

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES

El primer agente limpiador fabricado por el hombre fue el jabón, la primera referencia histórica aparece descrita en las Tablas de Lagas procedentes de los Sumerios en el año 2500 a.C. Según DORADO (1996), que los utilizaban para el lavado de sus ropas. Las tablas sumerias son especialmente notables puesto que presentan de manera detallada el procedimiento de fabricación del jabón, incluyendo las cantidades de las materias primas utilizadas (aceite y cenizas de madera), así como su aplicación a la limpieza de textiles. (*Gómez Anton 1999*)

La importancia del jabón para el lavado y limpieza general no fue reconocida hasta el siglo II de nuestra era, por el médico griego Galeno, que recomendaba su uso no por la capacidad de limpieza al cuerpo y ropas, sino también por sus efectos curativos.

La utilización de la cal viva como componente cáustico en sustitución de las cenizas, atribuidos los árabes en el siglo VII de nuestra era, permitió la preparación de jabones más fuertes. Con este avance, el jabón fue introducido primeramente a España, y de aquí, a todos los países mediterráneos.

Durante los siglos XVIII y XIX, la industria se desarrolló ampliamente fabricándose jabones en diferentes presentaciones: jabones duros, blandos, perfumados, etc. Los avances logrados a través del método propuesto por Leblanc (carbonato sódico) tuvieron efectos inmediatos sobre la higiene y el crecimiento exponencial de la población en Europa, debido a la disminución de las causas de mortalidad.

Las nuevas generaciones de detergentes surgieron de las investigaciones de dos norteamericanos, Harkins y Langmuir, que descubrieron sustancias sintéticas equiparables a los jabones y dotadas de la propiedad de acumularse preferentemente en las superficies, así como los logros obtenidos en Alemania a principios del siglo

XX.

Los detergentes actuales están basados en estos conocimientos y en la incorporación de los coadyuvantes.

Durante la Primera Guerra Mundial, en 1917, el químico Fritz Günter de BASF consiguió con éxito la alquilación y la sulfonación del naftaleno. Esto llevó a la obtención de una sustancia de alto poder espumante con buenas propiedades de mojado, constituyéndose en el primer intento de sustitución del jabón. Sin embargo, las cadenas cortas del alquilnaftaleno sulfonato no conseguían el suficiente carácter tensioactivo.

Tras la Segunda Guerra Mundial, también se han introducido nuevos componentes al detergente que ayudaron a aumentar la eficacia del lavado, como fueron las enzimas, los controladores de espuma, los agentes anti deposición, los abrillantadores ópticos y los activadores de blanqueo.

Hoy en día se exige al detergente una serie de requisitos tales como: desarrollo de su función en tiempo corto, acción a bajas temperaturas, baja toxicidad, biodegradabilidad, baja irritabilidad de la piel, buen precio. Quizás demasiadas cosas para que ello no vaya acompañado de una investigación fundamental y aplicada tan extraordinaria que casi podría considerarse como la que se precisa para el desarrollo de productos de química fina.

Por su parte el D-Limoneno es una sustancia natural que se extrae del aceite de la cáscara de los cítricos, y le da el aroma característico a los mismos, en este caso el de la Naranja.

El D-Limoneno es un disolvente industrial “biodegradable”, por lo que cada vez tiene mayor demanda por ser amigable con el medio ambiente. Es inofensivo para los seres humanos, plantas y animales.

Su uso data de por lo menos 3500 años a.C con fines curativos y mágicos-rituales. El hombre primitivo desarrollo su intuición sensitiva para sobrevivir, de esta forma pudo diferenciar las hierbas, frutos y raíces comestibles, a los que pronto les descubrieron poderes medicinales y mágicos. Con el reconocimiento de las plantas encontraron que algunos aromas causaban euforia o excitación, y otros podían inducir al sueño o a la meditación.

Los egipcios son considerados los pioneros en el uso de la aromaterapia, fueron los primeros en utilizar una forma primitiva de destilación para extraer los aceites esenciales de las plantas.

Los griegos tomaron las experiencias egipcias y, como grandes alquimistas, mejoraron el sistema de destilación. Para los griegos las plantas aromáticas constituían una forma de vida que incorporaban a sus baños, alimentos, ritos y magia. Los árabes, en el siglo XI, perfeccionaron el arte de la destilación para aislar los principios activos de los aceites de las plantas.

Los principales usos del D-Limoneno son:

- Fabricación de productos de limpieza multiusos.
- Fabricación de adhesivos.
- Producción de crema desengrasante para manos de mecánicos.
- Desengrasante en equipos de producción.
- Lavado, remoción y control de olores, suciedad y grasas en camiones, trailers, botes de basura.
- En la Industria automotriz, aeronáutica y ferrocarrilera para el lavado de motores.
- Disolvente para resinas, pigmentos, tintas y pinturas.
- Como insecticida para repeler o matar hormigas, pulgones, cochinillas, moscas, ácaros, cucarachas y avispas.

Los principales productores a nivel mundial de productos de limpieza tales como detergentes y limpiadores de superficie se muestran en la siguiente tabla:

Países Exportadores de Productos de Limpieza

Clasificación	País	Porcentaje
1	Alemania	14 %
2	Estados Unidos	9,3 %
3	Francia	6,4 %
4	Bélgica-Luxemburgo	6,3 %
5	Países Bajos	5,9 %
6	China	5,7 %
7	Italia	4,7 %

Fuente: Producto de limpieza más transado 104° y el producto más complejo de 659° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2017)

Países Importadores de Productos de Limpieza

Clasificación	País	Porcentaje
1	Alemania	7,7 %
2	Francia	5,3 %
3	Estados Unidos	5,2 %
4	Reino Unido	4,8 %
5	China	4,7 %
6	Bélgica-Luxemburgo	4,5 %
7	Países Bajos	3,8 %

Fuente: Producto de limpieza más transado 104° y el producto más complejo de 659° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2017)

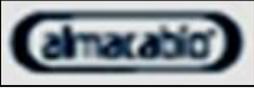
Los principales exportadores de Productos de limpieza son Alemania (\$4,47 Miles de millones), los Estados Unidos (\$2,89 Miles de millones), Francia (\$2,01 Miles de millones), Bélgica-Luxemburgo (\$1,95 Miles de millones) y los Países Bajos (\$1,84 Miles de millones). Los principales importadores son Alemania(\$2,39 Miles de millones), Francia (\$1,67 Miles de millones), los Estados Unidos (\$1,61 Miles de millones), el Reino Unido(\$1,49 Miles de millones) y China (\$1,48 Miles de millones).

Productos de limpieza también conocido como detergentes para lavavajillas, limpieza del hogar, aniónicos, catiónicos, limpiadores de superficies.

En la siguiente tabla se observa el perfil de los fabricantes de detergente:

Perfil de los Fabricantes de Detergentes

* Entre paréntesis, la participación de los detergentes en el negocio de la empresa. ** Fuente: anuario empresarial Alimarket.

Nº	MARCA	EMPRESA	TIPO	PAIS	ACTIVIDAD	FACTURACIÓN 2000 (millones de euros)
1		Hedera Natur	Pequeña	Italia	Comercializa detergente y cosméticos ecológicos	1.6
2		Procter&Gamble	Multinacional	Estados Unidos	Limpieza, higiene y cosmética, perfumería, alimentación, farmacia	45.000
3		Bilore	Grande	País Vasco	Productos de limpieza	90.15
4		Reckitt Benckiser	Multinacional	Reino Unido	Productos de limpieza, higiene y cosmética	5.171
5		Henkel	Multinacional	Alemania	Limpieza, higiene y cosmética, adhesivos, tratamiento de superficies	12.800

6		Ecover	Mediana	Bélgica	Productos de limpieza ecológicos	18
7		Grupo AC Marca	Grupo empresarial	Cataluña	Limpieza, cosmética, tintes, insecticidas, adhesivos	100
8		Incasa	Mediana	Cataluña	Productos de limpieza y toallitas húmedas	15.5
9		Persán	Grande	Andalucía	Productos de limpieza	105
10		Unilever	Multinacional	Reino Unido y Holanda	Alimentación, limpieza, higiene y cosmética, perfumería	47.582

Continúa la tabla en la siguiente página.

Plantas de Producción y Mercados

Nº	PLANTAS DE PRODUCCIÓN	MERCADO	PRODUCCIÓN* (toneladas anuales)	Detergente ecológico
1	-	90% Italia, 10% Europa. Tiendas ecológicas	-	Sí
2	Tiene en 70 países (en España 1, en Mataró)	Todo el mundo	(30%)	No
3	2 en España y 1 en Francia	España, Europa y América Latina	115.096	No
4	Unas 50 en todo el mundo (2 en España)	Todo el Mundo	(25%)	No
5	Más de 200 en unos 75 países. En España tiene 9	25% Alemania, resto todo el mundo	(33%)	No
6	1 en Malle (Bélgica)	10% Bélgica, 90% en 20 países de 4 continentes. Tiendas ecológicas y algunos supermercados	8.500 (30%)	Sí
7	2 en Hospitalet de Llobregat, 1 en Bigues y Riells y 1 en Chequia	18% Cataluña, 47% España, 35% exportación a unos 40 países	24.400 (75%)	No
8	2 en Santa Margarita y el Monjos	20% Cataluña, 75% España, 5% exportación	1.500 (5%)	No
9	1 en Sevilla	30% Andalucía, 45% España, 25% Europa y América Latina	(75%)	No
10	Unas 150 en unos 80 países (4 en España)	Todo el mundo	-	No

Fuente: <https://es.scribd.com/doc/13137666/Los-Detergentes>

Bolivia cuenta con una fábrica en Cochabamba, exporta y genera más de tres mil empleos.

Unilever es la única industria boliviana de detergentes y es parte de las 300 proveedoras de artículos nacionales.

UNILEVER, que cuenta con unas 400 marcas dedicadas al cuidado de la piel y cabello, a la limpieza del hogar y alimentos de calidad que empiezan con la siembra de los mismos. Cabe destacar que fabrican una variedad de detergentes de marcas reconocidas internacionalmente. "Somos la única industria fabricante de detergentes en el país. Nuestras marcas OMO, SKIP, SURF Cif y ABC son un orgullo nacional", según Fernando Ciarroca, gerente general Unilever.

Son marcas y productos que pasan las fronteras bolivianas. "Actualmente se exporta detergente al Paraguay y el shampoo Sedal al Perú. Nuestras exportaciones representan aproximadamente un 10 por ciento de nuestras ventas total y estamos seguros que, si se dan las condiciones, podremos continuar creciendo en la región", precisó Ciarroca, ejecutivo de UNILEVER.

En Bolivia no existe información sistematizada de producción de detergentes y jabones biodegradables artesanales que son puestos a la venta en ferias.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener a escala de laboratorio detergente biodegradable a partir del D-Limoneno extraído de la cáscara de naranja.

Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar la materia prima (cáscara de naranja) en función de sus propiedades fisicoquímicas teniendo en cuenta el D-Limoneno
- ❖ Determinar las variables óptimas de operación.
- ❖ Definir el método adecuado para desarrollar la parte experimental.

- ❖ Obtener el D-Limoneno de la cáscara de naranja tomando en cuenta la eficiencia de los principios activos.
- ❖ Seleccionar el mecanismo más accesible para la separación del D-Limoneno.
- ❖ Formular el detergente biodegradable y realizar pruebas físicas y químicas.
- ❖ Caracterizar los productos obtenidos, tomando en cuenta el tipo y la calidad de detergente biodegradable de la cáscara de naranja.

JUSTIFICACIÓN

El presente proyecto de grado se justifica en:

La necesidad de brindar seguridad y calidad de vida a la sociedad en general, nace la idea de buscar soluciones que brinde garantías a la hora de adquirir un bien o servicio, generando gustos satisfactorios por los compromisos y el sentido de pertenencia que tiene las organizaciones a la hora de prestación de las misma, en el diferente estatus social que no gozan de un servicio cuyas características les satisfaga sus necesidades y que contribuyan a la conservación del ambiente.

Los enfoques que realizan las grandes entidades u organizaciones es mantenerse en un mercado activo y un poco competitivo donde las diferentes organizaciones contribuyen en la ejecución de adquirir utilidades dejadas en su participación en el mercado. El objetivo de este proyecto es obtener un de detergente biodegradable, siendo así uno de los productos más necesarios y de mucho uso en los hogares. Por consiguiente, el mejoramiento o la implementación de nuevas ideas para la conservación del ambiente pueden mejorar los recursos con que el detergente se elabora para garantizar la formación de productos activos en cuanto a responsabilidad social empresarial.

Por eso encontramos en el mercado diferente marcas de detergentes que pueden cubrir una necesidad, sin tener en cuenta las consecuencias afectadas al medio

ambiente y el papel que juegan estos productos en los efectos secundarios que suelen causar y que no se está haciendo nada para mejorarlo.

La cáscara de naranja se constituye en un tipo de residuo orgánico que ocupa grandes volúmenes ya sea en su procesamiento o consumo directo, por lo que, en el presente trabajo se aprovechará un porcentaje de este residuo orgánico, para la elaboración de un detergente biodegradable, previa obtención del D-Limoneno. Con esto se logrará en parte disminuir los volúmenes de residuos que genera esta fruta evitando así una posible contaminación al medio ambiente.

Justificación económica

Será de gran beneficio tanto para el productor como para el consumidor, el proponer alternativas económicas y técnicas viables, para el aprovechamiento de los desechos (cáscara de naranja), dando nuevas opciones e incorporando valor agregado y un uso más eficiente a los residuos orgánicos (cáscara de naranja) para garantizar una mayor productividad y sostenibilidad del proceso de obtención de detergente biodegradable.

Justificación tecnológica

La posibilidad de desarrollar tecnologías e innovaciones para la fabricación de detergente que impulsen a la alternativa para la producción nacional, eleven la eficiencia y productividad, mejoren la calidad de vida y contribuyan a la realización del buen vivir, se constituye una ventaja del presente proyecto.

Justificación ambiental

Los desengrasantes no biodegradables son altamente contaminantes para el ambiente, ya que los químicos de los que están compuestos se evaporan con la temperatura del ambiente y ocasionando daños en los individuos, animales domésticos y la vegetación. También, ocasionan daños a los ecosistemas acuáticos, cuando estos

productos luego de ser utilizados, llegan a las fuentes de agua potable o de uso doméstico, ocasionando daños al organismo humano.

La sociedad se encuentra abocada a darle un tratamiento adecuado a los residuos (cáscara de naranja) y este proyecto adicionalmente tiene la ventaja de ser biodegradable, representa una alternativa trascendente para el medio ambiente e igualmente para el ser humano. Lo que por sí solo ya es una ventaja mayoritaria y de prioridad.

Justificación social

El impacto que tiene el uso de los detergentes biodegradables en la sociedad, depende de la demanda que estos tengan en sus usuarios, también cabe destacar, la publicidad que se les hace en los medios de comunicación, ya que estos alienan al consumidor incitándolos a adquirir dichos productos, independientemente de la marca que estos sean.

El interés en la mejora social con esta clase de innovaciones, así generando oportunidades de empleo o quizás tan solo nuevas perspectivas de vida para quienes no han sido tan favorecidos con la economía actual.

Concientizar a las personas sobre el uso de detergentes biodegradables y contar con mayor disponibilidad de fuentes de trabajo.

Los beneficiarios serán tanto el productor como consumidor, al obtener un producto de alta calidad y valor agregado.

Justificación personal

El presente trabajo permite cumplir con un paso del proceso de profesionalización. Y además ser una ciudadana más responsable y cuidadosa con el medio ambiente y realizar prácticas amigables con la naturaleza, sustituyendo en el uso de productos químicos tóxicos con productos biodegradables, esto protegerá los recursos naturales como la tierra y el agua.

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 HISTORIA DE LA LIMPIEZA

Los productos de limpieza han evolucionado de manera gradual a partir de mezclas simples de materiales alcalinos y grasas, podemos decir que los primeros productos de limpieza eran plantas, como la hierba Saponaria que se utilizaba en Europa o las bayas jabonosas de América tropical. Las hojas de estas plantas contienen saponinas, que son compuestos químicos que con el agua producen una espuma jabonosa.

Las cenizas de las plantas también fueron empleadas, como agentes limpiadores. Estas cenizas contienen carbonato de potasio (K_2CO_3) y carbonato de sodio (Na_2CO_3), el ion carbonato presente, reacciona con el agua para formar una solución alcalina, que tiene propiedades detergentes. Hace aproximadamente 4000 años los babilonios utilizaron las cenizas vegetales como agentes limpiadores y hace apenas 100 años los europeos todavía las usaban para lavar ropa. El carbonato de sodio aún se vende como sosa para lavar. (Hill et al, 1999).

La industria de la limpieza, más conocida como la industria del jabón, ha tenido un cambio radical en el uso de la materia prima. La manufactura de los jabones duros y suaves fue descubierta en el Siglo I, pero no fue hasta el Siglo XIII que su elaboración constituyó una industria. Su desarrollo ha progresado desde los compuestos de cadena corta, elaborados inicialmente; a compuestos de cadena larga como sulfatos de alcohólicos (1920 y 1930) y sulfonatos de alquilo-arilo (1940), hasta compuestos de cadena ramificada de las siguientes dos décadas. Finalmente, durante la década de 1960 se destacó la importancia de producir productos biodegradables, lo que provocó el regreso de cadenas largas lineales, que se pueden degradar fácilmente (Austin, 1989).

En la actualidad, los jabones comerciales, de manera general, se preparan

hidrolizando las grasas y aceites, con vapor de agua sobrecalentada. Luego, los ácidos grasos se neutralizan para formar el jabón. Los jabones contienen diferentes aditivos, como colorantes, perfumes, cremas y aceite; algunos contienen abrasivos como sílice y piedra pomex. Muchos tienen una acción desodorante o producen una espuma más fina, dependiendo del tipo de jabón que se quiera obtener (Hill et al, 1999).

Tabla I- 1 Países exportadores de productos de limpieza-detergente

Clasificación	País	Porcentaje
1	Alemania	11.9 %
2	Estados Unidos	9,85 %
3	China	6,95 %
4	Francia	5,97 %
5	Italia	5,03 %
6	Países Bajos	4,81 %
7	Bélgica-Luxemburgo	4,77 %

Fuente: Producto de limpieza más transado 104° y el producto más complejo de 659° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2021)

Los principales exportadores de Productos de limpieza son Alemania (\$5,04 Miles de millones), los Estados Unidos (\$4,18 Miles de millones), China (\$2,95 Miles de millones), Francia (\$2,54 Miles de millones), Italia (\$2,13 Miles de millones), Países Bajos (\$2,04 Miles de millones) y Bélgica-Luxemburgo (\$2,02 Miles de millones).

Tabla I- 2 Países Importadores de Productos de Limpieza-Detergentes

Clasificación	País	Porcentaje
1	Alemania	6,71 %
2	China	5,84 %
3	Estados Unidos	5,23 %
4	Francia	5,11 %
5	Reino Unido	4,35 %
6	Canadá	4,17 %
7	Bélgica	3,36 %

Fuente: Producto de limpieza más transado 104° y el producto más complejo de 659° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2021)

Los principales importadores son Alemania (\$2,85 Miles de millones), China (\$2,48 Miles de millones), los Estados Unidos (\$2,22 Miles de millones), Francia (\$2,17 Miles de millones), Reino Unido (\$1,84 Miles de millones), Canadá (\$1,77 Miles de millones) y Bélgica (\$1,42 Miles de millones).

Productos de limpieza también conocido como detergente de lavavajillas, productos de limpieza para el hogar, aniónicos, catiónicos, limpiadores de superficies.

Tabla I- 3 Países Exportadores de Jabón

Clasificación	País	Porcentaje
1	China	9,3 %
2	Indonesia	9,25 %
3	Alemania	8,71 %
4	Malasia	6,01%
5	Estados Unidos	5,81 %
6	Polonia	5,53 %
7	Turquia	4,58 %

Fuente: Jabón el producto más transado 416° y el producto más complejo de 1029° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2021)

Los principales exportadores de Jabón son China (\$757 Millones), Indonesia (\$753 Millones), Alemania (\$709 Millones), Malasia (\$494 Millones), Estados Unidos (\$473 Millones), Polonia (\$450 Millones) y Turquía (\$373 Millones).

Tabla I- 4 Países Importadores de Jabón

Clasificación	País	Porcentaje
1	Estados Unidos	8,74 %
2	Alemania	6 %
3	Reino Unido	3,72 %
4	Francia	3,49 %
5	Canadá	3,42 %
6	Países Bajos	2,74 %
7	Emiratos Árabes Unidos	2,44%

Fuente: Jabón el producto más transado 416° y el producto más complejo de 1029° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2021)

Los principales importadores son los Estados Unidos (712 Millones), Alemania (\$489 Millones), Reino Unido (\$302 Millones), Francia (\$284 Millones), Canadá (\$278 Millones), Países Bajos (\$223 Millones), y Emiratos Árabes Unidos (\$175 Millones). Jabón también conocido como pasteles, y en barras.

1.1.1 Mecanismo de actuación de los productos de limpieza

El agua es el producto básico de limpieza, pero no puede disolver todos los tipos de suciedades, por lo que es necesario el uso de ciertos productos, en su mayoría productos químicos llamados tensoactivos, para tener una remoción eficaz.

Los agentes tensoactivos son compuestos químicos que al disolverse en agua o en otro disolvente, se orientan a la interfase entre el líquido y una fase sólida, líquida o gaseosa, modificando las propiedades de la interfase. Las modificaciones pueden estar acompañadas por formación de espuma y de coloides, emulsiones o suspensiones, dispersiones o aerosoles (Wittcoff et al, 1985).

El principal uso de los tensoactivos es como componente activo de los agentes limpiadores (jabones, detergentes, entre otros), cuando los tensoactivos se utilizan en agentes de limpieza, normalmente se mezclan con diversos aditivos para mejorar su función y tales formulaciones se conocen como detergentes o jabones (Wittcoff et al, 1985).

Sin embargo, su uso no se limita a los productos de limpieza, también son importantes en la estabilización de emulsiones (por ejemplo, en alimentos y cosméticos), como agentes de desprendimiento de moldes en la industria de los plásticos, en la suavización de textiles, tienen actividad biocida, se los utiliza en la perforación de pozos petroleros y en muchas otras aplicaciones (Wittcoff et al, 1985).

Se ha observado que los productos de limpieza, como detergentes y jabones, son emulsionantes que convierten una mezcla de agua y aceite o grasa en una emulsión permanente. El poder limpiador de los jabones y detergentes tiene relación con su

acción emulsionante y su capacidad de disminuir la tensión superficial. Como consecuencia los productos de limpieza pertenecen a una clase de sustancias llamadas tensoactivos, que son sustancias cuya función es emulsificar y dispersar las grasas y aceites, así como disminuir la tensión superficial del agua. (Hart et al, 2003).

La capacidad para romper o estabilizar la emulsión del aceite y agua, se denomina detergencia. (Burton et al, 1994) Los productos de limpieza, se caracterizan por tener tres propiedades básicas, conocidas como principios de detergencia:

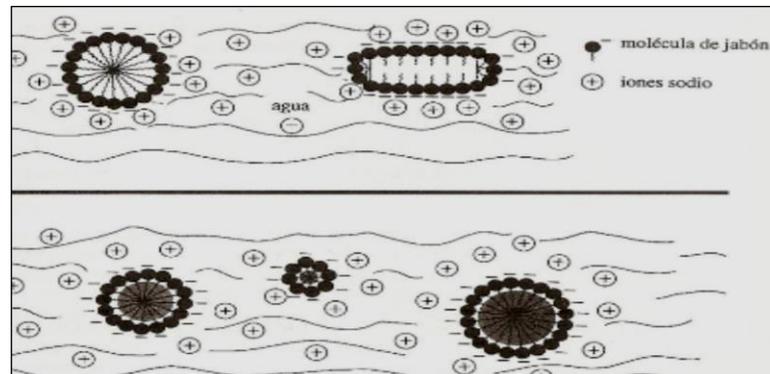
- Poder humectante: es la propiedad por la que el producto químico ayuda a reducir la tensión superficial permitiendo que la solución del producto de limpieza moje más y penetre mejor en la suciedad.
- Dispersión: es la capacidad de los productos de limpieza para romper una cantidad de suciedad y reducirla a partes más pequeñas.
- Suspensión: es la capacidad de detergente para emulsionar la suciedad y evitar que se vuelva a formar y adherir de nuevo a la superficie que se desea limpiar.

De manera general, el modo de actuación de los productos de limpieza, se basa en la existencia de un grupo lipofílico o no polar, que en general consta de un hidrocarburo y es soluble en aceites y grasas. Y un grupo hidrofílico o polar, que es iónico y es soluble en agua, éste puede ser de naturaleza diversa por ejemplo: $-\text{COOH}$ (jabones); $-\text{OSO}_3\text{H}$ (sulfatos de alquilo), $-\text{SO}_3\text{H}$ (alcanosulfonatos) y puentes de oxígeno etéreo (detergentes no ionógenos)

Para eliminar la suciedad las moléculas de jabón o detergentes, rodean y emulsifican las gotas de aceite o grasa, hasta incluirlas en una envoltura solubilizante llamada micela. La parte lipofílica se disuelve en el aceite, mientras que los extremos hidrofílicos quedan en la parte exterior de la gota de aceite, dirigidos hacia el agua.

De esta manera, las gotas de aceite se estabilizan en la solución acuosa, y no se fusionan debido a su carga negativa que evita que se junten entre sí. Como el aceite o grasa ya no se adhiere a la superficie, la suciedad se elimina fácilmente.

Figura 1-1 Moléculas de Jabón o Detergente Emulsifican las Gotas de Aceite o Grasa



Fuente: Hart et al, 2003

Otro modo de actuación, de los productos de limpieza, consiste en una reacción química de neutralización, por lo que se debe tomar en cuenta el valor de pH de la suciedad, para aplicar un producto de limpieza con un pH que lo neutralice. (Publicaciones Vértice, 2008)

El índice de pH es una medida de la concentración de iones de hidrógeno que determina si una sustancia tiene un grado de ácido, neutro o alcalino. La escala de pH oscila entre 0 y el 14. En donde la zona de pH ácido es de 0 a 6, de pH neutro de 6 a 8 y de pH alcalino de 8 a 14.

Tabla I- 5 Escala de pH

Tipo de Sustancia	pH
Ácido	0-6
Neutro	6-7
Alcalino	8-14

Fuente: Elaboración propia, 2019

A continuación, se indica un resumen, de las clases de productos, calificados en relación a su pH.

Tabla I- 6 Clases de Productos de Limpieza en Relación a su pH

Tipo de producto	pH	Características y uso	Ejemplos
Fuertemente alcalina	14	Muy desengrasante	Sosa, potasa, amoniaco
		Afecta a superficies y materiales de aluminio, zinc	
		Afecta a la pintura, fibras, textiles y cuero	
Muy alcalino	13	Limpiador de fachadas	
Alcalino	12	Eliminación de grasas y suciedad	Detergentes básicos, decapantes de ceras
	11		
	10 9	Limpiador de suelos, grasas de origen mineral	
Ligeramente alcalino	8	Limpiasuelos con bioalcohol Limpieza de óxidos	Detergentes sin bioalcohol
Neutro	7		
Ligeramente ácido	6		
Ácido	5	Limpiador de baños, antical	Ácido cítrico
	4	Primeras limpieza	Ácido fosfórico
	3	Cristalizadores	
Fuertemente ácido	2	Desincrustantes	Ácido clorhídrico

Fuente: Publicaciones Vértice, 2008

1.1.2 Diseño y manufactura de productos de limpieza

Un producto de limpieza debe formularse para realizar dos funciones. Debe desprender la suciedad de la superficie que se limpie y debe suspenderla o dispersarla para que no se vuelva a depositar. Adicionalmente un buen producto de limpieza debe trabajar a temperaturas moderadas y en un tiempo razonable. No debe dañar la superficie que se limpie, ni debe ser tóxico o causar problemas en la piel del usuario. Finalmente es importante que sea biodegradable (Wittcoff et al, 1985).

El diseño y manufactura de un buen producto de limpieza o detergente es un proceso complicado, pues cada vez se desarrollan productos con usos específicos, por lo tanto ninguna formulación sirve para todos los usos. Los productos de limpieza, tienen

varios componentes en su formulación, dependiendo del uso al que se destinen, existen por ejemplo: productos de uso para el cuidado personal, limpiadores para el hogar, limpia cristales, desengrasantes, desinfectantes, limpiadores de inodoros, entre otros.

Los agentes tensoactivos constituyen la parte más importante de los productos de limpieza. Como vimos estos agentes son moléculas orgánicas con una parte lipofílica y una parte polar o un grupo hidrofílico. Su función es emulsificar y dispersar las grasas y aceites, y también disminuir la tensión superficial del agua para ayudar a la humectación de ropa, vajillas y otros objetos. (Hart et al, 2003).

Pero además de los tensoactivos, los productos de limpieza también pueden contener otros componentes, estos son agregados para aumentar el poder de detergencia y se denominan cargas, las cargas que cumplen funciones específicas, pueden ser: constructores, blanqueadores, suavizantes, enzimas, espumantes, espesantes, entre otros.

Después de los tensoactivos, los componentes más importantes de los productos de limpieza, son los constructores o quelantes, estos se emplean para eliminar la dureza del agua (iones calcio y magnesio). Neutralizan los iones metálicos y actúan mediante la formación de un complejo o mediante el intercambio de los iones calcio y magnesio por iones sodio. Los constructores también elevan el pH para ayudar a la emulsificación de aceites y grasas y actúan como amortiguador, lo cual evita cambios en el pH. El constructor o quelante más común fue el tripolifosfato de sodio, pero su uso es restringido ya que los fosfatos pueden ser contaminantes ambientales. Su uso se ha sustituido por citrato de sodio, carbonato de sodio y silicato de sodio.

Otros componentes que se han utilizado por muchos años son los blanqueadores, que contienen cloro, sin embargo este es un agente oxidante y los problemas que causa su uso, como el olor, se evitan utilizando peróxidos, como perborato de sodio (NaBO_3) (Hart et al, 2003). También es frecuente el uso de espumantes, debido a la importancia de la espuma en el proceso de lavado, la espuma formada durante el proceso, atrapa las partículas de grasa o aceite y las distribuye en el agua. El

espumante mejora la acción detergente, como generador de espuma se puede utilizar óxido de dimetilamina y como controlador de espuma dietanolamida de coco. Los neutralizantes también son un componente importante, permiten controlar la acidez o alcalinidad del producto, se puede utilizar el ácido cítrico para bajar el pH y la monoetanolamina para subir el pH.

1.2 DETERGENTES

1.2.1 Definición, funcionamiento y formulación

Según la “Organización Internacional de Normalización **ISO**” se entiende como detergente aquel producto cuya composición ha sido establecida especialmente para una operación de limpieza mediante el desarrollo de los fenómenos de detergencia o limpieza.

Los detergentes son productos que disuelven restos de grasas y aceites, tanto naturales, como derivados de petróleo y aceites lubricantes (Publicaciones Vértice, 2008).

Los detergentes, al igual que los demás productos de limpieza como jabones y detergentes, están formados por un grupo lipofílico, que en general consta de un hidrocarburo y es soluble en aceites y grasas. Y un grupo hidrofílico, que es iónico y se disuelve en agua.

Para eliminar la suciedad, las moléculas de detergente rodean y emulsifican las gotas de aceites y grasas. La parte lipofílica del detergente se disuelve en el aceite o grasa y los extremos hidrofílicos quedan en la parte exterior, dirigidos hacia el agua. De esta manera las gotas de aceite o grasa, cargadas negativamente, se mantienen en suspensión y se evita que vuelvan a concentrarse entre sí, formando de nuevo la película de suciedad.

Tabla I- 7 Composición de Algunos Detergentes

Producto	Composición
Detergente textil lavadora	Tensioactivos aniónicos, jabones, álcalis, dispersantes, blanqueantes, colorantes, perfume
Suavizante textil	Tensioactivos catiónicos, perfume, colorante
Lavavajillas manual	Tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos (Dietanolamida de coco), conservante, perfume, colorante

Fuente: Bailón, 2003

1.2.2 Detergente Biodegradables

Los detergentes biodegradables son compuestos químicos que pueden ser degradados en la naturaleza debido a diversos microorganismos. Sus elementos originales se reintegran a la naturaleza sin contaminar.

Los detergentes biodegradables pueden ser metabolizados rápidamente por microorganismos.

En su formulación, la mayoría de detergentes comerciales, así como lavavajillas contienen: sulfato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, etilenglicol, entre otros.

1.2.2.1 Características y ventajas

Los detergentes biodegradables cuentan con las siguientes características y ventajas:

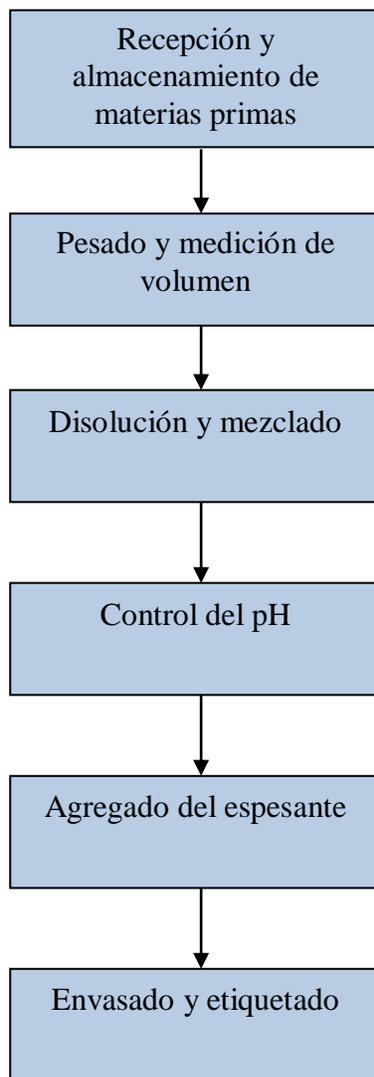
- ✓ Libres de Fosfatos
- ✓ Libres de Sosa
- ✓ Generan poca espuma
- ✓ No son agresivos con la piel humana
- ✓ Con el agua que se genera del lavado con estos detergentes se pueden regar las plantas del interior o del jardín
- ✓ Formulación líquida que se disuelve fácilmente en el agua
- ✓ No representan ningún problema cuando entran en sistemas de tratamientos de agua

Este producto puede ser utilizado como:

- Quitamanchas y en varias aplicaciones de limpieza.
- Como ayudante en la limpieza del hogar. (Limpieza de lavavajillas, pisos, limpieza de superficies).
- Como detergente para limpieza de ropa.
- Para remoción de la acumulación de material orgánico en superficies.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de elaboración de detergente biodegradable:

Figura 1-2 Diagrama General de Elaboración de Detergente Biodegradable para Lavavajillas



Fuente: Química: elaboración de detergente / coordinado por José Kurlat. - 2a ed. -
Buenos Aires: Inst. Nacional de Tecnología Industrial - INTI, 2009

- Recepción y almacenamiento de materias primas: lugar preestablecido para la recepción y almacenamiento de la materia prima; D-Limoneno.

A continuación, se detallan las materias primas generales que componen un detergente biodegradable para lavavajilla y sus correspondientes funciones:

–**Tensioactivo:** Es el componente principal del detergente lavavajilla. Es el encargado de arrastrar la suciedad durante el lavado. Los que se utilizan para este fin son los tensioactivos aniónicos y, dentro de ellos, los más usados comercialmente son el lauril etoxisulfato de sodio, conocido también como lauril eter sulfato de sodio (LESS), la Cocamidopropil o la betaina de coco y el dodecil bencenosulfonato de sodio (DDBS), comercializado como ácido sulfónico. Deben cumplir con el porcentaje de biodegradabilidad mínima especificada en la legislación vigente.

–**Agua:** Es el componente mayoritario y el medio en el cual se disuelve el resto de los componentes del detergente. Debido a que puede facilitar la contaminación es importante que sea microbiológicamente apta, ya sea corriente o de pozo.

–**Aditivos solubilizantes:** Se utilizan para favorecer la solubilidad en agua de los tensioactivos. Dependiendo del tensioactivo elegido puede no ser necesaria su utilización. Como ejemplos se detallan: etanol, glicerina, propilenglicol, UREA. Aditivos con fines especiales:

–**Agente secuestrante:** Se agrega para disminuir la dureza del agua. Es importante ya que si se utilizan aguas duras, las sales presentes pueden llegar a desestabilizar la fórmula y, en el corto plazo, el detergente obtenido podría cortarse (insolubilización de sus componentes)

–**Conservante:** Es para mantener la estabilidad evitando la contaminación bacteriana del detergente. Por ejemplo, propil y metil parabenos (NIPAGIN – NIPASOL).

–**Colorantes - esencias:** Son para darle la terminación agradable al producto y disminuir posibles feos olores debido a los tensioactivos o algún otro componente. La elección de los mismos dependerá de la propia necesidad o de las preferencias de los clientes a los cuales se destinará.

–**Espesante:** Aumenta la viscosidad del detergente y mejora su apariencia generando una sensación de mayor calidad. Por lo general, debido a su bajo costo, se utiliza cloruro de sodio (sal grueso común) disuelta en agua.

–**Aditivos protectores de la piel:** Contrarrestan la acción nociva de los tensioactivos sobre la piel. Es importante que se utilicen para obtener un producto de calidad y seguro para su uso. Algunos ejemplos serían glicerina, colágeno, aloe vera, trietanolamina, etc. –**nacarantes / opacificantes:** Su finalidad es dar un aspecto opaco o perlado al detergente. No cumple ninguna función específica más que una percepción visual diferente, por lo tanto su uso es opcional. Debe ser compatible con el resto de los componentes de la fórmula de tal manera que no la desestabilice. Por ejemplo, estearatos de polietilenglicol.

–**Regulador de pH:** Dado que para obtener un detergente neutro el pH debe arrojar un valor entre 6 o 7, se utilizan reguladores de pH para ajustar el mismo. Para aumentar el pH se utilizarán álcalis como, por ejemplo, hidróxido de sodio (soda cáustica) diluido o trietanolamina. Para disminuir el pH se utilizarán ácidos como el ácido cítrico, bórico o clorhídrico. Para comprar la materia prima es necesario saber dónde se vende y de qué forma (cantidades mínimas, formas de pago, formas de entrega).

Los insumos necesarios para elaborar el detergente biodegradable se pueden comprar en droguerías que vendan productos químicos industriales, ya sea al por menor o a granel. Es muy importante tener buena relación con los proveedores elegidos, ya que ellos pueden proporcionarle información acerca de ciertas materias primas y sus compatibilidades dentro de la formulación que se quiere lograr. Se sugiere solicitar y exigir el proveedor las hojas técnicas y de seguridad de las materias primas que se les compre. Ello permitirá tener datos sobre las sustancias y su correcto uso, así como los elementos de seguridad necesarios para su manipulación.

Es fundamental estar seguros de la calidad de las materias primas que se compran porque de ello dependerá la calidad del producto obtenido.

- Pesado y medición de volumen: Se pesa el agua en el recipiente donde se preparará el detergente. En otros recipientes se pesan por separado los demás componentes de la fórmula y el tensioactivo.
- Disolución y mezclado: Se agrega el tensioactivo anteriormente pesado, agitando lentamente para no producir espuma o, caso contrario, si se pesó en el recipiente se agregará parte del agua para proporcionar el medio para disolver el resto de los aditivos. Luego se agrega los aditivos de a uno y previamente disueltos en el caso que corresponda. Mantener siempre la agitación.
- Control del pH: Se procede a medir el pH y si es necesario se corrige con ácidos o bases para obtener valores entre 5 y 7. Este control es de suma importancia porque un pH inferior al especificado indica un producto ácido y por arriba de 7 un producto alcalino. Tanto uno como otros son perjudiciales para la salud y adicionalmente en el caso de un pH alcalino por encima de 8 inactivaría los conservantes, lo que provocaría una desestabilización y contaminación de la fórmula. El manejo de ácidos y bases requiere de mucho cuidado y un conocimiento acabado de la peligrosidad que implica el manejo de sustancias como el ácido clorhídrico (muriático) concentrado, para nuestra salud en general, en particular ojos, pulmones, etc.
- Agregado del espesante: Agregar la cantidad necesaria de espesante. Este agregado se realiza lentamente y con agitación para obtener la viscosidad buscada. La sal le otorga viscosidad al detergente, pero si se excede en la cantidad, se produce el efecto contrario (se licua). El espesante se debe agregar disuelto en parte del agua. Logrado ese objetivo se hacen las correcciones necesarias para realizar el agregado en la escala de producción. Este es un paso de la etapa que dependerá del momento en que se fabrique y la temperatura estacional. Por ejemplo, en épocas de invierno, o sea a

temperaturas bajas, la viscosidad es más elevada, por lo tanto la cantidad de espesante necesaria para lograr la viscosidad deseada será menor que en épocas de calor. Finalmente se agrega el resto del agua.

Los colorantes y los aceites esenciales se agregan en pequeñas cantidades justo antes de finalizar la formulación. En este punto se verifica nuevamente el valor del pH. Recuerde que para cuidarse necesita contar con elementos de seguridad: lentes o protector facial, guantes, zapatos de seguridad (antideslizantes, protección contra golpes) , delantal plástico , casco.

En la siguiente tabla se indica un ejemplo de formulación de un detergente líquido para lavar vajillas que puede aplicarse tanto a desengrasantes de manos como para lavavajillas:

Tabla I- 8 Formulación para Detergentes Líquidos para Lavavajillas

Para elaborar 300 kg de detergente lavavajilla por día se necesita:

Materia prima	Cantidad
Lauriletoxisulfato de sodio al 25%	180 kg (15%)
Glicerina	6 kg (2%)
EDTA	3,60 g (0,012%)
Conservante (nipagín-nipasol)	600 g
Etanol 96°	1 litro
Espesante (solución de cloruro de sodio al 20%)	Cantidad suficiente para obtener viscosidad deseada
Agua	Cantidad suficiente para disolver y completar la fórmula
Esencias y colorantes permitidos	Esencias y colorantes permitidos

Fuente: Grijalva, 2008

1.3 D-LIMONENO – DISOLVENTE BIODEGRADABLE

El D-Limoneno es una sustancia natural que se extrae del aceite de la cáscara de los cítricos, y le da el aroma característico a los mismos, en este caso el de la Naranja.

El D-Limoneno es un disolvente industrial “biodegradable”, por lo que cada vez tiene mayor demanda por ser amigable con el medio ambiente. Es inofensivo para los seres humanos, plantas y animales.

Su uso se ha extendido de manera importante; este disolvente orgánico no derivado del petróleo, además de su biodegradabilidad y extraordinario aroma, se puede usar como co-solvente en distintas áreas.

Puede sustituir productos tóxicos y nocivos para la naturaleza y el medio ambiente.

El isómero-D (también llamado R o alfa) de limoneno posee un intenso aroma a cítricos como la naranja o el limón, mientras que el del isómero-L (llamado a su vez S o beta) es más parecido al pino. Los métodos más comúnmente utilizados para extraer limoneno de los frutos son la destilación por vapor o la separación por fuerza centrífuga.

El D-Limoneno tiene alta efectividad como disolvente ya que forma una emulsión con el agua y las partículas de grasas son arrastradas y finalmente separadas en la superficie. (Quiroz, 2009).

En aplicaciones desengrasantes, el D-Limoneno en aceite esencial por su alto poder de disolvente implica el uso de pequeños volúmenes. El D-Limoneno está siendo considerado como un sustituto del metiletil cetona, acetona, tolueno, xileno y muchos disolventes clorados (hidrocarburos clorados y clorofluorocarbonos) (Idrovo, 2006).

1.3.1 Propiedades físicas y químicas del D-Limoneno

El D-Limoneno es un monoterpene monocíclico, se encuentra en el aceite esencial de los cítricos y de algunas plantas y es del aroma de éstos.

Al obtener el aceite esencial, pasa el D-Limoneno en primer lugar, a una temperatura de 178°C y es insoluble en agua.

Tabla I- 9 Propiedades Físicas y Químicas del D-Limoneno

PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₆
Peso molecular	136.24 g/mol
Estado físico	Líquido
Color/olor	Incoloro/cítrico
Punto de ebullición	178°C
Densidad a 20°C	0,84 g/cm ³
Solubilidad en agua a 20°C	Insoluble

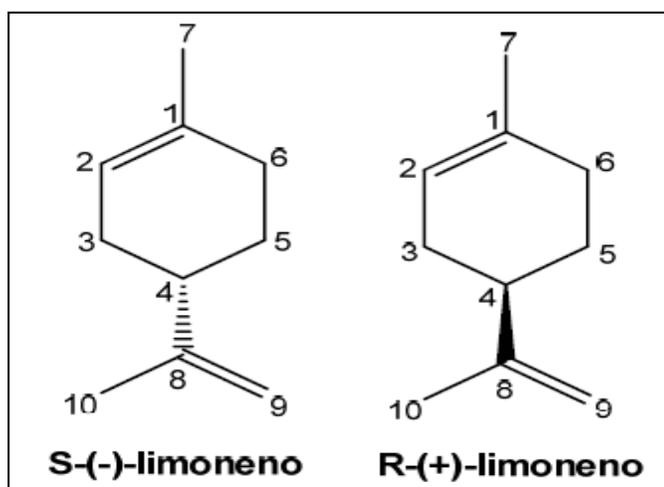
Fuente: Arias, 2008

Su fórmula molecular es C₁₀H₁₆ tiene enlaces dobles entre los carbonos C₁-C₂ y C₈-C₉. Existen dos enantiómeros con propiedades y usos específicos, (Figura I-3).

El S-(-)-limoneno se encuentra en la hierbabuena y se utiliza en gastronomía y perfumería.

El R-(+)-limoneno es el componente principal del aceite esencial, hasta en un 95%, que se encuentra en la cáscara de los cítricos como naranja, limón, mandarina, entre otros.

Figura 1- 3 Estructura Química de los Enantiómeros del Limoneno



Fuente: Arias, 2008

El D-limoneno se separa industrialmente por un proceso de desterpenación del aceite esencial, es usado como disolvente de resinas, pigmentos, tintas y en la elaboración de agentes de limpieza, tiene alta efectividad como disolvente ya que forma una emulsión con el agua y las partículas de grasas son arrastradas y finalmente separadas en la superficie después de un tiempo de reposo, se lo puede considerar como una alternativa para suprimir el uso de solventes clorados tóxicos.

Existen varios métodos para obtener el aceite esencial, pero uno de los más comunes es la destilación con vapor, sin embargo, este método puede causar daño al aceite al producirse reacciones de oxidación, de hidrólisis y de polimerización. Otro sistema, que generalmente se usa para los cítricos, es el de expresión, que consiste en aplicar una presión alta sobre la cáscara para obtener el aceite, en estas condiciones el producto no se expone a temperaturas elevadas, por lo que no se daña.

La calidad de los aceites esenciales no sólo se puede ver afectada por los métodos de extracción, sino también por otros factores como la variedad de naranja empleada, el clima del lugar de cultivo, la madurez de la fruta y durante su almacenamiento puede

afectar la presencia de luz y de oxígeno, pero lo más importante es su conservación a baja temperatura, para evitar alteraciones. Los aceites esenciales deben cumplir con ciertas características, en la siguiente tabla se indican las características de los aceites esenciales de la naranja y el limón.

Tabla I- 10 Propiedades fisicoquímicas de los Aceites Esenciales

PROPIEDADES	NARANJA	LIMÓN
Color	Amarillo/Incoloro	Amarillo/Incoloro
Olor	Típico del fruto	Típico del fruto
Aspecto	Brillante	Brillante
Densidad a 20°C	0,84 - 0,85	0,85 - 0,86
Índice de Refracción a 20°C	1,46±0,12	1,47 - 1,48
pH	4,3±0,01	4,1±0,01
Rotación óptica a 20°C	92 – 99	57,9 - 62,3
Residuo fijo %	2 - 4,5	2,2 - 2.5
Solubilidad en alcohol de 90%	9 -14,5	8,5 - 19
Aldehídos %	1 – 2,5	2,2 - 3,8

Fuente: Sánchez, 2003

La fabricación y comercio de aceites esenciales se ha vuelto importante, debido a su aplicación como insumos en las diferentes industrias, se los utiliza como saborizantes y fragancias, dentro de las industrias alimenticias, la industria farmacéutica, la industria de perfumes y la industria de artículos de aseo personal y para el hogar.

El aceite esencial de la naranja representó entre el 2000 y 2004, el 31% del mercado mundial de aceites esenciales de cítricos, con una tasa de crecimiento del 15% anual en dicho período (Heredia, 2007).

1.3.2 Terpenos

Los terpenos son un tipo de estructura que forma parte de los lípidos. Son productos orgánicos muy abundantes en plantas y animales. En las plantas son los principales constituyentes de los aceites esenciales, que se usan como aditivos en comidas y en fragancias. Los terpenos también están presentes en animales donde realizan un papel fisiológico importante (vitamina A, hormona juvenil de los insectos, entre otros) (Primo, 1995).

1.4 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL PRINCIPIO DETERGENTE BIODEGRADABLE

Los principios activos de las cáscaras de cítricos son extraídos como los aceites esenciales a través de diferentes métodos que incluyen técnicas simples como la destilación por arrastre con vapor, hasta métodos complejos como la extracción con fluidos supercríticos.

Los principios activos de las cáscaras de cítricos tienen diferentes aplicaciones, principalmente se utilizan como componentes aromáticos y como agentes saborizantes en procesos farmacéuticos y de alimentos. Sin embargo, recientemente se ha intensificado su uso como disolvente y como agente de limpieza como el detergente biodegradable, debido a la presencia de D-limoneno, que es el compuesto más abundante (95%) y que sirve como un sustituto de compuestos químicos tóxicos, como ácidos y fosfatos trisódicos en detergentes.

1.5 ANTECEDENTES DEL ACEITE ESENCIAL

Con este nombre se conoce el líquido oleoso volátil, generalmente insaponificable que se obtienen de las diferentes partes de una planta (hojas, raíces, flores, semillas y frutas) por algún método físico de extracción. Representa la fracción aromática más importante del vegetal; esta constituido por una mezcla muy compleja de compuestos, principalmente terpenos, alcoholes, cetonas, fenoles, ácidos, aldehídos y ésteres; se

solubilizan parcialmente en etanol, cloroformo y aceites fijos (grasas y aceites) y son insolubles en agua. (Badui, 1993) Los aceites esenciales se pueden extraer mediante diferentes métodos como: expresión, destilación con vapor de agua, extracción con disolventes volátiles y enflorado o enfleurage (Alberto, 1999). Los aceites esenciales tienen características sensoriales muy similares a la materia prima de donde provienen, pero con una potencia o intensidad hasta 100 veces mayor; por lo que se usan en concentraciones que van de 0.01 a 0.1% para aromatizar diversos alimentos, bebidas, perfumes, etc. (Hoagland, 1978).

1.5.1 Aceites Esenciales

Los aceites esenciales son líquidos oleosos volátiles, que se obtiene por algún método físico de extracción, se solubilizan parcialmente en etanol, en cloroformo y en aceites fijos y son insolubles en agua. En su mayoría están constituidos por terpenos, cuya fórmula general es $C_{10}H_{16}$ y por una cantidad menor de sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$), a partir de estos dos componentes se forman los componentes oxigenados responsables del olor característico de la esencia en la que estén contenidos, como alcoholes, acetonas, fenoles, ácidos, aldehídos y ésteres.

Se desconoce cuál es la función biológica de los aceites esenciales. Algunos investigadores consideran que es subproducto del metabolismo de la planta y que no tiene ninguna función. Sin embargo, otros investigadores consideran que los aceites esenciales en las hojas y flores, sirven para atraer a insectos polinizadores o que funciona como un repelente de ciertos depredadores. (Badui, 1999)

En el aceite esencial de la cáscara de naranja se han identificado más de cien componentes. Sin embargo, el más abundante es el limoneno, que se encuentra en un 95%, y es un hidrocarburo terpénico monocíclico. Existen alrededor de otros treinta hidrocarburos, pero se encuentran en pequeñas cantidades

Tabla I- 11 Principales Países Exportadores de Aceite Esencial

Clasificación	País	Porcentaje
1	Estados Unidos	13 %
2	India	12 %
3	China	9,6 %
4	Francia	8,6 %
5	Brasil	7,5%
6	Alemania	3,9 %
7	Argentina	3,6 %

Fuente: Aceites Esenciales el producto más transado 446° y el producto más complejo de 1018° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2017)

Tabla I- 12 Principales Países Importadores de Aceite Esencial de Cítrico

Clasificación	País	Porcentaje
1	Estados Unidos	23 %
2	Francia	8,2 %
3	Alemania	6,5 %
4	Reino Unido	6,3 %
5	India	4,8 %
6	China	4,7 %
7	Países bajos	4,0 %

Fuente: Aceites Esenciales el producto más transado 446° y el producto más complejo de 1018° según el Índice de productos Complejidad (PCI) (2017)

Los principales exportadores de Aceites Esenciales son los Estados Unidos (\$697 Millones), la India (\$665 Millones), China (\$522 Millones), Francia (\$466 Millones) y Brasil (\$409 Millones). Los principales importadores son los Estados Unidos (\$1,27 Miles de millones), Francia (\$444 Millones), Alemania (\$353 Millones), el Reino Unido (\$341 Millones) y la India (\$258 Millones). Aceites esenciales de los cítricos tales como: naranja, limón, lima.

En las siguientes tablas se muestran las exportaciones e importaciones de aceites esenciales y resinoides en Bolivia.

Tabla I- 13 Bolivia - Exportaciones - Evolución - aceites esenciales y resinoides - Mensual FOB USD

Fecha				
Pais Exportador	2014 \$us	2015 \$us	2016 \$us	2017 \$us
Bolivia				
Alemania	483.998	710.541	650.948	1.468.779
Argentina	21.684.597	19.379.284	21.998.849	13.825.732
Brasil	13.818.848	15.690.134	15.432.036	15.963.016
Chile	10.858.373	11.036.536	10.818.515	12.184.417
Colombia	12.785.544	11.437.004	11.057.121	13.557.762
España	1.380.390	3.048.426	1.536.207	38.994
Estados Unidos	3.038.533	3.831.716	2.900.440	3.256.236
Francia	644.555	557.790	793.682	3.081.921
México	12.618.794	10.824.010	11.314.448	10.487.757
Perú	21.691.523	22.419.272	20.743.549	15.708.912
Otros	1.597.430	1.992.919	2.648.858	3.003.279
Total	100,602,584	100,927,633	99,894,653	92,576,805

Fuente: <https://trade.nosis.com/es/Comex/Importacion-Exportacion/Bolivia/aceites-esenciales-y-resinoides> (2017)

Tabla I- 14 Bolivia - Importaciones - Evolución - NCE: aceites esenciales y resinoides - Mensual FOB USD

Fecha Pais Importador Bolivia	2014 \$us	2015 \$us	2016 \$us	2017 \$us
Estados Unidos	2.377.420	2.187.885	1.347.299	448.819
Países Bajos	368.184	1.217.255	443.418	1.851.256
Irlanda		1.236.070	1.782.032	448.734
Perú	1.268.977	173.160	233.360	330.010
Canadá	2.415	3.552		
Francia	62.474	47.715	47.573	65.699
Colombia	20.929	56.530	96.323	18.264
Brasil		538		236.412
Alemania	788	64.043	101.057	35.192
Chile	153.079	241	39	10
Otros	21.874	97.854	26.614	7.485
Total	4,276,139	5,084,843	4,077,716	3,441,880

Fuente: <https://trade.nosis.com/es/Comex/Importacion-Exportacion/Bolivia/aceites-esenciales-y-resinoides> (2017)

En las tablas se puede observar las exportaciones e importaciones que tuvo Bolivia con países como Estados Unidos, Alemania, Argentina, Perú entre otros, se observa que en los años 2017 en las exportaciones Bolivia tuvo un total de ingreso 92,576,805 de dólares /mensual y que en las importaciones un total de 3,441,880 de dólares/mensual.

1.5.2 Métodos de extracción de aceites esenciales

El desarrollo a nivel industrial de la elaboración de aceites esenciales, se basa en el conocimiento de los métodos de extracción, que ayudan a determinar la estructura y las propiedades de los componentes del aceite esencial. La mayoría de estos métodos están basados en las diferencias entre las propiedades físicas de los componentes de una mezcla como puntos de ebullición, densidad, presión de vapor, solubilidad, etc.

Uno de los métodos más empleados para la extracción de aceites esenciales es la destilación por arrastre con vapor, es un método muy común, pero puede causar daño al aceite ya que se pueden producir reacciones de oxidación, de hidrólisis y de polimerización. Otras técnicas son la extracción directa a reflujo, la extracción continua en Soxhlet, y a nivel industrial las más utilizadas son la extracción con fluidos supercríticos y la extracción por prensado en frío. La pureza y el rendimiento del aceite esencial dependerán de la técnica que se utilice para el aislamiento.

1.5.3 Destilación

La destilación puede definirse como a la evaporación parcial de un líquido con la transferencia de estos vapores y su posterior condensación en una parte distinta del aparato de destilación. (Pasto et al, 1981)

Es una técnica para purificar líquidos volátiles. Hace uso de la diferencia entre los puntos de ebullición, tiene dos fases la vaporización (transformación de líquido a vapor) y la condensación (transformación del vapor en líquido). El método consiste

en suministrar calor haciendo que el líquido de menor punto de ebullición se vaporice primero y se condense.

Existen varios tipos de destilaciones, el uso de cada uno depende de las propiedades del líquido que se quiera purificar y de las impurezas que lo contaminan. Y el éxito de cada técnica de destilación depende de varios factores, como la diferencia en el punto de ebullición de los componentes presentes, de la cantidad de muestra, del aparato de destilación, de la posible destilación simultánea de dos componentes y del cuidado de la persona que maneja el equipo.

1.5.4 Destilación por arrastre con vapor

La destilación por arrastre con vapor es una técnica utilizada para la separación de sustancias orgánicas insolubles en agua y ligeramente volátiles, de otros productos no volátiles que se encuentran en la mezcla.

Las sustancias arrastrables con vapor son inmiscibles en agua, tienen presión de vapor baja y punto de ebullición alto. Cuando se tienen mezclas de líquidos que no son miscibles entre sí, se tiene un tipo de destilación que sigue la ley de Dalton sobre las presiones parciales. De acuerdo a esta ley, la relación de las presiones de vapor de dos líquidos es directamente proporcional a las concentraciones molares de ambas sustancias en la fase gaseosa. De esta manera si uno de los dos componentes tiene una presión de vapor de 380mmHg a cierta temperatura, su relación molar es la siguiente (Durts, 1985):

$$\frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{M_A}{M_B} \right)_{\text{vap}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Siendo:

$P_{A=}$ presión de vapor de A puro

$P_{B=}$ presión de vapor de B puro

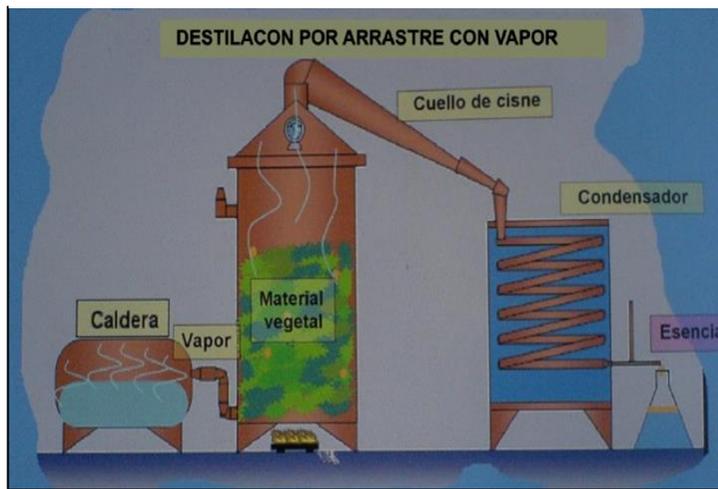
$M_{A=}$ moles de A

$M_{B=}$ moles de B

Como resultado de este comportamiento, un componente de punto de ebullición elevado, con una presión de vapor relativamente pequeña, puede obtenerse por destilación con un líquido inmiscible. Es decir que cuando uno de los componentes es agua, al trabajar a presión atmosférica, se puede separar un componente de mayor punto de ebullición que el del agua a una temperatura menor a 100°C.

Una ventaja importante de este método es que los compuestos de punto de ebullición alto, que se descomponen cerca de dichos puntos de ebullición, pueden destilarse con vapor de agua a una temperatura lo suficientemente baja para evitar la descomposición. Otra ventaja radica en su eficacia y bajo costo, ya que sólo se requiere agua y vapor, se usa con frecuencia para aislar y purificar aceites esenciales que se encuentran en hojas, cáscaras o semillas de algunas plantas. Por ejemplo se destilan semillas de alcaravea, para obtener dos aceites volátiles, carvona y limoneno. También se puede emplear para eliminar disolventes de punto de ebullición elevado, como el clorobenceno.

Figura 1- 4 Destilación por Arrastre con Vapor



Fuente: CENIVAM. Laboratorio de Cromatografía

1.5.5 Extracción

Muchos de los métodos para la obtención de aceites a partir de materias primas vegetales, se fundamentan en la extracción del aceite en base a la solubilidad del mismo en distintos disolventes. La solubilidad de un compuesto en un disolvente, es característica del compuesto y del disolvente a cualquier temperatura. Se conoce como extracción la separación de uno o más componentes de una mezcla mediante la diferencia de solubilidad que presentan dos líquidos no miscibles o bien consiste en disolver en un líquido, alguno de los componentes de una mezcla sólida, utilizando un disolvente adecuado (Pomilio et al, 1988).

Es la técnica más utilizada para aislar y purificar un compuesto orgánico de una mezcla o de sus fuentes naturales. Se aplica en mezclas sólidas, líquidas o gaseosas. Existen dos maneras de realizar una extracción: la extracción discontinua o en “Batch” y la extracción continua.

En la primera se utiliza un embudo de decantación en el que se coloca el líquido que

se quiere extraer y el solvente, se tapa y agita, este proceso calienta el solvente, luego se destapa para disminuir la presión interna. Para aumentar la eficacia de la extracción es necesario repetir el proceso varias veces y con una porción nueva de solvente. El inconveniente principal es la formación de emulsiones.

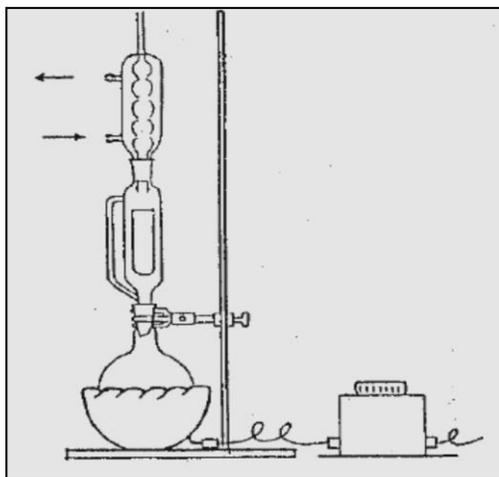
En la extracción continua existen dos métodos la extracción líquido-líquido, que consiste en extraer líquidos menos densos que el agua y la extracción de sólidos, en donde se aplica el sistema Soxhlet, que extrae los sólidos solubles de una mezcla de reacción o para extraer sustancias de plantas.

1.5.6 Extracción continua en Soxhlet

Es una técnica muy utilizada y es una combinación de extracción y destilación que permite la recuperación del disolvente. Se emplea en el aislamiento de los aceites esenciales, de sus fuentes naturales por medio de la extracción con disolventes orgánicos, es un proceso muy eficaz en la extracción sólido - líquido, donde la sustancia a extraer se encuentra en estado sólido y el extractor es un líquido. Una de las desventajas de este sistema es que requiere grandes volúmenes de disolvente y es un proceso lento. Sin embargo, este método permite la separación de las sustancias con la pureza deseada.

En el matraz se coloca el disolvente, se llena el dedal con la materia vegetal, cortada en trozos pequeños, y se coloca en la cámara de extracción. El disolvente debe alcanzar el punto de ebullición y los vapores generados deberán condensarse en el refrigerante para caer sobre la materia vegetal. En el momento en que la cámara de extracción se llena con el disolvente, éste cae, por diferencia de gravedad, al matraz.

Figura 1- 5 Esquema de la Extracción Continua en Soxhlet



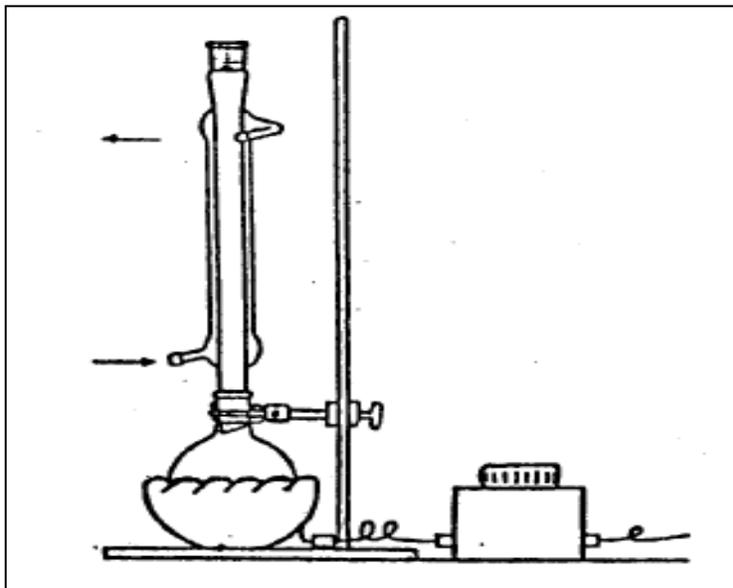
Fuente: Internet: <http://depa.pquim.unam.mx/~fercor/dqo/manuales/1311/p10.pdf>

1.5.7 Extracción directa a reflujo

Permite realizar procesos a temperatura constante, por ejemplo, en el punto de ebullición del disolvente, esto evita que se produzca una pérdida del disolvente. Después éste se evapora y condensa en el refrigerante de reflujo, volviendo de nuevo al matraz.

En el matraz se coloca la materia vegetal, cortado en trozos pequeños y el disolvente. Se calienta a reflujo para extraer el aceite esencial, el tiempo de reflujo empieza a partir de que cae la primera gota de disolvente condensado. Se puede destilar el exceso de disolvente en un equipo de destilación simple o en el Rotavapor.

Figura 1- 6 Esquema de la Extracción Directa a Reflujo



Fuente: Internet: <http://depa.pquim.unam.mx/~fercor/dqo/manuales/1311/p10.pdf>

1.5.8 Extracción con fluidos supercríticos

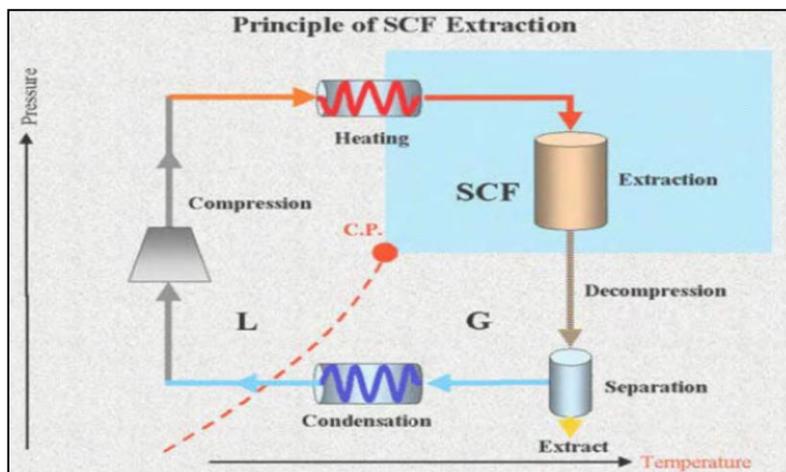
Es una técnica muy utilizada para la extracción de aceites esenciales (aromas y fragancias), medicinas naturales, pesticidas naturales, tabaco libre de nicotina, café y té descafeinado, productos libres de colesterol y en el tratamiento de residuos orgánicos industriales. Este proceso es utilizado para extraer el aceite esencial de cáscara de naranja vacía, es decir una vez que el jugo a sido obtenido.

Un fluido es supercrítico cuando está sometido a condiciones superiores a su presión y temperatura crítica, tienen una gran capacidad de solvatación, que unido a la enorme difusividad que presentan, les permite penetrar a través de matrices porosas aportando al fluido supercrítico una gran versatilidad. Los fluidos más utilizados son el Dióxido de carbono (CO_2), Agua (H_2O), Etano (C_2H_6), Eteno (C_2H_4), Propano (C_3H_8), Xenón (Xe) y Óxido nitroso (N_2O); de todos ellos el más usado es, tanto a nivel de laboratorio como en procesos industriales el dióxido de carbono. Se trata de un gas inocuo (no tóxico, no corrosivo, no inflamable) abundante, barato y cuyas

condiciones críticas son relativamente bajas (31°C, 73 atm) y por tanto fáciles de operar (López et al, 2005).

Los equipos en el proceso son un extractor de alta presión, una válvula de reducción, un separador de baja presión y una bomba para elevar la presión del solvente reciclado. El proceso se inicia al colocar la mezcla (un sólido molido) en el extractor, hacia donde se alimenta el fluido supercrítico con la ayuda de una bomba de alta presión (100 a 400 bar). El fluido supercrítico comprimido es calentado hasta la temperatura de extracción (30°C a 60°C). Cuando ingresa en el extractor se disuelven los compuestos a extraer. La mezcla fluido-extracto es enviada a un separador (150 a 50 bar), con paso previo a través de una válvula de reducción, para disminuir temperatura y presión, de esta manera el extracto precipita espontáneamente en el separador, mientras el fluido supercrítico, libre de cualquier extracto, es reciclado al proceso. (Ruiz et al, 2007).

Figura 1 -7 Extracción con Fluidos Supercríticos



Fuente: Arias, 2008

1.5.9 Extracción por prensado en frío

Antiguamente para obtener el aceite esencial de los cítricos, se empleaba el método manual de la esponja, especialmente en Italia, que consiste en exprimir manualmente las cáscaras con una esponja hasta que se empapa de aceite, se exprime entonces la

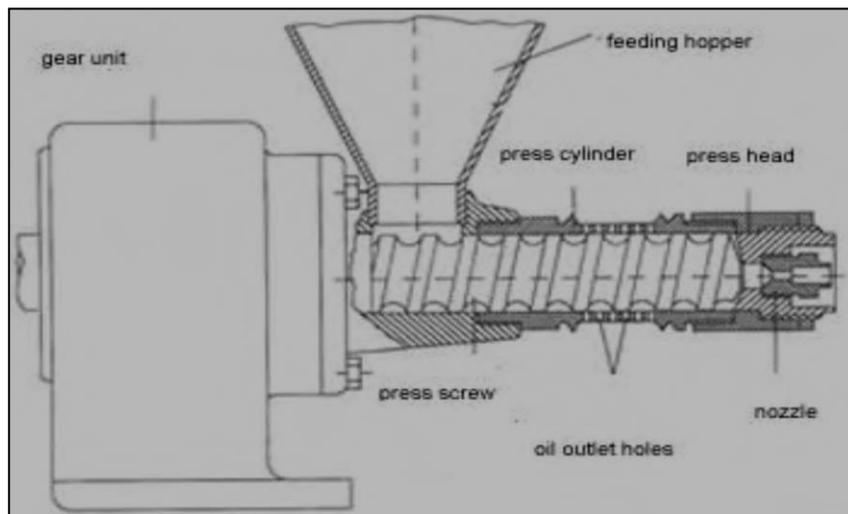
esponja y se libera el aceite esencial. Este principio es similar al método de extracción por prensado en frío que se utiliza hoy en día.

El sistema de extracción por prensado en frío está basado en el prensado de la materia vegetal de la cual se va extraer el aceite, a temperaturas que fluctúan entre los 10°C a 20°C, para evitar la evaporación y pérdida del aceite. A temperaturas ambiente de 24°C a 26°C la fricción de la prensa puede hacer que la temperatura de los líquidos se eleve hasta 60°C a 65°C, a esta temperatura algunos componentes del aceite esencial podrían volatilizarse.

El material vegetal es sometido a presión a través de prensas tipo batch ó en forma continua, los equipos utilizados pueden ser un tornillo sin fin de alta ó de baja presión, un extractor expeller, un extractor centrífugo, un extractor decanter y rodillos de prensa.

Para comprender de mejor manera el funcionamiento de la extracción por prensado en frío se va a tomar como ejemplo el funcionamiento del equipo “Oil Expeller” este consta de una prensa helicoidal que tritura la materia vegetal extrayendo todo tipo de líquido que este contenido en ésta. La mezcla de líquido sólido es dirigida hacia la cabeza de la prensa donde es filtrada de modo tal, que solo el líquido fluye a través de los agujeros de salida situados a los lados de la prensa, mientras que los sólidos molidos son direccionados hacia la parte posterior de la cabeza de la prensa, pudiéndose extraer como una masa con poco contenido de líquidos (Ruiz et al, 2007).

Figura 1 -8 Esquema del Equipo Utilizado en la Extracción por Prensado Frio



Fuente: Internet: <http://depa.pquim.unam.mx/~fercor/dqo/manuales/1311/p10.pdf>

La mayor desventaja de este método es que el líquido extraído es una mezcla trifásica, constituida por jugo de naranja-aceite-sólidos, por lo que es necesaria la aplicación de un método de separación, que puede ser un sistema de filtrado o un sistema de centrifugación haciendo de esta manera, que el método de separación posterior sea relativamente más complejo, pues deberá incluir un sistema de filtrado.

1.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE METODOS DE DESTILACIÓN

A continuación, se resumen las ventajas y desventajas de 3 métodos de destilación:

Tabla I- 15 Ventajas y desventajas de Métodos de Destilación

MÉTODO	VENTAJA	DESVENTAJA	CONCLUSION
DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR	Energéticamente es más eficiente, se tiene un mayor control de la velocidad de destilación, existe la posibilidad de variar la presión del vapor, y el método satisface mejor las operaciones comerciales a escala, al proveer resultados más constantes y reproducibles	Pueden ocurrir procesos colaterales como polimerización y resinificación de los terpenos; así como hidrólisis de esteres y destrucción térmica de algunos componentes	Este método se utiliza cuando los compuestos cumplen con las condiciones de ser volátiles, inmiscibles en agua, tener presión de vapor baja y punto de ebullición alto
EXTRACCIÓN CONTINUA EN SOXHLET	La muestra está en contacto repetidas veces con porciones frescas de disolvente. La metodología empleada es muy simple.	El tiempo requerido para la extracción normalmente está entre 6-24 horas. No es posible la agitación del sistema, la cual podría acelerar el proceso de extracción	-
EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPER CRÍTICOS	Alto rendimiento, ecológicamente limpio, el solvente se elimina fácilmente y se puede reutilizar, se utilizan para la extracción bajas temperaturas, químicamente no se modifican los componentes de la esencia, reduce los requerimientos de energía de la destilación.	Ácidos grasos, pigmentos y ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial. El equipo requerido es relativamente costoso, ya que se requieren bombas de alta presión y sistemas de extracción que también sean resistentes a las altas presiones.	-

Fuente: Elaboración propia, 2023

1.7 ANTECEDENTES DE LA NARANJA

El origen de los agrios se localiza en Asia oriental, en una zona que abarca desde la vertiente meridional del Himalaya hasta la China meridional, Indochina, Tailandia, Malasia e Indonesia. Actualmente su cultivo se extiende por la mayor parte de las regiones tropicales y subtropicales.

En España, el cidro está presente desde el siglo VII, aunque no es descartable que se conociera con anterioridad. En concreto el naranjo y el limonero llegaron de manos de los árabes en el siglo XI, a través de África y procedentes de Arabia. Del naranjo dulce se desconoce cuándo y cómo fue introducido en España y no existe ninguna referencia anterior al siglo XVI relativa a esta especie. Sin embargo, existen fundadas razones para creer que su presencia se remonta a mediados del siglo XV, introducido por los genoveses a través de sus rutas comerciales con Oriente (Agustí, 2003).

Los cítricos, en especial, el naranjo y los limoneros, son considerados como los frutales más importantes en el mundo. Su cultivo y consumo se realiza por igual en los cinco continentes, siendo explotados en forma comercial en prácticamente todos los países donde las condiciones de clima les permiten prosperar (Morín, 1985).

Más del 50% de la producción de cítricos de España son exportados para su consumo en fresco. Esta cifra es particularmente notable en el caso de las naranjas y mandarinas, cuyo volumen de exportación alcanza el 60%. En la comunidad Valenciana se da la mayor actividad relacionada con el cultivo y la comercialización de estos frutos. En ella se cultivan unas 170.000 ha, con una producción media anual de 3.000.000 t (Agustí, 2003)

1.7.1 Producción mundial de la naranja

Tabla I- 16 FAOSTAT- 5 principales países con la mayor producción de naranjas (millones de toneladas), 2020

Rank	País	Volumen ton	%Porcentaje
1	Brasil	16.707,897	22 %
2	India	9,854,000	13 %
3	China	7,641,167	10 %
4	Estados Unidos	4,766,350	6 %
5	México	4,648,620	6 %

Fuente: Elaborado con datos de FAO, 2020

1.7.2 Producción en América del sur de la naranja

Tabla I- 17 América del Sur: Tabla de datos – Producción de cítricos (toneladas), 2020

Clasificación	País	Producción
1	Brasil	19734725
2	Argentina	2814697
3	Colombia	1153547
4	Perú	1052282
5	Venezuela	826405
6	Bolivia	339056

Fuente: (FAO, siglas de Food and Agriculture Organization), 2020

1.7.3 CULTIVOS CÍTRICOS EN BOLIVIA

El cultivo de cítricos está difundido en todo el país, concentrándose mayormente en las zonas de los Yungas de La Paz, Chapare y norte de Santa Cruz. La macro región con mayor producción de cítricos es Yungas y Chapare, que representa 66,3% del total nacional y equivale a 146.331 toneladas métricas, le sigue la macro región Chiquitanía y Pantanal con 25,7%, correspondiente a 56.682 toneladas métricas.

La naranja registra mayor producción en la macroregión Yungas y Chapare con 108.471 toneladas métricas, mientras que en la macroregión Chiquitanía y Pantanal, la mandarina predomina con 34.549 toneladas métricas.

Tabla I- 18 Bolivia Producción según Macroregiones, censo 2013 (en toneladas métricas)

Clasificación	País	Producción toneladas métricas
1	Yungas	108471
2	Chaparé	35668
3	Chiquitanía	34549
4	Pantanal	22133

Fuente: Instituto Nacional de Estadística Censo Agropecuario, 2013

La mandarina y la naranja son los principales cítricos a nivel nacional, durante el año agrícola 2015-2016 se produjeron 225.712 toneladas métricas de mandarina y 185.093 toneladas métricas de naranja, de acuerdo con el Instituto Nacional de Estadística (INE).

En el país se cultivan cinco tipos de cítricos, naranja, mandarina, limón, lima y pomelo/toronja. Para el año agrícola 2015-2016 se produjeron 446.258 toneladas métricas de estos cítricos, en tanto que en las últimas tres campañas agrícolas, la

producción de mandarina tuvo un incremento 5,91% y la de pomelo de 4,26%.

Figura 1- 9 Bolivia: SUPERFICIE, PRODUCCIÓN Y RENDIMIENTO, SEGÚN CULTIVO, AÑO AGRÍCOLA 2015-2016



Fuente: Instituto Nacional de Estadística Ministerio de Desarrollo Rural y Tierras
Preliminar, 2015-2016

1.7.4 NARANJA

La naranja es el fruto del naranjo, árbol que pertenece al género Citrus de la familia de las Rutáceas. Esta familia comprende más de 1.700 especies, de ellas unas 20 especies tienen frutos comestibles que son abundantes en vitamina C, flavonoides y aceites esenciales.

Entre las especies que pertenecen al género Citrus, se encuentran la naranja común (*Citrus sinensis*), la naranja china (*Citrus japonica*), la naranja amarga (*Citrus aurantium*), la mandarina (*Citrus reticulata*), el limón (*Citrus limon*), el pomelo (*Citrus paradisi*), la lima (*Citrus aurantifolia*), o la toronja (*Citrus medica*), (Weiss E, 1997).

La naranja tiene una forma redondeada con un diámetro de 6 cm a 10 cm, su color y sabor varían de acuerdo a las variedades. Tiene un importante valor nutricional al ser fuente de fibra y minerales como el potasio, calcio y magnesio, también tiene un alto contenido de vitamina C, lo que hace que su consumo sea elevado. En las siguientes tablas se indica el contenido de macronutrientes, vitaminas y minerales de la naranja amarga: *Citrus aurantium*. El *Citrus aurantium* destaca por su contenido en ácidos ascórbico, cítrico, málico y sales minerales.

Figura 1- 10 Planta de Naranjo y su Fruta Naranja



Fuente: INE Instituto Nacional de Estadística Censo Agropecuario

Tabla I- 19 Taxonomía de la Naranja

TAXONOMÍA	
Reino:	Plantae
División:	Magnoliophyta
Clase:	Magnoliopsida
Subclase:	Rosidae
Orden:	Sapindales
Familia:	Rutaceae
Género:	Citrus

Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/Citrus_%C3%97_sinensis

1.7.4.1 Composición Nutricional

En la siguiente página se muestra el valor nutricional de la naranja.

Tabla I- 20 Valor Nutricional de la Naranja

Valor nutricional por cada 100 g (sinensis)	
Energía 50 kcal 200 kJ	
Carbohidratos	11.57 g
·Azúcares	9.36 g
·Fibras alimentarias	2.4 g
Grasas	0.12 g
·Saturadas	0,015 g
·Monoinsaturadas	0,023g
·Poliinsaturadas	0.025 g
Proteínas	0.94 g
Agua	86.75 g
Vitamina A (Retinol)	11 μ g (1%)
· β -caroteno	71 μ g (1%)
Tiamina (Vit. B ₁)	0.087 mg (7%)
Riboflavina (Vit. B ₂)	0.040 mg (3%)
Niacina (Vit. B ₃)	0.282 mg (2%)
Ácido pantoténico (B ₅)	0.250 mg (5%)
Vitamina B ₆	0.060 mg (5%)
Ácido fólico (Vit. B ₉)	30 μ g (8%)
Vitamina C	53.2 mg (89%)
Vitamina D	0 μ g (0%)
Vitamina E	0.18 mg (1%)

Fuente: 09200 Naranja comercial – USDA

1.7.4.1 Características fisicoquímicas de de la naranja

Las características fisicoquímicas de la naranja dependen de varios factores algunos de ellos son las condiciones climáticas, el tipo de suelo, los fertilizantes utilizados, la variedad, la edad de la planta, tiempo de cosecha. En la tabla I-21 se muestra la composición aproximada de la cáscaca de naranja.

Tabla I- 21 Composición fisicoquímica Aproximada de la Naranja

PARÁMETRO	VALOR
Sólidos Solubles °Bx	7;1±1;2
pH	3;93±0;03
Total de acidez g	0;29±0;03
Índice de formol	34±2;4
Humedad %	85;9±1;6
Lignina	3;2±0;4
Pectina % (DM)	17±5

Fuente: I.Cerón, C. Cardona (2010) *Evaluación del proceso integral para la obtención del aceite esencial y Pectina a partir de la cáscara de naranja*. Universidad EAFIT

El naranjo dulce (*Citrus sinensis*) debido a su sabor es el más cultivado, y no se lo debe confundir con el naranjo amargo (*Citrus aurantium* L.), que es cultivado como árbol ornamental y principalmente se utiliza para la fabricación de mermeladas y en la industria de los aceites para la obtención de fragancias.

La planta de naranja es una especie subtropical que no tolera las temperaturas por debajo de los -3°C. La correcta maduración de los frutos depende de las temperaturas cálidas que se presenten durante el verano, por ello la importancia de la ubicación de

los cultivos para garantizar la calidad de la fruta.

Así mismo la disponibilidad de lluvia es importante para su desarrollo.

Otro factor que influye en la calidad y cantidad de los frutos, son las enfermedades y plagas que atacan al árbol de naranja y que pueden reducir considerablemente el rendimiento de las cosechas. Entre las plagas más importantes se encuentran el minador de los cítricos, la mosca blanca, la mosca de la fruta, pulgones y cochinillas; mientras que entre las enfermedades más comunes que afectan a los cultivos de naranja se pueden distinguir el nematodo de los cítricos, gomosis, alternaria, entre otros. (Heredia, 2007)

1.7.5 Variedades de naranja

Existe una gran variedades especies, algunas de ellas son el resultado de mutaciones naturales causadas por las condiciones del suelo y del clima. Las características de cada variedad determinan el tipo de uso de la fruta, ya sea para su consumo directo o para su industrialización. Las variedades más importantes son las naranjas dulces y se clasifican en tres grupos:

- Grupo navel
- Grupo blancas
- Grupo sanguinas

1.7.6 Partes del fruto

1.7.6.1 Flavedo o epicarpio

Es el tejido exterior que está en contacto con la epidermis (Figura 1) y en él abundan vesículas que contienen la mayor parte de los pigmentos y los aceites esenciales de la naranja, estos últimos se encuentran en numerosos sacos o glándulas cuyo diámetro varía de 0,4 a 0,6 milímetros.

Los pigmentos son carotenoides y éstos, al igual que los aceites esenciales, se encuentran en gran cantidad en el flavedo, la cantidad de carotenoides (20-30mg/100g) y la de los aceites esenciales es de (0.05 a 1ml por 100cm² de superficie). También existe una cutícula externa formada por ceras y otros lípidos (Primo, 1998).

1.7.6.2 Albedo o mesocarpio

Debajo del flavedo está el albedo, un tejido esponjoso y blanco, forma el eje central del fruto que proporciona agua y materiales nutritivos El albedo puede constituir del 20 % al 60% de la totalidad del fruto, variando el grosor de la corteza por ejemplo en las naranjas varía de 4 mm a 12 mm. El albedo fresco contiene de un 75% a 80% de agua, mientras que sus principales componentes, calculados en relación a la materia seca, son el 44% de azúcares, 33% de celulosa y 20% de sustancias pépticas (Ruiz et al, 2007).

El compuesto más importante que se obtiene del albedo es la pectina, que se obtiene en grandes cantidades, para su utilización como en la fabricación de mermeladas y jaleas, también se utiliza como agente adhesivo y como activo encapsulante en la deshidratación de alimentos y líquidos (Ruiz et al, 2007).

1.7.6.3 Endocarpio

Es la parte comestible de los cítricos, está formado por carpelos o segmentos, separados por las membranas intercarpelares o membranas del segmento, que forman una especie de sacos que contienen el jugo. Al prensar éstos sacos se separa el jugo que compuesto por componentes solubles, como colorantes y pectinas.

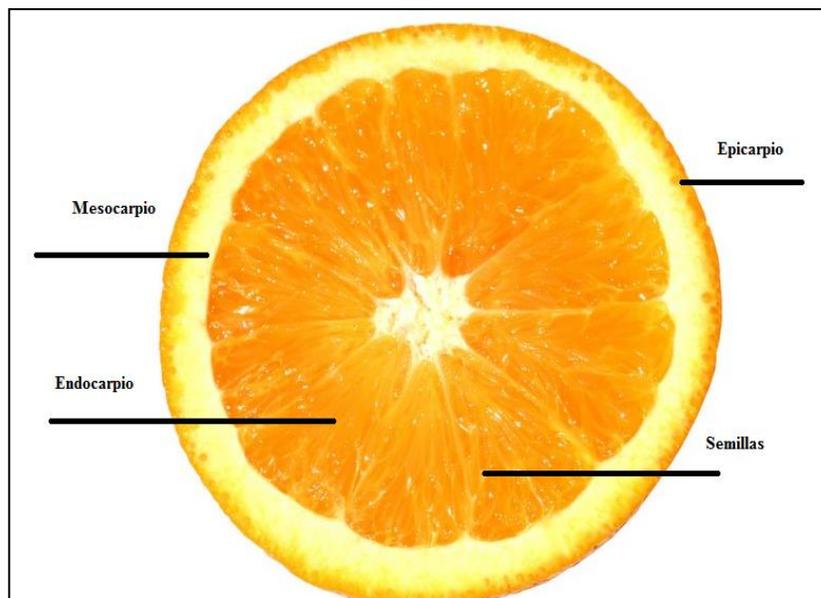
La comestibilidad de la naranja depende de su contenido en celulosa y fibra. Algunas variedades son muy apreciadas por su poco residuo fibroso como la Navelate.

1.7.6.4 Semillas y cortezas

Las semillas tienen una cubierta dura lignocelulósica y contienen altas concentraciones de fenoles. También están compuestas por una importante cantidad de proteínas (10-12% en semilla sin secar). Su harina seca y desengrasada contiene cerca del 40 % de proteínas que constituyen un excelente pienso.

Lo mismo se puede obtener de la corteza junto con otros residuos, con un contenido proteico del 6 y 7%. (Primo, 1998).

Figura 1- 11 Partes de la Naranja



Fuente: Elaboración Propia, 2023

1.7.7 PROCESAMIENTO INDUSTRIAL

El procesamiento industrial de la naranja inició en los años 40 y se asemeja a la forma casera de extracción del jugo. Los productos más importantes son el jugo natural, el jugo concentrado y el jugo concentrado congelado. Sin embargo, los

residuos también son aprovechados y pueden constituir subproductos de gran valor comercial, como los aceites esenciales, el pienso obtenido de las cáscaras y las pectinas.

La primera etapa del procesamiento es la descarga y selección de la fruta, que debe cumplir con ciertos requisitos como el tamaño, la acidez, sólidos solubles (contenido de azúcar), cantidad de jugo. Después la fruta pasa por una zona de lavado y desinfección.

Luego mediante el uso de raspadoras, se separa el flavedo en forma de aserrín amarillo, que alimenta la línea de producción de aceite esencial. Esta fase no opera en la mayoría de fábricas, en donde la cáscara es eliminada o vendida para producir piensos o para fabricar pectinas.

Las naranjas raspadas pasan a las exprimidoras, el jugo obtenido pasa por tamices para eliminar el exceso de pulpa, membranas y semillas. Posteriormente el jugo pasa a un proceso de desaireación, eliminar el oxígeno disuelto que produce aromas no deseables y disminuye la vitamina C. A continuación, el jugo es pasteurizado, mediante un choque térmico, que se logra incrementando la temperatura y luego reduciéndola rápidamente, de esta manera se inactivan las enzimas y se reduce la carga microbiana que degrada el jugo. Finalmente, el jugo pasteurizado puede pasar a los concentradores donde se evapora parte del agua concentrándolo hasta 65°Brix.

1.7.7.1 Compuestos activos de la cáscara de naranja

En la cáscara de naranja, la mayor parte de los compuestos volátiles aromáticos están en el epicarpio o flavedo, es aquí donde se encuentran dos subproductos importantes de la industria de extracción de cítricos, los aceites esenciales (A&E) y la esencia de la naranja.

1.8 SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE NARANJA

A continuación, se elabora una matriz de decisión para elegir el proceso conveniente a seguir:

Tabla I- 22 Selección del Método de Extracción de Aceite Esencial de la Cáscara de Naranja

Métodos de Extracción		Extracción por arrastre con vapor		Extracción con fluido supercrítico		Extracción continua en soxhlet		Extracción por prensado en frío		Extracción directa a reflujo	
Necesidades											
Aplicable Cáscara Naranja		SI		SI		SI		SI		SI	
Costo	30%	BAJO	6	MUY ALTO	0	ALTO	2	ALTO	2	ALTO	2
Calidad del aceite Obtenido	30%	MUY BUENA	8	MUY BUENO	8	MUY BUENO	8	BUENO	6	BUENO	6
Rango de T y P accesibles	20%	SI	10	NO	0	NO	0	SI	10	SI	10
Toxicidad del solvente	20%	NO	10	SI	0	SI	0	NO	10	NO	10
TOTAL	100%		820		240		300		470		440

Fuente: Elaboración propia, 2023

Los rangos empleados en la matriz de decisión de la tabla son los siguientes:

- Costo:
 - Muy alto = 0
 - Alto = 2
 - Medio = 4
 - Bajo = 6
 - Muy bajo = 8
 - Sin costo = 10
- Calidad del aceite obtenido:
 - Pésima = 0
 - Mala = 2
 - Regular = 4
 - Buena = 6
 - Muy buena = 8
 - Excelente = 10
- Rangos de presión y temperatura: SI = 10 ; NO = 0
- Toxicidad de los solventes: SI = 0 ; NO = 10

El cálculo de la puntuación para cada método en la matriz de decisión se calcula, multiplicando el valor que se da a cada necesidad por el porcentaje de importancia que tiene cada necesidad y posteriormente se suman los resultados de la multiplicación, por ejemplo:

Multiplicando para costo se tiene $30 \times 6 = 180$

Multiplicando para calidad de aceite obtenido se tiene $30 \times 8 = 240$

Multiplicando para rangos de temperatura y presión se tiene $20 \times 10 = 200$

Multiplicando para toxicidad del solvente se tiene $20 \times 10 = 200$

Sumando: $180 + 240 + 200 + 200 = 820$

Según los parámetros y los resultados obtenidos en la matriz de decisión, el método más conveniente para extraer aceite esencial de la cáscara de naranja es el método de

arrastre por vapor, con una puntuación de 820, debido a que este método es de bajo costo, se obtiene un aceite de buena calidad, los rangos de temperatura son accesibles y no presenta riesgo de toxicidad al usar solamente agua como solvente

1.9 SELECCIÓN DEL TIPO DE DETERGENTE A ELABORAR PARA LA OBTENCIÓN DE DETERGENTE BIODEGRADABLE

A continuación se elabora una matriz decisión de detergentes en líquido y en sólido con sus respectivas observaciones.

Tabla I- 23 Matriz Decisión de tipo de Detergente: Líquido y en Sólido para la Obtención de Detergente Biodegradable

TIPO DE DETERGENTE	OBSERVACIONES
Líquido	<ul style="list-style-type: none"> • Se disuelven rápidamente en el agua de lavado, lo cual evita los residuos visibles • Rinden mucho más y los envases son más pequeños, más cómodos de transportar y de dosificar. • Es más eficaz con las manchas de grasa porque se diluye mejor, ya que las partículas de los aceites son más pequeñas y la lava mejor. • Pueden ser más efectivos para la remoción de manchas ya que por su forma, se pueden usar para realizar el pretratamiento de las mismas. • El líquido se combina perfectamente con agua tanto fría como caliente. • Pueden ser descompuesto por agentes biológicos como microorganismos, por ejemplo, en los procesos tradicionales de tratamiento de aguas es decir son biodegradables.
Sólido (Polvo)	<ul style="list-style-type: none"> • Los detergentes en polvo contienen algunos ingredientes que no logran disolverse por completo dependiendo de la cantidad de agua. • Se disuelve mejor en agua caliente • Son productos más activos y con más agentes blanqueantes. • Son más eficaces en manchas de partículas más pesadas como la tierra • Contienen fuertes productos químicos, como el fosfato y el ácido, altamente peligrosos. • Tardan mucho tiempo en ser degradados por la naturaleza, al ser vertidos en ríos, esto hace que proliferen las bacterias y terminen dañando a nuestro ecosistema natural.

Fuente: Elaboración propia, 2023

1.9.1. Obtención de aceites esenciales por arrastre vapor

La destilación por arrastre con vapor se emplea con frecuencia para separar aceites esenciales de tejidos vegetales. Los aceites esenciales son mezclas complejas de hidrocarburos, terpenos, alcoholes, compuestos carbonílicos, aldehídos aromáticos y fenoles y se encuentran en hojas, cáscaras o semillas de algunas plantas. En el vegetal, los aceites esenciales están almacenados en glándulas, conductos, sacos, o simplemente reservorios dentro del vegetal, por lo que es conveniente desmenuzar el material para exponer esos reservorios a la acción del vapor de agua. (CHAMORRO, Lucia y PRADA, Raquel. Destilación por arrastre vapor. [en línea] [Citado en 30 de febrero de 2017])

Esta técnica es muy utilizada especialmente para esencias muy volátiles, por ejemplo, las utilizadas para perfumería. Se utiliza a nivel industrial debido a su alto rendimiento, a la pureza del aceite obtenido y porque no requiere tecnología sofisticada.

La destilación por arrastre con vapor que se emplea para extraer la mayoría de los aceites esenciales es una destilación de mezcla de dos líquidos inmiscibles y consiste en una vaporización a temperaturas inferiores a las de ebullición de cada uno de los componentes volátiles por efecto de una corriente directa de vapor de agua, el cual ejerce la doble función de calentar la mezcla hasta su punto de ebullición y adicionar tensión de vapor a la de los componentes volátiles del aceite esencial; los vapores que salen de la cámara extractora se enfrían en un condensador donde regresan a la fase líquida, los dos productos inmiscibles, agua y aceite finalmente se separan en un dispositivo decantador o vaso florentino. (ALBARRACIN y GALLO. Op. Cit.,p. 19).

1.10 MÉTODOS PARA DETERMINAR LOS COMPONENTES DEL ACEITE ESENCIAL

El desarrollo de la fabricación de aceites esenciales a nivel industrial, se debe al conocimiento científico de la composición, el aislamiento y la determinación de la estructura y propiedades de los aceites esenciales. La identificación de componentes

volátiles, fue realizada en 1926, por T. Reichstein y H. Staudinger, quienes estudiaron el aroma del café tostado y aislaron e identificaron una serie de compuestos. (Primo, 1995).

Hoy en día existen una serie de técnicas que nos permiten identificar con gran facilidad los componentes orgánicos, como los aceites esenciales. Estas técnicas varían desde métodos simples, como la comprobación de la presencia de dobles enlaces de un componente, hasta métodos muy exactos para el estudio de la composición de los aceites esenciales como el acoplamiento de la cromatografía de gases con la espectrometría de masas.

Un ejemplo de un método simple utilizado en un aceite esencial, obtenido de la cáscara de naranja, es la comprobación de la presencia de dobles enlaces de limoneno, esta se realiza a través de una prueba con disolución de bromo, que es agregada al aceite esencial que se quiere analizar. La prueba de la existencia de dobles o triples enlaces es positiva cuando la solución se vuelve incolora. El color rojo café del bromo desaparece cuando se adiciona a un compuesto con doble enlace ya que se forma un compuesto hidrohalegenado que generalmente es transparente, sin embargo esta prueba no funciona cuando existen sistemas conjugados.

También se puede utilizar una disolución acuosa de permanganato de potasio, que se vuelve de color café claro o incoloro, ya que se oxidan y rompen los enlaces dobles de carbono.

1.11 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN (REFRACTOMETRÍA)

Es una técnica analítica que consiste en la medida del índice de refracción de un líquido con objeto de investigar su composición, si se trata de una disolución, o de su pureza si es un compuesto único.

El índice de refracción, n , es un parámetro propio de cada medio que indica el comportamiento de la luz al atravesarlo, es decir es el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz al atravesar la sustancia. En general, el

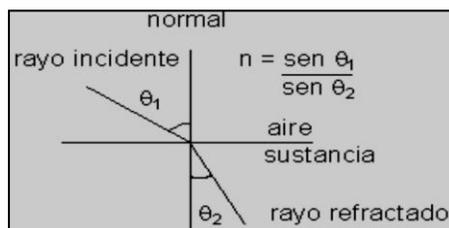
índice de refracción es exacto por lo menos en dos cifras decimales, y a menudo en tres o cuatro, por lo que puede ser un excelente criterio para distinguir entre varios compuestos posibles.

Es importante señalar que el índice de refracción está en función de la frecuencia, la variación de temperatura y es sensible a la presencia de impurezas, debido a esto en general las mediciones se deben realizar a temperatura ambiente, es decir cerca de 20°C. En las mediciones se acostumbra reportar la temperatura y la frecuencia utilizadas, por ejemplo, n_D20 significa que la medida se realizó a 20°C con la línea D de una lámpara de sodio ($\lambda_D = 589,3 \text{ m}\mu$) (Pecsok et al, 1990).

Cuando un rayo de luz pasa desde un medio hacia otro medio de diferente densidad, cambia su dirección cuando traspasa la superficie. Cuando el segundo medio es más denso que el primero, el rayo se aproxima a la perpendicular trazada sobre la superficie divisoria en el punto de incidencia. La causa fundamental de este cambio en la dirección se debe a la diferencia en la velocidad de la luz de los dos medios, que se hace más lenta cuanto más denso sea el medio por el que pasa el haz.

Este cambio en la dirección se denomina refracción. La ley de Snell representa al índice de refracción como la razón de los senos de los ángulos de incidencia y refracción, la representa como un rayo pasa de un medio a otro y se desvía al entrar al nuevo medio, de esta manera se observa θ_1 es el ángulo de incidencia y θ_2 es el ángulo de refracción (Blatt, 1994).

Figura 1 -12 Índice de refracción igual a la razón de los senos de los Ángulos de Incidencia



Fuente: Internet http://www.ellaboratorio.co.cc/practicas/indice_refraccion.pdf

Los aparatos más importantes se basan en dos principios: refractómetros de ángulo límite o crítico y los refractómetros de desplazamiento de imagen. En los refractómetros de ángulo límite o crítico se observa el campo del ocular dividido en una zona oscura y otra clara. La separación entre ambas corresponde al rayo límite. Mientras que los refractómetros de desplazamiento de imagen son aparatos que miden el desplazamiento del rayo refractado en relación al rayo incidente, en vez de medir el desplazamiento de la línea de separación entre la zona clara y oscura debido al ángulo límite.

La mayoría de los refractómetros utilizan este principio y los más importantes son los de Abbé, Pulfrich y los de inmersión. Para el presente trabajo la determinación del índice de refracción se realizó en un refractómetro tipo Abbé. El refractómetro Abbé requiere una o dos gotas de muestra que se coloca en el medio de dos prismas, es el instrumento más utilizado en el estudio de compuestos orgánicos, a pesar de no tener la exactitud del refractómetro de inmersión, únicamente se pueden medir índices entre 1,3 y 1,7.

Tabla I- 24 Índices de refracción y densidad de algunos Aceite Esenciales a 20 °C

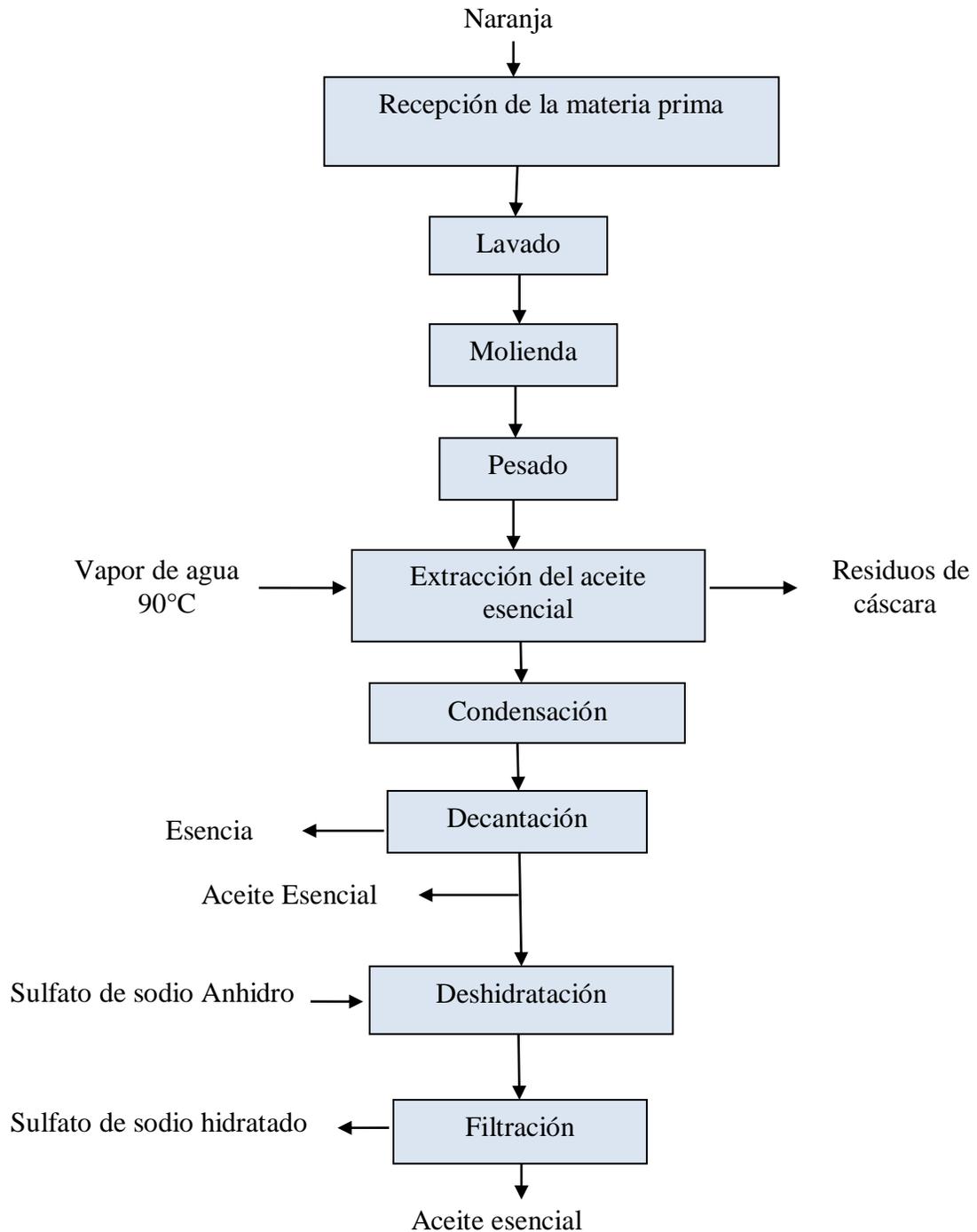
Sustancia	Índice de refracción	Densidad (g/ml)
Cáscara de naranja	1,48	0,845
Cáscara de mandarina	1,47	0,85
Romero	1,47	0,87
Albahaca	1,50	0,96
Lavanda	1,46	0,87

Fuente: I.Cerón, C. Cardona (2010) *Evaluación del proceso integral para la obtención del aceite esencial*. Universidad EAFIT

1.12 ETAPAS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE NARANJA POR EL MÉTODO DE ARRASTRE POR VAPOR

A continuación, se muestra el diagrama de bloques del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de naranja.

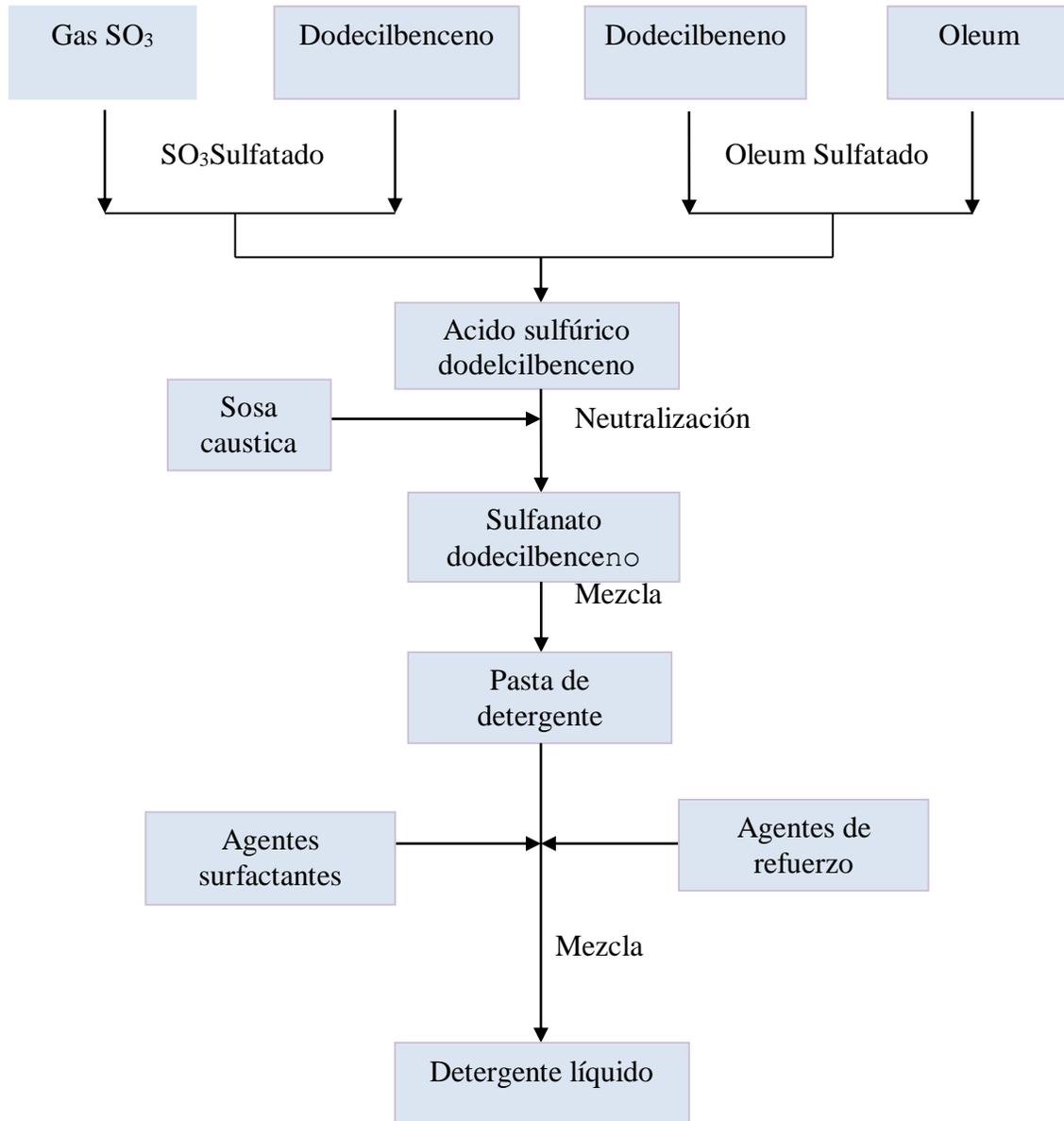
Figura 1- 13 Diagrama de flujo. Extracción de Aceite Esencial de la Cáscara de Naranja



Fuente: I.Cerón, C. Cardona (2010) *Evaluación del proceso integral para la obtención del aceite esencial y Pectina a partir de la cáscara de naranja.* Universidad EAFIT

1.12.1 Etapas del proceso de obtención de detergente líquido

Figura 1 -14 Etapas del Proceso de Obtención de Detergente Líquido



Fuente: Comisión de Detergentes. Grupo Q04, 2008. Universidad de Huelva. Planta de producción de detergentes sintéticos

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA PARA LA EXTRACCIÓN DEL D-LIMONENO

La materia prima que se utilizó para obtener el D-Limoneno es la cáscara de naranja que contiene el aceite esencia en reservorios capilares, se estima que mientras más gruesa es la cáscara más aceite tiene esta. El color, textura, tamaño, peso y grosor de cáscara dependen del tipo de variedad de naranja.

Para este estudio se seleccionará la naranja de variedad criolla porque se estima que tiene más aceite esencial en su cáscara por ser más grande, tiene cáscara gruesa, además que es la más común en los mercados de Tarija, Bolivia.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Para extraer y obtener el D-Limoneno se comprará las naranjas de los mercados de Tarija. Luego se procederá a raspar solo el epicarpio o flavedo, que es toda la parte de la cáscara de color naranja. Al realizar el raspado se observaría que se pierde aceite esencial, pero esta pérdida sería mínima.

La cáscara de naranja a usar para obtener el D-Limoneno es de la variedad criolla, de color naranja, sabor amargo picante, con textura externamente rugosa al tacto. De cada naranja raspada de 5 mm de grosor se obtendría un promedio de 15 g a 18 g de cáscara.

Se realizará un análisis fisicoquímico de la cáscara de naranja en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) para determinar la humedad de la cáscara. (VER ANEXO 1)

Tabla II- 1 Composición Química Cáscara de la Naranja

Composición fisicoquímica de la naranja		
Parámetro	Valor obtenido	Valor de bibliografía I.Cerón, C. Cardona (2010)
Humedad %	68,81	85;9±1;6

Fuente: Elaboración propia, 2023

En la tabla II-1 se puede observar que existe una variación considerable si se comparará con la tabla I-6 del CAPITULO I, ya que este valor variará de acuerdo al tipo de naranja, a las condiciones climatológicas, al tipo de suelo, a los fertilizantes, edad de la planta y a al tiempo de cosecha.

2.3 DISEÑO FACTORIAL

El diseño factorial, es ampliamente utilizados para experimentos en los que interviene varios factores para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. Se conocen métodos generales para el análisis de diseño factorial, sin embargo, existen varios casos del diseño factorial general que resulta importante en el trabajo de investigación y porque constituye la base para otros diseños de gran valor práctico (Montgomery, 1991).

En el diseño factorial se realizará las combinaciones posibles de los niveles de varios factores que intervienen en el experimento.

Los diseños factoriales más sencillos son los diseños 2^k , k corresponde al número de factores que intervienen en el proceso, con dos niveles cada uno y requieren de 2^k experimentos. Ecuación del modelo estadístico: $Y_{ij} = \mu + T_i + \beta_j + T\beta_{ij} + \epsilon_{ij}$

Cada factor se estudia a dos niveles: nivel o valor alto (+) y nivel o valor bajo (-).

Los experimentos a realizar incluyen todas las combinaciones de cada nivel de un factor con todos los niveles de los otros factores.

k = número de factores; número de columnas

(+) = nivel o valor alto

(-) = nivel o valor bajo

2^k = número de experimentos; número de filas

2.3.1 Diseño factorial para la extracción del D-Limoneno de la cáscara de naranja por arrastre por vapor

2.3.1.1 Factores o variables consideradas

➤ **Cantidad de materia (epicarpio)**

La cantidad de materia en la torre de extracción, influiría en la cantidad de energía necesaria para calentar la materia vegetal y lograr así la extracción del D-Limoneno, se logrará de esta manera el desprendimiento de los aceites esenciales y su incorporación a la corriente de vapor de agua.

➤ **Tamaño de partícula**

Se debe tomar en cuenta el tamaño de la partícula, por cuanto más grande es su tamaño de la cáscara raspada, mayor es la superficie expuesta y habrá más contacto vapor líquido, y así mayor cantidad de D-limoneno extraído.

2.3.1.2 Variable respuesta

➤ **Volumen**

La cantidad de D-Limoneno que se obtendrá en ml.

El tiempo será una variable constante a través de la cual se realizará las evaluaciones para determinar el rendimiento, el cual está asociado al tamaño y cantidad de materia

que sea tratada para la extracción.

2.3.2 Determinación Niveles del proceso de extracción del D-limoneno de la cáscara de naranja

Para el diseño factorial se tomará 2 niveles y dos variables por lo que se tendrá un diseño de 2^2 , es decir que se realizará 4 experimentos.

Para mejorar los resultados se realizará dos experimentos con los que se tendrá un total de 8 experimentos.

2.3.2.1 Niveles de tamaño de la variable tamaño de partícula

Para determinar los dos niveles de la variable tamaño de partícula se realizaría un análisis granulométrico por tamizado a la masa raspada de cáscara de la naranja.

Para el análisis granulométrico se hace usar un tamiz vibratorio de norma española, que cuenta con diferentes tamaños de tamices de 5; 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,063 mm y una bandeja receptora.

Figura 2- 1 Tamiz Vibratorio de Norma Española



Fuente: Elaboración propia, 2023

El procedimiento se describe a continuación:

- Raspar la cáscara de la naranja hasta conseguir 300 g.
- Pesar cada tamiz y la bandeja receptora.

- Cargar la muestra al tamiz superior y colocar la tapa y asegurar el tamiz.
- Encender el tamiz vibratorio colocando la perilla de velocidad a 60 RPM y la de tiempo en 10 minutos.
- Al detenerse el tamiz después del tiempo seleccionado, separar los tamices y pesar, registrando los datos obtenidos.

Para determinar el tamaño de partícula a usar se selecciona los que tienen mayor rechazo.

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis granulométrico se establece que los dos niveles de tamaño de partícula son: 5mm y 2mm.

2.3.2.2 Niveles para la cantidad de materia

Para la determinación de cantidad de materia se verá conveniente trabajar con 600 g y 300 g de cáscara de naranja, para poder tener un buen empaquetamiento y permitir al vapor que se distribuya uniformemente y así tener una mayor área de contacto.

2.3.3 Combinaciones del diseño factorial

En la tabla II-3 se muestra los niveles del diseño factorial, mínimo que se representa con (-1) y máximo con (+1). En la tabla II-3 se hará una combinación de estos niveles. La variable respuesta se expresa con Y_{ij} donde i toma valores, de 1 cuando la variable masa está en el nivel mínimo y 2 cuando está en el máximo, lo mismo pasa con j que representa los niveles de la variable tamaño, y k define el número de repetición 1 cuando es la primera repetición: $Y_{ij} = \mu + \tau_i + \beta_j + \tau\beta_{ij} + \epsilon_{ij}$

Tabla II- 2 Niveles de las variables para la Extracción del D-limoneno de la Cáscara de Naranja

N°	Nivel	Masa (g)	Tamaño (mm)
1	Mínimo	300	2
2	Máximo	600	5

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla II- 3 Diseño Factorial para el Proceso de Extracción de D-Limoneno de la cáscara de naranja

N° Experimentos	Variables		Respuesta
	Masa (g)	Tamaño (mm)	(ml)
1	-1	-1	Y ₁
2	-1	-1	Y ₂
3	1	-1	Y ₃
4	1	-1	Y ₄
5	-1	1	Y ₅
6	-1	1	Y ₆
7	1	1	Y ₇
8	1	1	Y ₈

Fuente: Elaboración propia, 2023

Los datos de este diseño factorial se encuentra realizado con el programa estadístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences versión 2010) para Windows. Los resultados obtenidos de este análisis se mostrarán en el capítulo III que corresponde a resultados y discusiones.

2.4 DISEÑO FACTORIAL PARA LA OBTENCIÓN DE DETERGENTE BIODEGRADABLE

Para el diseño factorial se tomará 2 niveles y dos variables por lo que se tendrá un diseño de 2^2 , es decir que se realizará 4 experimentos.

Para mejorar los resultados se realizará 2 repeticiones con lo que se tendrá un total de 8 experimentos.

2.4.1 Factores o variables consideradas

➤ **Volumen de D-limoneno**

El volumen del D-limoneno influye en la solución a preparar ya que este cuenta con la propiedad de ser un agente limpiador y disolvente biodegradable. Debido a sus bondades con el medio ambiente como en su biodegradabilidad, remueve fácilmente las grasas, controla y elimina olores.

➤ **Volumen de betaína de coco (cocomidapropilbetaína)**

El cocomidapropilbetaína es un surfactante, tiene propiedades: detergencia, espumantes, emulsionante y espesante, además son limpiadoras suaves y es muy bien tolerado por la piel.

La detergencia se refiere al proceso de limpieza de una superficie sólida o de una estructura fibrosa mediante un baño líquido, en el cual la acción limpiadora del solvente está considerablemente aumentada por procesos físico-químicos atribuible al surfactante y demás componentes del detergente.

2.4.2 Variables respuesta

El pH obtenido de la preparación final del detergente biodergradable. El pH varía entre 0-14;

Los productos con pH Neutro de “7” y son detergentes los de pH “5-6-7”.

Los que tienen un pH cerca de “0” son productos de limpieza ácidos cuya función será desincrustar. Cuando los que tienen un pH que se acerca a 14 son productos llamados alcalinos o básicos cuya función será desengrasar.

El tiempo y la temperatura son variables independientes a través de las cuales se realizarán las evaluaciones para determinar el pH.

La viscosidad sería para tomar en cuenta como variable respuesta ya que la mayoría de veces las personas que utilizan detergentes líquidos asocian la viscosidad del producto con la eficiencia del mismo, cuando la realidad es que

no tienen efecto significativo la viscosidad con la calidad, es decir no por el hecho de ser un producto viscoso es eficiente, de igual forma no por ser un producto con poca viscosidad es poco eficiente, no, la viscosidad no está asociada a la eficiencia del producto, la viscosidad depende de agentes espesantes como resinas poliméricas, celulosas, etc.

Sin embargo si tiene impacto significativo en el gusto de las personas, un detergente entre más espeso (viscoso) este, entra más entre los gustos del consumidor.

2.4.3 Niveles de la variable volumen de Betaína de coco

Para determinar el volumen de Betaína de coco se vería conveniente trabajar con 80 ml y 100 ml, para conseguir el poder de detergencia y espumante adecuado.

2.4.4 Combinaciones del diseño factorial

En la tabla II-4 se muestra los niveles del diseño factorial, mínimo que se representa con (-1) y máximo con (+1). En la tabla II-4 se hace una combinación de estos niveles. La variable respuesta se expresa con Y_{ij} donde i toma valores, de 1 cuando la variable masa está en el nivel mínimo y 2 cuando está en el máximo, lo mismo pasa con j que representa los niveles de la variable tamaño, y k define el número de repetición 1 cuando es la primera repetición.

Tabla II- 4 Niveles de las Variables para Obtención de Detergente Biodegradable

N°	Nivel	Volumen D (ml)	Volumen B (ml)
1	Mínimo	2	80
2	Máximo	3	100

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla II- 5 Diseño Factorial para el Proceso de Obtención de Detergente Biodegradable

N° Experimentos	Variables		Respuesta
	Volumen D (ml)	Volumen B (ml)	(pH)
1	-1	-1	Y ₁
2	-1	-1	Y ₂
3	1	-1	Y ₃
4	1	-1	Y ₄
5	-1	1	Y ₅
6	-1	1	Y ₆
7	1	1	Y ₇
8	1	1	Y ₈

Fuente: Elaboración propia, 2023

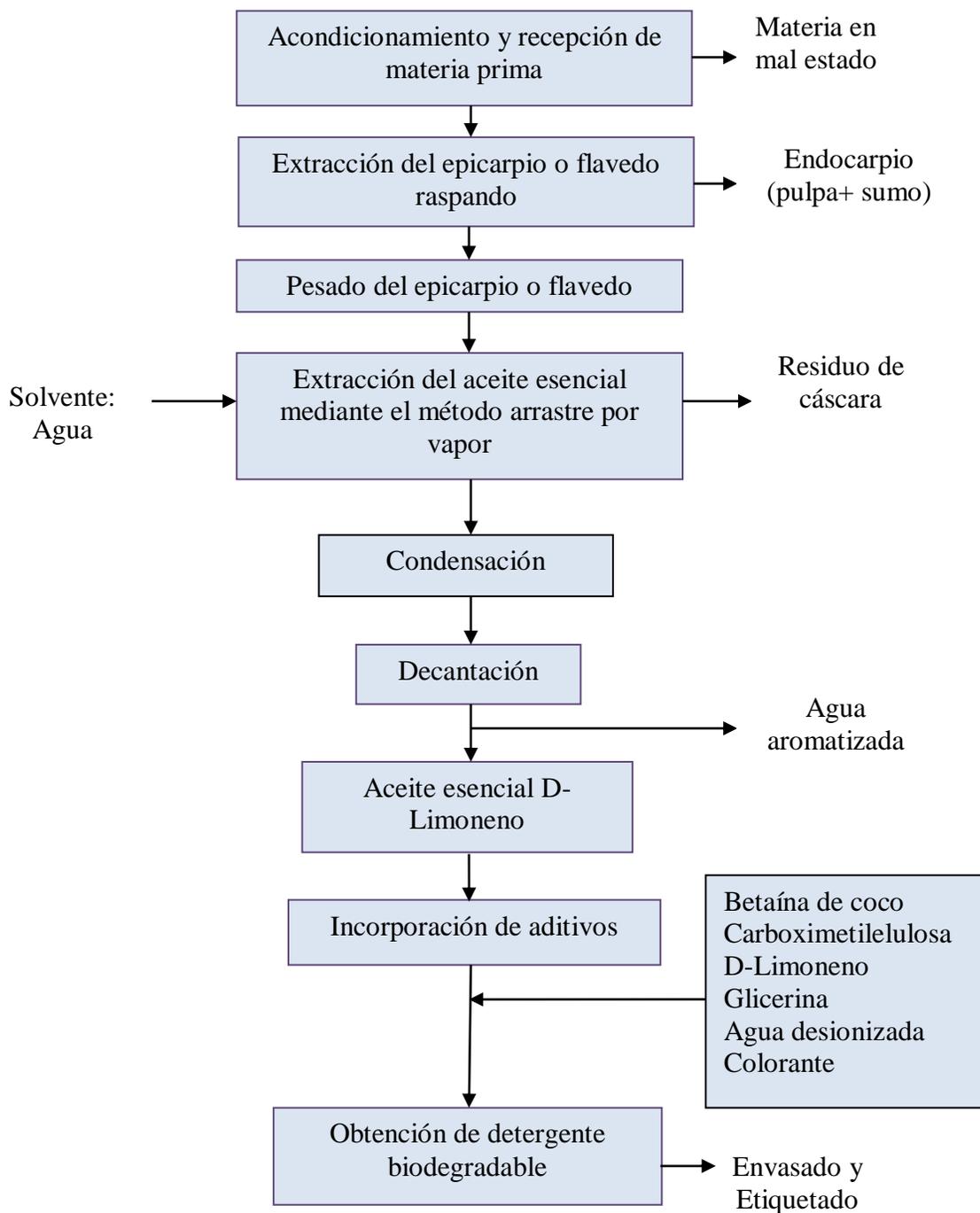
Los datos de este diseño factorial se encuentra realizado con el programa estadístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences 2010) para Windows. Los resultados obtenidos de este análisis se mostrarán en el capítulo III que corresponde a resultados y discusiones.

2.5 OBTENCIÓN DE D-LIMONENO Y DE DETERGENTE BIODEGRADABLE

Una vez determinadas las variables de operación se procede a la obtención D-limoneno y siguiente a la preparación del detergente biodegradable, en la figura 2-2 se ve las etapas a seguir, y a continuación se describe cada una de ellas.

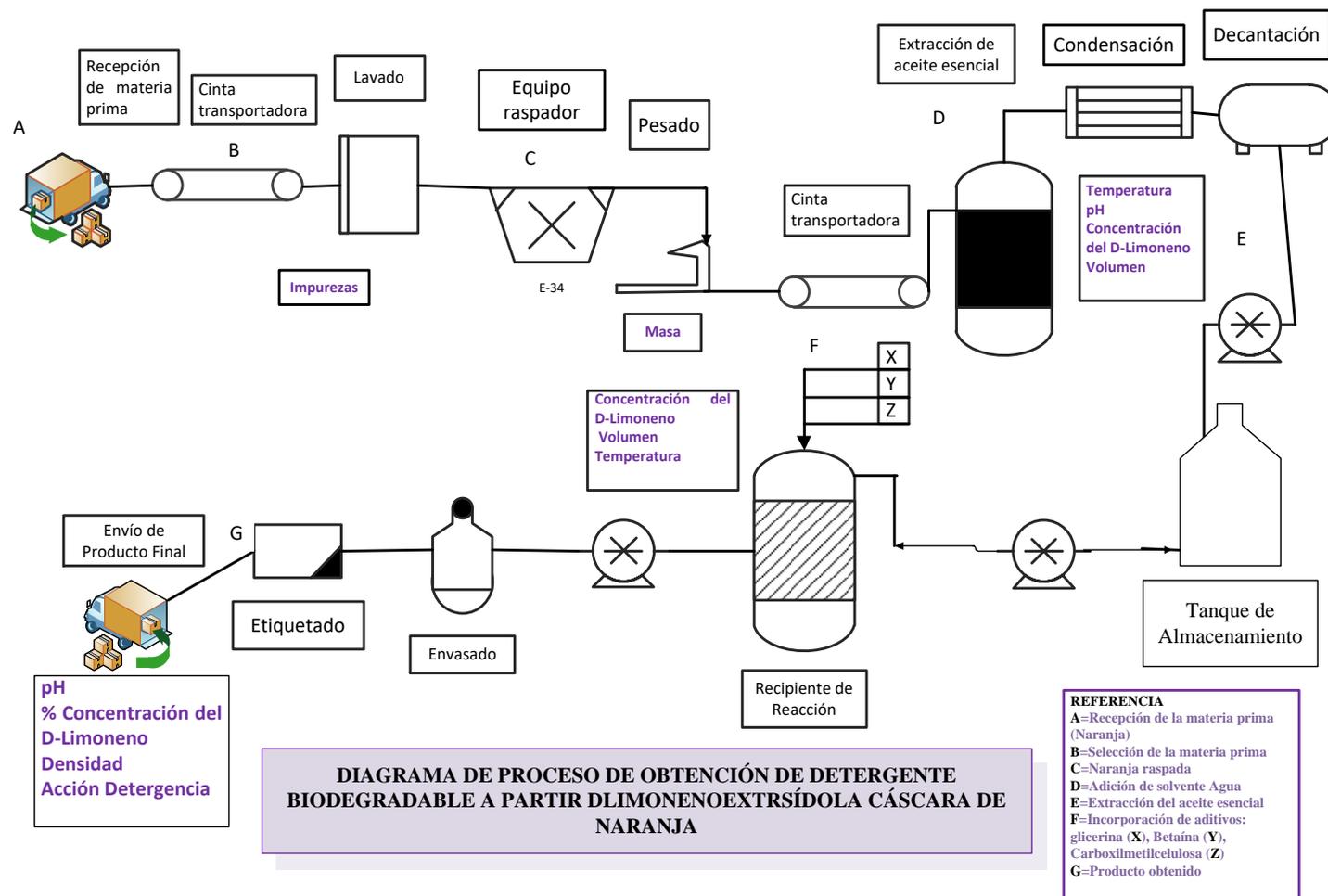
Y en la figura 2-2 se observa el diagrama de proceso de obtención de detergente biodegradable desde la recepción de la materia prima hasta la obtención de detergente biodegradable y posterior envío.

Figura 2- 2 Diagrama de Flujo. Obtención de Detergente Biodegradable a partir del D- Limoneno Extraído de la Cáscara de Naranja



Fuente: Elaboración propia, 2023

Figura 2- 26 Diagrama de Proceso de Obtención de Detergente Biodegradable



Fuente: Elaboración propia, 2023

2.5.1 Recepción de la materia prima

Para la extracción del D-Limoneno se empleará cáscara de naranja fresca y con la finalidad de tener una materia prima homogénea y de la variedad criolla se realizará la recepción comprando la naranja del mercado central de la ciudad de Tarija. La naranja se almacena en bolsas de Nylon de color negro para evitar el contacto con la luz del sol y llegué a afectar y así se mantendrá en un buen estado.

2.5.2. Acondicionamiento de la materia prima

Separar la fruta de aquellas que estén en mal estado ya sea podridas o que tengan muchos puntos negros y/o que las cáscaras estén muy delgadas.

Las naranjas que están en buen estado para la extracción se lavarán dos veces con agua a temperatura ambiente para quitar todo tipo de suciedad. Posteriormente la naranja será secada con un paño de algodón para retirar todo rastro de agua y se trasladará la naranja ya seca a un paño seco.

2.5.3 Extracción del epicarpio o flavedo raspando

Al raspar la cáscara de naranja se usará dos ralladores de diferentes tamaños uno grande 5mm y pequeño 2mm para así poder conseguir el tamaño de la ralladura de la cáscara de naranja deseado, se raspó hasta obtener la cantidad de materia prima requerida para la extracción de D-Limoneno. El endocarpio se almacenará para zumos y juegos concentrados.

2.5.4 Tamizado de la ralladura de cáscara de naranja

Pesar 300 gr de ralladura de cáscara de naranja y luego se procederá a pesar cada tamiz y bandeja receptora. Cargar la muestra al tamiz superior y colocar la tapa y asegurar el tamiz. Luego encender el tamiz vibratorio colocando la perilla de velocidad a 60 y de tiempo en 10 minutos.

Después detener el tamiz al tiempo seleccionado, separar los tamices y pesar, registrando los datos obtenidos.

Para determinar el tamaño de partícula a usar se selecciona los que tienen mayor rechazo. Es decir, de 2 mm y 5 mm.

2.5.5 Pesado del epicarpio o flavedo

Pesar la ralladura de cáscara naranja con una balanza analítica GIBERTINI EUROPE, se pesará 300 g y 600 g de ralladura de la cáscara y de tamaño de 2 mm y 5 mm en un vaso de vidrio. Primero se tarará el vaso de vidrio y luego se pondrá la ralladura y se procederá a pesar.

2.5.6 Extracción del D-Limoneno mediante el método arrastre con vapor

La extracción del D-limoneno de la ralladura de la cáscara de naranja se realizaría en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la carrera de Ingeniería Química. El proceso que se utilizará es el método por arrastre con vapor o también llamado agua-vapor, en la figura 2-10 se muestra la estructura del equipo y sus componentes.

2.5.6.1 Torre de extracción

La torre de extracción es de acero inoxidable recubierta con una capa intermedia de lana de vidrio y una capa externa de calamina aluminizada para evitar las pérdidas de calor hacia el ambiente. Tiene una tapa que se sujeta a la torre de una bisagra y tres seguros a presión para asegurarla y evitar fugas; en el cuerpo de la torre hay tres entradas dos de ellas son para introducir termómetros y poder medir la temperatura de vapor en la parte inferior y en la superior de la torre, la última es para introducir agua si es que se agota el nivel de agua. También cuenta con un tubo de vidrio para poder

medir el nivel del agua.

Para cargar la materia prima en la torre, se tienen tres canastas de acero inoxidable con orificios en sus bases para permitir el paso del vapor, las fuentes se acomodan una sobre de otra. La primera fuente asienta su base en cuatro soportes ubicados a $1/4$ de la base de la torre de modo que deje un espacio entre el nivel de agua y la base de la primera canasta.

2.5.7 Fuente generadora de energía

Calentar el agua de dentro de la torre de extracción y generar el vapor de arrastre en el interior de la torre, se usará una cocina pequeña de una sola hornalla y se conectará directamente con la conexión de gas domiciliaria.

2.5.8 Condiciones de operación

Las condiciones de operación del equipo de extracción por arrastre de vapor o también llamado extracción agua-vapor, opera bajo las siguientes condiciones:

- Presión: el equipo de extracción trabaja a la presión atmosférica, ya que el equipo se encuentra abierto a la atmosfera.
- Temperatura: La torre de destilación trabaja con vapor de agua generado en su interior. Durante toda la etapa de extracción la temperatura del vapor se mantiene constante y se registra con los termómetros conectados a la torre de extracción. La temperatura de operación es la temperatura de ebullición del agua en Tarija que es 93°C .
- Volumen de agua cargada en la torre: el volumen de agua cargada fue de 4 litros.
- Masa a cargar en las canastas de la torre: en el diseño factorial para la extracción de aceite esencial D-Limoneno se planteó realizar los experimentos con 300 gramos y 600 gramos, estas cantidades se dividen en tres partes

iguales para cargar a cada fuente de la torre. Es decir si se trabaja con 600 gramos, se cargarán 200 gramos en cada canasta.

- **Potencia de la hornalla de la cocina:** La potencia de la hornalla de calentamiento afecta al caudal de vapor en la torre, a mayor potencia mayor será el caudal de vapor en la torre de extracción y viceversa. Los mismos efectos tiene el caudal de vapor sobre el rendimiento de aceite esencial.

2.5.9 Condensación

Una vez al ebullición el agua dentro de la torre se inicia la etapa de extracción; la mezcla de vapores de agua y el aceite esencial salen de la torre a la temperatura de 93°C. Para condensar se utilizará un refrigerante de vidrio con serpentín, sujetados por dos pinzas de doble nuez y a dos soportes universales.

El fluido refrigerante será agua por lo que se conectará el refrigerante por medio de mangueras de plástico al grifo de agua como se muestra en la figura 2-14.

2.5.10 Decantación

La mezcla condensada que saldrá del sistema de condensación se recibirá en una ampolla de separación de 100 ml, debido a las diferencias de densidades ya que el D-Limoneno es inmiscible al agua, es decir que la mezcla se va separando en dos fases, el D-Limoneno formará la capa superior y el agua aromatizada la capa inferior.

2.5.10.1 Descripción producto obtenido D-Limoneno

El D-limoneno que se obtendrá es un líquido aceitoso incoloro, con un olor y color característico al de la naranja, el D-Limoneno que se obtendrá a partir de la extracción de la cáscara de naranja, tendría una densidad de 0,86 g/ml.

El D-Limoneno constituye más del 95 % del aceite esencial de la cáscara de naranja, es un agente limpiador y uno de los ingredientes de fragancias más utilizado en las industrias farmacéuticas y de limpieza para la elaboración de detergentes biodegradables.

Entre los compuestos en abundancia están los siguientes: Pinene (0.31%), Sabinen (0.13%), Myrcene (1.33%), Beta terpinene (0,11%), Limonene (97.95%) y el Linalol (0.17%).

Puesto que es un derivado de los cítricos, el D-Limoneno se considera un agente de transferencia de calor limpio y ambientalmente inocuo con lo cual es utilizado en muchos procesos farmacéuticos y alimenticios.

2.5.11 Incorporación de aditivos para la obtención de detergente biodegradable

Al extraer el D-limoneno se procederá a realizar la incorporación de aditivos. Tales como: la betaína de coco, glicerina, y agua desionizada, carboximetilcelulosa, y el colorante.

2.5.11.1 Descripción de aditivos

A continuación se describe los aditivos incorporados para la preparación del detergente biodegradable:

- Betaína de coco: es la abreviatura del químico cocamidopropibetaína, es un tensoactivo anfótero, ideal para la elaboración de productos de cosmética como pueden ser geles de ducha, jabones de mano y champús, ya que posee propiedades espumantes y de limpieza. La betaína de coco deriva del aceite de coco, que lo ha llevado a su descripción de un producto natural. Se usa principalmente como surfactante leve, es decir que se usa con propósitos para hacer menos irritantes a la piel y ojos. La betaína de coco tiene un pH entre 5

y 6, no disminuye mucho el pH, pero tiene un leve efecto germicida. Ofrece un enorme suavidad, estando muy bien aceptada por la piel y siendo un elemento totalmente biodegradable.

- Glicerina: es un alcohol vegetal que puede estar presentado en forma líquida o en pasta para hacer jabón. Tiene como propiedades las siguientes:
 - Hidratar la piel
 - Humectar
 - Higroscópicas, que atraen el agua

Debido a su propiedad higroscópica, es decir, capacidad para atraer las moléculas de agua del entorno es ideal para combinar en detergentes, champús y cremas hidratantes. Estas cuidan la piel y penetran muy bien la epidermis.

Una cualidad muy importante es que puede mezclarse con facilidad con otras sustancias.

- Carboximetilcelulosa sódica (CMC): es una sal soluble en agua. Pertenece a la familia de los polímeros producido gracias a la eterificación de la celulosa natural sustituyendo los grupos de carboximetil en la cadena celulosa. Es un producto no tóxico.

Se utiliza como aditivo para la industria que permite diferentes aplicaciones:

- Espesante
- Estabilizante
- Relleno
- Emulsionante

Usado en jabones y detergentes actuando como inhibidor de la redeposición de grasa en las telas después de ser eliminada por el detergente.

- Colorantes: los colorantes para jabones líquidos son sintéticos y tienen una gran ventaja: son muy cómodos de utilizar. Es importante tener en cuenta que

estos colorantes pierden intensidad con el paso del tiempo, sobre todo si a los jabones, detergentes les da la luz o el sol.

- Agua desionizada: es el agua a la cual se le quitan los minerales y las sales y es un ingrediente base para hacer cremas naturales, jabones, perfume natural, productos de farmacia

Se prosiguió de la siguiente manera con la preparación del detergente biodegradable:

Con la ayuda de un agitador magnético AGIMATIC- E, en un vaso precipitado de 250 ml se realizó de la siguiente manera:

- Medir 100 ml de agua desionizada y poner a calentar hasta llegar a una temperatura de 60 °C, luego pesar 3 g del espesante carboximetilcelulosa sódica (CMC).
- En el agitador poner el agitador magnético al vaso precipitado con agua y añadir de a poco el CMC hasta que se disuelva por completo; MEZCLA 1.
- Se procede a medir 3 ml - 5 ml de D-limoneno extraído en una pipeta de 5 ml y se añade a la mezcla 1; MEZCLA 2.
- Luego en una probeta de 25 ml medir 20 ml de glicerina y agregar a la mezcla 2; MEZCLA 3.
- En una probeta de 100 ml medir 80 ml - 100 ml de betaína de coco y añadir a la mezcla 2, MEZCLA FINAL.
- Mantener en agitación la mezcla durante toda la preparación.
- Añadir colorante naranja hasta obtener el color deseado.
- Para cada prueba se trabajó con un tiempo determinado de 30 minutos, con una temperatura de ambiente y a una revolución de 300 RPM.

2.5.12 Medición del pH

Luego de obtener el D-limoneno después de realizar la decantación y su vez la preparación y obtención de detergente biodegradable, se prosiguió a tomar la lectura del pH de cada experimento, con el pH-metro digital CHECKER y con el multímetro HANNA HI 9829.

2.5.13 Índice de Refracción

La lectura del índice de refracción se la obtuvo en el refractómetro de Abbe del laboratorio de operaciones unitarias (LOU) de la siguiente manera tanto del D-Limoneno como del detergente preparado. (VER ANEXO 1)

- Encender el refractómetro
- Calibrar con agua destilada, dar click al botón que dice a READ
- Limpiar el porta muestra con papel filtro
- Poner una gotas de nuestra muestra a analizar (D-limoneno y Detergente)
- Mover el sistema hasta ver el cambio de color de dos fases.
- Dar click a READ y proseguir a tomar la lectura.
- Limpiar el porta muestra con agua destilada y secar con papel filtro para la siguiente muestra a analizar.

2.5.14 Densidad

Para determinar la densidad del D-limoneno y del Detergente biodegradable se realizó de la siguiente manera: (VER ANEXO 1)

- Pesa una probeta de 5 ml
- Tarar la probeta y agregar 5 ml de la muestra.
- Pesar la probeta con muestra
- Y leer el peso de la muestra
- Reemplazar en la formula de densidad y calcular el resultado en g/ml.

2.5.15 Humedad de la materia prima

Para la determinación de humedad de la ralladura de la cáscara de naranja se realizó en el laboratorio de operaciones unitarias (LOU) con el secador infrarrojo SARTORIUS de la siguiente manera: (VER ANEXO 1)

- Encender el secador por infrarrojo
- Tarar la bandeja de aluminio
- Cargar la muestra en la bandeja de aluminio de 5 g de cáscara de naranja
- Y poner a secar. El secador trabaja a una temperatura de 105 °C
- El peso de la cáscara disminuirá hasta que se mantenga constante y no lance nuevas lecturas
- Luego se tomará el valor del porcentaje de humedad

2.5.16 Envasado y etiquetado

Luego de la extracción del D-limoneno y la obtención del detergente biodegradable y de realizar todos los análisis se continuó con el envasado y etiquetado. Para el envasado se usó frascos de plástico libre de impurezas y de tapa rosca herméticamente cerrados y el etiquetado con su nombre contenido. Su almacenamiento es en lugares frescos y secos.

Figura 2- 42 Proceso de Obtención del Detergente Biodegradable

Recepción de la materia prima	Lavado de la materia prima	Secado de materia prima
		
Cáscara raspada de naranja	Tamizado	Carga de ralladura de la cáscara de naranja en balanza analítica
		
Equipo de extracción por arrastre con vapor	Torre de acero inoxidable	Carga de ralladura de la cáscara de naranja en la torre
		
Cocina y conexión de gas	Sistema de refrigeración	Recolección y decantación de la mezcla
		
Betaina de coco	Glicerina	Carboximetilcelulosa sódica
		

El cuadro de figuras continúa en la siguiente página.

Colorante artificial grado alimenticio	Agua desionizada	Mezcla 1
		
Mezcla 3	Mezcla final	Materiales y aditivos utilizados
		
Medición del pH	Medición del pH con Multimetro	Lectura del pH
		
Refractómetro de Abbe	Analizando la muestra con el equipo refractómetro	Probetas de 5, 10 y 25 ml
		

El cuadro de figuras continúa en la siguiente página.

Secador infrarrojo Sartorius	Carga de muestra en la bandeja de aluminio	Lectura de porcentaje de humedad con el secador infrarrojo
		
Lectura de porcentaje de humedad con valor constante	Envasado y etiquetado del D-Limoneno	Envasado y etiquetado del detergente
		
Prueba de espuma del detergente		

Fuente: Elaboración propia, 2023

2.6 PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL DETERGENTE BIODEGRADABLE

Para realizar la obtención del detergente biodegradable se sigue los siguientes pasos:

- Armar el equipo de extracción
- Llenar la torre con 4 litros de agua
- Pesar y cargar la cáscara de naranja raspada a cada canasta de acuerdo al experimento que se está realizando.
- Introducir las canastas cargadas a la torre de extracción
- Tapar y colocar los termómetros a la torre
- Encender la hornalla en la potencia media y registrar la hora de inicio
- Controlar la temperatura con el termómetro inferior de la torre registrar la hora cuando esta llegue al punto de ebullición del agua, que significa el fin de la etapa de calentamiento y comienza la etapa de extracción
- Hacer circular el agua por el refrigerante
- Separar en la ampolla de separación el aceite del agua y medir los ml de aceite esencial, D-Limoneno obtenidos y de agua registrados en 1 hora y 30 minutos de extracción
- Incorporación de aditivos:
 - Betaína de Coco
 - Glicerina
 - Agua Desionizada
 - Carboximetilcelulosa sódica (CMC)
 - Colorante
- Preparar el detergente biodegradable
- Envasar y etiquetar el detergente

2.7 CARACTERÍSTICAS DEL D-LIMONENO OBTENIDO DE LA CÁSCARA DE NARANJA Y DETERGENTE BIODEGRADABLE

Para la caracterización del aceite esencial de cáscara de naranja y del detergente biodegradable se realiza un análisis de sus propiedades fisicoquímicas, determinando su densidad, índice de refracción, pH y composición química.

Para determinar la humedad de la materia prima se realizó en el laboratorio de operaciones unitarias. (VER ANEXO 1)

La determinación de la composición química del D-Limoneno se realizó en el centro de análisis investigación y desarrollo (CEANID). (VER ANEXO 2)

Y los parámetros tales como la densidad, índice de refracción y el pH tanto del D-limoneno como del detergente biodegradable se realizó en el laboratorio de operaciones unitarias (LOU). (VER ANEXO 1)

2.8 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

En el proceso de extracción del aceite esencial de cáscara de naranja, es necesario realizar un balance de materia y energía para poder contabilizar los flujos de materia y energía, con la finalidad de tener conocimiento de los caudales másicos de todas las corrientes que intervienen en el proceso de extracción como así las necesidades energéticas del mismo.

Durante el proceso de extracción de los 8 experimentos planteados en el diseño factorial se registraron una serie de datos que servirán para realizar el balance de materia y energía. Pero se utilizará solo los datos del experimento en el que se obtuvo mayor rendimiento de D-limoneno, con el fin de tener resultados óptimos.

El experimento de mayor rendimiento es de 57 ml de D-limoneno obtenidos con 600 g de cáscara de naranja raspada de tamaño de partícula 5 mm.

Tabla II- 6 Datos de la Extracción de D-Limoneno con Mayor Rendimiento

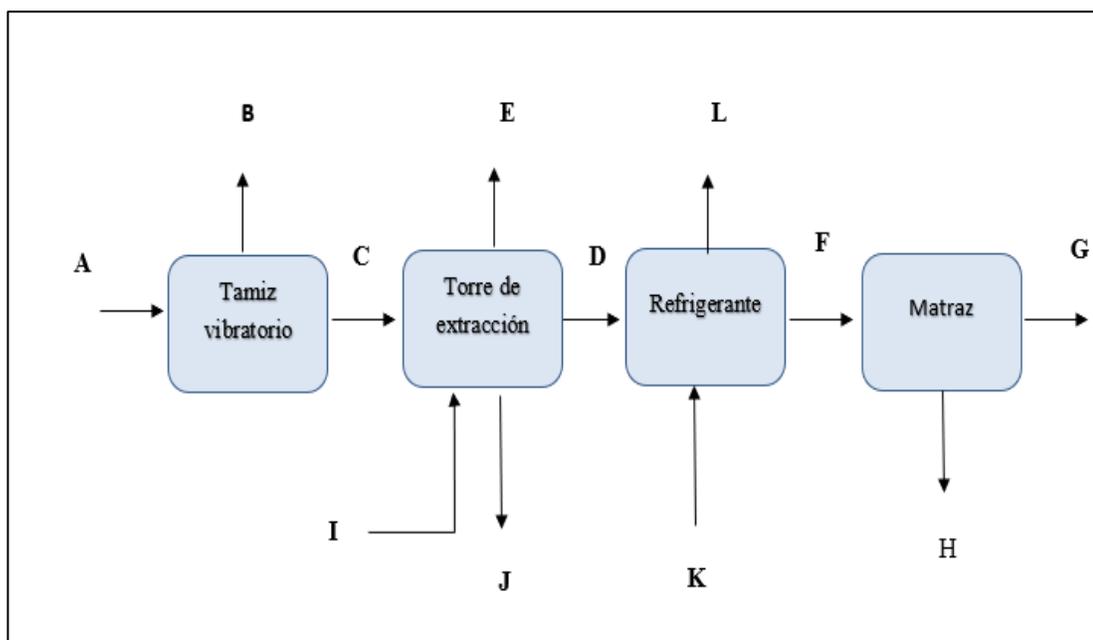
Datos registrados en la torre de extracción		
Masa de agua cargada a la torre	4.000	g
Masa de cáscara a la torre	600	g
Masa de residuos de cáscara	673.2	g
Masa de agua no evaporada	1800	g
Temperatura inicial del agua en la torre (T_o)	16	°C
Temperatura del vapor en la torre (T_v)	93	°C
Datos registrados en el condensador		
Flujo másico de agua refrigeración	83,33	g/s
Masa de agua condensada	2000	g
Masa de D-Limoneno obtenido	57,20	g
Temperatura del condensador (T_{con})	36	°C
Temperatura de entrada del agua de refrigeración (T_{ent})	16	°C
Temperatura de salida del agua de refrigeración (T_{sal})	18	°C
Datos registrados de los equipos		
Rendimiento del rechazo para partículas de 2mm (η_t)	67,57	%
Tiempo de acondicionamiento (t_c)	30	min
Tiempo de extracción t_e	90	min

Fuente: Elaboración propia, 2023

2.8.1 Balance de materia

El balance de materia del proceso de extracción se realiza para determinar el valor de las corrientes que se desconocen. El Balance de materia de un proceso industrial es una contabilidad exacta de todos los materiales que entran, salen, se acumulan o se agotan en un intervalo de operación dado. En la figura 2-38 se presenta un diagrama de bloques del proceso con sus respectivas entrada y salida de corrientes.

Figura 2- 81 Diagrama de Bloques de Proceso de Extracción



Fuente: Elaboración propia, 2023

Con el diagrama de bloque se identifica las corrientes que intervienen en el proceso y se las describe en la tabla II-7

Tabla II- 7 Corrientes del Proceso de Extracción de Aceite Esencial

Corrientes	Nombre
A	Cáscara de naranja raspada
B	Rechazos de cáscara no requerido
C	Carga de naranja en la torre
D	Mezcla de vapores
E	Residuos de cáscara
F	Mezcla de condensados
G	Mezcla de aceite esencial obtenido
H	Agua condensada
I	Carga de agua en la torre
J	Agua no evaporada
K	Agua de refrigeración que entra
L	Agua de refrigeración que sale

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla II- 8 Corrientes a Calcular

Corriente	Nombre
A	Cáscara de naranja raspada
B	Rechazos no requeridos
D	Mezcla de vapores
F	Mezcla de condensados
K	Agua de refrigeración
$M_{\text{agua de residuos}}$	Agua que queda en los residuos
$M_{\text{total en la torre}}$	Agua que queda en la torre
$M_{\text{vapor generado}}$	Masa de vapor generado en la torre
F_{vapor}	Flujo másico de vapor

Fuente: Elaboración propia, 2023

2.8.2 Balance de energía

Se realiza un balance de energía en la torre de destilación y en el sistema de refrigeración, para así determinar cuánto de energía se necesita para la extracción del aceite esencial D-Limoneno, cuanto de calor intercambia los vapores y el agua de refrigeración y cuando de gas natural se gasta. En los cálculos se desprecia la pérdida de calor hacia el exterior.

2.8.2.1 Balance de energía en la torre de extracción

En la torre de extracción se presentan dos tipos de calores, el calor sensible que es el encargado de calentar el agua hasta el punto de ebullición y el calor latente que es el que se requiere para evaporar el agua. La energía requerida es la suma de estos dos calores.

$$Q_{\text{TOTAL}} = Q_{\text{SENSIBLE}} + Q_{\text{LATENTE}} \quad (\text{Ec. 2-10-1})$$

Para el cálculo del calor sensible se usan datos de la tabla II-6, y el calor latente se calcula multiplicando la potencia de la hornalla con el tiempo de extracción, la potencia de la hornalla se calcula dividiendo el calor sensible entre el tiempo de acondicionamiento, dato que se encuentra en la tabla II-6.

2.8.2.2 Balance de energía en el sistema de refrigeración

En el sistema de refrigeración existe transferencia de calor, desde la mezcla de vapores hacia el agua de refrigeración, es decir, hay calor cedido y calor recibido.

Para calcular el calor cedido es necesario el dato del calor de vaporización del agua a 93°C, para obtener este dato se divide el calor latente calculado en el balance de energía de la torre entre la masa de vapor generada en la torre. Los dos calores se calculan utilizando datos de la tabla II-6.

2.8.3 Gas consumido

Para el cálculo del gas consumido se multiplica la potencia de la hornalla por el tiempo que se utiliza el gas, luego se divide el resultado entre el poder calorífico del gas natural.

CAPÍTULO III

RESULTADO Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III

RESULTADO Y DISCUSIÓN

3.1. Selección de la materia prima para la extracción del aceite esencial

Los resultados del estudio comparativo de las variedades de naranja de la temporada del mes de mayo y julio se presentan en la tabla III-1, a continuación:

Tabla III- 1 Resultados del Estudio Comparativo de las Variedades de Naranja

Parámetros	Variedad-Criolla	Variedad-Valencia
Color	naranja	Naranja oscuro
Textura	rugosa	rugosa
Peso* (g)	215.43	140,82
Diámetro* (cm)	8.2	7.4
Peso sin cáscara* (g)	171.51	116.42
Peso de la cáscara* (g)	36.54	20,33
Grosor del epicarpio* (mm)	1.5	1

*Valores promedio

Fuente: Elaboración propia, 2023

Se observa en la tabla III-1 que la naranja de variedad criolla tiene un peso de 215 g, un diámetro promedio de 8,2 cm, y se obtiene 36,54 g de cáscara de naranja y con un grosor de 1,5 mm. La variedad de naranja valencia tiene un peso de 140,82 g, un diámetro promedio de 7,4 cm, y 20,33 g de cáscara de naranja y con un grosor de 1 mm.

Comparando estos parámetros se determina que la naranja para trabajar en la extracción del D-Limoneno, es de la variedad criolla, porque se estima que por tener su cáscara más gruesa es decir el epicarpio se obtendrá mayor cantidad de D-Limoneno.

3.2. Caracterización de la materia prima

En la siguiente tabla III-2 se muestran los resultados de humedad de la cáscara de naranja que se realizó en el laboratorio de operaciones unitarias (LOU).

Tabla III- 2 Composición fisicoquímica de la Cáscara de Naranja

Composición fisicoquímica de la naranja	
Parámetro	Valor
Humedad %	68,81

Fuente: Elaboración propia, 2023

El porcentaje de humedad obtenido de la naranja criolla es de 68,81; es decir que tiene esta variedad de naranja, la criolla un alto contenido de agua.

3.3. Rendimiento de la extracción del D-Limoneno de la cáscara de naranja y del detergente biodegradable

En la siguiente tabla III-3 se muestra los resultados de los experimentos realizados de acuerdo al diseño factorial.

Tabla III- 3 Rendimiento del D-Limoneno Obtenido en los Experimentos

N° Experimentos	Variables		Respuesta	Rendimiento
	Masa g	Tamaño mm	Volumen ml	%(P/P)
1	300	2	6,3	1,795
2	300	2	8,7	2,479
3	600	2	30	4,275
4	600	2	33,6	4,788
5	300	5	21	5,985
6	300	5	31	8,835
7	600	5	45	6,412
8	600	5	57	8,122

Fuente: Elaboración propia, 2023

El rendimiento porcentual se calcula para cada experimento, multiplicando los ml de D-Limoneno obtenidos con la densidad del D-Limoneno, para convertir los ml a gramos, por último, los datos en gramos se dividen con la masa utilizada en cada experimento y se multiplica por 100.

En la tabla III-3 se puede observar que los rendimientos más bajos son los de tamaño de partícula de 2 mm y masa de 300 g y los rendimientos más altos son los que se obtienen del tamaño de partícula de 5 mm y de masa de 300 g y de 600 g. Es decir que a mayor tamaño de partícula y mayor cantidad se obtiene rendimientos altos de D-Limoneno.

Se observa que el rendimiento más alto se obtuvo en los experimentos realizados con la partícula de tamaño 5 mm y cantidad de 300 g se obtuvo 31 ml y cantidad de 600 se obtuvo 57 ml de D-limoneno.

3.3.1 Densidad del D-Limoneno

Se calcula con la fórmula de densidad absoluta:

$$\rho = \frac{m(g)}{V(ml)} \quad (\text{Ec.3.1})$$

donde:

$$m_{\text{D-Limoneno}} = 1,71 \text{ g}$$

$$V = 2 \text{ ml}$$

Reemplazando se tendrá:

$$\rho_{\text{D-Limoneno}} = \frac{1,711(g)}{2(ml)} = 0,86 \text{ g/ml}$$

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

El análisis estadístico del diseño factorial se realiza con el programa estadístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences versión 2010) para Windows.

Con el análisis de varianza ANOVA se determina la influencia de las variables masa y tamaño de partículas sobre la variable respuesta rendimiento. Para el análisis se utiliza los datos de rendimiento obtenidos en la extracción del D-limoneno.

Tabla III- 4 Datos para el cálculo del análisis de Varianza del D-Limoneno

	Variable A	Variable B	Variable Respuesta
N°Experimentos	Masa (gr)	Tamaño (mm)	Volumen (ml)
1	-1	-1	6.3
2	-1	-1	8.7
3	1	-1	30
4	1	-1	33.6
5	-1	1	21
6	-1	1	31
7	1	1	45
8	1	1	57

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 5 Datos para el Cálculo del análisis de Varianza del Detergente Biodegradable

	Variable A	Variable B	Variable Respuesta	
N°Experimentos	Volumen 1 (ml)	Volumen 2 (ml)	pH	Viscosidad
1	-1	-1	5,46	64336
2	-1	-1	5.65	69554
3	1	-1	5.44	48008
4	1	-1	5.45	53422
5	-1	1	5.51	69378
6	-1	1	5,41	65558
7	1	1	5,46	77377
8	1	1	5,43	72535

Fuente: Elaboración propia, 2023

A continuación, en la tabla III-6 se muestran las variables de cada diseño experimental y el número de experiencias para cada variable registradas por el programa y realizadas en la parte experimental para el diseño 2^2 con dos repeticiones y un total de 8 experimentos.

Tabla III- 6 Factores inter-sujetos

		N
MASA	-1,00	4
	1,00	4
TAMAÑO	-1,00	4
	1,00	4

Fuente: Elaboración propia, 2023

En la tabla III-7 se detalla el análisis de varianza, para probar la significancia estadística de cada factor sobre el rendimiento.

Tabla III- 7 Análisis de varianza ANOVA de D-Limoneno

Variable dependiente: Volumen

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	1926,135 ^a	3	642,045	19,551	,007
Intersección	6762,845	1	6762,845	205,933	,000
MASA	1215,245	1	1215,245	37,005	,004
TAMAÑO	710,645	1	710,645	21,640	,010
MASA*TAMAÑO	,245	1	,245	,007	,935
Error	131,360	4	32,840		
Total	8820,340	8			
Total corregida	2057,495	7			

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 8 Análisis de varianza ANOVA del Detergente Biodegradable

Variable dependiente: Viscosidad

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	6,261E8	3	2,087E8	17,654	,009
Intersección	3,382E10	1	3,382E10	2860,915	,000
Volumen 1	3,821E7	1	3,821E7	3,232	,147
Volumen 2	3,066E8	1	3,066E8	25,937	,007
Volumen1*Volumen2	2,813E8	1	2,813E8	23,792	,008
Error	4,729E7	4	1,182E7		

Fuente: Elaboración propia, 2023

En el análisis de varianza, un nivel de significancia menor a 0,05 expresa que la variable influye en la variable respuesta. En la tabla III-7 las variables masa y tamaño y sus interacciones masa*tamaño son significativas por que tienen un 0 en la significancia para un nivel de confianza del 95 %

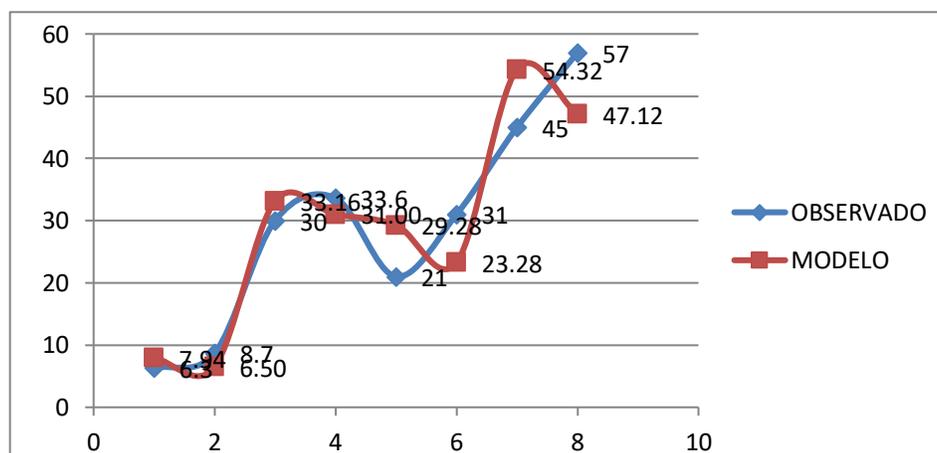
Cuando los factores son significativos se procede al cálculo del modelo matemático que mejor represente la experiencia realizada, para ello se hace una regresión lineal y se introducen las variables significativas y la interacción entre estas, y el programa calcula los coeficientes para el modelo matemático presentes en la tabla III-8.

Tabla III- 9 Coeficientes

Modelo	Coeficiente no estandarizado		Coeficiente estandarizado	t	S	Intervalo de confianza para B al 95,0 %		
	B	Error tip.	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	(Constantes)	9,772	0,419		23,202	0,000	8,823	10,621
	Masa	5,050	0,513	0,720	9,840	0,000	3,949	6,151
	Tamaño	-3,733	0,513	-0,533	-7,275	0,000	-4,834	-2,633
	Masa*Tamaño	-3,000	0,629	-0,349	-4,773	0,000	-4,348	-1,652

Fuente: Elaboración propia, 2023

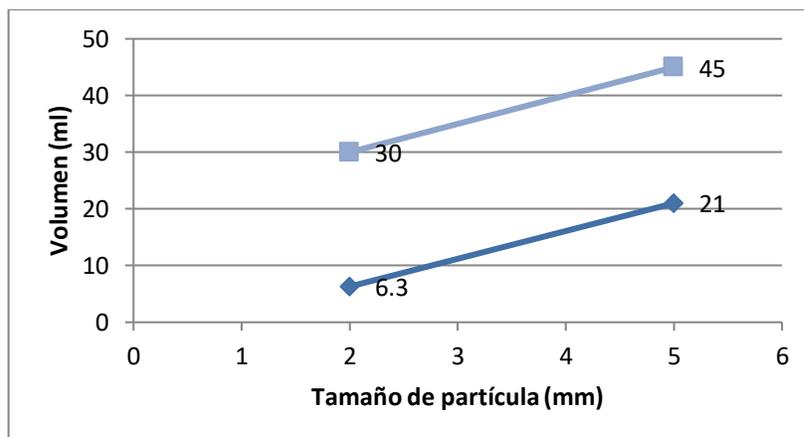
Figura 3- 83 Variación del volumen del D-limoneno con el Modelo SPSS



Fuente: Elaboración propia, 2023

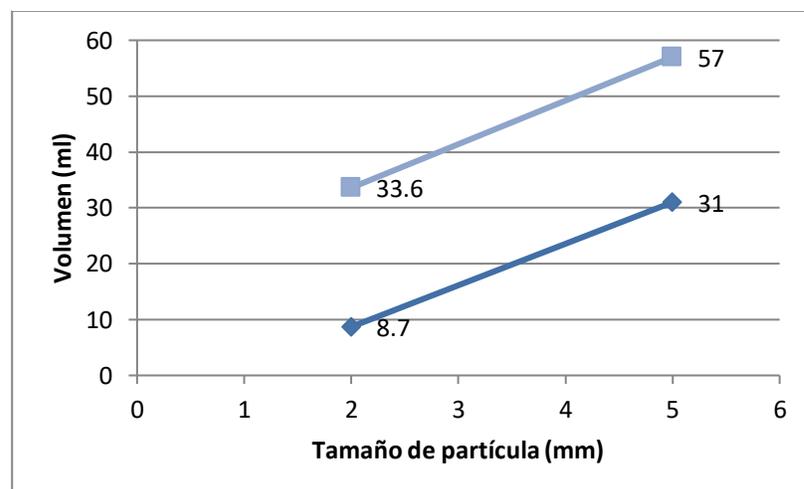
En la figura 3-1 se muestra la pequeña variación que hay entre el volumen obtenido del D-limoneno en comparación que hay en el modelo lanzado por el SPSS.

Figura 3- 155 Variación del Volumen del D-Limoneno con el Tamaño de Partícula de la Primera Repetición



Fuente: Elaboración propia, 2023

Figura 3- 203 Variación del Volumen del D-Limoneno con el Tamaño de Partícula de la Segunda Repetición



Fuente: Elaboración propia, 2023

En las figuras 3-2 y 3-3 se observa que el volumen de D-Limoneno extraído incrementa al aumentar la masa empleada para la extracción, en las extracciones de 300 g y de 600 g y tamaño 5 mm se obtienen volúmenes altos y para el tamaño de

partículas de 2 mm volúmenes bajos.

Esto quiere decir que al aumentar la masa, mayor cantidad de D-Limoneno que extraer.

3.5 ANÁLISIS FISCOQUÍMICOS

3.5.1 Análisis fisicoquímicos del D-limoneno obtenido

El D-limoneno obtenido es un líquido incoloro, con olor característico al de la naranja.

Los resultados de los análisis fisicoquímicos del D-Limoneno realizado en el laboratorio de operaciones unitarias (LOU), se presenta en la tabla III-8 donde se comparan con los datos obtenidos de bibliografías presentes en la tabla del capítulo I que corresponde al marco teórico.

Tabla III- 10 Propiedades fisicoquímicas del D-Limoneno

Propiedad	Análisis fisicoquímicos	Propiedades según datos bibliográficos de Cerón y Cardona (2010)
Índice de refracción (20°C)	1,47	1,46±0,12
Densidad (20°C) (g/ml)	0,86	0,84±0,1
pH	4,75	4,3±0,01

Fuente: Elaboración propia, 2023

Comparando los resultados reportados en el informe de LOU, con lo datos bibliográficos, se observa que el índice de refracción del D-limoneno obtenido es mayor, (1,47), la densidad mayor, (0,86), y de los valores del D-limoneno de bibliografía, pero no se salen de los rangos de error; el pH obtenido, (4,75), es mayor

que el de dato de bibliografía de 4,3 y se sale del rango de error. Pero como las propiedades fisicoquímicas de los aceites esenciales pueden variar según las características de la materia prima utilizada, el método de extracción, se considera admisible la variación del pH del D-limoneno.

3.5.2 Análisis fisicoquímicos del Detergente biodegradable obtenido

El Detergente biodegradable preparado es un líquido viscoso de color naranjado transparente, con olor característico al de la naranja.

Los resultados de los análisis fisicoquímicos del Detergente biodegradable realizado en el laboratorio de operaciones unitarias (LOU), se presenta en la tabla III-9 (VER ANEXO 1)

3.5.2.1 Densidad del Detergente biodegradable

Se calcula con la fórmula de densidad absoluta:

$$\rho = \frac{m(g)}{V(ml)} \quad (\text{Ec.3-1})$$

donde:

$$m = 10,61 \text{ g}$$

$$V = 10 \text{ ml}$$

Reemplazando se tEND:

$$\rho = \frac{10,614(g)}{10(ml)} = 1,06 \text{ g/ml}$$

Tabla III- 11 Propiedades Fisicoquímicas del Detergente Biodegradable

Propiedad	Análisis fisicoquímicos
Índice de refracción (20°C)	1,39
Densidad (20°C) (g/ml)	1,06
pH	6,42

Fuente: Elaboración propia, 2023

3.6 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL D-LIMONENO

En el informe de análisis de composición química por cromatografía gaseosa GC/MS realizado por el CEANID se reportan 6 compuestos presentes en el aceite esencial donde se encuentra el D-Limoneno en mayor porcentaje. En la tabla III-12 se observa su composición. (VER ANEXO 2)

Tabla III- 12 Composición Química

Composición Química		Composición según datos bibliográficos de Cerón y Cardona (2010)	
Compuesto	Abundancia (%)	Compuesto	Abundancia (%)
D-Limoneno	97,95	D-Limoneno	90,97
Mirceno	1,34	B-Mirceno	1,75
Linalol	0,17	Linalol	2,27
Sabinen	0,13		
Beta terpinene	0,11	γ -Terpinoleno	1,65
Pineno	0,31	α -Pineno	0,53
		β -felandreno	0,49
		Octanal	0,20
		Decanal	0,23
		Octanol	0,53
		N/I	2,38

Fuente: Elaboración propia, 2023

El compuesto de mayor abundancia es el D-Limoneno con 97,95 %, seguido por mirceno con 1,34 %, seguido por el linalol con 0,17 %, seguido el sabinen con 0,13 %, seguido por el beta terpinene 0,11 % y por último el pineno con 0,31 % compuestos identificados el obtenidos de la cáscara de naranja. Y en la referencia bibliográfica de Cerón y Cardona (2010) existen 4 compuestos más que no están presentes: β -felandreno , Octanal, Decanal y Octanol, esto se debe a que la

composición del D-Limoneno de cáscara de naranja es compleja y varía según el lugar de donde proviene la materia prima, las características que tenga la variedad.

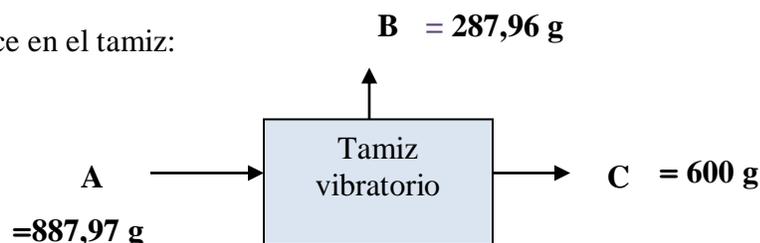
Se observa que en ambos datos se tiene como mayor porcentaje el D-limoneno con 97,95 % según datos del CEANID y 90,97 % según datos bibliográficos.

3.7 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

Para realizar el cálculo del balance de materia y energía en el proceso de extracción del D-Limoneno se usan los datos de la tabla II-3.

3.7.1 Balance de materia

Balance en el tamiz:



Se realiza un balance en el tamiz, se tiene que $C=600$ g y el rendimiento del tamiz para separar partículas de 2 mm $\eta_t= 67,57$ %. Entonces se calcula:

Masa de cáscara de naranja molida cargada al tamiz (A).

$$A = B + C \quad (\text{Ec. 3-1})$$

$$B = (1 - 0,6757) A \quad (\text{Ec. 3-2})$$

Reemplazando (Ec. 3-2) en (Ec. 3-1), despejando A y reemplazando datos se tiene:

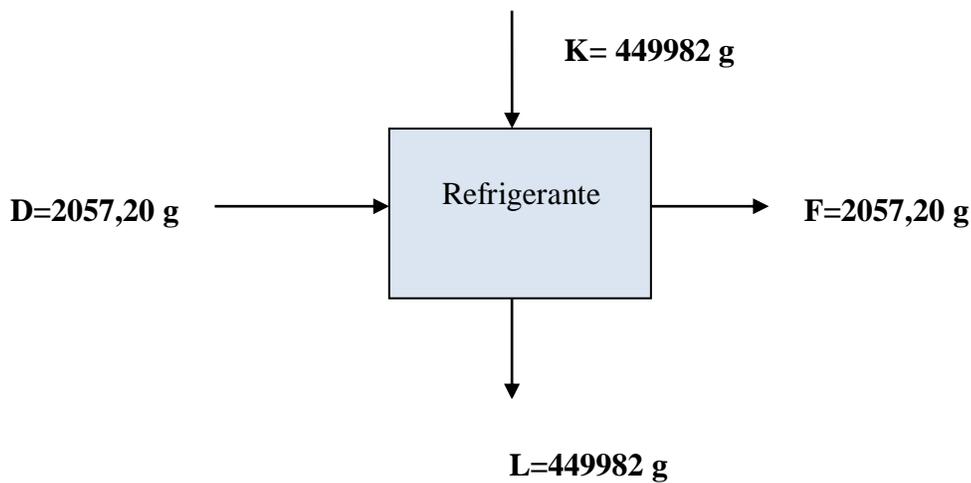
$$A = \frac{600 \text{ g}}{(1 - 0,3243)} = 887,97 \text{ g de cáscara de naranja raspada}$$

Masa de rechazo no requerido en el tamiz (B)

De la (Ec. 3-1) se despeja B y se reemplaza los datos A y C

$$B = 887,96 - 600 \rightarrow B = 287,96 \text{ g de rechazo no requerido}$$

Balance en el sistema de refrigeración:



Masa de refrigeración (K)

Se tiene que el caudal de agua de refrigeración es de $fl=83,33$ g/s y el tiempo de la etapa de extracción $t_e = 90$ min. La masa del agua de refrigeración se calcula multiplicando el caudal con el tiempo de extracción.

$$K = fl * t_e \quad (\text{Ec. 3-3})$$

Convirtiendo los minutos a segundos y reemplazando datos en la ecuación (Ec- 3-4)

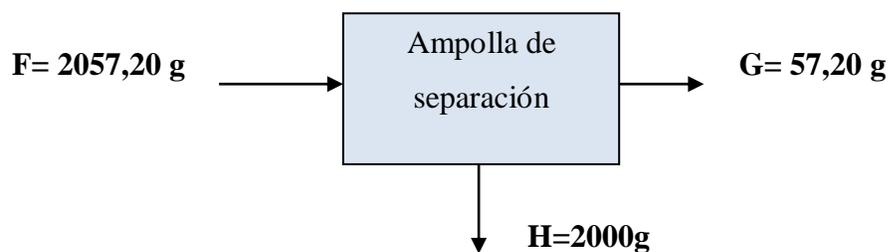
$$K = 83,33 \text{ g/s} * 5400 \text{ s}$$

$$K = 449982 \text{ g de agua de refrigeración}$$

Como el condensador no tiene pérdidas se tiene que $K=L$

$$L = 449982 \text{ g de agua de refrigeración}$$

Balance en la ampolla de separación:



Masa de condensados (F)

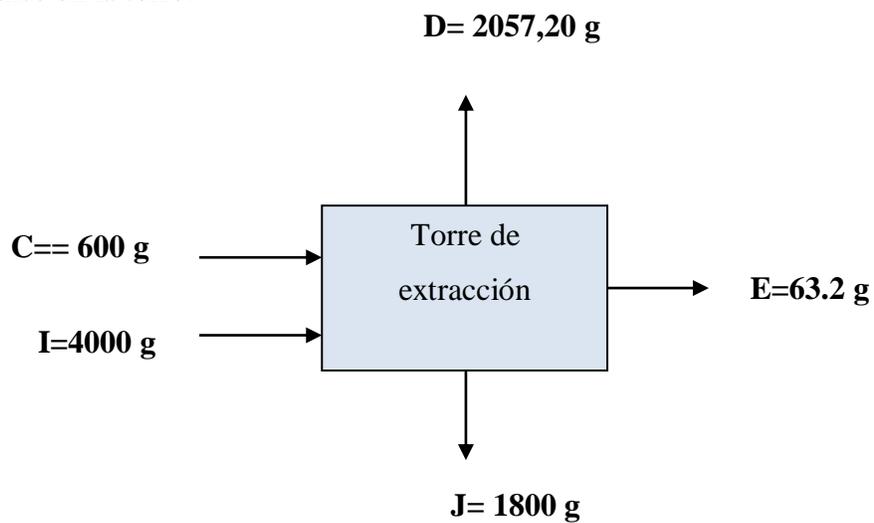
Se suma la masa d D-Limoneno obtenida $G= 57,20$ g más la masa de agua condensada $H= 2000$ g

$$F= G+H \quad (\text{Ec- 3-4})$$

$$F= 57,20 \text{ g} + 2000 \text{ g}$$

$$F= 2057,20 \text{ g de mezcla}$$

Balance en la torre:



Se tiene los datos de las corrientes C, I= 4000 g, J= 1800 g y E= 673.2 g

Masa de mezcla de vapores (D)

La masa de vapores que sale de la torre es la misma masa que sale del condensador entonces $F=D$

$D = 2057,20$ g de mezcla de vapores

Masa de agua en los residuos

La masa de agua en el residuo es la resta entre la masa de los residuos $E= 673,2$ g la masa de cáscara cargada a la torre $C= 600$ g

$$M_{\text{agua residuos}} = E - C$$

$$M_{\text{agua residuos}} = 673,2 \text{ g} - 600 \text{ g}$$

$$M_{\text{agua residuos}} = 73,2 \text{ g de agua que queda en el residuo}$$

Masa total de agua que se queda en la torre.

Para calcular la masa total que queda en la torre se suma la masa de agua no evaporada $J=1800$ g más la masa de agua en los residuos $M_{\text{agua residuos}}=73,2$ g

$$M_{\text{total agua en la torre}} = J + M_{\text{agua residuos}} \quad (\text{Ec. 3-5})$$

$$M_{\text{total agua en la torre}} = 1800 \text{ g} + 73,2 \text{ g}$$

$$M_{\text{total agua en la torre}} = 1873,2 \text{ g}$$

Masa de vapor generado en la torre:

La masa de vapor generado en la torre es la suma de la masa de agua condensada $H= 2000$ g más la masa de agua que queda en los residuos

$$M_{\text{agua residuos}} = 73,2 \text{ g}$$

$$M_{\text{vapor generado}} = H + M_{\text{agua residuos}} \quad (\text{Ec. 3-6})$$

$$M_{\text{vapor generado}} = 2000 \text{ g} + 73,2 \text{ g}$$

$$M_{\text{vapor generado}} = 2073,2 \text{ g}$$

Flujo másico del vapor generado

Para calcular el flujo másico del vapor generado se divide la masa del vapor generado

$M_{\text{vapor generado}} = 2073,2 \text{ g}$ entre el tiempo de la etapa de extracción $t_e = 90 \text{ min}$.

$$F_V = \frac{M_{\text{vapor generado}}}{t_e} = \quad (\text{Ec.3-7})$$

$$F_V = \frac{2073,2 \text{ g}}{5400 \text{ s}}$$

$$F_V = 0,38 \text{ g/s}$$

Los resultados del balance de materia se prestan en la tabla III-12 y en la figura 3-11 se muestra el valor de cada corriente del proceso de extracción del D-Limoneno.

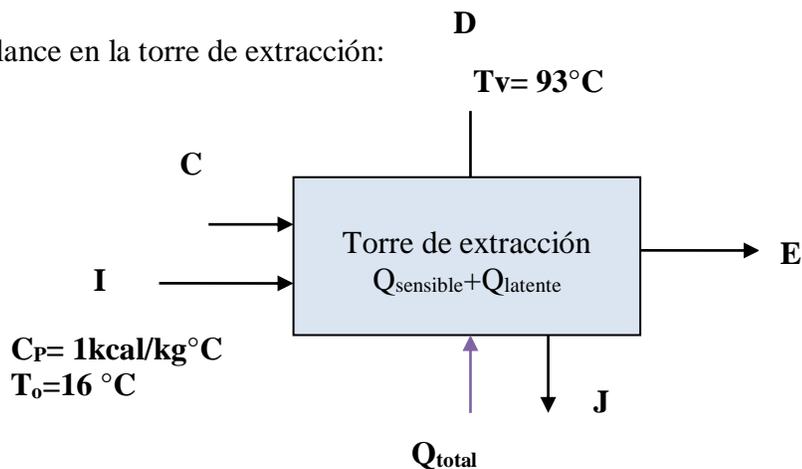
Tabla III- 13 Resultados del Balance de Materia

Corrientes a calcular		Valores
Corriente	Nombre	
A	Cáscara de naranja molida	887,97 g
B	Rechazos no requeridos	287,96 g
F	Mezcla de condensado	2057,20 g
D	Mezcla de vapores	2057,20 g
K	Agua de refrigeración	449982 g
M_{agua residuos}	Agua que queda en los residuos	73,2 g
M_{total en la torre}	Agua que queda en la torre	1873,2 g
M_{vapor generado}	Masa de vapor generado en la torre	2073,2 g
F_{vapor}	Flujo másico	0,38 g/s

Fuente: Elaboración propia, 2023

3.7.2. Balance de energía

Balance en la torre de extracción:



Calor sensible para subir la temperatura del agua hasta el punto de ebullición,

$$Q_{\text{sensible}} = m \cdot C_p \cdot (\Delta T) \quad (\text{Ec. 3-8})$$

Para calcular el calor sensible se requiere el dato de la masa de agua cargada a la torre, $I = 4000 \text{ g}$, la capacidad calorífica del agua $C_p = 1 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ y la temperatura inicial del agua en la torre $T_o = 16^\circ\text{C}$ y la del vapor $T_v = 93^\circ\text{C}$.

$$Q_{\text{sensible}} = 4 \text{ kg} \cdot 1 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \cdot (93^\circ\text{C} - 16^\circ\text{C})$$

$$Q_{\text{sensible}} = 308 \text{ kcal}$$

Calor latente para evaporar el agua para calcular este dato primero se calcula la potencia de la hornalla para la cual se requiere el dato del tiempo de la etapa de acondicionamiento $t_c = 30 \text{ min} = 0,5 \text{ h}$.

$$P = Q_{\text{sensible}} / t_c \quad (\text{Ec. 3-9})$$

$$P = 308 \text{ kcal} / 0,5 \text{ h}$$

$$P = 616 \text{ kcal/h}$$

Para calcular el calor latente se multiplica la potencia de la hornalla con el tiempo de la etapa de extracción, $t_e = 90\text{min} = 1,5\text{ h}$.

$$Q_{\text{latente}} = P \cdot t_e \quad (\text{Ec. 3-10})$$

$$Q_{\text{latente}} = 616 \text{ kcal/h} \cdot 1,5 \text{ h} \rightarrow Q_{\text{latente}} = 924 \text{ kcal}$$

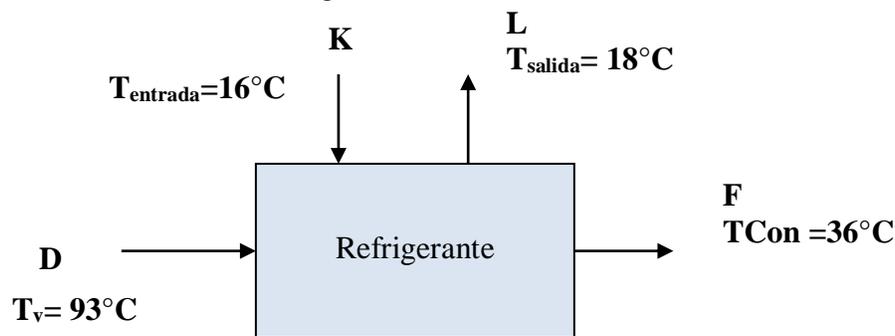
El calor requerido para la extracción es la suma del calor sensible, $Q_{\text{sensible}} = 308 \text{ kcal}$ más el $Q_{\text{latente}} = 924 \text{ kcal}$.

$$Q_{\text{TOTAL}} = Q_{\text{sensible}} + Q_{\text{latente}} \quad (\text{Ec. 3-11})$$

$$Q_{\text{TOTAL}} = 308 \text{ kcal} + 924 \text{ kcal}$$

$$Q_{\text{TOTAL}} = 1232 \text{ kcal}$$

Balance en el sistema de refrigeración:



Los cálculos son los siguientes:

Calor de vaporización del agua a 93°C . Se calcula con el calor latente = 924 kcal y la masa del vapor generada $M_{\text{vapor generado}} = 2073,2 \text{ g} = 2,07 \text{ kg}$

$$\lambda_{\text{vaporización}} = \frac{Q_{\text{latente}}}{M_{\text{vapor generado}}} \quad (\text{Ec. 3-12})$$

$$\lambda_{\text{vaporización}} = \frac{924 \text{ kcal}}{2,0732 \text{ kg}} = 445,69 \text{ kcal/kg}$$

Con el calor de vaporización se calcula el calor cedido por el vapor de agua.

Para eso se requiere el dato de la masa de vapor que entra al condensador que es igual

a la masa condensada $H = 2000$ g la temperatura del condensador $T_{\text{Con}} = 36^{\circ}\text{C}$ y la temperatura del vapor $T_{\text{V}} = 93^{\circ}\text{C}$.

Los datos de masa se transforman a kilos y la ecuación es la siguiente:

$$Q_{\text{CEDIDO}} = m_{\text{VAPOR}} * \lambda_{\text{vaporización}} + m_{\text{VAPOR}} * C_{\text{P}} * (\Delta T) \quad (\text{Ec. 3.13})$$

$$Q_{\text{CEDIDO}} = 2 \text{ kg} * 445,688 \text{ kcal/kg} + 2 \text{ kg} * 1 \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C} (36^{\circ}\text{C} - 93^{\circ}\text{C})$$

$$Q_{\text{CEDIDO}} = 435,34 \text{ kcal}$$

El calor recibido se calcula con la masa del agua de refrigeración, $L = 449982$ g, la temperatura de entrada del agua de refrigeración, $T_{\text{entrada}} = 16^{\circ}\text{C}$, y la temperatura de salida del agua $T_{\text{salida}} = 18^{\circ}\text{C}$. No se requiere un calor latente de vaporización ya que no cambia de fase.

$$Q_{\text{recibido}} = m_{\text{Agua de refrigeración}} * C_{\text{P}} * (\Delta T) \quad (\text{Ec. 3-14})$$

$$Q_{\text{recibido}} = 449,982 * 1 \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C} * (18^{\circ}\text{C} - 16^{\circ}\text{C})$$

$$Q_{\text{recibido}} = 899,96 \text{ kcal}$$

Calculo del consumo de combustible para la extracción

El dato del poder calorífico del gas natural (GN) se saca de internet, el tiempo total de la extracción y la potencia de la hornalla se calcula en el balance de energía.

$$\text{Poder calorífico del gas} = 9300 \text{ kcal/m}^3$$

$$\text{Tiempo total de la extracción} = 2,08 \text{ h}$$

$$\text{Potencia de la hornalla} = 615,38 \text{ kal/h}$$

Ecuación para el cálculo:

$$\text{Gas consumido} = \frac{P * \text{tiempo total}}{\text{poder calorífico}} \quad (\text{Ec. 3-15})$$

$$\text{Gas consumido} = \frac{615,38 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} * 2,08 \text{ h}}{9300 \text{ kcal/m}^3} = 0,14 \text{ m}^3$$

En la tabla III-14 se muestran los resultados de balance de energía:

Tabla III- 14 Resultados del Balance de Energía

Balance de energía		
Calor sensible	Q_{sensible}	308 kcal
Calor Latente	Q_{latente}	924 kcal
Calor Requerido	Q_{TOTAL}	1232 kcal
Balance de energía en el sistema de refrigeración		
Calor Cedido	Q_{cedido}	435,34 kcal
Calor Recibido	Q_{recibido}	899,96 kcal
Consumo del combustible		
Volumen de gas consumido	Gas consumido	0,14 m ³

Fuente: Elaboración propia, 2023

3.8 COSTOS DEL ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN

Los costos de estudio para el proceso de obtención del detergente biodegradable se presentan en las siguientes tablas:

Tabla III- 15 Costos de la Materia Prima

	Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
1	Naranja	1	300	kg	300
2	Cáscara de naranja	0.5	100	Unidad	50
3	Transporte	--	--	bs	150
	Total				500

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 16 Costos de Aditivos

	Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
1	Betaína de coco	200	4	Unidad	800
2	Glicerina	20	4	Unidad	80
3	Agua ionizada	20	6	Unidad	120
	Total				1000

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 17 Costos de Materiales y Equipos

	Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
1	Termómetro	150	1	Unidad	150
2	Frascos de vidrio ámbar	18	4	Unidad	72
3	Frascos de plástico tapa rosca	3	8	Unidad	24
4	Fuente de Plástico	18	2	Unidad	36
	Total				282

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 18 Costos de Análisis Físicoquímicos del D-Limoneno

	Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
	Cromatografía GC-MS	1000	1	Análisis	1000
	Densidad	25	1	Análisis	25
	Índice de refracción	10	1	Análisis	10
	pH	10	1	Análisis	10
	Total				1045

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 19 Costos de Análisis Físicoquímicos del Detergente Biodegradable

Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
Densidad	25	1	Análisis	25
Índice de refracción	10	1	Análisis	10
pH	10	1	Análisis	10
Total				45

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 20 Costos de Insumos

Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
Agua	0,7	32	m ³	22,4
Gas	35	--	--	35
Energía	1,05	30	kW	31,5
Total				88,9

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 21 Costos de Indirectos

Descripción	Precio Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo total (Bs)
Internet	3	400	horas	1200
Impresión	0,5	1040	hoja	520
Empastado	50	3	empastado	150
Envasado	5	20		100
Total				1970

Fuente: Elaboración propia, 2023

Tabla III- 22 Costos Total del Proyecto

Descripción	Costo total (Bs)
Costos de la materia prima	500
Costos de materiales y equipos	282
Costos de análisis fisicoquímicos del D-limoneno	1045
Costos de análisis fisicoquímicos del Detergente biodegradable	45
Costos de insumos	88
Costos de indirectos	1970
Costos de reactivos	1000
Total	4830

Fuente: Elaboración propia, 2023

El proceso de elaboración de este proyecto de investigación para la obtención a escala de laboratorio detergente biodegradable a partir del D-Limoneno extraído de la cáscara de naranja tendrá un costo total de **4830** bolivianos.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

De acuerdo a los objetivos planteados para el presente trabajo de investigación y a los resultados obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

- La obtención a escala de laboratorio detergente biodegradable a partir del D-Limoneno extraído de la cáscara de naranja se llevó a en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU), perteneciente a la “Universidad Autónoma Juan Misael Saracho”.
- La cáscara de naranja tiene como propiedad fisicoquímica la humedad 68,805 %, esta propiedad puede variar ya que dependen de muchos factores como ser el lugar de cultivo, las condiciones climatológicas, tiempo de cosecha, químicos insecticidas y abonos utilizados.
- Las variables de operación utilizadas para la extracción del D-limoneno por el método de arrastre por vapor son para el diseño factorial: tamaño de partícula y se selecciona el tamaño de partícula de 2 mm y 5 mm y la cantidad de masa a utilizar de 300 g y 600 g. El equipo de extracción del D-limoneno trabaja a presión atmosférica, a una temperatura de 93°C, el agua para la refrigeración en el condensador entra a 16 °C. La hornalla de la cocina trabaja a potencia media.
- En la extracción del D-limoneno empleando 600 g de cáscara de naranja raspada de 5 mm de tamaño se obtiene un rendimiento de 8,12 %, con partículas de 2 mm se obtiene 4,78 % y en las extracciones que se trabaja con 300 g y con partículas de tamaño 5 mm se obtiene 8,835 % ; con las partículas de tamaño 2 mm se obtiene 2,479% . De estos resultados se concluye que a mayor tamaño de partícula mejora el rendimiento de la

extracción del D-limoneno, esto se debe a que al aumentar el tamaño aumenta el área de contacto con el vapor y esto hace que aumente el rendimiento.

- La metodología utilizada para extraer el D-limoneno es óptima ya que no presento ningún tipo de problemas.
- El D-limoneno es incoloro, con olor característico al de la cáscara de naranja, por lo que se concluye que cumple con las características propias del D-limoneno descritas en bibliografía.
- Las propiedades del D-limoneno obtenidas son: densidad 0,855 g/ml , índice de refracción 1,4701 % y pH de 4,75 , los resultados no varían significativamente de los datos reportados en la bibliografía. En conclusión, se considera que el D-Limoneno está dentro del rango esperado para este tipo.
- Las características del detergente en gel obtenido fueron realizadas en laboratorio siguiendo las normas establecidas para la determinación de cada uno de los parámetros, el producto obtenido cuenta con la siguiente dosificación: agua desionizada 200 ml, CMC 3 g espesante y estabilizante de pH, D-Limoneno 3 ml, glicerina 20 ml, Betaína de coco 100 ml y colorante artificial de naranja a gusto, olor característico al D-Limoneno y color de acuerdo al colorante, naranja con una presencia mínima de burbujas.
- Las propiedades obtenidas del detergente son: densidad 1,0614 %, índice de refracción 1,3917 % y 5,45 pH.
- En la composición química del D-limoneno se identificó 6 componentes mayoritarios: pinene 0,306 % , sabinen 0,127 % , myrcene 1,335 % , Beta terpinene 0,107 % , limonene 97,951 % y linalol 0,173 % . El limoneno en mayor abundancia por lo que se concluye que cumple con las características propias.
- El proceso de obtención de detergente biodegradable a partir del D-Limoneno extraído de la cáscara de naranja, fue realizado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU), perteneciente a la “Universidad Autónoma Juan Misael Saracho”. (VER ANEXO 3)

4.2 Recomendaciones

Se recomienda a estudiantes de la carrera de ingeniería química que puedan ampliar sobre el tema de la obtención de detergente biodegradable.

- Realizar un estudio de prefactibilidad para la implementación de una planta productora de D-limoneno para la obtención de un detergente biodegradable en la región.
- En futuros trabajos de investigación de extracción de aceites esenciales por el método de arrastre con vapor, estudiar la influencia de la variación de flujo en la torre.
- Realizar trabajos de investigación sobre el aprovechamiento y aplicaciones del D-limoneno en la industria de insecticidas, industrias farmacéuticas y alimenticias.
- Buscar otro proceso de obtención detergente biodegradable para uso de detergente para lavamanos ya sea con sanitizantes u otros.
- Con el presente trabajo realizado, se obtuvo resultados que demuestran que el producto obtenido cuenta con condiciones similares a los productos existentes en el mercado, demostrando que es competitivo en propiedades y costos, por lo cual se podría diversificar la producción en el departamento de Tarija.