%, como se observa en la Tabla 28:

Tabla 28. Balance de masa para el proceso de molienda para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]	Composición Fraccional
	Entrada	Salida	Material seco	Material seco
C	938.6	0	938.6	1
D	0	938.6	938.6	1

El producto se mezcla con agua en una relación agua:material seco igual a 35:1, es decir 35 mL por cada gramo de material seco, y la pectina se extrae a temperatura de ebullición por un tiempo de 45 minutos. Durante la ebullición se evapora agua y se pierde en promedio un 43% del volumen inicial. En esta etapa se adiciona ácido cítrico para alcanzar el pH de tratamiento. El balance del proceso se indica a continuación:

Tabla 29. Balance de masa del proceso de extracción para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]						Composición Fraccional					
	Entrada	Salida	M. seco	Agua	Ác. cítrico	H ₂ O(v)	Pectina	Sólidos	M. seco	Agua	Ác. cítrico	H ₂ O(v)	Pectina	Sólidos
D	938.6	0	938.6	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
E	32851.0	0	0	32851.0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
F	212.4	0	0	0	212.4	0	0	0	0	0	1	0	0	0
G	0	14125.9	0	0	0	14125.9	0	0	0	0	0	1	0	0
H	0	19876.1	0	18725.1	212.4	0	310.8	627.8	0	0.93	0.01	0	0.02	0.03

Transcurrida la extracción, se filtra la mezcla y se continúa trabajando con el filtrado. Al atravesar el proceso de filtrado, se separa una fracción sólida de desecho y una fracción líquida cuya composición se indica en la siguiente tabla:

Tabla 30. Balance de masa del primer proceso de filtración para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]				Composición Fraccional			
	Entrada	Salida	Pectina	Agua	Sólidos	Ác. cítrico	Pectina	Agua	Sólidos	Ác. cítrico
H	19876.1	0	310.8	18725.1	627.8	212.4	0.02	0.94	0.03	0.01
I	0	627.8	0	0	627.8	0	0	0	1	0
J	0	19248.3	310.8	18725.1	0	212.4	0.02	0.96	0	0.01

En el siguiente paso, el filtrado se precipita con un volumen doble de etanol. En la Tabla 31 se observa el porcentaje de la mezcla que precipita, el cual corresponde a la pectina:

Tabla 31. Balance de masa del proceso de precipitación para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]				Composición Fraccional			
	Entrada	Salida	Pectina	Agua	Ác. cítrico	Etanol	Pectina	Agua	Ác. cítrico	Etanol
J	19248.3	0	310.8	18725.1	212.4	0	0.02	0.97	0.01	0
L	29548.2	0	0	0	0	29548.2	0	0	0	1
M	0	48796.4	310.8	18725.1	212.4	29548.2	0.01	0.38	0	0.61

La pectina precipitada se filtra de nuevo para separarla del residuo líquido, a través de una segunda filtración cuyo balance másico se muestra a continuación:

Tabla 32. Balance de masa del segundo proceso de filtración para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]				Composición Fraccional			
	Entrada	Salida	Pectina	Agua	Ác. cítrico	Etanol	Pectina	Agua	Ác. cítrico	Etanol
M	48796.4	0	310.8	18810.0	212.4	29548.2	0.01	0.39	0.004	0.61
N	0	451.1	310.8	140.3	0	0	0.69	0.31	0	0
Q	0	48345.3	0	18669.7	212.4	29548.2	0	0.39	0.004	0.61

La pectina contiene un 31.1% de humedad por lo que se seca nuevamente, con lo que se obtiene un rendimiento de pectina del 7.4% en base húmeda. El balance del proceso se observa en la Tabla 33. Se obtiene 310.8 kg/día de pectina, o 10878 kg/año operando 350 días al año.

Tabla 33. Balance de masa del proceso de secado final para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]		Composición Fraccional	
	Entrada	Salida	Pectina	Agua	Pectina	Agua
N	451.1	0	310.8	140.3	0.69	0.31
O	0	310.8	310.8	0	1	0
P	0	140.3	0	140.3	0	1

El volumen de etanol utilizado es bastante alto y es un rubro significativo dentro del costo final del producto. Con el fin de optimizar su uso y dado que es posible su recuperación, se considera un proceso de destilación con el fin de recircular el etanol utilizado en el proceso de precipitación. Al mezclarse un doble volumen de etanol al 96% en volumen con el agua durante la precipitación, la concentración final de la mezcla es del 64% en volumen. Es posible volver a concentrar el etanol hasta un 96% por medio de una destilación, a partir de lo cual se obtiene una cantidad de etanol menor a la requerida en la alimentación del proceso de precipitación de pectina al considerarse un rendimiento del 96%. A continuación se muestra el balance del proceso:

Tabla 34. Balance de masa del proceso de destilación de etanol para la producción de pectina

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]			Composición Fraccional		
	Entrada	Salida	Etanol	Agua	Ác. cítrico	Etanol	Agua	Ác. cítrico
Q	48345.3	0	29548.2	18669.7	212.4	0.61	0.39	0.00
R	0	28366.2	28366.2	0	0	1	0	0
S	0	19979.1	1181.9	18669.7	212.4	0.06	0.93	0.01

Para alcanzar la cantidad de etanol requerida, se mezcla el etanol recuperado con una corriente fresca. Con ello se consigue reducir la cantidad de etanol requerida para el proceso.

5.1.3. Balance de energía

El balance de energía refleja los requerimientos energéticos del proceso para operaciones de carácter endotérmico, es decir, indica la cantidad de calor que se debe entregar al sistema en procesos de calentamiento térmico.

La cantidad de calor requerida para llevar un material desde una temperatura inicial hasta una temperatura establecida se calcula a través de la siguiente ecuación, considerando que no existe cambio de estado:

$$Q = m \times C_p \times \Delta T \quad (16)$$

donde:

Q : Calor requerido para el calentamiento del material [kJ/h]

m : Peso del material [kg]

C_p : Capacidad calorífica del material [kJ/kg K]

ΔT : Variación de temperatura [K]

Cuando un material pasa de un estado líquido a uno gaseoso, se calcula el requerimiento energético para llevar a cabo el proceso de evaporación a partir de la siguiente ecuación:

$$Q = m \times C_v \quad (17)$$

donde:

Q : Calor requerido para el calentamiento del material [kJ/h]

m : Peso del material [kg]

C_v : Capacidad calorífica del material a volumen constante [kJ/kg K]

En el proceso de obtención de pectina, se requiere un aporte de energía en los pasos de secado inicial, extracción de la pectina, destilación y secado final. Para llevar a cabo los cálculos de requerimiento energético a través de las ecuaciones descritas, se consideran las siguientes características físicas de los materiales que intervienen en el proceso, donde el valor de capacidad calorífica de la cáscara de naranja se tomó del estudio de Sohan Birla et al [82]:

Tabla 35. Capacidad calorífica de los materiales que intervienen en el proceso de extracción de pectina

Material	Cp [kJ/kg K]	Cv [kJ/kg]
Cáscara de naranja	3.3	-
Agua	4.18	2260
Etanol	2.44	838.3

En el proceso de secado inicial de la materia prima, se requiere aportar energía para calentar los 4,200 kg/día de material húmedo desde una temperatura ambiente de 20°C hasta la temperatura de ebullición del agua a 100°C, y se requiere entregar energía para evaporar la fracción de agua en el material húmedo que corresponde a 3,261.4 kg/día.

En el proceso de extracción se adiciona una gran cantidad de agua y se necesita aportar energía para calentarla. Se desprecia la capacidad calorífica del material seco y de la pectina por encontrarse en una proporción mucho menor y por considerarse muy pequeña en comparación con la del agua. Se calienta una cantidad de 32,851 kg/día. En este proceso se evapora además un 43% del agua presente, correspondiente a una cantidad de 14,125.9 kg/día.

Luego del proceso de extracción, precipitación y filtración, la pectina forma un gel que retiene agua en un 31.1%. El proceso de secado requiere un aporte energético para la evaporación de la fracción acuosa, que corresponde a una cantidad de 140.3 kg/día.

Por último, durante el proceso de destilación es preciso calentar la mezcla compuesta por agua, etanol y ácido cítrico, para posteriormente evaporar la fracción de etanol para su recuperación. Se desprecia en este caso el aporte del ácido cítrico por encontrarse en una concentración menor. El flujo de la mezcla es de 48,345.3 kg/día compuesto por 29,548.2 kg/día de etanol y 18,797.2 de la mezcla de agua y ácido cítrico.

A partir de estas consideraciones, se calcula el balance de energía que se resume en la Tabla 36:

Tabla 36. Balance de energía para el proceso producción de pectina

Proceso	Q [kWh/día]
Secado inicial	2.36E+03
Extracción	1.19E+04
Secado final	1.01E+02
Destilación	9.64E+03
Total	2.40E+04

En total se deben suministrar 2.4×10^4 kWh/día operando 24h diarias, lo cual significa un total anual de 8.4×10^6 kWh/año.

5.1.4. Diagrama de flujo

La Figura 29 muestra el diagrama de flujo del proceso, donde los flujos se describen en la Tabla 37 y los equipos en la Tabla 38.

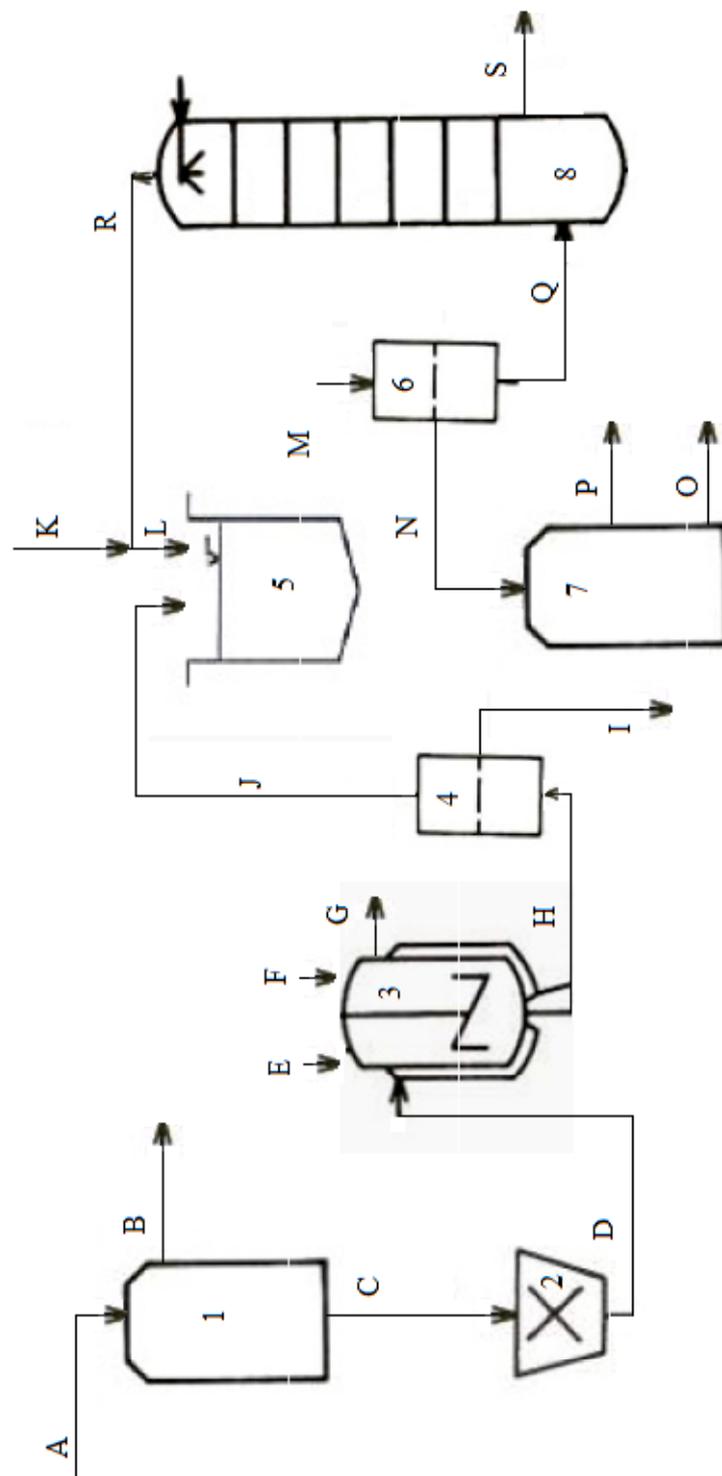


Figura 29. Diagrama de flujo del proceso de obtención de pectina

Tabla 37. Descripción de flujos para el proceso de obtención de pectina

Corriente	Composición	Flujo [kg/día]
A	Material húmedo	4,200.0
B	Vapor de agua	3,261.4
C	Material seco	938.6
D	Material seco	938.6
E	Agua	32,851.0
F	Ácido cítrico	212.4
G	Vapor de agua	14,125.9
H	Pectina, agua y desechos sólidos	19,876.1
I	Desechos sólidos	627.8
J	Pectina y agua y ácido cítrico	19,248.3
K	Etanol	1,181.9
L	Etanol	29,548.2
M	Etanol, pectina, agua y ácido cítrico	48,796.4
N	Pectina y agua	451.1
O	Pectina	310.8
P	Agua	140.3
Q	Etanol, agua y ácido cítrico	48,345.3
R	Etanol	28,366.2
S	Agua, etanol y ácido cítrico	19,979.1

Tabla 38. Descripción de los equipos para el proceso de obtención de pectinas

Equipo	Descripción
1	Secador
2	Molino
3	Tanque de extracción
4	Filtro
5	Tanque de precipitación
6	Filtro
7	Secador
8	Destilador

5.1.5. Dimensionamiento y especificación de equipos

Para el dimensionamiento de los equipos se considera que el periodo de secado del material húmedo es de 24 horas. El resto del proceso se lleva a cabo en 3 turnos diarios de 8 horas cada uno.

El proceso de secado inicial requiere un volumen de procesamiento de 4,200 kg/día. Se considera que se lleva a cabo en secadores de bandejas por su facilidad de

construcción con un área de secado de 12.7 m^2 y una altura promedio de 3 cm en cada bandeja. De acuerdo al estudio de Sohan Birla et al [82], la densidad aparente del material húmedo es de 800 kg/m^3 , por lo que la masa total de procesamiento de cada secador es de 304 kg/día.

Para el proceso de molienda se requiere un molino capaz de procesar 938.6 kg/día. Se considera un molino eléctrico de tornillo para cereales por ser adecuado para alcanzar el tamaño de partícula requerido, con capacidad de procesar 300 kg/h.

En el paso de extracción se requiere de un tanque en el cual se lleva a cabo el proceso. Dado que se opera en 3 turnos, la capacidad requerida es 10,950 L/turno. Considerando un factor de seguridad de 1.2, se estima un volumen de procesamiento de 13,140.4 L/turno que se dividirán en tanques de 5,000 L.

El proceso de precipitación debe llevarse a cabo en tanques en los que se adiciona el etanol al filtrado. La capacidad diaria requerida es de 48,796.4 L/día que operando en 3 turnos se traduce en un requerimiento de 16,265.5 L/turno. Considerando un factor de seguridad de 1.2, el volumen requerido es 19,518.6 L/turno que se dividirán en tanques con una capacidad de 5,000 L.

Dado que el secado inicial toma 24 h, no es posible utilizar los mismos secadores para el secado de la pectina. Si se pretende secar 451.1 kg/día de pectina hidratada, se debe adquirir adicionalmente los secadores de bandejas requeridos para este proceso. Finalmente, se considera un destilador que sea capaz de procesar los 48,345.3 L/día de mezcla de agua, etanol y ácido cítrico. Considerando el factor de seguridad de 1.2, y operando 24 h, se requiere un volumen de procesamiento de 2,500 L/h. El resumen del dimensionamiento de equipos se muestra en la Tabla 39:

Tabla 39. Dimensionamiento de equipos para la producción de pectina

Proceso	Equipo	Volúmen de procesamiento	Volúmen de diseño	Cantidad
Secado	Secador de bandejas	4200 kg/día	304 kg/día	14
Molienda	Molino de sólidos	938.6 kg/día	300 kg/h	1
Calentamiento	Tanque de calentamiento	32851 L/día	5000 L	3
Precipitación	Tanque de almacenamiento	48796.4 L/día	5000 L	4
Secado	Secador de bandejas	451.1 kg/día	304 kg/día	2
Destilación	Destilador	48345.3 L/día	2500 L/h	1

5.1.6. Estimación del capital de inversión

Los equipos requeridos para la producción de pectinas y su costo se describen en la siguiente tabla [83,84,85]. Los datos se obtuvieron a través de cotizaciones directas y a partir de la lista oficial de precios de referencia de la empresa EP Petroecuador.

Tabla 40. Costo de equipos para la producción de pectina

Equipos	Capacidad	Cantidad	Costo unitario [USD]	Costo final [USD]
Secadores de bandejas	304 kg/día	16	\$5,080.00	\$81,280.00
Molino de sólidos	300 kg/h	1	\$1,600.00	\$1,600.00
Tanque de calentamiento	5000 L	3	\$9,500.00	\$28,500.00
Tanque de almacenamiento	5000 L	4	\$9,500.00	\$38,000.00
Destilador	2500 L/h	1	\$1,700.00	\$1,700.00
Total				\$151,080.00

A partir del costo de equipos se estima el capital de inversión para el proceso de producción de pectinas a partir de desechos de cáscara de naranja:

Tabla 41. Cálculo del capital de inversión para la producción de pectina

Capital de Inversión		
	Factor de recarga	Costo [USD]
Posiciones Principales		
Equipos y maquinas	1	151,080.00
Subtotal		151,080.00
Posiciones Secundarias Directas		
Montaje de equipos	0.15	22,662.00
Tuberías y accesorios	0.5	75,540.00
Instrumentación y control	0.35	52,878.00
Electrotecnia	0.2	30,216.00
Obra civil	1	151,080.00
Varios	0.15	22,662.00
Subtotal		355,038.00
Posiciones Secundarias Indirectas		
Planeación	0.4	60,432.00
Imprevistos	0.2	30,216.00
Subtotal		90,648.00
Total		\$596,766.00

5.1.7. Costos de producción

Durante la producción de pectinas intervienen los siguientes materiales, cuyo costo se describe en el siguiente cuadro [86,87]. El costo unitario por la provisión de agua se toma del pliego tarifario vigente de la Empresa Pública Metropolitana de Agua Potable y Saneamiento (EPMAPS). No se toma en cuenta el costo de la materia prima por estar constituida por desechos que no reciben ninguna utilización alternativa, de forma que su aprovechamiento puede ser propuesto como una alternativa rentable para la empresa que genera el residuo. El total anual se calcula en base a 350 días de operación al año:

Tabla 42. Costo de materiales para la producción de pectina

Materiales	Cantidad	Costo unitario [USD]	Costo final [USD]
Ácido Cítrico	212.4 kg/día	\$2.58	\$547.99
Etanol	1181.9 L/día	\$2.69	\$3,179.31
Agua	32.9 m ³ /día	\$0.72	\$23.69
Total diario			\$3,750.99
Total anual			\$1,312,846.85

En la producción de pectina intervienen procesos de calentamiento térmico por lo que se incurren en gastos energéticos. Se considera al gas natural como posible fuente de generación de energía, en función del precedente establecido por empresas como Cerámicas Graiman y Edesa quienes se encuentran en proceso de cambiar su matriz energética a esta fuente por su bajo costo y disponibilidad.

Tabla 43. Costo energético para la producción de pectina

Fuente	Cantidad diaria [kWh/día]	Precio unitario [USD/BTU]	Precio final [USD]
Gas natural	24000	7.05E-06	577.33
Total Anual			\$202,067.03

El costo de energía eléctrica por el funcionamiento de los equipos se describe a continuación. Se considera que el tanque de calentamiento consume energía eléctrica por contar con agitación. Se toma en cuenta los costos de energía eléctrica que se encuentran en el pliego tarifario de la Empresa Eléctrica Quito S.A., de donde se calcula una tarifa promedio de 0.065 USD/kWh para consumidores industriales de media tensión.

Tabla 44. Costo energético por el funcionamiento de máquinas para la producción de pectinas

Equipos	Cantidad	Tiempo de operación [h/día]	Consumo unitario [kW]	Consumo total [kWh/año]	Costo total [USD/año]
Secadores de bandejas	16	24	0.5	67200	4368
Molino de sólidos	1	3.1	3.73	4045.42	262.95
Tanque de calentamiento	3	2.3	3	7245	470.93
Destilador	1	19.3	10	67550	4390.75
Total				146040.42	\$9,492.63

Los costos por sueldos de personal se calculan considerando tres turnos diarios a partir del cálculo de cargas sociales que se indica en la Tabla 45 y Tabla 46:

Tabla 45. Cálculo de cargas sociales para el análisis de costo de personal para la producción de pectina

Denominación	Mensual [USD]	Anual [USD]
Salario	750.00	9000.00
Cargas sociales:		
Décimo tercero	62.50	750.00
Décimo cuarto		264.00
IESS (11.15%)	83.63	1003.50
Fondo de Reserva	62.50	750.00
Vacaciones	31.25	375.00
Total de cargas sociales		3142.50
% de cargas sociales		34.92

Tabla 46. Cálculo de costo de personal para la producción de pectina

Denominación	N°	Sueldo Mensual [USD]	Total Anual [USD]
Calificados	0	1500	0
Semi-calificados	3	1000	36000
No calificados	3	500	18000
Suma			54000
Cargas sociales	34.92 %		18855
Total			\$72,855.00

A partir de estos valores se estiman los costos de producción para una producción anual de pectina de 2.6×10^6 kg, que se presentan en la Tabla 47. El valor de interés sobre el capital de inversión se toma del establecido por el Banco Central del Ecuador.

Tabla 47. Cálculo de costo de producción del kg pectina

Costo de producción por kg de pectina		
		Total anual [USD]
A	Material	1,312,846.85
B	Energía	211,559.66
C'	Personal y Relacionados	
	Sueldos	72,855.00
	Generales de la planta (10%)	7,285.50
E'	Inversión/Capital y Relacionados	
	Generales de la planta (2%)	11,935.32
	Amortización (10%)	59,676.60
	Intereses sobre capital de inversión (9.53%)	56,871.80
	Intereses sobre capital de trabajo (2%)	11,935.32
	Reparación y mantenimiento (5%)	29,838.30
	Impuestos y seguros (1.5%)	8,951.49
H	Varios (7% de A+B+C'+E')	124,862.91
Total	Capital de Producción	1,908,618.74
	Costo de producción por kg de pectina	\$17.55

5.2. Producción de harinas

La producción de harinas no requiere tratamientos de purificación o extracción por lo que su rendimiento está basado en el contenido de humedad de la materia prima, y es del 22.3% como se describe en la siguiente tabla:

Tabla 48. Rendimiento promedio del proceso de producción de harinas

Procedencia	Humedad [%]	Rendimiento promedio en base húmeda [%]
Ecuador	78.9	21.1
Colombia	76.4	23.6
Promedio	77.7	22.3

5.2.1. Diagrama de bloques

En el siguiente diagrama se muestra el proceso de producción de harinas y las corrientes que intervienen en el mismo en términos generales. La composición y flujo de las corrientes se indica en la Tabla 49.

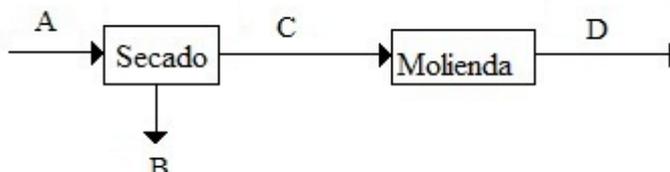


Figura 30. Diagrama de bloques para la producción de harina

El material húmedo ingresa a un proceso de secado, en el que se elimina agua. Una vez seco, pasa al proceso de molienda en el cual se tiene como objetivo reducir y homogenizar el tamaño de partícula. A diferencia del procedimiento experimental a escala de laboratorio, en este caso no es necesaria una trituración previa por el tamaño de los equipos utilizados.

Tabla 49. Descripción de las corrientes que intervienen en el proceso de obtención de harinas

Corriente	Composición	Flujo [kg/día]
A	Material húmedo	4200.0
B	Vapor de agua	3261.4
C	Material seco	938.6
D	Material seco	938.6

5.2.2. Balance de masa

Los flujos de entrada y de salida de las distintas operaciones se describen en las siguientes tablas. El secador opera eliminando un 77.7% de agua del material húmedo, por lo que su rendimiento es del 22.3% como se indica en la siguiente tabla:

Tabla 50. Balance de masa para el proceso de secado para la producción de harinas

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]			Composición Fraccional		
	Entrada	Salida	M. húmedo	M. seco	H ₂ O(v)	M. húmedo	M. seco	H ₂ O(v)
A	4200	0	4200	0	0	1	0	0
B	0	3261.4	0	0	3261.4	0	0	1
C	0	938.6	0	938.6	0	0	1	0

En la molienda se lleva a cabo un proceso físico de reducción de tamaño por lo que se considera un rendimiento del 100%. El tamaño de partícula que se alcanza es de 250 μm , similar al de una harina procesada a partir de un cereal.

Tabla 51. Balance de masa para el proceso de molido para la producción de harinas

Corriente	Flujo [kg/día]		Composición [kg/día]	Composición Fraccional
	Entrada	Salida	Material seco	Material seco
C	938.6	0	938.6	1
D	0	938.6	938.6	1

Al procesar los 4,200 kg de desechos diarios se obtiene 938.616 kg/día de harina. Anualmente, operando 350 días al año se obtiene 3.285×10^5 kg/año de harina.

5.2.3. Balance de energía

El balance de energía detalla el requerimiento energético en las operaciones endotérmicas del proceso. Refleja la cantidad de calor que se debe entregar al sistema en los procesos de calentamiento térmico. Se calcula en función de las ecuaciones y parámetros descritos en la sección 5.1.3.

En el proceso de obtención de harinas, el aporte energético necesario durante el proceso inicial de secado de la materia prima se emplea en calentar el material húmedo y vaporizar el agua libre. Esta constituye el 77.7% del material.

Tabla 52. Balance de energía para el proceso de producción de harinas

Proceso	Q [kWh/día]
Secado inicial	2.36E+03

En total se deben suministrar 2.4×10^3 kWh/día operando 24h diarias. El total anual para la operación durante 350 días es de 8.2×10^5 kWh/año.

5.2.4. Diagrama de flujo

A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso, a partir del cual se describen las corrientes y equipos empleados en la Tabla 53 y Tabla 54.

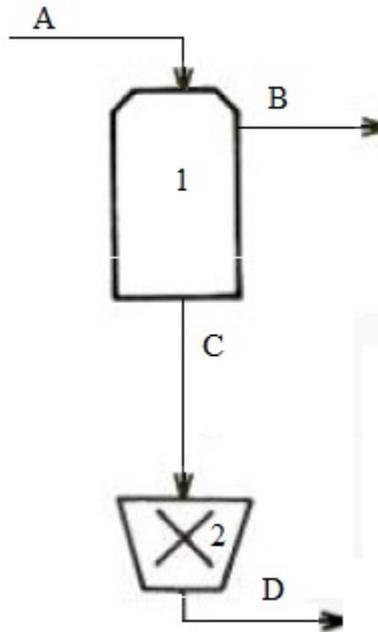


Figura 31. Diagrama de flujo para el proceso de obtención de harinas

Tabla 53. Descripción de las corrientes que intervienen en la producción de harinas

Corriente	Composición	Flujo [kg/día]
A	Material húmedo	4200.0
B	Vapor de agua	3261.4
C	Material seco	938.6
D	Material seco	938.6

Tabla 54. Descripción de los equipos empleados en la producción de harinas

Equipo	Descripción
1	Secador
2	Molino

5.2.5. Dimensionamiento y especificación de equipos

El dimensionamiento de los equipos se realiza en base a la consideración de que el proceso de secado requiere un tiempo de 24 h. Posterior al proceso de secado se requiere llevar a cabo un proceso de molienda, que dependiendo de la capacidad del molino puede concluirse en un tiempo relativamente corto. El proceso de secado se lleva a cabo en secadores de bandejas por su facilidad de construcción y movilización. Se consideran secadores de iguales características a los mencionados en la sección 5.1.5 para el procesamiento de 4,200 kg/día de material. Los equipos a utilizarse se describen a continuación:

Tabla 55. Dimensionamiento de equipos para la producción de harinas

Proceso	Equipo	Masa de procesamiento	Masa de diseño	Cantidad
Secado	Secador de bandejas	4200 kg/día	304 kg/día	14
Molienda	Molino de sólidos	938.6 kg/día	300 kg/h	1

5.2.6. Estimación del capital de inversión

Los equipos requeridos para el procesamiento diario de materia prima para la producción de harinas y su costo se describen en la siguiente tabla. Los costos se obtuvieron por medio de cotizaciones directas.

Tabla 56. Costo de equipos para la producción de harinas

Equipos	Capacidad	Cantidad	Costo unitario [USD]	Costo final [USD]
Secadores de bandejas	304 kg/día	14	\$5,080.00	\$71,120.00
Molino de sólidos	300 kg/h	1	\$1,600.00	\$1,600.00
Total				\$72,720.00

A partir del costo de equipos se estima el capital de inversión para el proceso de producción de harinas a partir de desechos de cáscara de naranja:

Tabla 57. Estimación del capital de inversión para la producción de harinas

Capital de Inversión		
	Factor de recarga	Costo [USD]
Posiciones Principales		
Equipos y maquinas	1	72,720.00
Subtotal		72,720.00
Posiciones Secundarias Directas		
Montaje de equipos	0.15	10,908.00
Tuberías y accesorios	0.5	36,360.00
Instrumentación y control	0.35	25,452.00
Electrotecnia	0.2	14,544.00
Obra civil	1	72,720.00
Varios	0.15	10,908.00
Subtotal		170,892.00
Posiciones Secundarias Indirectas		
Planeación	0.4	29,088.00
Imprevistos	0.2	14,544.00
Subtotal		43,632.00
Total		\$287,244.00

5.2.7. Costos de producción

Durante la producción de harinas no intervienen reactivos adicionales por lo que el costo de materiales extra es nulo. No se toma en cuenta el costo de la materia prima por representar un desecho que no se aprovecha de ninguna otra manera, por lo que el proceso se puede exponer como una alternativa rentable para la empresa generadora del residuo.

En la producción harina intervienen procesos de secado térmico que generan gastos energéticos. Se considera al gas natural como fuente de generación de energía siguiendo la iniciativa de empresas como Cerámicas Graiman y Edesa quienes han cambiado su matriz energética a esta fuente en función de su costo y disponibilidad. El costo energético se describe en la Tabla 58:

Tabla 58. Costos energéticos para la producción de harinas

Fuente	Cantidad diaria [kWh/día]	Precio unitario [USD/BTU]	Precio final [USD]
Gas natural	2400	7.05E-06	57.73
Total Anual			\$20,206.70

En los procesos de producción de harinas se ocupan secadores de bandeja y un molino cuyo consumo energético se observa en la siguiente tabla. Se toma en cuenta los datos del pliego tarifario de la Empresa Eléctrica Quito S.A., a partir de los cuales se calcula una tarifa promedio de 0.065 USD/kWh para consumidores industriales de media tensión. Los costos energéticos por funcionamiento de maquinaria se detallan en la Tabla 59.

Tabla 59. Costos energéticos por el funcionamiento de la maquinaria para la producción de harinas

Equipos	Cantidad	Tiempo de operación [h/día]	Consumo unitario [kW]	Consumo total [kWh/año]	Costo total [USD/año]
Secadores de bandejas	14	24	0.5	58800	3822
Molino de sólidos	1	3.1	3.73	4045.42	262.95
Total				62845.42	\$4,084.95

Los costos por sueldos de personal se calculan en función de las cargas sociales considerando que si bien el proceso de secado dura 24 h, no es necesario que se encuentre más de un operador por turno:

Tabla 60. Cálculo de cargas sociales para la producción de harina

Denominación	Mensual [USD]	Anual [USD]
Salario	625.00	7500.00
Cargas sociales:		
Décimo tercero	52.08	625.00
Décimo cuarto		264.00
IESS (11.15%)	69.69	836.25
Fondo de Reserva	52.08	625.00
Vacaciones	26.04	312.50
Total de cargas sociales		2662.75
% de cargas sociales		35.50

Tabla 61. Cálculo de costo de personal para la producción de harina

Denominación		N°	Sueldo Mensual	Total Anual
			[USD]	[USD]
Calificados		0	1500	0
Semi-calificados		1	1000	12000
No calificados		3	500	18000
Suman				30000
Cargas sociales	35.50 %			10651.000
Total				\$40,651.00

A partir de estos valores se estiman los costos de producción, donde el valor de interés sobre el capital de inversión se toma del establecido por el Banco Central del Ecuador:

Tabla 62. Cálculo de costos de producción de harinas

Capital de Producción		
		Total anual [USD]
A	Material	0.00
B	Energía	24,291.66
C'	Personal y Relacionados	
	Sueldos	40,651.00
	Generales de la planta (10%)	4,065.10
E'	Inversion/Capital y Relacionados	
	Generales de la planta (2%)	5,744.88
	Amortización (10%)	28,724.40
	Intereses sobre capital de inversión (9.53%)	27,374.35
	Intereses sobre capital de trabajo (2%)	5,744.88
	Reparación y mantenimiento (5%)	14,362.20
	Impuestos y seguros (1.5%)	4,308.66
H	Varios (7% de A+B+C'+E')	10,868.70
Total	Capital de Producción	166,135.83
Costo de producción por kg de harina		\$0.51

5.3. Producción de fibra

La producción de fibra a partir de cáscara de naranja sigue el mismo proceso que la producción de harinas, por lo que su rendimiento y los costos de producción estimados son iguales.

5.4. Producción de aceites esenciales

En función de los resultados del estudio comparativo de los métodos de extracción de aceite esenciales con solvente orgánico y por arrastre de vapor, se selecciona el método de extracción por arrastre de vapor el cual tiene un rendimiento del 0.3% en base húmeda. Se considera que la operación se realiza en 3 turnos diarios de 8 horas cada uno.

5.4.1. Diagrama de bloques

En la siguiente figura se muestra el proceso de extracción de aceites esenciales, y en la Tabla 63 se indica la descripción de los flujos.

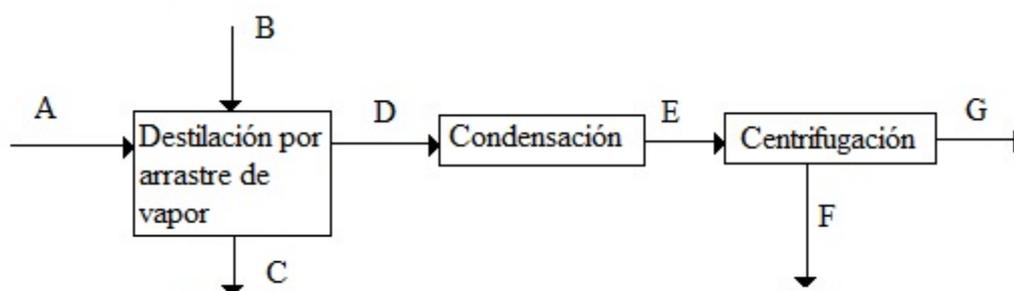


Figura 32. Diagrama de bloques para la producción de aceites esenciales

Para la extracción de aceites esenciales, el material húmedo ingresa a un tanque en el cual se inyecta vapor por la parte inferior de forma que en su trayectoria ascendente arrastre los aceites esenciales. El vapor junto a los aceites se condensan y posteriormente se centrifugan con el fin de separar el agua de la fase orgánica constituida por el aceite.

Tabla 63. Descripción de flujos para el proceso de extracción de aceites esenciales

Corriente	Composición	Flujo [kg/día]
A	Material vegetal	4,200.00
B	Vapor de agua	8,400.00
C	Material de desecho	4,187.40
D	Vapor de agua y aceite	8,412.60
E	Agua y aceite	8,412.60
F	Agua	12.60
G	Aceite	8,400.00

5.4.2. Balance de masa

Los flujos de entrada y de salida de cada proceso se indican en las siguientes tablas, considerando un rendimiento de la extracción de aceites es del 0.3%.

Tabla 64. Balance de masa en la cámara de extracción para la extracción de aceites esenciales

Corriente	Flujo [kg/h]		Composición [kg/h]				Composición Fraccional			
	Entrada	Salida	M. vegetal	H ₂ O(v)	Aceite	Desecho	M. vegetal	H ₂ O(v)	Aceite	Desecho
A	4200	0	4200	0	0	0	1	0	0	0
B	8400	0	0	8400	0	0	0	1	0	0
C	0	4187.4	0	0	0	4187.4	0	0	0	1
D	0	8412.6	0	8400	12.6	0	0	0.999	0.001	0

Durante el siguiente proceso se condensa el vapor que arrastra el aceite, por lo que se tiene un rendimiento del 100% de la operación como se observa en la Tabla 67.

Tabla 65. Balance de masa en el condensador de vapor para la extracción de aceites esenciales

Corriente	Flujo [kg/h]		Composición [kg/h]			Composición Fraccional		
	Entrada	Salida	Aceite	H ₂ O(v)	Agua	Aceite	H ₂ O(v)	Agua
D	8412.6	0	12.6	8400	0	0.001	0.999	0
E	0	8412.6	12.6	0	8400	0.001	0	0.999

Finalmente se procede a la centrifugación del condensado para la separación del agua de la fase orgánica y así recuperar el aceite esencial. El balance en esta fase se indica en la Tabla 66:

Tabla 66. Balance de masa de la centrífuga para la separación de los aceites esenciales

Corriente	Flujo [kg/h]		Composición [kg/h]		Composición Fraccional	
	Entrada	Salida	Aceite	Agua	Aceite	Agua
E	8412.6	0	12.6	8400	0.001	0.999
F	0	8400	0	8400	0	1
G	0	12.6	12.6	0	1	0

Se obtiene 12.6 kg/día de aceite esencial. Anualmente, operando 350 días al año se obtiene 4,410 kg/año de aceite esencial.

5.4.3. Balance de energía

El balance de energía considera el requerimiento energético del proceso, en función de las operaciones endotérmicas en el proceso de destilación por arrastre de vapor. Indica

la cantidad de calor que requiere el sistema para llevar a cabo los procesos de calentamiento térmico. Se calcula a partir de las ecuaciones y parámetros establecidos en la sección 5.1.3.

En el proceso de extracción de aceites esenciales se requiere un aporte energético al momento de generar vapor para el proceso de arrastre. Se considera que el agua debe llevarse de una temperatura ambiente de 20°C hasta su punto de ebullición a 100°C, luego de lo cual esta se evapora. El balance de energía del proceso se muestra en la Tabla 67.

Tabla 67. Balance de energía para el proceso de generación de vapor en el proceso de extracción de aceites esenciales

Proceso	Q [kWh/día]
Generación de vapor	2.27E+03

En total se deben suministrar 2.3×10^3 kWh/día. Sin embargo en el proceso de condensación se debe retirar calor del vapor, el cual se puede utilizar para calentar el agua del proceso. Si se considera que toda el agua evaporada debe condensarse, se deben retirar 2×10^3 kWh/día de calor, que son suficientes para abastecer los 2.9×10^2 kWh/día que se requieren para calentar el agua, y se tiene un excedente de 1.7×10^3 kWh/día para el proceso de vaporización. De esta forma, se considera como gasto energético solamente el calor extra requerido para la vaporización, es decir 2.9×10^2 kWh/día. Trabajando en 3 turnos y operando tiempos de extracción de 3 horas cada uno, se tiene 9h diarias de operación para el proceso de generación de vapor. En ese caso se debe suministrar 292.7 kWh/día. El total anual para la operación durante 350 días es de 1.02×10^5 kWh/año.

5.4.4. Diagrama de flujo

A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso. Las corrientes que intervienen se indican en la Tabla 68 y los equipos en la Tabla 69.

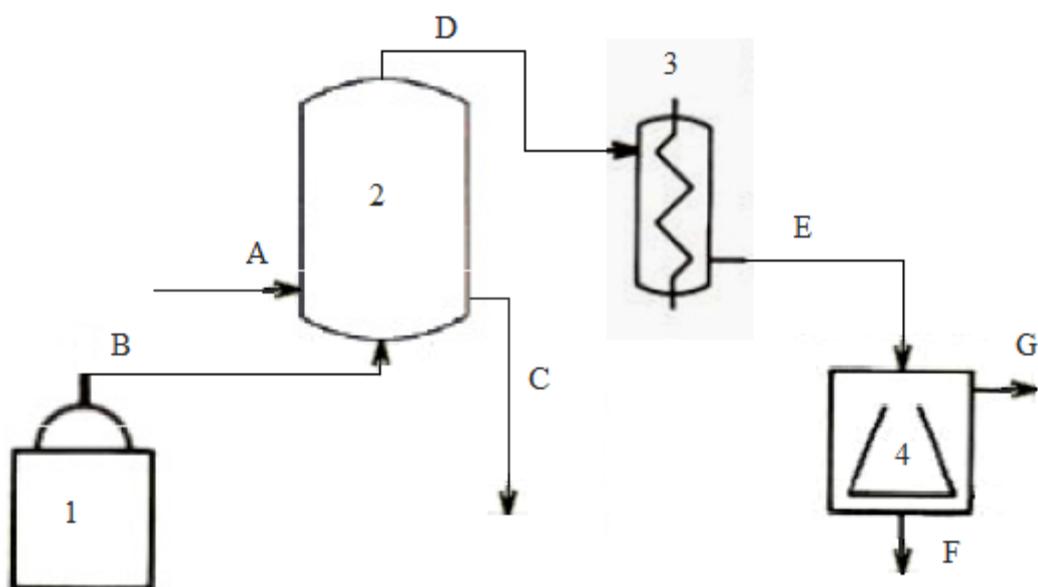


Figura 33. Diagrama de flujo para la producción de aceites esenciales

Tabla 68. Descripción de flujos para la producción de aceites esenciales

Corriente	Composición	Flujo [kg/día]
A	Material vegetal	4,200.00
B	Vapor de agua	8,400.00
C	Material de desecho	4,187.40
D	Vapor de agua y aceite	8,412.60
E	Agua y aceite	8,412.60
F	Agua	12.60
G	Aceite	8,400.00

Tabla 69. Descripción de equipos para la producción de aceites esenciales

Equipo	Descripción
1	Caldero
2	Tanque de extracción
3	Condensador
4	Centrífuga

5.4.5. Dimensionamiento y especificación de equipos

Para el dimensionamiento de equipos se considera que la operación se realiza en tres turnos de 8h, durante los cuales se tienen periodos de extracción de 3h cada uno.

El proceso de arrastre de vapor se dimensiona para el procesamiento de 4,200 kg/día de materia prima. Se consideran tres extracciones diarias, por lo que el volumen de procesamiento por turno es de 1,400 kg/turno. Dado que una relación de volumen adecuada para la extracción es de 0.5 L por cada 100 g, se requiere una cámara de extracción de 7,000 L/turno.

Se requiere generar 8,400 kg/día de vapor, en tres turnos con periodos de 3h de extracción cada uno. Para ello es necesario un caldero capaz de generar 934 kg/h de vapor. Si se considera que para generar 15.65 kg/h de vapor se requiere un caldero que genere 33.5 BTU/h, en el presente proceso es necesario un caldero que genere 1,999.3 BTU/h.

Posteriormente, el vapor pasa al proceso de condensación, que se lleva a cabo de igual manera en tres turnos diarios. Por esta razón el volumen diario de procesamiento de 8,400 kg/día se divide en 2,800 kg/turno. Dado que la extracción dura 3h, el caudal que debe satisfacer el condensador es alrededor de 1,000 kg/h.

Finalmente, la centrífuga se utiliza para separar el aceite del agua condensada. Debe separar 8,400 kg/día en tres turnos, es decir 2,800 kg/turno. Considerando que el turno dura 8h, debe poder procesar 350 kg/h. A partir de estas consideraciones se indica a continuación los equipos a utilizarse, así como sus capacidades:

Tabla 70. Dimensionamiento de equipos para la extracción por arrastre de vapor

Proceso	Equipo	Volumen de Operación	Volúmen de diseño
Arrastre de vapor	Caldero	0.59 kWh (1999 BTU)	0.59 kWh (2009 BTU)
Arrastre de vapor	Tanque de extracción	21000 L	5000 L
Condensación	Condensador	8400 L/día	1000 L/h
Condensación	Centrífuga	8400 L/día	500 L/h

5.4.6. Estimación del capital de inversión

Los equipos requeridos para la extracción de aceites esenciales y su costo se describen en la Tabla 71. Los precios se tomaron en base a la lista oficial de precios de referencia de la empresa EP Petroecuador [83]:

Tabla 71. Costo de los equipos para la extracción por arrastre de vapor

Equipos	Capacidad	Cantidad	Costo unitario [USD]	Costo final [USD]
Caldero	2008.5 BTU/h	1	\$14,000.00	\$14,000.00
Tanque de extracción	5000 L	2	\$9,500.00	\$19,000.00
Condensador	1000 L/h	1	\$1,700.00	\$1,700.00
Centrífuga	500 L/h	1	\$35,000.00	\$35,000.00
Total				\$69,700.00

A partir del costo de equipos se estima el capital de inversión para el proceso de extracción de aceites esenciales a partir de desechos de cáscara de naranja:

Tabla 72. Estimación del capital de inversión para la extracción de aceites esenciales

Capital de Inversión		
	Factor de recarga	Costo [USD]
Posiciones Principales		
Equipos y maquinas	1	69,700.00
Subtotal		69,700.00
Posiciones Secundarias Directas		
Montaje de equipos	0.15	10,455.00
Tuberías y accesorios	0.5	34,850.00
Instrumentación y control	0.35	24,395.00
Electrotecnia	0.2	13,940.00
Obra civil	1	69,700.00
Varios	0.15	10,455.00
Subtotal		163,795.00
Posiciones Secundarias Indirectas		
Planeación	0.4	27,880.00
Imprevistos	0.2	13,940.00
Subtotal		41,820.00
Total		\$275,315.00

5.4.7. Costos de producción

Durante la extracción de aceites esenciales el único material que interviene es el agua para la generación de vapor. El costo por materiales se describe en la Tabla 73, de donde el costo de agua es tomado del pliego tarifario vigente de la Empresa Pública Metropolitana de Agua Potable y Saneamiento (EPMAPS).

Tabla 73. Costo por materiales para la producción de aceites esenciales

Materiales	Cantidad	Costo unitario [USD]	Costo final [USD]
Agua	8.4 m ³ /día	\$0.72	\$6.00
Total diario			\$6.00
Total anual			\$2,101.68

En la extracción de aceites esenciales por arrastre de vapor intervienen procesos de generación de vapor que generan gastos energéticos. Siguiendo la iniciativa de otras empresas nacionales como se mencionó en secciones anteriores, se propone al gas natural como fuente para la generación de energía y se calcula el costo energético en la siguiente tabla:

Tabla 74. Costo energético para la producción de aceites esenciales

Fuente	Cantidad diaria [kWh/día]	Precio unitario [USD/BTU]	Precio final [USD]
Gas natural	292.7	7.05E-06	7.04
Total Anual			\$2,464.38

En los procesos de producción de aceites esenciales se requiere un caldero y una centrífuga, cuyo funcionamiento genera un consumo eléctrico que se observa en la siguiente tabla. Se toma en cuenta los datos del pliego tarifario de la Empresa Eléctrica Quito S.A., a partir de los cuales se calcula una tarifa promedio de 0.065 USD/kWh para consumidores industriales de media tensión.

Tabla 75. Costo energético por el funcionamiento de las máquinas para la producción de aceites esenciales

Equipos	Cantidad	Tiempo de operación	Consumo unitario [kW]	Consumo total [kWh/año]	Costo total [USD/año]
Caldero	1	9	588	1,852,200.00	\$120,393.00
Centrífuga	1	17	3	17,850.00	\$1,160.25
Total				1,870,050.00	\$121,553.25

Los costos por sueldos de personal se calculan de igual forma que para el caso de las pectinas, considerando 3 turnos diarios de 8 h cada uno por lo que se utiliza el mismo dato. El interés sobre capital de inversión se toma de los datos del Banco Central del Ecuador. A partir de estos valores se estiman los costos de producción:

Tabla 76. Estimación de los costos de producción de aceites esenciales

Capital de Producción		
		Total anual [USD]
A	Material	2,101.68
B	Energía	124,017.63
C'	Personal y Relacionados	
	Sueldos	72,855.00
	Generales de la planta (10%)	7,285.50
E'	Inversion/Capital y Relacionados	
	Generales de la planta (2%)	5,506.30
	Amortización (10%)	27,531.50
	Intereses sobre capital de inversión (9.53%)	26,237.52
	Intereses sobre capital de trabajo (2%)	5,506.30
	Reparación y mantenimiento (5%)	13,765.75
	Impuestos y seguros (1.5%)	4,129.73
H	Varios (7% de A+B+C'+E')	20,225.58
Total	Capital de Producción	309,162.48
Costo de producción por kg de aceite esencial		\$70.10

5.5. Producción de bioetanol

La evaluación del proceso de producción de bioetanol se realizó en función de un estudio a nivel investigativo. Dado que los resultados obtenidos no fueron los esperados, no es posible realizar un estudio más profundo de la factibilidad de la producción de bioetanol, pues durante la evaluación no se encontraron rendimientos satisfactorios y se considera que aún es necesaria una investigación más profunda para el desarrollo de un diseño de producción a escala industrial.

5.6. Comparación económica de los productos propuestos

En la siguiente tabla se observa la comparación de los costos de producción de cada uno de los productos propuestos y el precio al que se los comercializa actualmente en el mercado ecuatoriano [87,88,89].

Tabla 77. Comparación de precios

Producto	Costo Estimado [USD/kg]	Cotización Comercial [USD/kg]
Pectina	17.37	25.00
Harina y Fibra	0.51	4.40
Aceite Esencial	40.10	35.60

Es posible comprobar que la pectina, harina y fibra pueden producirse a precios más bajos que los que se encuentran comercialmente. Sin embargo no es el caso del aceite esencial, cuyo proceso de producción genera costos ligeramente más altos que los que se encuentran a nivel comercial.

6. Conclusiones

El proceso de extrusión de naranja para la obtención de jugos genera un gran volumen de desecho pues la cáscara comprende cerca del 50% del peso total de la fruta. Dada la cantidad de residuos que este proceso genera, es importante buscar una alternativa para la disposición tradicional de los desechos. Estos tienen una composición química que los hace atractivos como materia prima secundaria para la obtención de nuevos productos, por lo cual es de interés la evaluación del potencial de aplicación industrial de los distintos procesos para el aprovechamiento de los residuos.

Existen diferencias observables en cuanto a las características físicas y fisicoquímicas entre las variedades de naranja dependiendo de su procedencia. La naranja procedente de Colombia tiene características más uniformes en cuanto a su apariencia. En general, los residuos de cascara de naranja son ricos en compuestos orgánicos oxidables y tienen un carácter ácido.

El estudio comparativo por partes para la extracción de pectina no muestra diferencias significativas entre trabajar con el residuo completo o dividirlo por partes. La separación además, no se justifica por resultar muy laboriosa y difícil de mecanizar. A nivel industrial la separación por partes requiere el diseño de una máquina compleja y posiblemente no se lograría una separación completa. Los distintos procesos de extracción de pectina alcanzaron rendimientos similares a los encontrados en la literatura, y a partir de la comparación de distintos métodos se define al método de ácido cítrico como el más efectivo para la extracción tanto por su rendimiento como por la calidad de producto obtenido.

La harina preparada a partir de la cascara de naranja muestra propiedades funcionales que pueden ser aprovechadas para la formulación de productos de panadería, cereales, y productos precocidos listos para freír. Sin embargo ensayos de este tipo no han sido muy ampliamente difundidos, pero pueden servir como base para el desarrollo de alimentos cuyo aporte nutricional pueda significar en una mayor ganancia para la industria. En cuanto al análisis proximal llevado a cabo sobre la harina preparada, se encuentra que la misma puede ser una fuente significativa de fibra y proteína para el enriquecimiento de balanceados para consumo animal. Una mejor alimentación del ganado puede llevar a

mejores rendimientos en el procesamiento de carne, mejorando la calidad y la cantidad que se comercializa.

La extracción de aceites esenciales alcanza mejores rendimientos a partir del método de arrastre de vapor, sin embargo son rendimientos muy bajos. Del estudio de prefactibilidad se observa que los costos de producción están por encima de los precios de venta que se encuentran a nivel comercial.

No es posible llevar a cabo la obtención de bioetanol a partir de los desechos de cáscara de naranja por vías fermentativas, probablemente debido a ciertas condiciones sobre la disponibilidad de los equipos para simular las condiciones del estudio citado. Al no poder remover el compuesto presente en la cáscara de naranja responsable de la acción fungicida sobre las levaduras usadas en la fermentación, no se obtienen rendimientos significativos. Se concluye que el proceso aún requiere un mejoramiento en la técnica, de forma que se alcancen rendimientos que justifiquen una aplicación y diseño a nivel industrial.

Al momento de llevar a cabo el estudio de prefactibilidad se evidencia la importancia del reaprovechamiento material y energético de los procesos, de forma que sea posible reducir costos de producción y se pueda diseñar un proceso rentable. En el caso de la producción de pectinas es importante considerar la destilación del etanol utilizado en la precipitación para su recirculación, pues de otra forma los costos materiales crecen significativamente y resultan en costos de producción muy altos en comparación a los precios comerciales, lo que se traduce en un proceso poco rentable. Para el caso de la producción de aceites esenciales se evalúa el reaprovechamiento energético en la etapa de condensación del vapor, con el fin de reducir costos y compensar los bajos rendimientos del proceso. Los métodos de obtención de harinas y fibra resultan sencillos y convenientes.

El estudio de prefactibilidad de los distintos productos indica que en las condiciones señaladas, el procesamiento de los desechos para la producción de pectina, harina cítrica y fibra es rentable pues en el mercado se encuentran los mismos productos a un precio más alto. Para el caso de la producción de aceites esenciales, los costos son ligeramente más altos debido al bajo rendimiento del producto.

7. Recomendaciones

Se recomienda revisar el estudio de prefactibilidad de la obtención de aceites esenciales con el fin de definir si es posible reducir los costos de producción y diseñar un proceso rentable.

Por otro lado, el estudio de la producción de bioetanol a partir del desecho de naranja puede ser enfocado de tal forma que se desarrollen procedimientos más sencillos para el proceso de hidrólisis y fermentación. Se debe tomar en cuenta que la presencia de limoneno resulta tóxica para el crecimiento de microorganismos por lo que se debe enfocar los estudios en su eliminación. Se puede también llevar a cabo ensayos a mayores diluciones, de forma que la acción fungicida del compuesto sea menor y permita el crecimiento de levaduras en el medio fermentativo.

Es posible diseñar un proceso que integre la generación de varios productos a la vez. La integración de los procesos puede contribuir a encontrar un equilibrio económico de forma que el proceso se vuelva rentable. La extracción de aceites esenciales se puede combinar con la extracción de pectinas, preparación de fibra e inclusive con la preparación de harinas, si bien en este caso podría reducir el aporte de grasas. Por otro lado, luego de la extracción de los aceites esenciales la concentración de limoneno en el material vegetal podría alcanzar niveles bajos que permitan el desarrollo de un proceso de fermentación eficaz para la obtención de bioetanol. A través de este proceso integrado podría lograrse rentabilizar la extracción de aceites esenciales los cuales tienen un alto valor económico, y a su vez desarrollar un método que permita la producción de bioetanol a gran escala.

El proceso de producción de pectinas también genera una reacción de hidrolización de los carbohidratos estructurales presentes en la corteza de la naranja durante la etapa de calentamiento en medio ácido. El filtrado que se obtiene se precipita con etanol, se vuelve a filtrar para la separación de la pectina y posteriormente se destila para la recuperación del etanol. Es posible evaluar la reutilización de los productos de cola del proceso de destilación para la obtención de bioetanol por fermentación con levaduras, pues en estos productos se encuentra una mezcla de carbohidratos hidrolizados susceptibles de ser transformados en bioetanol.

8. Bibliografía

- 1 Espinoza Almeida, Susana y Fernando Narváez Flores. Determinación de los costos de calidad en la industria de los jugos envasados. Guayaquil, Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2007.
- 2 Idrovo, Daniela. Análisis de mercado - Ecuador. Lazio: ENGIM Internazionale, 2009.
- 3 Heredia, Andrea. Naranja. Estudio agroindustrial en el Ecuador: Competitividad de la cadena de valor y perspectivas de mercado. Ecuador: Ministerio de Industria y Competitividad (MIC), 2008.
- 4 «Naranja: dulce sabor que hace falta.» El Hoy 1 de Febrero de 2008.
- 5 Patel-Predd, Prachi. «Fueling the future with citrus waste» *Environmental Science & Technology* (2006): 5170-5171.
- 6 Jordán Bueso, María José. Constituyentes aromáticos del zumo de naranja. Efecto del procesado industrial. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia Facultad de Veterinaria, Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Murcia. 1999. <<http://tdx.cat/bitstream/handle/10803/11057/MJJordanBueso.pdf?sequence=1>>.
- 7 Albán, Diego y David Freire. Obtención de bioetanol a partir de residuos de naranja "Citrus sinensis" provenientes del proceso agroindustrial en la provincia de Bolívar. Escuela Politécnica del Ejército, Quito, Ecuador. 2009.
- 8 Oberoi, Harinder Singh, y otros. «Ethanol production from orange peels: two stage hydrolysis and fermentation studies using optimized parameters through experimental design.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2010): 3422-3429.
- 9 Martín, M.A., y otros. «Orange peel: organic waste or energetic resource?» *Ramiran Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture* (2010).
- 10 Ladaniya, Milind. Citrus fruit. Biology, technology and evaluation. USA: Elsevier, 2008.

- 11 Arthey, D., & Ashurst, P. R. (1996). *Procesado de frutas*. Zaragoza: Acirbio S.A.
- 12 Fálder Rivero, Ángel. «Enciclopedia de los alimentos» *Distribución y Consumo* (2003): 115 - 134.
- 13 Yáñez Rueda, X, L.L Lugo Mancilla y D.Y Parada Parada. «Estudio del aceite esencial de la cáscara de la naranja dulce (*Citrus sinensis*, variedad Valenciana) cultivada en Labateca (norte de Santander, Colombia).» *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona* (2007): 3-8.
- 14 Ojeda de Rodríguez, Graciela, y otros. «Volatile fraction composition of Venezuelan sweet orange essential oil (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck).» *Ciencia* (2003): 55-60.
- 15 Henry, J. Glynn y Gary W. Heinke. *Ingeniería Ambiental*. Mexico: Prentice Hall, 1999.
- 16 Eaton, A.; Clesceri, L.; Greenberg, A. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WEF, 19th edition. USA
- 17 Theroux, Frank R., Edward Eldridge y W. LeRoy Mallmann. *Analysis of Water and Sewage*. USA: McGraw Hill, 1943.
- 18 HACH COMPANY. *Portable Datalogging Instrument Manual*. Loveland: HACH Company, 1999.
- 19 Chang, Raymond. *Química*. China: McGraw-Hill Interamericana, 2007.
- 20 Zamora, A. (2012). *Carbohidratos o Glúcidos - Estructura Química*. Recuperado el 2 de Mayo de 2012, de <http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohidratos2.html>
- 21 Mendoza, Eduardo y Concepción Calvo. *Bromatología, composición y propiedades de los alimentos*. México: McGraw Hill, 2010.
- 22 Badui, Salvador. *Química de los Alimentos*. Mexico: Pearson Education, 1999.
- 23 Kirk, R.S., R. Sawyer y H. Egan. *Composición y Análisis de Alimentos de Pearson*. México: CECSA, 2004
- 24 Abid, Hamida, y otros. «Technique for optimum extraction of pectin from sour orange peels and its chemical evaluation.» *Journal of the Chemical Society of Pakistan* (2009): 459-461.

- 25 Zykwińska, A., y otros. «Extraction of green labeled pectins and pectic oligosaccharides from plant byproducts.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2008): 8926-8935.
- 26 Rojas, Jennifer P., Aidé Perea V. y Elena E. Stashenko. «Obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos cítricos.» *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica* (2009): 110-115.
- 27 Devia Pineda, Jorge Enrique. «Proceso para producir pectinas cítricas.» *Revista Universidad EAFIT* (2003): 21-30.
- 28 Rincón, Alicia M., A. Marina Vásquez y Fanny. C. Padilla. «Composición química y compuestos bioactivos de las harinas de cascaras de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela.» *ALAN* (2005): 305-310.
- 29 Ames, B. N., Shigenaga, M. K., & M., H. T. (1993). Review: Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 7915-7922.
- 30 Ramírez, Alejandra y Emperatriz Pacheco de Delahay. «Propiedades funcionales de harinas altas en fibra dietética obtenidas de piña, guayaba y guanábana.» *Interciencia* (2009): 293-298.
- 31 Sotto, V.R., y otros. «Empleo de la harina de cítricos en la alimentación de cerdas durante la gestación y la lactancia.» *Revista Computadorizada de Producción Porcina* (2009): 45-49.
- 32 Lara, Larry J. y Carmelo R. Ecarri H. «Efecto de la alimentación con harinas cítricas sobre algunos parámetros de la calidad de las canales de corderos West African.» (s.f.).
- 33 Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura OEA. (1987). *Tecnología del manejo de postcosecha de frutas y hortalizas*. Colombia: OEA.
- 34 Rahman, M. S. (2002). *Manual de conservación de los alimentos*. Zaragoza: Diaz de Santos.

- 35** Maupoey, P. F., Andrés Grau, A. M., Barat Baviera, J. M., & Albors Sorolla, A. M. (s.f.). *Introducción al secado de alimentos por aire caliente*. Valencia: Editorial Universidad Politécnica de Valencia.
- 36** Costa López, J., y otros. *Curso de Ingeniería Química: Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte*. España: Editorial Reverté, 1991.
- 37** Flores Farías, R., Martínez Bustos, F., Salinas Moreno, Y., & Ríos, E. (2002). Caracterización de harinas comerciales de maíz nixtamalizado. *Agrociencia*, 557-567.
- 38** Chau, Chi-Fai y Ya-Ling Huang. «Comparison of the chemical composition and physicochemical properties of different fibers prepared from the peel of *Citrus sinensis* L. Cv. Liucheng.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2003): 2615-2618.
- 39** Figuerola, Fernando, y otros. «Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment» *Food Chemistry* (2005): 395-401.
- 40** Aguilera, José Miguel, y otros. *Food Engineering Interfaces*. Washington: Springer Science and Business Media, 2011.
- 41** McCleary, Barry V. y Leon Prosky. *Advanced dietary fibre technology*. Cornwall: Blackwell Science, 2001
- 42** Wood, A. (2010). D-Limonene. Recuperado el 2 de Mayo de 2012, de <http://www.alanwood.net/pesticides/d-limonene.html>
- 43** León Quiroz, Aleida María y Amanda Jimena Robles Benavides. *Estudio de prefactibilidad para la instalación de una planta extractora de aceites esenciales*. . Tesis previa a la obtención del Título de Ingeniero Agroindustrial. Ibarra, Ecuador: Universidad Técnica del Norte, 2009.
- 44** *Destilación por arrastre con vapor: Los fundamentos*. (s.f.). Recuperado el 2 de Mayo de 2012, de <http://labquimica.wordpress.com/2007/10/03/destilacion-por-arrastre-con-vapor-los-fundamentos/>
- 45** Universidad de Cordoba. (s.f.). *Tutorial. Laboratorio de Química*. Recuperado el 2 de Mayo de 2012, de http://www.rabfis15.uco.es/labquimica/Tutorial/Marco_Inferior.htm

- 46 Olaya, J. M., & Mendez, F. J. (2003). Guía de plantas y productos medicinales. Bogotá: Convenio Andres Bello.
- 47 Sogorb Sánchez, M. Á., & Vilanova Gisbert, E. (2004). Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Zaragoza: Diaz de Santos.
- 48 Wyman, Charles E. Handbook on bioethanol: Production and utilization. Washington DC: Taylor & Francis, 1996.
- 49 Ylitervo, Paivi. Production of ethanol and biomass from orange peel waste by *Mucor indicus*. Tesis para la obtención del título de MSc. en Biotecnología Aplicada. Borås, Suecia: Högskolan i Borås, Institutionen Ingenjörshögskolan, 2008.
- 50 Sriamornsak, Pornsak. «Chemistry of pectin and its pharmaceutical use: A review.» Silpakorn University International Journal (2003).
- 51 deMan, John M. Principles of food chemistry. USA: Aspen, 1999.
- 52 Valcárcel Cases, M., & Gómez Hens, A. (1998). Técnicas analíticas de separación. España: Editorial Reverté.
- 53 Woo, K.K., y otros. «Pectin extraction and characterization from red dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*): A preliminary study.» Journal of Biological Sciences (2010): 631-636.
- 54 Priego Mendoza, Nerio. Obtención de fibra dietética a partir de sáculos de naranja aplicando un tratamiento con vapor. Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero de Alimentos. Huajapan de León: Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2007.
- 55 Mendes Silva, Sayonara, y otros. «Essential oils from different plant parts of *Eucalyptus cinerea* F. Muell. ex Benth. (Myrtaceae) as a Source of 1,8-Cineole and their bioactivities.» Pharmaceuticals (2011): 1535-1550.
- 56 Martinez-Velazquez, Moises, y otros. «Acaricidal effect and chemical composition of essential oils extracted from *Cuminum cyminum*, *Pimenta dioica* and *Ocimum basilicum* against the cattle tick *Rhipicephalus (Boophilus) microplus* (Acari: Ixodidae).» Parasitology Research (2011): 481-487.

-
- 57 Pruthi, J.S. Quality assurance in spice and spice products - Modern methods of analysis. New Delhi: Allied Publishers Limited, 1999.
- 58 Gutiérrez, M. C. y M. Droguet. «La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor.» Boletín Intexter (U.P.C.) (2002): 35-41.
- 59 Sun Wang, N. (s.f.). Ethanol assay by dichromate colorimetric method. College Park, MD: University of Maryland - Department of Chemical and Biomolecular Engineering.
- 60 Clesceri, Lenore. Greenberg, Arnold. Eaton, Andrew. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition, 1998. Pp 5-13 a 5-18
- 61 Kliemann, E., Nunes de Simas, K., Amante, E. R., Schwinden Prudencio, E., Teofilo, R. F., Ferreira, M. M., & Amboni, R. D. (2009). Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology*, 476-483.
- 62 Kulkarni, S., & Vijayanand, P. (2010). Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 1026-1031.
- 63 Matos Chamorro, A., & Gutiérrez Chapoñán, L. M. (2010). Extracción de pectina a partir de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*), toronjo (*Citrus paradisi*) y pomelo (*Citrus grandis*). Universidad Peruana Unión.
- 64 Bogdanoff, N., & Stechina, D. E. (2011). Modelización de un proceso de extracción de pectina. Entre Ríos, Argentina: Universidad Nacional de Entre Ríos.
- 65 González, I., Vega, J., & Castillo, R. (2003). Formulaciones de mezclas a partir de harina de cítrico deshidratada para la alimentación bovina. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 87-89.
- 66 Nassar, A., Abdel-Hamied, A., & El-Naggar, E. (2008). Effect of citrus by-products flour incorporation on chemical, rheological and organoleptic characteristics of biscuits. *World Journal of Agricultural Sciences*, 612-616.

- 67 Marín, F. R., Soler-Rivas, C., Benavente-García, O., Castillo, J., & Pérez-Álvarez, J. A. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, 736-741.
- 68 Lamarque, A., & Maestri, D. (2008). *Fundamentos teórico prácticos de química orgánica*. Argentina: Editorial Encuentro.
- 69 Thermo Scientific - Oxoid Microbiology Products. (9 de Marzo de 2012). Dehydrated Culture Media - Oxytetracycline-Glucose Yeast Extract Agar. Obtenido de http://www.oxoid.com/UK/blue/prod_detail/prod_detail.asp?pr=CM0545&org=96&c=UK&lang=EN
- 70 Labconco. (s.f.). *A guide to Kjeldahl nitrogen determination method and apparatus*. Houston: Expotech USA.
- 71 Normas mexicanas - Dirección general de normas. (1978). *Determinación de fibra cruda en alimentos*. Mexico.
- 72 Soledad R., B., Adames M., J., & Luzardo, M. (2004). Estudio nutricional de las hojas de grifo negro (*Macrolobium Bicuspidatum*). Teckhne.
- 73 Sigma-Aldrich Chemie GmbH. (s.f.). *Total dietary fiber assay kit*. Buchs, Suiza: Sigma Life Science.
- 74 Food and Environmental Health Department. (n.d.). *Analysis of dietary fibre*. Hong Kong: Center for Food Safety.
- 75 Nielsen, S. S. (2010). *Food Analysis*. USA: Springer.
- 76 Minzangi, K. (2009). *Oil content and physicochemical characteristics of oils from wild plants of kivu region, Democratic Republic of Congo*. Makerere University: Previo a la obtencion del título de MSc Environment and Natural Resources.
- 77 Olsen, E. D. (1990). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona: Reverté S.A.
- 78 Oviedo Zumaqué, L., Lara Mantilla, C., & Mizger Pantoja, M. (2009). Levaduras autóctonas con capacidad fermentativa en la producción de etanol a partir de pulpa de escedentes de plátano Musa (AAB Simmonds) en el departamento de Córdoba, Colombia. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 40-47.

- 79** Calvo, M. (1995). *Bioquímica de los Alimentos*. Zaragoza, España: Universidad de Zaragoza.
- 80** Moshonas, M. G., Lund, E. D., Berry, R. E., & Veldhuis, M. K. (1972). Distribution of aqueous aroma components in the orange. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 688 - 690.
- 81** Chaisapanta, F. (20 de Abril de 2012). Administrador Supermaxi Carcelén. (C. Ulloa, Entrevistador)
- 82** Birla, S., Wang, S., Tang, J., & Tiwari, G. (2008). Characterization of Radio Frequency Heating of Fresh Fruits Influenced by Dielectric Properties. *Journal of Food Engineering*, 390-398.
- 83** EP Petroecuador. (2012). Lista oficial de precios de referencia. Quito, Ecuador.
- 84** Zambrano, I. A. (24 de Abril de 2012). Induzam, Mantenimiento y Reparación de Maquinarias y Equipo Periférico Conexo Industrial. (C. Ulloa, Entrevistador)
- 85** Criollo, M. (24 de Abril de 2012). Talleres MAC. (C. Ulloa, Entrevistador)
- 86** Calderon, D. (24 de Abril de 2012). Lavomersa, Distribuidor Autorizado Merck. (C. Ulloa, Entrevistador)
- 87** Frixone, M. T. (23 de Abril de 2012). ASODINA. (C. Ulloa, Entrevistador)
- 88** Aguirre, V. (25 de Abril de 2012). Aditmaq. (C. Espinosa, Entrevistador)
- 89** Gallardo, I. (24 de Abril de 2012). La Casa del Químico. (C. Ulloa, Entrevistador)

9. Anexos



Multianalityca Cía. Ltda.
Laboratorio de Análisis y Aseguramiento de Calidad

INFORME DE RESULTADOS

INF.DIV-FQ 005713
SA 0005945

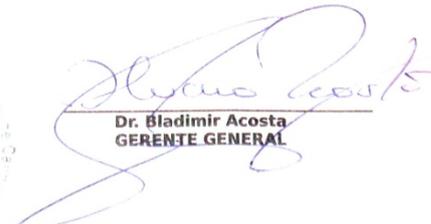
Cliente:	LA DEA	Lote:	-----
Dirección:	Valle de Chillos	Fecha Elaboración:	17/04/2012
		Fecha Vencimiento:	-----
Muestreado por:	Cliente	Fecha Recepción:	20/04/2012
Tipo de Muestra:	Alimento	Hora Recepción:	10:30
Descripción:	Fibra de Cascara de Naranja	Fecha Análisis:	20/04/2012
		Fecha Entrega:	30/04/2012
		Código	-----

Características Muestra	
Color:	Característico
Olor	Característico
Estado:	Polvo
Contenido Declarado:	200g
Contenido Encontrado:	-----
Observaciones:	Los resultados reportados en el presente informe se refieren a las muestras entregadas por el cliente a nuestro laboratorio.

RESULTADOS FÍSICO QUÍMICOS

PARAMETROS	UNIDAD	RESULTADO	METODO INTERNO	MÉTODO DE REFERENCIA
Fibra dietaria	%	12,56	MFQ-143	Gravimetría





Dr. Bladimir Acosta
GERENTE GENERAL

RFQ-4.1-06
Página 1 de 1

Dirección: Cap. Edmundo Chiriboga N47-154 y Anibal Páez. - Télf. 2267895 • 099441402 • 098281144 • 087371064 - www.multianalityca.com
Quito Ecuador