

**OBTENCIÓN DE BIOPOLÍMEROS DEGRADABLES A PARTIR DE GLICEROL Y  
ÁCIDO CÍTRICO EXTRAÍDO DE LA CÁSCARA DE NARANJA**

**LAURA GABRIELA MARTÍNEZ GARCÍA  
JEFERSON STIVEN MEJIA HOLGUIN**

**PROYECTO INTEGRAL DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**ORIENTADOR  
DANY JOSÉ CÁRDENAS ROMAY  
INGENIERO QUÍMICO**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.**

**2024**

## NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

---

---

---

---

Dany José Cárdenas Romay  
**Director de Tesis**

---

**Jurado 1**

---

**Jurado 2**

## **DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD**

### **Presidente de la Universidad y Rector del Claustro**

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

### **Consejero Institucional**

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

### **Vicerrectora Académica**

Dra. MARÍA FERNANDA VEGA DE MENDOZA

### **Vicerrector Administrativo y Financiero**

Dr. RAMIRO AUGUSTO FORERO CORZO

### **Vicerrectora de Investigaciones y Extensión**

Dra. SUSAN MARGARITA BENAVIDES TRUJILLO

### **Secretario General**

Dr. JOSÉ LUIS MACÍAS RODRÍGUEZ

### **Decana de Facultad Ingenierías.**

ING. NALINY PATRICIA GUERRA PRIETO

### **Directora Programa de Ingeniería Química.**

ING. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

## **DEDICATORIA**

A mis padres, Luis Felipe Mejia Triana y Nelly Holguin Franco quienes me han demostrado su apoyo a pesar de la distancia y son el motor principal de mi vida, a mi hermano Bryan Anderson quien me ha demostrado que vale la pena seguir tus sueños. Finalmente, a mi familia y amigos, quienes hicieron posible este logro.

Jeferson Stiven Mejia Holguin

A mis papas Sandra Jovana García, a mi papá John Anderson Martínez, a mi abuela Yolanda y a mi abuela Angela y a mi novio que me han apoyado en el proceso, me han guiado y me han motivado a seguir con mis sueños.

Laura Gabriela Martinez Garcia

## **AGRADECIMIENTOS**

A todas aquellas personas que han sido una parte de mi vida por pequeña que fuese, especial agradecimiento a mis padres por su confianza y apoyo a lo largo de mi vida y mi formación académica con sus consejos y aliento, por confiar en mí aun cuando dudaba de mis capacidades.

A mis amigos y compañeros que a lo largo de mi formación han aportado a mi crecimiento personal y profesional, a los docentes de la Universidad de América que siempre estuvieron abiertos a responder preguntas cuando fue necesario, al personal del laboratorio por su colaboración, a mi compañera Laura Martínez por su presencia y su apoyo a lo largo de este proyecto, como amiga y como profesional.

Jeferson Stiven Mejia Holguin

Quiero agradecerles a mis papás, a mi familia, a mi novio y a mis amigos de la Universidad que me han guiado me han apoyado tanto personal como profesionalmente, a los profesores de la Universidad de América que estuvieron acompañándonos en el proceso a nuestro director Dany Cardenas por ayudarnos y guiarnos en el proceso para culminar en este proyecto.

Laura Gabriela Martinez Garcia

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	15
INTRODUCCION	16
OBJETIVOS	18
MARCO TEÓRICO	19
1. GENERALIDADES	21
1.1 Naranja	21
1.1.1 <i>Cáscara de Naranja</i>	22
1.2 Polímeros	24
1.2.1 <i>Rutas de obtención de polímeros</i>	27
1.2.2 <i>Propiedades fisicoquímicas</i>	27
1.2.3 <i>Propiedades mecánicas</i>	29
1.3 Ácido Cítrico	31
1.3.1 <i>Rutas de Obtención</i>	32
1.4 Glicerol	34
1.4.1 <i>Rutas de Obtención</i>	35
1.5 <i>Aspergillus Niger</i>	36
1.5.1 <i>Enzimas</i>	37
2. EXTRACCIÓN DEL ÁCIDO CÍTRICO A PARTIR DE CASCARA DE NARANJA MEDIANTE <i>ASPERGILLUS NIGER</i>	39
2.1 Recolección materia prima	39
2.2 Preparación materia prima	39
2.2 Fermentación de <i>Aspergillus Niger</i> en la cascara de naranja	41
2.3 Obtención de ácido cítrico	47
3. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE UN BIOPOLÍMERO	60
3.1 Obtención de Biopolímero con reactivos puros	60

3.2 Obtención de biopolímero a partir de ácido cítrico de la cascara de naranja y glicerol.	63
4. PRUEBAS FISICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS	70
4.1 Pruebas Fisicoquímicas	70
4.1.1 <i>Determinación de Humedad</i>	70
4.1.2 <i>Determinación Densidad Relativa</i>	73
4.1.3 <i>Determinación DQO</i>	76
4.1.4 <i>Índice de Acidez</i>	88
4.2 Pruebas Mecánicas	89
4.2.1 <i>Ensayo de Tensión</i>	90
5. VIABILIDAD	94
5.1 Costos escala laboratorio	94
5.2 Escala Industrial	98
6. CONCLUSIONES	99
REFERENCIAS	101

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación de la naranja.	21
<b>Figura 2.</b> Estructura de diferentes polímeros.	24
<b>Figura 3.</b> Ensayo de Tensión	30
<b>Figura 4.</b> Ensayo de dureza	31
<b>Figura 5.</b> Estructura Ácido Cítrico	32
<b>Figura 6.</b> Estructura del Glicerol	34
<b>Figura 7.</b> Aspergillus Niger	37
<b>Figura 8.</b> Diagrama de procesos preparación de materia prima	39
<b>Figura 9.</b> Despulpado de la cascara de naranja	40
<b>Figura 10.</b> Esterilización de cascara de naranja	41
<b>Figura 11.</b> Diagrama de proceso de fermentación del Aspergillus Niger en cascara de naranja	43
<b>Figura 12.</b> Caldos de Cultivo	44
<b>Figura 13.</b> Calentamiento de Caldos de Cultivo	45
<b>Figura 14.</b> Cultivo Aspergillus Niger – Caldo de Cultivo – Materia Prima	45
<b>Figura 15.</b> Cultivo Aspergillus Niger – Materia Prima	46
<b>Figura 16.</b> Etapas de maduración de la naranja	47
<b>Figura 17.</b> <i>Diagrama de proceso obtención del ácido cítrico</i>	48
<b>Figura 18.</b> Solución Torta de micelio – agua desionizada	49
<b>Figura 19.</b> Filtración al vacío disolución torta de micelio y agua destilada	50
<b>Figura 20.</b> Acidez de las muestras	56
<b>Figura 21.</b> Calentamiento de disolución para evaporación de agua	57
<b>Figura 22.</b> Diagrama de proceso obtención de biopolímero a partir de ácido cítrico y glicerol	60
<b>Figura 23.</b> Obtención de ácido cítrico	61
<b>Figura 24.</b> Obtención de ácido cítrico	62
<b>Figura 25.</b> Biopolímero a partir de ácido cítrico extraído de la cascara de naranja y glicerol	67
<b>Figura 26.</b> Biopolímero a partir de ácido cítrico puro y glicerol	69
<b>Figura 27.</b> Calentamiento de las muestras para determinar su humedad	71
<b>Figura 28.</b> Medida de densidad del biopolímero	74
<b>Figura 29.</b> Balones aforados a diferentes concentraciones de Biftalato de Potasio	79

<b>Figura 30.</b> Tubos de DQO en el termo reactor	80
<b>Figura 31.</b> Tubos de DQO	81
<b>Figura 32.</b> Espectrofotometría para medir absorbancia de cada muestra	81
<b>Figura 33.</b> <i>Muestras en agua desionizadas</i>	83
<b>Figura 34.</b> <i>Tubos con solución digestora y muestra</i>	84
<b>Figura 35.</b> Lectura DQO en espectrofotómetro	88
<b>Figura 36.</b> <i>Lectura datos de acidez para la reacción entre ácido cítrico y glicerol</i>	88
<b>Figura 37.</b> Probetas a partir del biopolímero	91
<b>Figura 38.</b> Probetas rectangulares a partir de ácido cítrico y glicerol	91
<b>Figura 39.</b> Diagrama PFD proceso industrial	99

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas de la cáscara de naranja	23
<b>Tabla 2.</b> <i>Resultado del porcentaje de acidez de cada muestra</i>	51
<b>Tabla 3.</b> Gramos de cal que se le añaden a la disolución	52
<b>Tabla 4.</b> Cantidad de gramos obtenidos de citrato de calcio en cada muestra	53
<b>Tabla 5.</b> Cantidad en mL de ácido sulfúrico de cada muestra	54
<b>Tabla 6.</b> Cantidad de sulfato de calcio	55
<b>Tabla 7.</b> Cantidad de ácido cítrico extraído en cada muestra	58
<b>Tabla 8.</b> Cantidad de cada uno de los reactivos	60
<b>Tabla 9.</b> Valores de pH	62
<b>Tabla 10.</b> <i>Peso de cada uno de los reactivos según la cantidad de moles</i>	64
<b>Tabla 11.</b> Porcentaje de participación de los reactivos según su relación molar	65
<b>Tabla 12.</b> Cantidades utilizadas para la formación del biopolímero	66
<b>Tabla 13.</b> Valores de pH del segundo polímero	66
<b>Tabla 14.</b> Cantidades de cada reactivo según su relación molar	67
<b>Tabla 15.</b> pH de cada prueba	68
<b>Tabla 16.</b> Peso de cada muestra y de los crisoles	71
<b>Tabla 17.</b> Porcentaje (%) de pérdida de masa de cada muestra	72
<b>Tabla 18.</b> Peso de cada muestra para medir su densidad	74
<b>Tabla 19.</b> Volumen desplazado por cada polímero	75
<b>Tabla 20.</b> Densidad de cada polímero obtenido	76
<b>Tabla 21.</b> DQO teórica para cada una de las muestras	78
<b>Tabla 22.</b> Volumen de solución de cada muestra	79
<b>Tabla 23.</b> Datos de absorbancia según la muestra	82
<b>Tabla 24.</b> <i>Datos de absorbancia según cada una de las muestras de los biopolímeros</i>	85
<b>Tabla 25.</b> Datos de DQO según cada una de las muestras	86
<b>Tabla 26.</b> Datos de acidez de cada muestra	89

## LISTADO DE ECUACIONES

<b>Ecuación 1.</b> Determinación porcentaje de acidez	50
<b>Ecuación 2.</b> Ecuación química para la obtención de citrato de calcio	52
<b>Ecuación 3.</b> Ecuación química para la obtención de ácido cítrico y sulfato de calcio.	54
<b>Ecuación 4.</b> Determinación de densidad	63
<b>Ecuación 5.</b> Porcentaje	64
<b>Ecuación 6.</b> % de Perdida durante el secado	72
<b>Ecuación 7.</b> Ecuación para determinar la densidad de los polímeros obtenidos.	75
<b>Ecuación 8.</b> Volumen de cada una de las muestras	78
<b>Ecuación 9.</b> Ecuación de la curva de calibración	86

## LISTADO DE SIGLAS

**pH:** Potencial de Hidrogeno.

**DQO:** Demanda química de oxígeno.

**GEI:** Gases efecto Invernadero.

**db:** Dry base o base seca.

**ucr:** Unidad constitucional repetitiva.

**ASTM:** American Society for Testing and Materials.

**NTC:** Norma Técnica Colombiana.

**ISO:** Organización Internacional de Normalización.

**PM:** Peso molecular.

**AC:** ácido cítrico.

**GL:** glicerol.

**COT:** Carbono orgánico total.

**DOT:** Demanda de oxígeno total.

**KHP:** Ftalato ácido de potasio.

**ABS:** Absorbancia.

**COP:** Peso colombiano.

**g:** Gramo

**mL:** Mililitro

**mm:** milímetro.

**L:** litros.

**°C:** Grados Celsius.

**rpm:** rotaciones por minuto

**vvm:** volumen – volumen – minuto, unidad de paso de aire en un reactor.

## RESUMEN

Debido a la situación ambiental que se vive hoy en día es necesario buscar estrategias y alternativas para mitigar el impacto ambiental, específicamente en los océanos puesto que es uno de los principales receptores de contaminación, esto debido a la gran cantidad de desechos plásticos que se generan diariamente, afectando la vida marina y los ecosistemas, debido a esto se plantea una solución alineada con iniciativas ambientales desarrollando a escala laboratorio un biopolímero degradable, con base en la extracción del ácido cítrico producto de la fermentación de cáscaras de naranja con el microorganismo *Aspergillus Níger* y glicerol que es producido en la planta de biodiesel (Bio D ubicada en el municipio de Facatativá). A partir de la revisión bibliográfica realizada previamente se determinaron las condiciones favorables de crecimiento del microorganismo. Los resultados experimentales mostraron un crecimiento exponencial a una temperatura de 30°C, seguido a esto se realizó la extracción del ácido cítrico de la cáscara de naranja partiendo de una solución de torta de micelio con agua destilada, obteniendo como resultado 5,5g/mL de ácido cítrico.

Al tener el ácido cítrico, fueron elaborados los biopolímeros, tras la reacción de polimerización del ácido cítrico de la cascara de naranja en relación molar 1:3, comparando con la reacción de polimerización del ácido cítrico puro en proporciones molares 1:1, 1:2 y 1:3 con glicerol de la planta.

Los biopolímeros sintetizados se caracterizaron y los resultados obtenidos en pruebas de porcentaje de pérdida de humedad fueron del 2 a 11%, las mediciones de pH rondaban entre el rango de 1,2 – 4,01, la densidad relativa de estos fue de 0,042-0,96 g/cm<sup>3</sup> y el DQO obtuvo resultados de 500 y 1500 mgO<sub>2</sub>/L. Finalmente teniendo estos datos se determinó que se obtuvo un biopolímero con características semejantes al poliuretano.

**PALABRAS CLAVE:** Biopolímeros, ácido cítrico, fermentación, cáscara de naranja, glicerol. *Aspergillus Níger*.

## INTRODUCCION

En la actualidad la humanidad produce más de 430 millones de toneladas de plástico al año, dos tercios de las cuales son productos de vida corta que en poco tiempo se convierten en desechos y hasta 10 millones de toneladas son vertidas anualmente en el océano, agravando la triple crisis planetaria: el cambio climático, la pérdida de naturaleza y biodiversidad, y la contaminación y los residuos. [1] [2]

Esta contaminación es letal para muchas especies, provoca efectos letales y subletales en una amplia gama de organismos en entornos marinos, de agua dulce y terrestres, así como contribuir al cambio climático. En 2019, los plásticos generaron 1.800 millones de toneladas métricas de emisiones de gases efecto invernadero, 3,4% de las emisiones mundiales, y el 90% de estas emisiones proviene de la producción de plásticos y de su conversión a partir de combustibles fósiles. Basándose en esto se han llevado a cabo diferentes investigaciones e iniciativas por diversas entidades tanto académicas como gubernamentales, desde la academia se han desarrollado investigaciones respecto a diversas formas de producir plásticos que sean degradables contribuyendo al medio ambiente. Por otro lado, desde el ámbito gubernamental se han dado incentivos y promulgado leyes respecto a los usos, disposiciones y reincorporación de los plásticos a la cadena productiva. [1] [3] [4]

En el marco de la generación de residuos encontramos los de carácter orgánico como la cascara de naranja producto de la industria de jugo de naranja tanto formal como informal que usualmente terminan en rellenos sanitarios donde producen biogás compuesto principalmente de metano y dióxido de carbono, que de no ser aprovechados se liberan a la atmosfera donde son tratados como Gases Efecto Invernadero (GEI). [5]

Este proyecto tiene como objetivo evaluar la viabilidad de incorporar los residuos de cascara de naranja de los puestos de jugos de naranja informales inicialmente, considerando las características de esta para ser aprovechadas como alimento del microorganismo *Aspergillus. Niger* que será el utilizado en la fermentación de las cascara y así producir el ácido cítrico a usar en la producción del polímero junto al glicerol. Es un subproducto del proceso productivo de biodiesel, que necesitaría de un proceso de refinación para utilizarse como materia prima, pero en el contexto de este trabajo se utilizará el glicerol directamente extraído del proceso productivo.

El propósito es integrar este residuo a la cadena productiva, en consideración con los objetivos de economía circular, así como los objetivos de desarrollo sostenible, específicamente los objetivos 12 y 13, que comprenden la producción y consumo responsable y la acción por el clima.

Según lo anterior, se proponen rutas de mitigación del problema usando estos desechos orgánicos y subproductos para obtener un producto de valor agregado que no genere impactos negativos en el medio ambiente, lo que provoca la reducción de gases de efecto invernadero y el uso de polímeros sintéticos, que son una fuente de contaminación ambiental.

Una vez explicada la problemática que abarca este proyecto, el ingeniero químico desempeña un cargo importante ya que inicialmente busca una alternativa de aprovechamiento de materias primas donde el ingeniero debe destacarse buscando la manera de optimizar el proceso de producción de ácido cítrico y a su vez del biopolímero para mejorar su rendimiento y su producción final, llevando a cabo un proceso eco amigable e innovador. Además, de que se implementan bioprocesos para aportar en el campo de polímeros llamados o conocidos plásticos obteniendo así un producto de valor agregado.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Evaluar las condiciones de desempeño de un polímero biodegradable obtenido a partir de glicerol y ácido cítrico extraído de la cáscara de naranja.

### **Objetivos específicos**

- Obtener ácido cítrico partiendo de cáscaras de naranja
- Determinar las condiciones de operación en el proceso de obtención del biopolímero
- Analizar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del polímero obtenido.

## MARCO TEÓRICO

La producción de plásticos es uno de los principales problemas medioambientales de nuestro tiempo, ya que para 2019 se duplicaron las cifras producidas en el 2000 alcanzando una producción de 460 millones de toneladas. Aproximadamente el 22% de los polímeros residuales se gestionan mal, dichos residuos se generan principalmente en la industria y en los hogares. Este tipo de contaminación asfixia a la fauna marina, deteriora el suelo, envenena las aguas subterráneas y puede causar graves consecuencias para la salud humana. Varias investigaciones como las presentadas por atribuyen el daño ambiental a la mala disposición de los desechos de la industria por falta de infraestructura necesaria para su debida recolección y tratamiento, ya que para su fabricación se usan combustibles fósiles, como el petróleo crudo, que en conjunto con el calor y diversos aditivos son transformados en polímeros. [6] [7] [8]

Considerando su proceso de fabricación, los plásticos pueden tardar cientos de años en degradarse o incluso llegar a los 1000 años para su descomposición, varios estudios han revelado que los más perjudiciales son los micro plásticos ya que estos tienen una longitud menor a 5 mm, estudios revelaron que estos son los que más daño generan ya que son ingeridos por animales marinos causando bloqueos gastrointestinales esto según. Además de ello en el mundo se encuentra una isla llamada “La isla de la basura” o “La isla de los plásticos” nombrada así dada la gran cantidad de plásticos almacenados allí pues esta tiene un área de 1,8 millones de Km<sup>2</sup> con más de 80,000 millones de trozos de plástico flotante esta isla se encuentra entre California y el Archipiélago Hawaiano, igualmente en el 2019, los plásticos generaron 1.800 millones de toneladas métricas de emisiones de gases de efecto invernadero, el 3,4% del total mundial. [9][10]

Con base en lo anterior, teniendo presente el factor contaminante se han desarrollado investigaciones sobre alternativas de producción de polímeros biodegradables sin comprometer sus propiedades. Entre estas investigaciones se encontraron diferentes procesos de producción entre ellos el replicado en 2018 en el cual se desarrolló y caracterizo un polímero a partir de ácido cítrico y glicerol; mientras que en el 2009 se compararon polímeros formados a partir de glicerol y dos ácidos carboxílicos, el ácido cítrico y el ácido tartárico; por otro lado, en el 2019 fue replicado y se acondiciono el proceso de producción de una biopelícula con el fin de obtener la mejor formulación para su fabricación. [11] [12] [13]

Basándose en lo explicado anteriormente, se presenta la siguiente investigación teórico-experimental evaluando la posibilidad y las condiciones de desempeño de un polímero biodegradable a partir de ácido cítrico extraído de la cascara de naranja y glicerol.

A continuación, se presentan algunas generalidades conceptuales relacionadas a los objetivos planteados en el presente trabajo de grado.

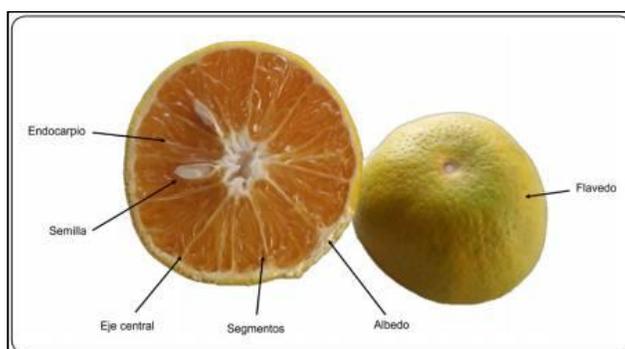
## 1. GENERALIDADES

### 1.1 Naranja

La naranja “valencia” *Citrus sinensis* es una de las principales variedades que se cultivan en el territorio colombiano, con una producción en 2016 de 497.226 toneladas de la fruta cosechadas siendo los principales productores Antioquia, Quindío, Valle del cauca y Meta. La naranja obtenida se comercializa en los principales centros de mercado de Bogotá D.C., Cali, Medellín, Pasto, Barranquilla y Cúcuta. Una fracción de esta cosecha se destina a la producción de jugos cuyo proceso genera una gran cantidad de residuos compuestos de membranas residuales de endocarpios, vesículas (pulpa residual), albedos y exocarpios. Estos desechos se han convertido en una carga para el medio ambiente, debido a su alta fermentabilidad por su alto contenido de carbohidratos, por lo que se han desarrollado proyectos para generar productos de valor agregado a partir de estos residuos, en los que destacan la obtención de pectina y aceites esenciales de la cáscara de naranja. La pectina que es posible obtener de la naranja depende del nivel de maduración del fruto a menor nivel de maduración mayor será el rendimiento de la obtención de peptinas del mismo. [14] [15] [16][17] [18]

#### **Figura 1.**

*Representación de la naranja.*



**Nota.** Esta figura representa las partes de las cuales está constituida la naranja *Citrus sinensis*. Tomado de: [5] J. E. Wong-Paz and Aguilar-Zárate. P, “Impacto de las tecnologías de extracción verdes para la obtención de compuestos bioactivos de los residuos de frutos cítricos,” *TIP*, vol. 23, 2020, doi: <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.255>.

### *1.1.1 Cáscara de Naranja*

La cascara de naranja posee elevadas propiedades bioactivas, además de ello es rica en antioxidantes y fibra. Los aceites esenciales son obtenidos principalmente de la cáscara de la naranja ya que contiene 1,5% en peso de aceite esencial, en el cual el componente mayoritario que se ha identificado es el monoterpeno D-Limoneno o (1- Metil-4-(1-Metil Etenil)-Ciclohexano) el cual se caracteriza por su particular olor a limón. A continuación, se muestra en la Tabla 1, las propiedades fisicoquímicas de la cascara de naranja con el fin de observar la cantidad de ácido cítrico, el pH, el porcentaje de Humedad y el DQO de esta con el propósito de comparar más adelante los resultados obtenidos en la parte experimental. [19] [20] [21]

En la Tabla 1, se muestran las propiedades fisicoquímicas de la cascara de naranja, donde se observa un alto porcentaje de carbohidratos y una elevada humedad, ideal para la proliferación de microorganismos en los rellenos sanitarios que producirán gases que se emitirán a la atmosfera, entre estos, Gases Efecto Invernadero (GEI). En base con las características descritas en la Figura 1, la cascara de naranja es una buena fuente de carbono para microorganismos que resulta útil en un proceso controlado y enfocado en la producción de un producto de interés como lo es el ácido cítrico. [22]

**Tabla 1.**

Propiedades fisicoquímicas de la cáscara de naranja.

PARAMETROS	RESIDUOS DE CÀSCARA DE NARANJA
pH	3.42 ± 0.02
Humedad (%)	79.83 ± 0.08
DQO (mg O <sub>2</sub> /g db)	1085 ± 55
C (% , db)	44.33 ± 0.27
H (% , db)	5,90 ± 0,06
N (% , db)	0,76 ± 0,06
O (% , db)	46.33 ± 0.41
S (% , db)	0.11 ± 0.01
Celulosa (%)	22
Hemicelulosa (%)	11
Grasa (% , db)	1.55 ± 0.17
Ceniza (% , db)	3.29 ± 0.19
Proteína (% , db)	6.16 ± 0.23
Carbohidratos (% , db)	89.0 ± 1.1
Pectina (% , db)	17 ± 5
Lignina (% , db)	3.2 ± 0.4
Azúcares neutrales	3.8 ± 0.3
Total de acidez (g de ácido cítrico/mL)	0.29 ± 0.03

**Nota.** Esta tabla muestra las propiedades fisicoquímicas de la cáscara de naranja.

Adaptado de [8] J. F. López-Aguirre, J. C. Pomaquero-Yuquilema, and López-Salazar. José Luis, “Análisis de la contaminación ambiental por plásticos en la ciudad de Riobamba,” *Polo del Conocimiento*, Dec. 24, 2020. Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available:

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8042547>

Donde:

db = Dry Base o base seca en español

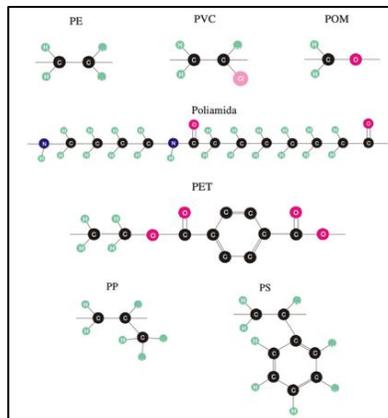
## 1.2 Polímeros

Un polímero puede definirse como una macromolécula que se forma por la unión de moléculas más pequeñas, llamadas monómeros, a través de enlaces covalentes. La unión de todas las moléculas pequeñas da paso a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite a lo largo de toda la molécula se conoce como unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica. La longitud de la cadena de un polímero está determinada por el número de ucr que se repiten en la cadena, a esto se le llama grado de polimerización, y su peso molecular viene dado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de polimerización. [23] [24]

La estructura de los polímeros consiste en el ordenamiento de las moléculas respecto a otras, además cumple la función de fijar su orientación y su cristalinidad a su vez condiciona el comportamiento del material durante el procesado y durante su vida de servicio. [25]

**Figura 2.**

*Estructura de diferentes polímeros.*



**Nota.** Esta figura representa la estructura de los diferentes tipos de polímeros. Tomado de [25] M. Beltrán, “Tema 1. Estructura y propiedades de los polímeros,” Universidad de Alicante, Alicante, España, 2011. Accessed: Apr. 04, 2024. [Online]. Available: <https://rua.ua.es/dspace/handle/10045/16883>

Por la diversidad de polímeros existentes puede tener unos 4 tipos de clasificación según su origen, según su estructura interna o la clase de monómeros que lo conforman, según sus propiedades mecánicas o químicas, y térmicas. [23]

Según su estructura interna se clasifican en polímeros amorfos son polímeros que no poseen orden en su estructura, además se comporta como una goma blanda y/o un plástico duro mientras que los polímeros semicristalinos son aquellos que poseen regiones con un ordenamiento periódico [26].

Los homopolímeros forman una sola clase de monómeros, y los copolímeros son los materiales que en su estructura existen en los distintos tipos de monómeros [26].

La clasificación número tres atiende el comportamiento frente al calor:

- **Termoplásticos:** los termoplásticos son polímeros que se pueden fundir repetidamente cuando se calientan y solidificar cuando se enfrían, manteniendo sus propiedades químicas. Estos plásticos se fabrican mediante la fusión y extrusión de resinas termoplásticas, sin formar enlaces cruzados permanentes. A diferencia de los termoestables, los termoplásticos se ablandan y pueden moldearse cuando se calientan, y se endurecen nuevamente al enfriarse. Este proceso es reversible y se puede repetir. Se les aprecia por su capacidad para reciclarlos y remodelarlos. Los termoplásticos se clasifican según el tipo de resina con un número de reciclaje del 1 al 7, conocido como el código de identificación de resina. [27]
- **Termoestables:** los plásticos termoestables son polímeros que, una vez moldeados y endurecidos, no pueden fundirse ni deformarse mediante el calor sin descomponerse. Durante su fabricación estos plásticos experimentan una reacción química que forma enlaces cruzados, creando una estructura tridimensional. Este proceso irreversible les confiere estabilidad térmica y dimensional. Los plásticos termoestables no se derriten cuando se calientan, ya que su estructura no permite el flujo plástico. En cambio, se descomponen a temperaturas elevadas. Los plásticos termoestables más comunes serían: politetrafluoroetileno (PTFE), más conocido como teflón, poliuretano, caucho, silicona, melamina, resinas epoxi, poliéster reforzado con fibra de vidrio (FRP). [27]

Como se mencionó en el documento, los polímeros contribuyen a la contaminación ambiental actual, así que se busca mitigar el impacto generado por el polímero convencional, utilizando una versión degradable del mismo, que, al cambiar su estructura química, se podrá descomponer en el medio ambiente logrando una biodegradación. Esta se trata de un proceso de degradación química llevado a cabo por agentes biológicos tales como enzimas, bacterias y microorganismos, llevado a cabo por la exposición ambiental que implica la acción de microorganismos. [28]

Un polímero biodegradable es el que puede degradarse por el medio ambiente, reduciendo así el impacto ambiental que estos materiales producen. [23]

Los biopolímeros son polímeros formados en la naturaleza durante los ciclos de todos los organismos, por esto también se les conoce como polímeros naturales. Su síntesis generalmente involucra reacciones de polimerización de crecimiento en cadenas catalizadas por enzimas de monómeros activados, que típicamente se forman dentro de las células mediante procesos metabólicos complejos. [26]

Estos biopolímeros se pueden clasificar de acuerdo con su origen de la siguiente manera

- **Origen Natural:** extraído de animales marinos, vegetales e incluso bacterias (Almidón, polisacáridos, proteínas polihidroxicarboxilatos). El almidón se considera uno de los materiales biodegradables con mayor aplicación, este puede utilizarse como aditivo biodegradable o material de sustitución en el plástico tradicional. [26][28]
- **Naturales modificados:** acetato de celulosa o poliacrilatos. [26]
- **Sintéticos:** los más importantes son el ácido poliáctico y la policaprolactona, por su facilidad de obtención, procesabilidad, versatilidad y económica obtención.
- **Combinación de los anteriores:** aquellos materiales formados por un polímero natural y un polímero sintético (mezcla de almidón y poliestireno).

La clasificación de biopolímeros permitirá identificar y clasificar el tipo de polímero obtenido mediante la experimentación, en función de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

### ***1.2.1 Rutas de obtención de polímeros***

Los polímeros suelen obtenerse por la reacción de polimerización, que consiste en sintetizar el polímero y poder generar una polimerización en una cadena, en el caso de este método depende de diferentes parámetros como las temperaturas, o el tiempo de reacción, con cada cadena un tamaño distinto y una masa molecular distinta denominada masa promedio del polímero. [29]

- **Polimerización por condensación:** consiste en que en una unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña. [30]
- **Polimerización por adición:** en este tipo la masa molecular del polímero es el múltiplo exacto de la masa molecular del monómero. [30]

La mayor parte de los sistemas poliméricos conocidos son susceptibles a la degradación en condiciones más o menos severas y por ello se pueden considerar dos tipos de procesos [31].

- Están los que inician mediante algún tipo de energía lo que origina el desarrollo y la propagación de la degradación molecular mediante reacciones secundarias.
- Los mecanismos puramente hidrolíticos dan lugar a las cadenas macromoleculares y eso se puede considerar como un proceso inverso al de una policondensación

Para el proceso de hidrolíticos el polímero debe poseer enlaces inestables, en donde debe ser hidrofílico para que el proceso de degradación ocurra en un tiempo razonable. Además, teniendo en cuenta las condiciones ambientales tales como lo son temperaturas elevadas, especialmente en presencia de oxígeno para dar lugar a procesos termo oxidativos. [31]

Una vez presentes las clasificaciones de polímeros, biopolímeros, y sus diversas rutas de obtención se evalúan las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de un biopolímero, verificando su viabilidad y evaluando la posibilidad de poder ser realizadas en la metodología.

### ***1.2.2 Propiedades fisicoquímicas***

#### ***1.2.2.a Índice de Acidez.***

Se determina mediante técnicas de valoración ácido-base y se puede expresar como la cantidad equivalente de un ácido característico de este producto natural. Otra forma de acidez es mediante el valor de pH determinándolo con un pH-metro [31]

El índice de Acidez en los polímeros se mide previamente antes de su fabricación para determinar que este se encuentra en las condiciones necesarias para transferir al horno o en distintos métodos de producción a un mezclador determinando que este cuenta con las condiciones necesarias. [32]

#### 1.2.2.b Determinación de humedad.

La determinación de la humedad en polímeros se debe medir para determinar la eficiencia de su proceso de secado, ya que, un mal proceso de secado puede dejar humedad en el producto y afectar su calidad. Esta humedad presente en el polímero reaccionara resultando en una hidrolisis de las cadenas poliméricas del polímero.

Para determinar la humedad (%) de una muestra, usaremos el procedimiento descrito en la norma ASTM D6980 para obtener el % de humedad de nuestro polímero de interés, que aplica específicamente para polímeros, para determinar su viabilidad. [33]

#### 1.2.2.c Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica analítica utilizada para medir la cantidad de calor liberado o absorbido por una muestra durante el calentamiento o enfriamiento en un rango de temperatura. Además de utilizarse para caracterizar las propiedades térmicas de un material, un calorímetro diferencial de barrido se utiliza para determinar la temperatura a la que se producen transiciones de fase concretas, incluida la temperatura de transición vítrea, los eventos de fusión y cristalización. [34]

Este se es usado generalmente para estudiar que ocurre con el polímero mientras es calentado, con el fin de determinar su capacidad calorífica, ya que al incrementar la temperatura puede causar deformaciones o cambios estructurales que pueden afectar la calidad de este. [35]

#### 1.2.2.d Determinación de densidad relativa.

La densidad relativa es una propiedad física para identificar el material, también su grado de uniformidad o simplemente para determinar la densidad promedio de un material en este caso del biopolímero esto según la NTC 907: 1997 [36]

La determinación de la densidad relativa se puede llevar a cabo principalmente por dos métodos: Desplazamiento y por la técnica de gradiente de densidad. Ambos métodos están regulados por la ASTM D792 y D1505 respectivamente.

#### 1.2.2.e DQO.

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.[37]

El DQO se define como la cantidad especificada de un oxidante que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. Ambos componentes ya sean orgánicos o inorgánicos en una muestra están sujetos a la oxidación, pero en la mayoría de los casos el componente orgánico predomina y es el de mayor interés. Esto se traduce en la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica o inorgánica de una muestra de agua, en el caso de este proyecto el agua con residuos del biopolímero. [38].

#### ***1.2.3 Propiedades mecánicas***

Las propiedades mecánicas de un material son aquellas que afectan a la resistencia mecánica y a su capacidad cuando se les aplica una fuerza. Es decir, las propiedades mecánicas son aquellas que posee un material relacionadas con sus posibilidades de transmitir y resistir fuerzas o deformaciones [39]

Las propiedades mecánicas de los polímeros en estado sólido son de naturaleza distinta a la que exhiben cuando se someten a deformaciones elevadas. [31]

##### 1.2.3.a Ensayo de tensión.

Este es un ensayo mecánico de materiales que se usa para determinar propiedades mecánicas e información relacionada con la resistencia, ductilidad y tenacidad de los materiales. Este ensayo es usado para obtener información acerca del control de calidad y poder evaluar las fallas de los materiales [40]

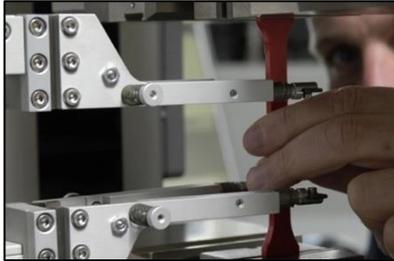
Este ensayo proporciona una base para representar la variación de los valores mecánicos según su envejecimiento, este envejecimiento ocurre cuando el biopolímero está expuesto a temperaturas extremas de calor o cuando se ha sometido por un periodo largo a la intemperie, según la ISO 527-1 e ISO 527-2 [41]

El ensayo consiste en presionar una probeta con el material que se estudiará entre mordazas para aplicarle una fuerza de tensión que va a incrementar gradualmente para elongar la probeta hasta romperla, este ensayo es de tipo destructivo y al iniciar la prueba de marca una longitud inicial.

La manera de realizar el ensayo se observa en la Figura 3. [42]

**Figura 3.**

Ensayo de Tensión



**Nota.** En la imagen se observa cómo se realiza el ensayo de tensión y la forma que debe tener el material para que el ensayo sea realizado de la manera correcta y los resultados sean óptimos.

1.2.3.b Ensayo de dureza.

Este ensayo mide la resistencia a la penetración sobre la superficie de un material efectuado por un objeto duro. Este ensayo tiene entre otros fines determinar las propiedades del polímero y su composición. Nos permite establecer las causas de fracaso y determinar si el material ha de ser reemplazado por otro. Esta prueba se realiza en un equipo shore D. La Figura 4 muestra cómo se realiza el ensayo [31].

#### Figura 4.

Ensayo de dureza



**Nota.** En la imagen se observa cómo se realiza el ensayo de dureza y el equipo que se requiere para llevar a cabo este. Tomado de [43] ISO, *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of hardness*. 2018. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/74969.html>

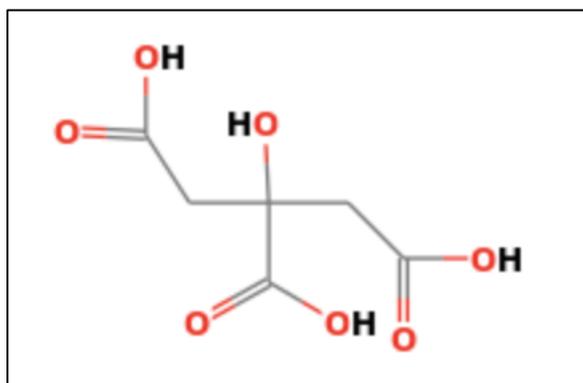
### 1.3 Ácido Cítrico

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) es uno de los ácidos orgánicos más importantes que existen en la naturaleza, sin embargo puede ser obtenido por medios experimentales de laboratorio, se encuentra en casi todos los tejidos animales y vegetales y está presente en la estructura de diferentes frutas tales como el limón, la mandarina, lima, toronja, naranja, piña, ciruela, guisantes, melocotón, así mismo se encuentra en distintas partes de la estructura animal como en músculos, huesos y sangre. Es considerado un ácido carboxílico versátil y ampliamente usado en el campo de la alimentación, también en productos farmacéuticos y cosméticos entre otros. Generalmente se encuentra en polvo o cristales transparentes, es inodoro, su punto de fusión es 153 °C, cuenta con una densidad de 1,542 g/cm<sup>3</sup> a 20°C, un pH de 2,1 no es un producto inflamable, pero si es combustible, es soluble en agua. Se puede producir mediante un proceso industrial de fermentación de melaza, además es uno de los ácidos más utilizados, y en el año 2016 se alcanzó una producción mundial de 2,1 millones de toneladas. Tiene características como la biodegradabilidad, biocompatibilidad, no toxicidad y un efecto antibacterial. Este ácido se puede producir en presencia de azúcar como sustrato, fuentes de nitrógeno, micro y macronutrientes y condiciones ambientales definidas. Finalmente, el ácido es recuperado y purificado del caldo fermentado mediante una serie de reacciones químicas. [44], [45] [46] [47]

Se puede utilizar como acidulante o conservante en la industria de alimentos. Este se produce por fermentación con el hongo filamentoso *Aspergillus Niger*. [46]

### Figura 5.

Estructura Ácido Cítrico.



**Nota.** Esta figura representa la estructura del ácido cítrico que muestra sus tres grupos carboxílicos, como es el ácido cítrico puro y su composición química. Tomado de [48] NIST, “Citric Acid,” NIST. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77929>

#### 1.3.1 Rutas de Obtención

La obtención de ácido cítrico industrialmente se da mediante la fermentación, el 90% del ácido cítrico producido en el mundo se obtiene por este método. Este método es la forma más económica y utilizada en el mundo para la obtención de este ácido debido a sus ventajas: operaciones simples y estables, una planta menos complicada y sistemas de control menos sofisticados, las habilidades técnicas requeridas son menores, el consumo energético es menor y los cortes de energía no afectan críticamente el funcionamiento de la planta. [49] [50]

Un método de obtención es utilizar el zumo de frutas cítricas como lo son el limón, la naranja y la mandarina aplicando la metodología de Scheele. [51]

#### 1.3.1.1 Fermentación.

Se realiza un proceso de fermentación en donde se usan dextrosa o melaza de caña de azúcar como materia prima y con el microorganismo *Aspergillus Niger*. Esta fermentación se lleva a cabo mediante tanques profundos (fermentación sumergida) o en tanques no profundos (fermentación de superficie). La fermentación produce ácido cítrico líquido luego se purifica, se concentra y se cristaliza. [52]

- Fermentación Sumergida: en este método el crecimiento del microorganismo se lleva a cabo en un medio líquido, donde los nutrientes del medio están disueltos de forma homogénea y el crecimiento se genera de forma uniforme. Varias ventajas de esta técnica son los altos rendimientos, la elevada productividad y el bajo costo de la mano de obra. En este método existen dos tipos de fermentadores empleados. [52] [53]
  - Fermentación Convencional con Agitación
  - El fermentador de columna de aire es el más usado debido a los bajos costos que ofrece, su tamaño y su funcionamiento.
  - Fermentación de Superficie: este método requiere de menos esfuerzo tanto en el funcionamiento como en la instalación, además de esto sus costos de energía son inferiores, aunque una de las desventajas de este método es el requerimiento de más mano de obra. [52]

A las cámaras de fermentación se les proporciona una circulación de aire eficaz para controlar a temperatura y la humedad. [52]

- Fermentación en estado sólido: consiste en hacer crecer un microorganismo sobre un sustrato, utilizando una fuente de nitrógeno y sales mineralizadas (ricas en macro y micronutrientes), bajo ciertas condiciones de humedad, pH, aireación y temperatura. [54]

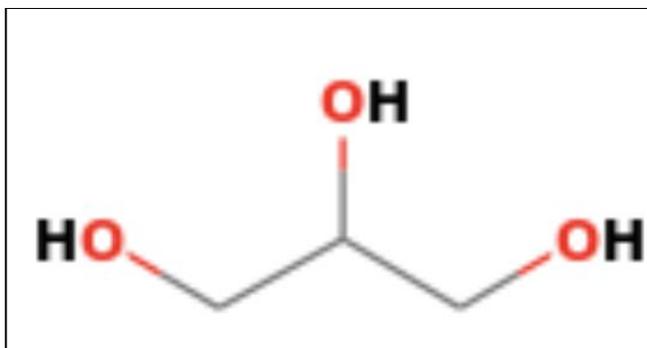
Una vez se han mencionado los métodos de obtención del ácido cítrico, el método que será implementado en el desarrollo de la metodología es el método de la Fermentación con *Aspergillus Niger* debido a que según investigaciones realizadas este es uno de los métodos más eficientes y uno de los métodos más empleados en los procesos de producción del ácido cítrico.

#### 1.4 Glicerol

El glicerol (1,2,3-propanotriol) es un trialcohol de 3 carbonos, es un líquido incoloro, de sabor dulce, inodoro y muy viscoso, su densidad es de  $1,261 \text{ g/cm}^3$ , su punto de fusión es de  $18^\circ\text{C}$  y el de ebullición es de  $290^\circ\text{C}$ . Derivado de fuentes naturales o petroquímicas, comercialmente se conoce con el nombre de glicerina, es uno de los productos más versátiles y valiosos para el ser humano. Es el principal coproducto en la producción de biodiesel y corresponde alrededor del 10% del volumen de la producción de este. Tiene diferentes aplicaciones, industriales como aditivos en la industria cosmética, medicina e industria química, también se usan para mejorar la suavidad y dar lubricación, que es una sustancia higroscópica, se puede implementar como humectante, disolvente. Se calcula que las cremas dentales representan casi un tercio del mercado del glicerol. Otra de las aplicaciones de dicho compuesto es que se exporta a países como China. Es una molécula altamente flexible, capaz de formar enlaces intra e intermoleculares. no tiene ningún carbono asimétrico. Este se encuentra formando parte de aceites y grasas vegetales y animales como mono, di o triacilglicéridos. [55] [56] [57]

**Figura 6.**

Estructura del Glicerol



**Nota.** Esta figura representa la estructura del glicerol, demostrando los tres grupos hidroxilos. Tomado de [58] ] NIST, “Glycerin,” National Institute of Standards and Technology. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=56-81-5>

### ***1.4.1 Rutas de Obtención***

Existen distintos métodos para la obtención del glicerol, como la saponificación de las grasas, el proceso de obtención de biodiesel y la obtención por lípidos.

#### **1.4.1.a Obtención por Lípidos.**

El glicerol puede ser obtenido de lípidos complejos, por síntesis orgánicas, mediante la fermentación de los carbohidratos o a partir de derivados sintéticos resultantes de la refinación del petróleo. El perfil lipídico de las microalgas se caracteriza por la cantidad de lípidos neutros, principalmente glicéridos, que representan una fuente potencial de glicerol. La microalga marina *Dunaliella salina* (Chloropyta, Chloropyceae) contiene cantidades significativas de glicerol, que puede incrementarse en respuesta a un aumento de la presión osmótica. [59]

#### **1.4.1.b Saponificación.**

El proceso consiste en calentar la grasa o el aceite con soluciones concentradas de hidróxido de sodio o potasio. Con los ácidos grasos que se producen durante la hidrólisis estos reaccionan inmediatamente con el álcali para producir una mezcla de las sales de sodio o potasio de los ácidos grasos, este proceso se usa más que todo para la fabricación de jabones. [60]

#### **1.4.1.b Síntesis de Biodiesel.**

El biodiesel o biocombustible es una mezcla, de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos, obtenido mediante la reacción de transesterificación o alcoholisis de aceites normalmente vegetales (colza, palma y girasol) que sean ricos en triacilglicerol (TAG) junto con alcoholes (etanol o metanol), siendo el metanol es más usado ya que su costo es bajo. En la síntesis de esta reacción se obtiene glicerol. [55]

Este es uno de los métodos principales para la producción de glicerol, y este se suele clasificar según su pureza, está el glicerol crudo que tiene una pureza del 15% - 80% y el glicerol puro refinado que tiene una pureza del 99,1% - 99,8%. [55]

Generalmente el glicerol crudo tiene pocos usos directos debido a la presencia de contaminantes como el metanol, agua, sales o ácidos grasos libres y su proceso de purificación es bastante costoso. [55]

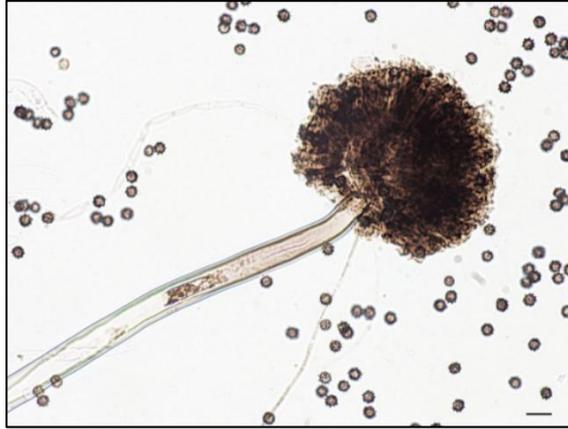
Nombrados los métodos de obtención de glicerol según la metodología el glicerol que será usado para el desarrollo del proyecto es aquel que ha sido obtenido por la síntesis de Biodiesel esto debido a que, en el departamento de Cundinamarca, específicamente en el municipio de Facatativá se encuentra situada una planta de producción de Biodiesel, de allí será traído el glicerol que se usará para el proyecto con el fin de brindar un nuevo uso para este.

### **1.5 *Aspergillus Niger***

Es uno de los microorganismos más importantes utilizados en la biotecnología debido a que se ha usado a lo largo del tiempo para la producción de enzimas extracelulares (alimentarias) y ácido cítrico además se usa para las biotransformaciones y tratamiento de residuos. Es un hongo ascomiceto filamentoso que se encuentra en todas partes en el medio ambiente, este microorganismo es muy conocido por su papel como productor de ácido cítrico ya que produce alrededor de más de un millón de toneladas métricas al año, *Aspergillus Niger* sirve como modelo de proceso de fermentación fúngica, así mismo juega un papel muy importante en el ciclo global del carbono. Este cuenta con una amplia gama de enzimas hidrolíticas y oxidativas involucradas en la descomposición de la lignocelulosa vegetal. También es reconocido por ser tan importante en el área de investigación como los efectos de factores ambientales en la supresión o activación de la exportación de varias enzimas que degradan la biomasa, entre otros. .[61][62]

## Figura 7.

*Aspergillus Niger*



**Nota.** Esta figura representa la vista microscopía del *Aspergillus Niger*. Tomado de [62] S. E. Baker, “*Aspergillus niger* genomics: Past, present and into the future,” *Med Mycol*, vol. 44, no. 1, pp. 17–21, 2006, doi: <https://doi.org/10.1080/13693780600921037>.

### 1.5.1 Enzimas

Las enzimas son proteínas constituidas por largas cadenas de aminoácidos, estas actúan como biocatalizadores. Pueden aumentar la velocidad de las reacciones químicas sin modificar la estructura de los reactantes. Estas actúan en condiciones moderadas de pH y temperatura. [63]

Para producir enzimas se puede realizar mediante fermentación, este proceso se realiza en un fermentador, biorreactor o recipiente, usando determinados sustratos que componen un medio de cultivo. Se puede dar fermentación en estado sólido o sumergido. [63]

#### 1.5.1.a Fermentación en estado sólido.

Este proceso sirve para la producción de enzimas, metabolitos y esporas, para ello se utilizan sustratos inertes como soporte sólido un ejemplo pueden ser los residuos agrícolas, los cuales deben contar con humedad suficiente para apoyar el crecimiento y el metabolismo del

microorganismo empleando fuente de nitrógeno y nutrientes, bajo control de las variables de procesamiento como el pH, la temperatura, la humedad y la aireación. [63]

- pH: los hongos se desarrollan a un pH de 3 – 4,5 y este tiende a mantenerse estable.
- Temperatura: los hongos tienden a crecer entre los 20°C y 45°C debido a que a altas temperaturas estos inhiben la germinación y la formación del producto.
- Aireación y Agitación: se debe aumentar la transferencia de oxígeno y la eliminación de CO<sub>2</sub>. En fermentaciones estáticas la aireación realiza las funciones de agitación.

Tras exponer los conceptos necesarios para entender el proyecto, de igual manera mencionados y explicados los procesos para el desarrollo en la parte experimental, se puede iniciar con esta corroborando los métodos mencionados y sugeridos por las distintas investigaciones mencionadas en el capítulo actual.

En el siguiente capítulo se describirá el desarrollo metodológico para la extracción del ácido cítrico a partir de la cascará de naranja mediante el microorganismo *Aspergillus Niger*.

## 2. EXTRACCIÓN DEL ÁCIDO CÍTRICO A PARTIR DE CASCARA DE NARANJA MEDIANTE *ASPERGILLUS NIGER*

### 2.1 Recolección materia prima

En principio se realizó la recolección de la materia prima, es decir, residuos de naranja “Valencia” usadas por los vendedores informales de jugo en la localidad de Santa Fe específicamente en 3 puestos de naranja, dos se encuentran ubicados frente de la Universidad de los Andes y el otro está ubicado en la esquina de la calle 10 con carrera 6.

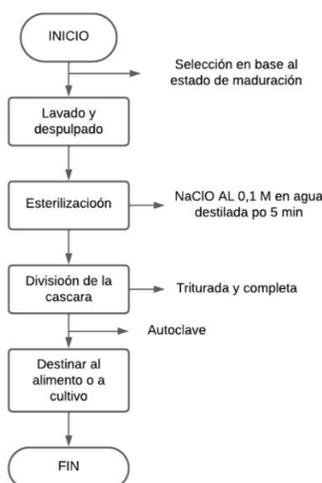
La naranja Valencia es escogida debido a que es la más común en Colombia ya que es cosechada en varias zonas del país, además que esta tiene un precio más favorable pues la naranja “Valencia” tiene un costo de COP \$60.000 24 kg y la naranja ‘Tangelo’ cuesta COP \$90.000 24 kg, por ende, los comerciantes se inclinan más a comprar naranja Valencia por su precio y su gran cosecha esto llevando a que la cascará de naranja recolectada será la naranja Valencia.

### 2.2 Preparación materia prima

El proceso de preparación de materia prima, se encuentran en el siguiente diagrama de procesos.

**Figura 8.**

*Diagrama de procesos preparación de materia prima*



**Nota.** En el diagrama de flujo se observa a detalle el proceso de preparación de materia prima.

Se procede con el proceso de despulpado y esterilización de la materia prima como se observa en la Figura 9 y Figura 10. El proceso de esterilización se realizó en dos pasos, una esterilización preliminar y una final. La esterilización preliminar se realizó con una disolución de Hipoclorito de Sodio 0,1 M y agua destilada dejándolo actuar durante 5 minutos. Para la esterilización final se usó la autoclave con el que se esterilizaron los implementos al realizar el cultivo. [64]

**Figura 9.**

Despulpado de la cascara de naranja.



**Nota.** En esta figura se observa el proceso de despulpado.

Una vez despulpadas las cascara de naranja, se lavaron para eliminar residuos que pudieran existir y poder continuar con el proceso de esterilización.

## Figura 10.

Esterilización de cascara de naranja.



**Nota.** La cascara de naranja se desinfectó con una disolución de Hipoclorito de Sodio (NaClO) y agua destilada a una concentración de 0,1M, en un litro de agua destilada se le agregaba 1 mL de Hipoclorito de Sodio (NaClO)

La cascara desinfectada fue dividida en dos tipos, completa y triturada. Para obtener la cascara triturada se usó un molino tradicional manual, para aumentar el área de exposición al microorganismo. En el caso de la cascara completa se cortó en trozos.

### 2.2 Fermentación de *Aspergillus Niger* en la cascara de naranja

La producción del ácido cítrico mediante la fermentación de sustratos depende principalmente de las condiciones de fermentación del microorganismo a utilizar entre estas se encuentran el pH, aireación, temperatura y agitación en caso de realizarse un cultivo sumergido. Según los parámetros reportados se tienen que las condiciones de crecimiento del microorganismo *Aspergillus Niger* a escala industrial varían según los autores, sin embargo, manejan un rango aproximado entre las variables. Dichas variables son la tasa de aireación con valores entre 0,25-1,25 vvm, velocidad de agitación entre 125-250rpm – en el caso de un cultivo sumergido –, el pH entre 2-6 y la temperatura entre 30-35 °C. [65] [66] [67]

A su vez se ha evidenciado la influencia de la concentración de potasio y fosforo en los rendimientos y productividad del *Aspergillus Niger* en la etapa fermentativa con 300ppm de potasio y 380 ppm de fosforo. [68]

Teniendo en cuenta lo anterior el proceso de fermentación del *Aspergillus Niger* se realizó en distintos medios de cultivo con el fin de verificar en qué medio su crecimiento era más rápido, el método a utilizar es una adaptación de en el cual utilizaban un medio de cultivo de Agar PDA con semillas de café verde inmersas en el medio. Esta investigación es adaptada a nuestro cultivo haciendo uso de agar-agar y agar-nutritivo junto a nuestra materia prima. [69]

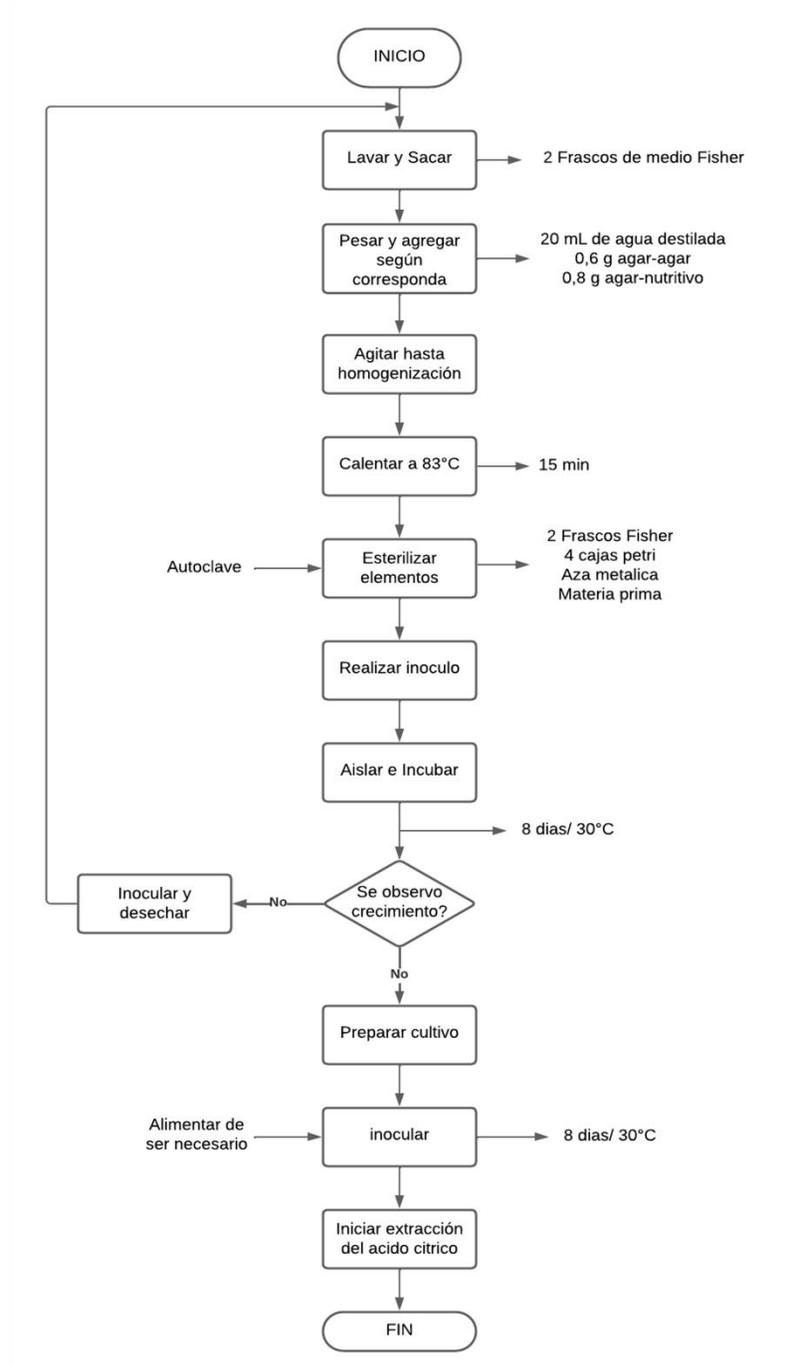
Se estudiarán los siguientes casos:

- Agar Nutritivo – Cascara completa
- Agar Nutritivo – Cascara triturada
- Agar Agar – Cascara triturada
- Agar Agar – Cascara Completa

El proceso de fermentación del *Aspergillus Niger* se presenta en la Figura 11, en donde se observa el diagrama de flujo de este proceso.

**Figura 11.**

*Diagrama de proceso de fermentación del *Aspergillus Niger* en cascara de naranja.*



**Nota.** En el diagrama de flujo se observa a detalle el proceso de fermentación del *Aspergillus Niger* en cascara de naranja.

La preparación de los caldos de cultivo se realizó en frascos de medio Fisher, considerando que el Agar-Agar se debe preparar en una relación de 15 g/ L y en el caso del Agar Nutritivo 20 g/ L. Se estimó que se iba a preparar 20 mL para cada Agar considerando agregar 10mL a cada caja de Petri donde se realizó la fermentación.

$$\frac{20g}{1L} \cdot 0,02L = 0,4 \text{ g/cu}$$

$$\frac{15g}{1L} \cdot 0,02L = 0,3 \text{ g/ cu}$$

Para la preparación del Agar-Agar se agregó 20 mL de agua destilada y 0,603 g del nutriente al primer frasco Fisher, en el segundo frasco se agregó nuevamente 20 mL de agua destilada y 0,802 g Agar-Nutritivo, cada una de estas soluciones se agitaron de manera manual hasta llegar a una homogeneización, como se observa en la Figura 12.

**Figura 12.**

*Caldos de Cultivo.*



**Nota.** Cada uno de los frascos Fisher contiene 20 mL de agua destilada y los gramos de Agar según corresponda.

Posteriormente se pasó a una plancha de calentamiento a  $83 \pm 1^\circ\text{C}$  aproximadamente durante 15 minutos, como se observa en la Figura 13, una vez terminado el proceso de calentamiento se pasa todo a esterilizar en la autoclave.

**Figura 13.**

*Calentamiento de Caldos de Cultivo.*



**Nota.** Calentamiento de los caldos de cultivo a 83°C durante 15 minutos.

Por último, se realizan los cultivos para dejar en crecimiento durante 5 días y determinar cuál cultivo presenta mayor crecimiento, como se observa en la Figura 14.

**Figura 14.**

*Cultivo Aspergillus Niger – Caldo de Cultivo – Materia Prima*



**Nota.** Se realiza el cultivo en 4 cajas de Petri cada una con Caldo de cultivo y cascara de naranja completa o triturada.

Transcurrido los 5 días se observó que el mayor crecimiento lo tuvo el Agar-Agar, teniendo un crecimiento visiblemente mayor, comparado con el cultivo que contenía Agar Nutritivo ya que este no tuvo un crecimiento observable.

Dados los resultados se pasa a realizar nuevamente un cultivo, pero en esta ocasión se realizó sin caldo de cultivo, es decir, solo la materia prima y el *Aspergillus Niger*. Para ello se realizaron dos preparaciones: una con la cascara naranja completa y otra con la triturada, se realiza el procedimiento de esterilización con la Autoclave y se realiza el cultivo como se muestra en la Figura 15.

**Figura 15.**

*Cultivo Aspergillus Niger – Materia Prima*



**Nota.** Se realiza el cultivo en 2 contenedores de aluminio, uno con cascara completa y otro con cascara triturada.

Este se deja en una incubadora entre los 28°C y 30°C aproximadamente durante 8 días la temperatura a la cual se deja el microorganismo para que ocurra su crecimiento es tomada de la investigación se observa que el cultivo con mayor crecimiento es el de cascara triturada, dados los resultados se procede hacer uso de cascara triturada para la fermentación del *Aspergillus Niger*. [47]

Antes de pasar al proceso de extracción de ácido cítrico, se alimentó el cultivo en dos ocasiones para obtener mayor producción de *Aspergillus Niger*.

El alimento se hizo con cascara de naranja de frutas en etapa de buen grado, con coloración amarilla-anaranjada y etapas inmaduras con coloración verdosa, esta descripción corresponde a la Figura 16 y la clasificación utilizada fue extraída de [70].

**Figura 16.**

*Etapas de maduración de la naranja.*



**Nota.** Se observa las distintas etapas de la cascara de naranja según su coloración.

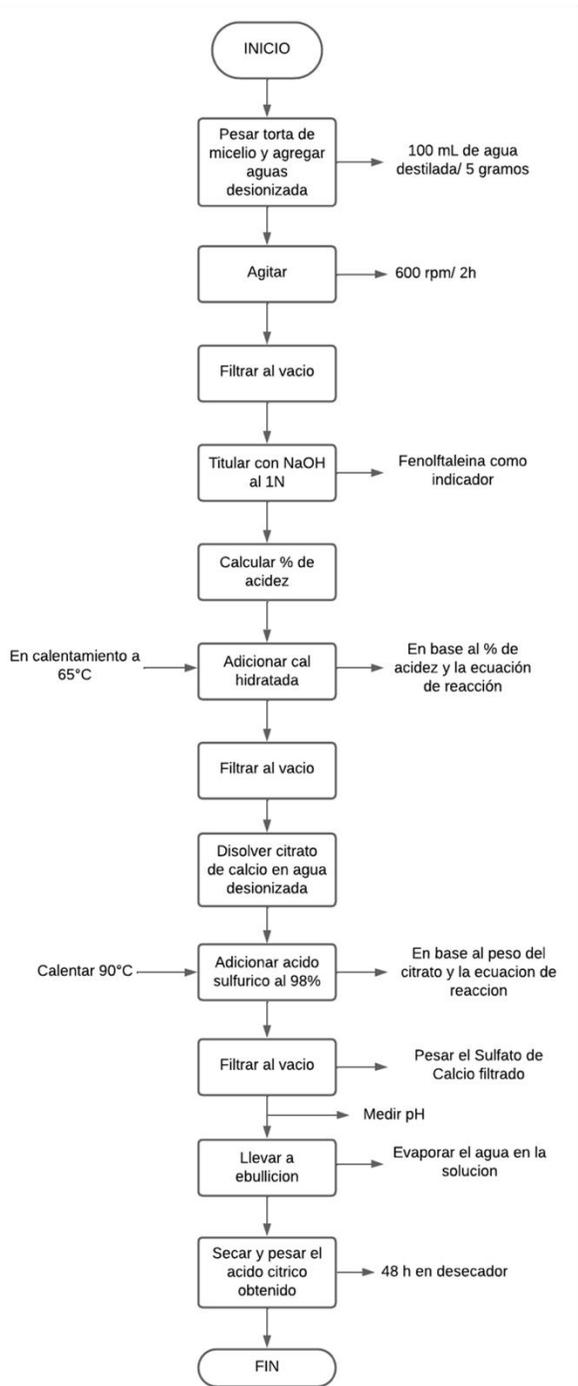
Esta selección de materia prima se realizó en base a su estado de maduración y se descartaron las que se consideraban iniciando su descomposición debido a la necesidad de poseer una mayor cantidad de carbohidratos para realizar la fermentación; en vista de la influencia de estos a la hora de obtener el ácido cítrico (entre 14-22%) de acuerdo con lo reportado en la bibliografía. [71] Finalmente, en el momento en que el microorganismo ha proliferado lo suficiente como para cubrir todo el alimento se inicia el proceso de extracción del ácido cítrico.

### **2.3 Obtención de ácido cítrico**

Para la explicación del proceso de obtención del ácido cítrico se realiza el diagrama de proceso mostrado en la Figura 17, esto con el fin de entender y observar de manera rápida el proceso de obtención del ácido a partir de la fermentación de la cascara de naranja por medio del microorganismo *Aspergillus Niger*.

**Figura 17.**

*Diagrama de proceso obtención del ácido cítrico*



**Nota.** En el diagrama de flujo se observa a detalle el proceso de obtención del ácido cítrico a partir de la fermentación de la cascara de naranja.

La obtención del ácido cítrico inicia realizando una disolución entre agua destilada y la torta del micelio en donde se hace una relación 5:100 es decir por cada 5 gramos de sustrato se adiciona 100 mL de agua desionizada, en este caso se pesaron 75 gramos de sustrato (Alimento y *Aspergillus Niger*) en 1500 mL de agua desionizada como se mencionó anteriormente, debido al volumen manejado se dividió la muestra en seis Erlenmeyer de 250mL para poder llevarlos a un agitador rotario a 600 rpm por dos horas como se muestra en la Figura 18. Este procedimiento se realizó por duplicado. [72]

**Figura 18.**

*Solución Torta de micelio – agua desionizada*



**Nota.** Disolución entre torta de micelio y agua desionizada con una relación 5:10 por cada 5 gramos de sustrato se agregan 100 mL de agua desionizada.

Terminada la agitación, llevo a cabo una filtración al vacío para eliminar las esporas de la disolución y obtener el extracto fermentado de la cascara de naranja, como se muestra en la Figura 19 [72]

**Figura 19.**

*Filtración al vacío disolución torta de micelio y agua destilada*



**Nota.** Filtración al vacío para eliminar esporas presentes en el extracto de la cascara de naranja.

Finalizada la filtración para eliminar esporas, se midió el porcentaje de acidez del extracto de cascara de naranja, mediante el método de titulación con Hidróxido de Sodio (NaOH) al 1N, y 1 gota de fenolftaleína, siguiendo la Ecuación 1.

**Ecuación 1.**

*Determinación porcentaje de acidez.*

$$Acidez = \frac{(GB)(N)(P_{eq})}{A}$$

**Nota.** En esta ecuación se muestran las variables para la determinación del porcentaje de acidez. Tomado de [73] L. Moreno and Y. A. Deaquiz Oyola, “Caracterización de parámetros fisicoquímicos en frutos de mora (*Rubus alpinus* Macfad),” *Acta Agron*, vol. 65, no. 2, pp. 130–136, Apr. 2016, doi: <https://doi.org/10.15446/acag.v65n2.45587>.

Donde:

GB: Gasto de bureta (mL)

N: Normalidad del agente titulante

P<sub>eq</sub>: Peso molecular del ácido de muestra

A: Alícuota en mL de la muestra

Los resultados del porcentaje de acidez de cada una de las muestras se observan en la Tabla 2. A cada una de las muestras se les hizo titulación por duplicado.

**Tabla 2.**

*Resultado del porcentaje de acidez de cada muestra.*

	MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3	
<b>GB (mL)</b>	1,2	0,95	2,2	2,05	0,65	0,75
<b>N</b>	1	1	1	1	1	1
<b>Peq (g)</b>	192	192	192	192	192	192
<b>A (mL)</b>	25	25	25	25	25	25
<b>% Acidez</b>	9%	7%	17%	16%	5%	6%
<b>g/L ácido</b>	9,22	7,30	16,90	15,74	4,99	5,76
<b>Promedio</b>	<b>8,26</b>		<b>16,32</b>		<b>5,38</b>	

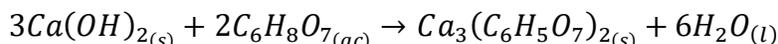
**Nota.** En esta tabla se muestran los resultados del porcentaje de acidez y concentración de cada una de las muestras.

La variación del porcentaje de acidez en las muestras se debe a la presencia de materia orgánica sólida (restos de torta de micelio) en la muestra 2, ya que como se mencionó anteriormente las muestras fueron divididas en Erlenmeyer con el fin de llevarlas a rotación constante resultando en que esta materia orgánica no se lograra distribuir uniformemente a lo largo de las 6 muestras resultando concentrada en la muestra 2 evidenciado por los resultados obtenidos en el porcentaje de acidez como se puede observar en la Tabla 2. Una forma de estandarizar estos valores ya que no se puede predecir el porcentaje de acidez resultante, es realizar todo el proceso de pesado y equivalencia en agua destilada en un solo lote de proceso, sin dividir la muestra para su introducción en la rotación por el tiempo estipulado, sin embargo, esto no se pudo realizar debido a los impedimentos a la hora de la experimentación.

Siguiendo el proceso se agrega cal hidratada para la producción de citrato de calcio, estableciendo la cantidad necesaria a partir de la ecuación química entre Hidróxido de Calcio ( $CaOH_2$ ) y Ácido Cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) como se muestra en la Ecuación 2. [52]

## Ecuación 2.

*Ecuación química para la obtención de citrato de calcio.*



**Nota.** Ecuación química balanceada que describe la reacción entre el hidróxido de calcio y el ácido cítrico para la formación de citrato de calcio.

Según la relación química en la Ecuación 2, se calcula la cantidad de gramos de cal hidratada que se deben agregar a cada muestra para obtener la formación de citrato de calcio ( $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ ) como se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.**

Gramos de cal que se le añaden a la disolución.

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
<b>ACIDO</b> (g/L)	8,256	16,32	5,376
<b>CAL (g)</b>	4,77	9,44	3,11

**Nota.** Gramos de Cal hidratada que se agregaran para cada una de las muestras de extracto de cáscara de naranja considerando la relación molar observada en la Ecuación 2.

El citrato de calcio es el resultado esperado en esta fase de la reacción de extracción de ácido cítrico propuesto por Scheele y utilizado en la actualidad tanto a escala laboratorio como a escala industrial, como se mencionó anteriormente este método tiene ventajas respecto a los otros. En adición, es el producto esperado de acuerdo con la estequiometría de la reacción como se puede ver en la Ecuación 2 y lo reportado en bibliografía. [74] [75]

Como se ha mencionó anteriormente la muestra 2 es la que mayor cantidad de ácido cítrico contiene, por ende, se le debe agregar una cantidad de 9,44 g, asimismo se le debe agregar a la Muestra 1 y 3, 4,77 g y 3,11g de Cal Hidratada respectivamente, para que ocurra la reacción y poder extraer más adelante el ácido cítrico

Para agregar la Cal se deben llevar las muestras a 65°C por una hora aproximadamente hasta llegar a ebullición, con el fin de que ocurra la reacción de precipitación y formación de citrato de calcio. Una vez se da la formación del citrato de calcio se inicia la filtración, una vez filtrada la solución se pesa la cantidad de citrato de calcio producido. Las cantidades obtenidas de citrato de calcio se observan en la Tabla 4.

**Tabla 4.**

*Cantidad de gramos obtenidos de citrato de calcio en cada muestra.*

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
<b>CITRATO DE CALCIO OBTENIDO (g)</b>	5,3	13,77	4,67

**Nota.** Se observa el citrato de calcio obtenido en cada muestra de extracto de cascara de naranja.

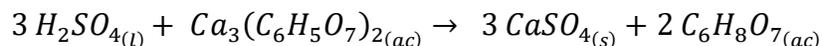
De acuerdo con la estequiometria de la Ecuación 2 los resultados teóricos para el citrato de calcio a obtener son de 10,71 g, 21,17g y 6,97g respectivamente para cada una de las muestras, la pérdida del citrato de calcio se debe a los restos que quedan en el papel filtro utilizado al momento de la filtración, ya que, al ser un compuesto con alto peso molecular [498,46 g/mol  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ ], cualquier cantidad que pueda perderse en el proceso productivo es significativo a la hora de tomar datos. A escala laboratorio se puede lavar el instrumento utilizado para la filtración para recuperar la mayor cantidad de citrato posible, pero esta cantidad que se estima quedar en el instrumento de filtrado deberá ser secada y pesada para tener la cantidad exacta de citrato obtenido ya que se utilizará en cálculos posteriores.

Luego se realiza una disolución de citrato de calcio y agua desionizada, la cual se lleva a ebullición para posteriormente agregar el ácido sulfúrico al 98%. El ácido sulfúrico se agrega con el objetivo de hacer reaccionar el citrato de calcio, lo que permite la formación de sulfato de calcio ( $CaSO_4$ ) y reformando el ácido cítrico en fase acuosa de acuerdo con lo observado en la Ecuación 3.

Con el fin de tener una reacción equilibrada nuevamente se realiza la ecuación química para la formación de Sulfato de Calcio ( $CaSO_4$ ) y Ácido Cítrico ( $C_6H_8O_7$ ). Como se observa en la Ecuación 3.

**Ecuación 3.**

*Ecuación química para la obtención de ácido cítrico y sulfato de calcio.*



**Nota.** Ecuación química balanceada que describe la reacción entre el ácido sulfúrico y el citrato de calcio para la obtención de ácido cítrico y formación de sulfato de calcio.

Teniendo en cuenta la relación molar 3:1 observada en la Ecuación 3, se debe calcular la cantidad de mL de ácido sulfúrico que se debe agregar para la formación de sulfato de calcio y la obtención del ácido cítrico. Las cantidades se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5.**

*Cantidad en mL de ácido sulfúrico de cada muestra.*

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
<b>CITRATO DE CALCIO (g)</b>	5,3	13,77	4,67
<b>ÁCIDO SULFÚRICO (g)</b>	3,13	8,12	2,75
<b>ÁCIDO SULFÚRICO (mL)</b>	<b>1,47</b>	<b>3,83</b>	<b>1,29</b>

**Nota.** La tabla muestra la cantidad de ácido sulfúrico que se debe agregar a cada una de las muestras según la relación molar 3:1, descrita en la ecuación 3.

Adicionando el ácido sulfúrico, la solución es llevada nuevamente a calentamiento con una temperatura de 90°C durante media hora aproximadamente, finalizando este tiempo se filtra obteniendo el extracto con el ácido cítrico en el sobrenadante y eliminar el sulfato de calcio sólido

producto de la reacción, las cantidades de sulfato obtenidas en cada muestra se observan en la Tabla 6.

**Tabla 6.**

*Cantidad de sulfato de calcio.*

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
<b>g de Sulfato de Calcio</b>	8,84	36,82	8,76

**Nota.** Se muestran las cantidades de sulfato de calcio obtenidas en cada muestra.

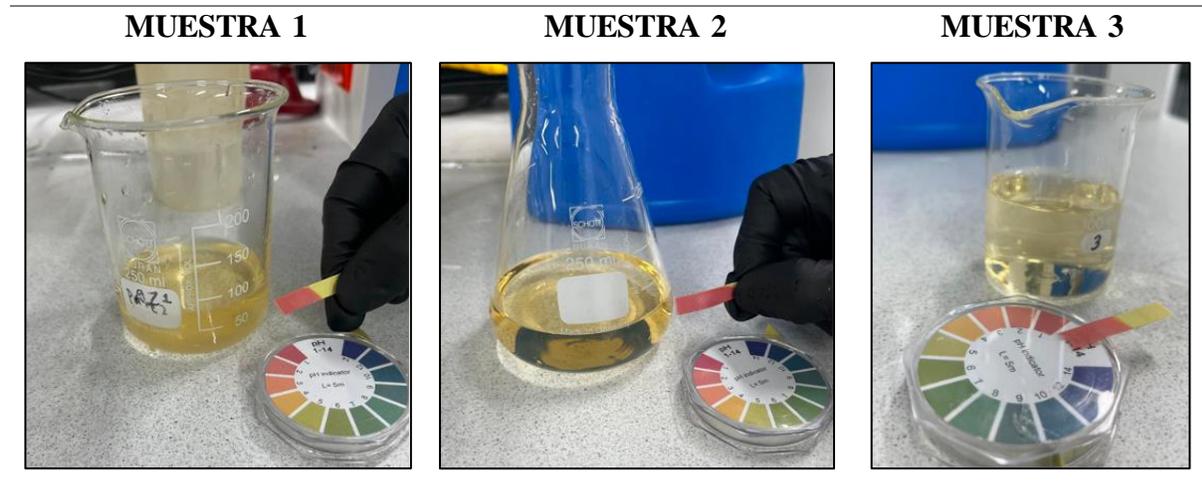
Pesando los residuos sólidos de cada una de las muestras se observa que nuevamente la muestra No 2, es la que mayor cantidad de Sulfato de Calcio produjo, como se muestra en la Tabla 6, esta muestra obtuvo una cantidad de 36,82 g de Sulfato de Calcio, comparado con los datos de las otras muestras 1 y 3, estos estuvieron por debajo 24,01% y 23,79% respectivamente. Esto debido a que la producción de Sulfato de Calcio de estas dos muestras tuvo un bajo rendimiento.

Como se evidencia en la Ecuación 3 la reacción de sulfato de calcio y ácido sulfúrico genera un subproducto que pueden considerarse residuo, sin embargo, este residuo puede ser tratado (purificado) y aprovecharse como materia prima en otros procesos productivos, ya que, el subproducto de esta reacción es el sulfato de calcio comúnmente conocido como yeso el cual se puede comercializar en la industria de la construcción generando ingresos para la planta. [65]

Para corroborar la presencia de ácido cítrico en las muestras se realizó una medición con tiras de papel indicador de pH alcanzando los valores observados en la Figura 20.

**Figura 20.**

*Acidez de las muestras*



**Nota.** Se observa la acidez de cada una de las muestras de extracto de cascara de naranja.

El pH obtenido de las muestras fue cercano a 1, lo que implica una solución de alta acidez, debido a la presencia de ácido cítrico, en caso de que no exista presencia de este o su cantidad sea mínima, la acidez puede ser por la presencia del ácido sulfúrico añadido a cada una de las muestras y esto podría causar que la solución tenga un grado alto de acidez.

Una vez determinada la acidez de la solución, se calienta a 90°C durante 40 minutos aproximadamente con el fin de reducir la cantidad de agua evaporándola, dejando únicamente el ácido cítrico diluido en estado sólido, como se muestra en la Figura 21.

**Figura 21.**

*Calentamiento de disolución para evaporación de agua*



**Nota.** Las soluciones se calientan a 90°C para evaporar el agua y obtener el ácido cítrico que se encuentran en las distintas disoluciones.

Para terminar la obtención se deja el ácido cítrico en un desecador por 40 horas, y poder pesar la cantidad extraída. Esta instancia de secado se requiere con el fin de obtener el ácido cítrico seco, sin embargo, no es necesario utilizar el equipo de desecado durante ese tiempo específico ya que el interés real es eliminar el agua del producto. Este proceso se llevó a cabo a escala laboratorio con el fin de asegurarnos de obtener el ácido cítrico lo más seco posible, pero, a escala industrial utilizar este equipo durante 40 horas es ineficiente tanto en tiempo como en energía, en costos. A escala industrial se utilizan secadores rotatorios, evaporadores, secadores de bandejas, etc. equipos especializados que permitan cumplir este paso del proceso de una forma más eficiente. [64][91][65]

La cantidad de ácido extraída en cada muestra se observa en la Tabla 7.

**Tabla 7.**

*Cantidad de ácido cítrico extraído en cada muestra.*

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
Ácido Cítrico (g)	0,634	4,31	0,575
Ácido Cítrico (g/L)	8,45	43,1	5,75

**Nota.** Se observa la cantidad de ácido cítrico extraído de cada una de las muestras.

Observando las cantidades extraídas de cada una de las muestras como se puede ver en la Tabla 7, donde la mayor cantidad de ácido cítrico extraído fue la muestra No. 2 con una cantidad de 4,31 g, como se ha evidenciado desde el inicio del experimento esta muestra era la que mostraba una mejor perspectiva respecto a la producción de ácido cítrico. La cantidad de ácido cítrico extraído fue de 8,45 g/L, 43,1g/L, 5,75g/L, respectivamente, estos valores al ser comparados con diferentes investigaciones en cuanto a las cantidades producidas en g/L, encontramos que en la concentración fue de 5,7 g/L de ácido cítrico partiendo de la fermentación de suero de leche con *Aspergillus Niger* y en se reportó una concentración de 6,9 g/L de ácido cítrico utilizando la pulpa de durazno como alimento del microorganismo. [76] [50]

La producción de ácido cítrico es alta en comparación con las investigaciones mencionadas anteriormente, sin embargo, para lograr obtener la cantidad deseada por litro, se requiere preparar una gran cantidad de sustrato, ya que, el rendimiento es bajo. Inicialmente se prepararon 75g de torta de micelio en 1,5L de agua desionizada, donde, el volumen final obtenido es de 75 mL, 100mL y 100mL, respectivamente para cada muestra, obteniendo un volumen final de 275mL del cual se produjeron 5,5g/mL de ácido cítrico.

Se considera que es ácido cítrico lo obtenido anteriormente ya que se formaron los subproductos mencionados en la literatura.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, a pesar de que es posible la producción del ácido cítrico a partir de las cascaras de naranjas utilizadas en puestos de jugo informal, su obtención requiere tiempo y la producción es baja. Considerando estos dos factores, junto a la cantidad de torta de micelio que se preparó en un inicio con las cascaras de naranja y en vista de la cantidad de ácido cítrico requerida para la producción de los polímeros propuestos, así como las pruebas a realizar, se utilizará la cantidad obtenida del proceso anterior en la formación de un polímero que será comparado en los aspectos que sean posibles con los polímeros obtenidos con el ácido cítrico puro.

### 3. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE UN BIOPOLÍMERO

#### 3.1 Obtención de Biopolímero con reactivos puros

Antes de realizar el procedimiento de obtención del biopolímero a partir del ácido cítrico extraído de la cascara de naranja y glicerol de la planta de producción de biodiesel Bio D, se realiza la obtención del biopolímero con ácido cítrico puro y glicerol puro con una relación molar 1:1 según el método empleado como se muestra en la Tabla 8. [31]

**Tabla 8.**

*Cantidad de cada uno de los reactivos*

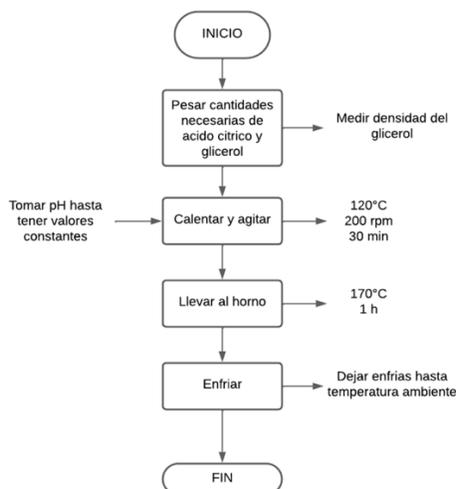
REACTIVOS	CANTIDAD
Ácido Cítrico	25 g
Glicerol	10 g (8 mL)

**Nota.** En la tabla se observan la cantidad de gramos de ácido cítrico y de mL de glicerol necesarios para la obtención del biopolímero.

Para observar todo el procedimiento se presenta en la Figura 22, el diagrama de flujo para la obtención del biopolímero a partir del ácido cítrico y del glicerol.

**Figura 22.**

*Diagrama de proceso obtención de biopolímero a partir de ácido cítrico y glicerol.*

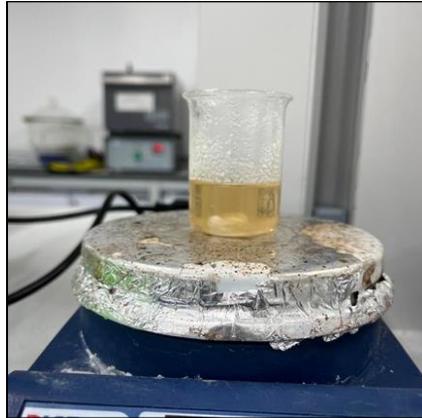


**Nota.** En el diagrama de flujo se observa a detalle el proceso de obtención del biopolímero a partir del ácido cítrico y del glicerol.

Realizada la disolución entre el ácido cítrico y el glicerol, se pasa a una plancha de calentamiento a una temperatura de  $120\pm 5^{\circ}\text{C}$  con agitación constante durante media hora hasta que la disolución se encuentre lo más líquida posible, como se muestra en la Figura 23. [31]

**Figura 23.**

*Obtención de ácido cítrico.*



**Nota.** Se observa que la disolución se calienta a una temperatura de más o menos  $120^{\circ}\text{C}$ .

Después tomar el pH inicial y transcurridos 30 minutos tomar datos cada 5 minutos hasta que la lectura sea constante, para saber que la reacción está en equilibrio. Como se muestra en la Tabla 9.

**Tabla 9.**

*Valores de pH*

<b>TIEMPO (min)</b>	<b>pH</b>
10	0,31
50	2,77
55	2,67
60	3,1
65	3,12
70	3,18
80	3,1

**Nota.** La tabla muestra los datos de pH y su comportamiento en el intervalo de tiempo definido.

Cuando la reacción ha llegado a equilibrio se pasa la solución a un molde que ingresara a un horno con una temperatura de 170°C por una hora. Finalizado el tiempo se saca la muestra y se espera que llegue a temperatura ambiente para poder observar bien la contextura del biopolímero, como se muestra en la Figura 24. [31]

**Figura 24.**

*Obtención de ácido cítrico.*



**Nota.** Cuando la muestra es sacada del horno se observa que tiene una contextura bastante dura.

En la Figura 18 podemos observar el biopolímero, este es un sólido rígido con textura suave, en base a esta prueba preliminar se comprueba la viabilidad de obtener un biopolímero a partir de ácido cítrico y glicerol.

### **3.2 Obtención de biopolímero a partir de ácido cítrico de la cascara de naranja y glicerol.**

En este apartado se realizó el proceso de obtención del biopolímero a partir de ácido cítrico extraído de la cascara de naranja y glicerol de la planta de fabricación de biodiesel Bio D ubicada en el municipio de Facatativá, el glicerol obtenido de esta fue sacado directamente de su proceso productivo, el cual no tiene ningún tratamiento a comparación de su glicerol comercial, ya que al saber el uso que se le iba a dar la empresa decide sacarlo directamente del proceso, indicando que es un compuesto contaminado por el proceso, es decir que no ha sido refinado, esto con el propósito de evaluar las posibilidades de hacer uso de este en el proceso de fabricación del biopolímero, observando su eficiencia y evaluando la posibilidad de usarlo así se encuentre contaminado Debido a que el glicerol de la planta de biodiesel no es puro, este se encuentra a una concentración del 80%, y con energía de 3800 Kcal/Kg. Para medir la densidad se utilizó el método empleado con la Ecuación 4. [77] [78]

#### **Ecuación 4.**

##### *Determinación de densidad*

$$\rho = \frac{m}{v}$$

**Nota.** Con esta ecuación se puede calcular la densidad del glicerol, teniendo el peso del líquido y el volumen del instrumento con el que se realizara la prueba, en este caso un picnómetro de 25mL.

El peso del glicerol fue de 31,621 g y el volumen del picnómetro era de 25 mL, utilizando la Ecuación 4 podemos determinar la densidad del glicerol la cual es de 1,265 g/mL, esto comparando con la densidad del glicerol puro que es de 1,261 g/cm<sup>3</sup>. Se observa que las densidades son muy similares. Permitiendo continuar el proceso de obtención del polímero. [79]

Como se mencionó en el capítulo anterior, la producción del ácido cítrico no fue la necesaria por ello únicamente se pudo realizar la prueba a una concentración 1:3, es decir, por cada 3 moles de ácido cítrico se producen 6 moles de glicerol, Al establecer las relaciones molares que se van a trabajar, se inicia multiplicando el peso molecular de cada uno de los reactivos por las moles. El peso molecular del ácido cítrico es de 192, 12 g/mol y el del glicerol es de 92,09 g/mol, para obtener el peso de cada uno de los reactivos en unidades de masa, el PM se multiplica por las moles asignadas en un inicio dando como resultado lo observado en la Tabla 10.

**Tabla 10.**

*Peso de cada uno de los reactivos según la cantidad de moles*

<b>Proporción (AC:GL)</b>	<b>Moles AC</b>	<b>Moles GL</b>	<b>masa AC (g)</b>	<b>Masa GL (g)</b>	<b>Masa Total (g)</b>	
<b>1</b>	<b>1</b>	3	2	576,37	184,19	760,56
<b>1</b>	<b>2</b>	3	4	576,37	368,38	944,74
<b>1</b>	<b>3</b>	3	6	576,37	552,56	1128,93

**Nota.** En la tabla se observan el peso de cada uno de los reactivos según la cantidad de moles asignada y la masa total para llevar a cabo la reacción según la relación molar respectiva.

Una vez se obtiene la cantidad en gramos de cada reactivo y la masa total según la relación molar se calcula el porcentaje de participación de cada uno, a partir de la ecuación 5.

**Ecuación 5.**

Porcentaje

$$\text{Porcentaje de Participación} = \left( \frac{PM}{P_T} \right) * 100$$

**Nota.** En la ecuación se observa cómo se va a calcular cada uno de los porcentajes de los reactivos según su relación molar

Donde:

$PM$  = Peso molecular del reactivo

$P_T$  = Peso total de la reacción química

Teniendo la ecuación, se calcula uno de los porcentajes, y los resultados se pueden observar en la Tabla 11.

**Tabla 11.**

Porcentaje de participación de los reactivos según su relación molar

Proporción (AC:GL)		%AC	%GL
1	1	75,78%	24,21%
1	2	61,00%	38,99%
1	3	51,05%	48,95%
2	1	86,22%	13,78%

**Nota.** Se muestra en la Tabla el porcentaje de participación de cada uno de los reactivos según su relación molar.

Al obtener el porcentaje de participación de cada uno de estos, se procede a realizar una base de cálculo para saber la masa necesaria de cada reactivo, con una masa final deseada, en este caso se cuenta con una masa de 5 gramos de ácido cítrico, el cual fue extraído de la cascara de naranja, en base a eso se realiza una masa total del polímero de 10 gramos, con relación molar 1:3 para así obtener la cantidad correcta de cada uno de estos, esta base de cálculo es realizada para cada una de las muestras a realizar en este proyecto.

Las cantidades empleadas para la fabricación del biopolímero degradable a partir del ácido cítrico de la cascara de naranja se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12.**

*Cantidades utilizadas para la formación del biopolímero.*

REACTIVOS	CANTIDAD
Ácido Cítrico	5,11 g
Glicerol	3, 88 mL

**Nota.** En la tabla se observan las cantidades a utilizar para la fabricación del biopolímero, con una relación molar 1:3.

Para la obtención del biopolímero se utiliza el procedimiento reportado. Como se mencionó anteriormente para saber que la reacción llegó a equilibrio se toma el pH de la reacción cada 10 minutos. Debido a la poca cantidad, en este caso, la medición del pH se inicia a partir del minuto 5, como se observa en la Tabla 13. [31]

**Tabla 13.**

*Valores de pH del segundo polímero.*

TIEMPO (min)	pH
0	0,66
5	0,77
10	0,98
20	1,18
30	1,2
40	1,2

**Nota.** Se observan los datos de pH en cada intervalo de tiempo.

El resultado del polímero obtenido a partir del ácido cítrico de la cascara de naranja y glicerol se muestra en la Figura 25.

**Figura 25.**

*Biopolímero a partir de ácido cítrico extraído de la cascara de naranja y glicerol.*



**Nota.** Se muestra el biopolímero resultante obtenido a partir de ácido cítrico extraído de la cascara de naranja y glicerol de la planta de biodiesel, realizado con una relación molar 1:3.

Debido a la baja producción obtenida de ácido cítrico, se procede a realizar tres pruebas del polímero a diferentes relaciones molares utilizando el ácido cítrico proporcionado por el laboratorio de la Universidad de América y el glicerol de la planta Bio D. De acuerdo con lo anterior para estas tres muestras las relaciones utilizadas fueron 1:1, 1:2 y 1:3. Las cantidades de cada una se observan en la Tabla 14. [31]

**Tabla 14.**

*Cantidades de cada reactivo según su relación molar*

<b>RELACION MOLAR</b>	<b>ÁCIDO CÍTRICO (g)</b>	<b>GLICEROL (mL)</b>
1:1	22,73	5,77
1:2	18,30	9,28
1:3	15,32	11,65

**Nota.** En la tabla se observan las cantidades a utilizar para la fabricación del biopolímero, con una relación molar 1:1, 1:2 y 1:3, estos se hicieron por duplicado.

Una vez más se repite el procedimiento, para obtener el biopolímero. Para determinar el estado de la reacción se debe tomar datos de pH hasta que este sea casi que constante debido a que esto

indica que la reacción ya se encuentra en equilibrio, para estas muestras se dejaron transcurrir 30 minutos aproximadamente antes de iniciar la lectura de pH, con el fin de que la disolución se encuentre lo más líquida posible ya que ha permanecido un tiempo prudente en una plancha de calentamiento a 120°C, cuando se observa que el ácido cítrico empieza a solubilizarse y que la disolución es cada vez más homogénea, se empieza la lectura de pH cada 10 minutos aproximadamente. Los datos tomados de cada una de las pruebas se encuentran registrados en la Tabla 15, así como su respectiva diferencia de tiempo. [31]

**Tabla 15.**

*pH de cada prueba.*

TIEMPO (min)	PRUEBA 1 (1:1)	PRUEBA 2 (1:2)	PRUEBA 3 (1:3)
	pH		
30	1,06	1,2	0,8
35	1,33	1,49	1,07
45	1,33	1,9	1,16
55	-	1,9	1,17

**Nota.** En la tabla se observan los valores de pH con cada una de las relaciones molares 1:1, 1:2 y 1:3.

Justo después de que la reacción llega al equilibrio se pasa cada una de las muestras a un molde para poderlas pasar al horno a 170°C y dejarlas por una hora allí. Cuando el proceso ha finalizado las muestras se observan en la Figura 26.

**Figura 26.**

*Biopolímero a partir de ácido cítrico puro y glicerol.*



**Nota.** Se muestra como quedó el biopolímero de cada una de las muestras a partir de ácido cítrico puro y glicerol de la planta de biodiesel, realizado con una relación molar 1:1, 1:2 y 1:3.

La forma de los biopolímeros obtenidos como se muestra en la Figura 22, concuerda con la apariencia de las investigaciones, al menos los polímeros formados a partir de las relaciones molares 1:2 y 1:3, acercándose más el biopolímero con relación molar 1:3, este polímero al estar recién sacado del horno y durante 2 horas después, tenía una textura rígida y un cristalina, al pasar un día con una textura suave y se podía manipular sin agregar el sonido de la música. [27] [80] [81]

Para determinar que el biopolímero puede asimilarse a un poliuretano, se le practicaran diferentes pruebas fisicoquímicas y mecánicas con el fin de comparar los resultados con las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los poliuretanos con el fin de establecer qué tipo de polímero se ha obtenido, las pruebas a realizar se encuentran en el capítulo 4.

## **4. PRUEBAS FISICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS**

Como se mencionó en capítulos anteriores, un polímero biodegradable es el que el medio ambiente puede degradarse por su misma palabra, se fabrican para reducir el impacto ambiental de la mayoría de los polímeros sintéticos porque se fabrican con materias primas como el gas natural, carbón y petróleo. Con base en esta definición, al desecharse un envase biodegradable, se transforma su estructura molecular y junto a esto sus propiedades físicas y químicas por la influencia de agentes ambientales. [82]

### **4.1 Pruebas Fisicoquímicas**

Para analizar el tipo de polímero que se obtuvo, se realizan distintas pruebas para medir sus propiedades fisicoquímicas.

#### ***4.1.1 Determinación de Humedad***

Para determinar el porcentaje de humedad de la muestra, se realizó el procedimiento descrito en la norma ASTM D6980, que aplica específicamente en polímeros, para determinar la viabilidad.

El procedimiento para realizar la determinación de humedad se inicia pesando los crisoles que se usaron para la prueba, una vez estos han sido pesados se pasan al horno a una temperatura de 105°C por 30 minutos, transcurrido este tiempo se pesan nuevamente los crisoles en una balanza analítica con sensibilidad de  $\pm 0,0001$ . [33]

Cuando los crisoles han sido pesados, se pesan 5 gramos de cada una de las muestras realizadas anteriormente, excepto la muestra fabricada con ácido cítrico extraído de la cáscara de naranja dado que al ser tan bajo el porcentaje de extracción del ácido, la muestra no cuenta con un peso mayor a 5 gramos por ello en este caso se pesa 1 gramo de esta. Enseguida de esto se ponen en el horno cada una de las muestras por dos horas y media a una temperatura de 115°C como se observa en la Figura 27.

**Figura 27.**

*Calentamiento de las muestras para determinar su humedad.*



**Nota.** En esta imagen se observa cada una de las muestras en los crisoles dentro del horno a una temperatura de 110°C por 2 horas y 30 minutos, la muestra 1 es la muestra con una concentración 1:1, la muestra 2, es la de concentración 1:2, la muestra 3 es con concentración 1:3 y la muestra 4 es la que fue realizada a partir de ácido cítrico de la cascara de naranja el cual se encuentra a una concentración 1:3

Al final del calentamiento se vuelven a pesar cada muestra, los resultados de los pesos de cada muestra se observan en la Tabla 16.

**Tabla 16.**

*Peso de cada muestra y de los crisoles*

MUESTRA	PESO INICIAL CRISOL (g)	PESO INICIAL MUESTRA (g)	PESO CRISOL SECO(g)	PESO INICIAL MUESTRA + CRISOL SECO (g)	PESO MUESTRA SECA + CRISOL SECO (g)
<b>1</b>	23,4	5	23,4	28,4	<b>27,98</b>
<b>2</b>	24,3	5	24,3	29,3	29,19
<b>3</b>	25,5	5	25,49	30,49	30,39
<b>4</b>	25,3	1	25,28	26,28	<b>26,17</b>

**Nota.** En la tabla se observan los pesos iniciales de las muestras y de los crisoles, y los pesos finales, cuando los crisoles y las muestras han pasado el debido tiempo en el horno.

Para saber el % de pérdida de humedad, se debe emplear la Ecuación 6.

### Ecuación 6.

*% de Perdida durante el secado.*

$$\% \text{ Perdida durante el secado} = \frac{100(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)}$$

**Nota.** Esta ecuación es usada para obtener el porcentaje de pérdida de peso de las muestras durante el secado. Tomado de [33] Estados Unidos de México - Secretaría de Economía, “Industria Azucarera Y Alcohólica - Determinación De Humedad En Muestras De Azúcares Cristalizados,” 2011, Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available:

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/114889/NMX-F-294-SCFI-2011.pdf>

Donde:

$m_1$ : Masa del crisol (g)

$m_2$ : Masa del crisol seco + masa de la muestra antes del secado (g)

$m_3$ : Masa del crisol seco + masa de la muestra después del secado (g)

Los resultados de porcentaje (%) de pérdida de masa durante el secado de cada una de las muestras se observan en la Tabla 17.

**Tabla 17.**

*Porcentaje (%) de pérdida de masa de cada muestra.*

MUESTRA	% PERDIDA DE MASA DURANTE EL SECADO
1	8%
2	2%
3	2%
4	11%

**Nota.** En la Tabla se observa el porcentaje (%) de pérdida de masa de cada una de las muestras y como se observa la muestra con mayor porcentaje de pérdida es la muestra 4 es decir la muestra que fue realizada a partir de ácido cítrico extraído de la cascara de naranja.

Estos resultados son similares comparados con los encontrados en bibliografía, ya que en [31] se reportan valores de pérdida de humedad del 2,1% para polímeros con la misma relación molar,

esto aplica para las muestras 2 y 3. Las muestras 1 y 4 presentan una pérdida de humedad bastante elevada a comparación de sus semejantes, puede deberse, en la muestra 4 (11%), a que se usara 1g del polímero, implicando una mayor relevancia en la cantidad de perdida de humedad en el secado. Por otro lado, la muestra 1 presenta un elevado porcentaje de perdida de humedad (8%), debido a que al salir del horno esta tiene una textura altamente viscosa y con partes en estado líquido dentro del molde, por ende, al realizar la prueba de humedad se obtiene un dato elevado de porcentaje de perdida de humedad.

#### ***4.1.2 Determinación Densidad Relativa***

La gravedad específica o densidad relativa de un sólido es una propiedad que se mide para identificar un material, siguiendo los cambios físicos de la muestra esto indicando el grado de uniformidad entre las diferentes unidades de muestreo o también se usa para indicar la densidad promedio de un gran artículo en este caso se usada para saber la densidad promedio del polímero que ha sido fabricado.[36]

Los cambios de densidad en un material se deben a diferencias concentradas en la cristalinidad, pérdida de plastificante, absorción de solvente u otras causas. Las densidades de los materiales no siempre son las mismas debido a que se deben presentar diferencias en la cristalinidad, su porosidad, composición entre otras características que pueden ser afectadas. [83]

Para determinar la densidad relativa de cada muestra se usa el método de la probeta con agua. Este método se inicia agregando cierta cantidad de Agua en la probeta en nuestro caso se agregaron 50 mL de agua desionizada a una probeta de volumen de 100 mL, seguido a esto se procede a pesar cada una de las muestras obtenidas anteriormente, el peso de cada muestra se observa en la Tabla 18.

**Tabla 18.**

*Peso de cada muestra para medir su densidad*

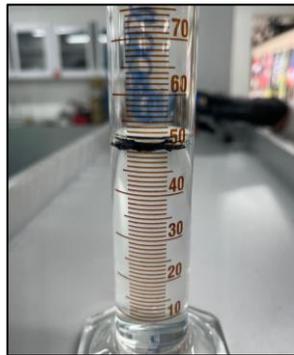
MUESTRA	PESO (g)
1	2,88
2	0,49
3	0,23
4	0,084

**Nota.** En la tabla se observan los pesos de cada una de las muestras, la muestra 1 corresponde a la concentración 1:1, la muestra 2 corresponde a la concentración 1:2, la muestra 3 corresponde a la concentración 1:3 y la muestra 4 corresponde a la concentración 1:3 pero esta fue realizada con el ácido cítrico de la cascara de naranja.

Una vez pesadas las muestras se sumergen cada una dentro del agua y así observar el nivel del agua desplazado, como se observa en la Figura 28.

**Figura 28.**

*Medida de densidad del biopolímero.*



**Nota.** En la Figura se observa la prueba para determinar la densidad de un sólido mediante el método de la probeta.

Para saber la densidad de cada polímero, se inicia restando la diferencia de volúmenes para saber su volumen, estos datos se muestran en la Tabla 19.

**Tabla 19.**

*Volumen desplazado por cada polímero.*

MUESTRA	VOLUMEN FINAL PROBETA (mL)	VOLUMEN DESPLAZADO POR CADA POLÍMERO (mL)
1	53	3
2	52	2
3	52	2
4	52	2

**Nota.** En la tabla se observa el volumen que fue desplazado por cada una de las muestras, esto se hace restando el volumen final menos el volumen inicial que sería 50 mL.

Conociendo el volumen de cada muestra, se realiza el cálculo de densidad, en el que se usa la Ecuación 7.

**Ecuación 7.**

*Ecuación para determinar la densidad de los polímeros obtenidos.*

$$\rho = \frac{m}{v}$$

**Nota.** Esta es la ecuación general para determinar la densidad de cualquier material sea sólido o líquido.

Donde:

r = Densidad del material

m = masa del material

v = Volumen del material

Los datos de densidad obtenidos utilizando la Ecuación 6. fueron tabulados para cada uno de los polímeros en la Tabla 20.

**Tabla 20.**

*Densidad de cada polímero obtenido*

MUESTRA	PESO (g)	VOLUMEN DESPLAZADO POR CADA POLÍMERO (mL)	DENSIDAD r (g/cm <sup>3</sup> )
1	2,88	3	0,96
2	0,49	2	0,245
3	0,23	2	0,115
4	0,084	2	0,042

**Nota.** En la Tabla se observa los datos de densidad obtenidos para cada una de las muestras fabricadas.

La muestra 3 y 4 presentan los valores de densidad más bajos comparado con la muestra 1 y 2, la muestra 3 y 4 arrojan datos de densidad de 0,115 (g/cm<sup>3</sup>) y 0,042 (g/cm<sup>3</sup>), como se mencionó en el capítulo 3, el polímero obtenido se puede llegar a determinar que es un poliuretano por su textura y su apariencia, pero para determinar esto con seguridad se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas, las propiedades de los polímeros, no tiene unos datos exactos se puede categorizar un rango de sus propiedades, según las investigaciones realizadas, muestran que los poliuretanos pueden tener densidades desde los 0,020 (g/cm<sup>3</sup>) hasta 0,1 (g/cm<sup>3</sup>), lo que indicaría que las muestras 3 y 4 corresponden a los polímeros específicamente al grupo de poliuretano según los resultados obtenidos en la Tabla 20. [84], [85], [86]

#### **4.1.3 Determinación DQO**

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad especificada de un oxidante que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas, la cantidad de oxidante consumida se expresa como su equivalente de oxígeno. A los componentes orgánicos e inorgánicos de una muestra están sujetos a oxidación, pero suelen ser el componente orgánico predomina y de mayor interés. [38]

El DQO se usa generalmente para medir contaminantes en aguas tanto residuales como naturales, Otros valores analíticos relacionados son: [38]

- DBO (Demanda bioquímica de oxígeno: es una medición del oxígeno consumido por microorganismos bajo condiciones específicas.
- COT (Carbono orgánico total): mide la cantidad de carbono orgánico en una muestra.
- DOT (Demanda de oxígeno total): mide la cantidad de oxígeno consumido mediante todos los elementos en una muestra cuando se alcanza la oxidación completa.

En este proyecto se calcula el DQO, para calcular el oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica o inorgánica de una muestra de agua, en este proyecto el agua con residuos del biopolímero.

La demanda química de oxígeno (DQO) se va a determinar por dos métodos:

#### 4.1.3.1 Reflujo cerrado, método colorimétrico.

Para calcular el DQO mediante el método de reflujo cerrado, se debe realizar primero la curva de calibración para saber la ecuación que se usará para determinar el DQO de cada muestra. [38]

La curva de calibración se debe realizar preparando al menos 5 muestras de Biftalato de Potasio ( $C_8H_5O_4K$ ) a diferentes concentraciones. Para realizar estas soluciones, se debe tener en cuenta los valores teóricos que brinda la NTC 3629 y en esta menciona que al disolver 425 mg de biftalato ácido de potasio (KHP) en 1000 mL de agua desionizada se tiene una DQO teórica de 500 mgO<sub>2</sub>/L. Teniendo la DQO teórica, se dice que se va a preparar las soluciones para la DQO teórica mostradas en la Tabla 21.

**Tabla 21.**

*DQO teórica para cada una de las muestras*

<b>MUESTRA</b>	<b>DQO TEORICA (mgO<sub>2</sub>/L)</b>
<b>1</b>	5000
<b>2</b>	4000
<b>3</b>	3000
<b>4</b>	2000
<b>5</b>	1000
<b>6</b>	500

**Nota.** En la Tabla se observa la DQO teórica que se tiene para 6 muestras y en base a ello calcular el volumen de cada muestra según su concentración.

Empezando con el procedimiento se pesa 5,1 g de biftalato Acido de Potasio (KHP) para diluirlo en 1 L de agua desionizada, esta sería la solución estándar de biftalato de Potasio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>K) para realizar la curva de calibración. Una vez se tiene la solución, se calcula el volumen de esta para cada muestra con DQO teórica, según la Tabla 19. Para saber el volumen se emplea la Ecuación 8.

**Ecuación 8.**

*Volumen de cada una de las muestras*

$$v_1 = \frac{v_2 * C_2}{C_1}$$

**Nota.** Para saber el volumen 2 se emplea la ecuación general para realizar disoluciones, se calcula el volumen 1 o inicial que sería la cantidad de solución que se añade para llegar a los 100 mL siguiendo los datos teóricos ya que se sabe que con 1 L de solución se tiene una DQO teórica de 6000 mgO<sub>2</sub>/L.

Donde:

$v_1$  = Volumen de solución

$v_2$  = Volumen final

$C_1$  = DQO teórica de 600 mgO<sub>2</sub>/mL

$C_2$  = DQO según cada concentración

Haciendo uso de la ecuación 7 se sabe la cantidad de mL de solución que se debe añadir a cada una de las muestras. Los datos obtenidos se observan en la Tabla 22.

**Tabla 22.**

*Volumen de solución de cada muestra*

MUESTRA	DQO TEORICA (mgO <sub>2</sub> /L)	v <sub>2</sub> (mL)
1	5000	83,33
2	4000	66,67
3	3000	50,00
4	2000	33,33
5	1000	16,67
6	500	8,33

**Nota.** En la Tabla se observan los datos de volumen de solución que se deben agregar, y luego completar los 100 mL con agua desionizada.

Teniendo el volumen de solución de cada una de las muestras se agrega esto a un valor aforado y con agua desionizada se completan los 100 mL, como se observa en la Figura 29.

**Figura 29.**

*Balones aforados a diferentes concentraciones de Biftalato de Potasio.*

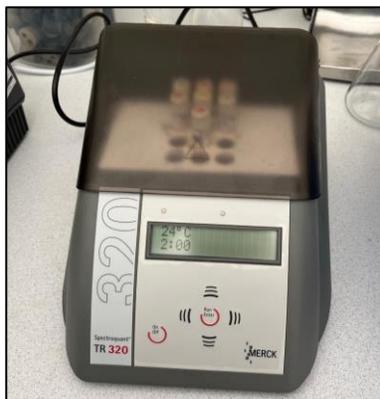


**Nota.** En la Figura se observan los valones aforados con cada una de la concentración de Biftalato de Potasio.

Una vez realizada cada una de las muestras, se agrega a cada uno de los tubos del Kit de DQO los cuales ya contienen la solución digestora 1 mL de cada una de las muestras y para determinar un blanco se agrega 1 mL de agua desionizada. Al finalizar este proceso se llevan los tubos de DQO al termo reactor por 2 horas a 150°C, como se observa en la Figura 30.

**Figura 30.**

*Tubos de DQO en el termo reactor.*



**Nota.** En la Figura se observan los tubos de DQO, estos contienen 1 mL de solución de Ftalato de Potasio a diferentes concentraciones y solución digestora.

Cuando acaba su proceso el termo reactor se sacan los tubos y se dejan en un gradillo hasta que lleguen a temperatura ambiente, como se observa en la Figura 31. El tiempo de enfriamiento aproximado es de 20 minutos.

**Figura 31.**

*Tubos de DQO*



**Nota.** En la Figura se observan los tubos de DQO, cuando ya son sacados del termo reactor para que lleguen a temperatura ambiente.

Al momento de los tubos llegar a temperatura ambiente se mide su absorbancia en el espectrofotómetro con una longitud de onda de 600 nm. Como se observa en la Figura 32.

**Figura 32.**

*Espectrofotometría para medir absorbancia de cada muestra.*



**Nota.** En la Figura se observan una de las muestras en el espectrofotómetro para medir su absorbancia.

Finalizado el proceso de lectura de absorbancia de cada una de las muestras se toman los datos, los datos se observan en la Tabla 23.

**Tabla 23.**

*Datos de absorbancia según la muestra*

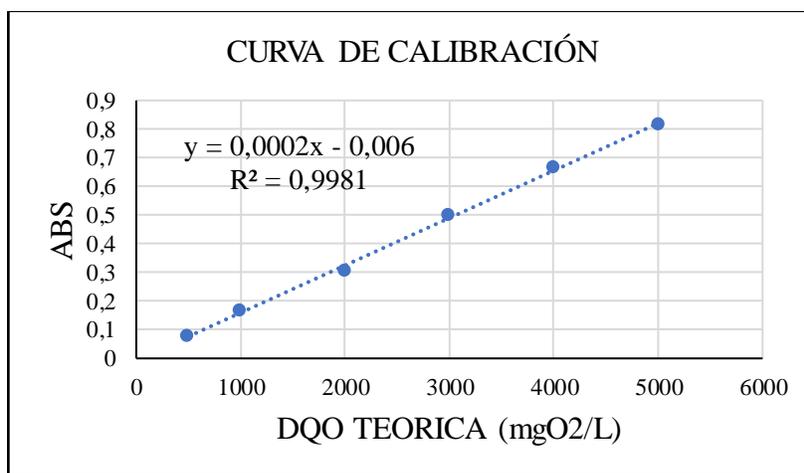
MUESTRA	ABS
1	0,815
2	0,663
3	0,501
4	0,302
5	0,166
6	0,079

**Nota.** En la Tabla se observan los datos de absorbancia de cada una de las muestras a diferentes soluciones.

Con los datos de absorbancia obtenidos se obtiene la curva de calibración, esta se observa en la Grafica 1.

**Gráfica 1.**

*Curva de Calibración*

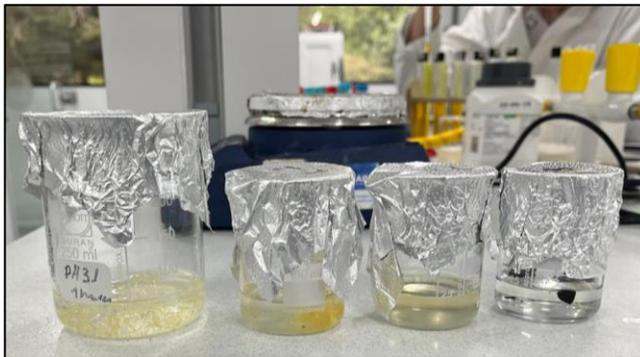


**Nota.** En la Grafica 1, se observa la curva de calibración, el valor del  $R^2$  y la ecuación de la recta.

Cuando se ha realizado la curva de calibración, se mide el DQO de cada muestra sacada al inicio, ya que se encuentran en estado sólido se deja cada una en agua desionizada durante 24 horas, como se observa en la Figura 33.

**Figura 33.**

*Muestras en agua desionizadas.*



**Nota:** En la imagen se observa cada una de las muestras en agua desionizada, para el polímero con concentración 1:3 por su tamaño se deja en 100 mL, el resto de las muestras es decir los de concentración 1:2, 1:1 y el polímero realizado a partir de ácido cítrico de cascara de naranja, se dejaron en 20 mL de agua desionizada.

Transcurridas las 24 horas de las muestras sumergidas en agua desionizada, se agrega 1 mL de cada una de estas a la solución digestora como se muestra en la Figura 34, esto con el fin de llevarlas al termo reactor a 150°C durante dos horas y posteriormente medir su absorbancia.

**Figura 34.**

*Tubos con solución digestora y muestra.*



**Nota.** En la imagen se observan los 4 tubos con solución digestora y con 1 mL de cada una de las muestras del biopolímero.

Al finalizar el tiempo de las muestras en el termo reactor, se espera a que estas lleguen a temperatura ambiente para poder medir su absorbancia, la absorbancia arrojada se muestra en la Tabla 24, está la lectura se repitió tres veces.

**Tabla 24.**

*Datos de absorbancia según cada una de las muestras de los biopolímeros.*

<b>MUESTRA</b>	<b>ABS</b>
<b>1</b>	2,215
	1,791
	1,891
<b>2</b>	1,700
	1,389
	1,385
<b>3</b>	0,339
	0,338
	0,238
<b>4</b>	0,184
	0,089
	0,089

**Nota.** En la Tabla se observan los datos de absorbancia arrojados por el espectrofotómetro dos de estos se encuentran fuera del rango de la curva de calibración.

La muestra 1, es la muestra a la que se encuentra a una concentración 1:1, la muestra 2 corresponde a la concentración 1:2, la 3 es la que está a una concentración 1:3 y la muestra 4 es la muestra que se encuentra a una concentración 1:3 que fue realizada a partir del extracto de la cascara de naranja.

Los valores de absorbancia de la Tabla 24 fueron promediados obteniendo resultados de 1,966, 1,491, 0,305, 0,121 respectivamente para cada muestra y utilizados junto a la Ecuación 9 presentada en la Grafica 1, sin embargo, como se mencionó anteriormente los valores de la muestra 1 y 2 se salen del rango de la curva de calibración, así que no se puede corroborar los datos de estas muestras por este método.

**Ecuación 9.**

*Ecuación de la curva de calibración.*

$$y = 0,0002x - 0,006$$

$$x = \frac{y + 0,006}{0,0002}$$

**Nota.** Ecuación de la curva de calibración despejada en términos de x para hallar la concentración requerida de mgO<sub>2</sub>/L.

Aplicando la ecuación obtenemos los resultados en la Tabla 25.

**Tabla 25**

*DQO según cada una de las muestras.*

<b>Absorbancia (y)</b>	<b>DQO [mgO<sub>2</sub>/L] (x)</b>
<b>1,966</b>	9860
<b>1,491</b>	7485
<b>0,305</b>	1555
<b>0,121</b>	635

**Nota.** Tabla de resultados de la aplicación de la ecuación 9 en los promedios obtenidos de la Tabla 24.

En el caso de las muestras 3 y 4, aplicando la ecuación se obtienen resultados de 1555 mgO<sub>2</sub>/L y 635 mgO<sub>2</sub>/L, lo que indica una alta carga orgánica en el agua residual, que según lo reportado en las muestras 1 y 2, con una absorbancia mayor en comparación de las muestras 3 y 4, no están dentro de los límites máximos permisibles estipulados en la Resolución No. 0883 del 18 de mayo de 2018 que trata los vertimientos de aguas residuales a cuerpos marinos, su valor máximo permisible para la fabricación de productos químicos es de 800 mg O<sub>2</sub>/ L. [87]

Respecto a cuerpos de agua superficiales y sistemas de alcantarillado público, se aplica la Resolución 631 de 2015 en el cual se estipula un DQO máximo en aguas residuales vertidas en

cuerpos de aguas superficiales respecto a producción de plásticos de 300 mgO<sub>2</sub>/L y de actividades ligadas al reciclaje de productos plásticos es de 500 mgO<sub>2</sub>/L. Para vertimientos al alcantarillado público se utilizan los mismos valores multiplicados por un factor de 1,5 obteniendo un valor de 450 mgO<sub>2</sub>/L para actividades de producción de plástico y 750 mgO<sub>2</sub>/L para actividades ligadas al reciclaje. Según lo anterior, los resultados obtenidos están fuera de los parámetros, a excepción de la muestra 4, que queda bajo el umbral de DQO respecto al reciclaje de productos plásticos para vertimientos en alcantarillado. [88]

La diferencia entre los datos obtenidos de DQO se debe a la solubilización de los polímeros en el agua, ya que en la Figura 33 se observan como la muestra 1 y 2 – centro derecha y centro izquierda, respectivamente – disueltas en agua, no conservan su forma inicial de la Figura 22, mientras que las muestras 3 y 4 – extremo izquierdo y extremo derecho, respectivamente – conservan su forma sin disolverse en el agua. Esto evidencia que a mayor concentración de glicerol menor será la influencia del agua para hidrolizar las cadenas poliméricas.

#### 4.1.3.2 Espectrofotómetro.

Como un último paso se midió el DQO tras dejar las muestras 13 días en agua, usando el equipo Spectroquant NOVA 60 de la marca MERCK, en el caso de la muestra 3 el equipo reportó 6480 mgO<sub>2</sub>/L y 3180 mgO<sub>2</sub>/L para la muestra 4 como se puede ver en la Figura 35. Estos valores difieren de los calculados utilizando la curva de calibración debido a la diferencia de tiempo entre estos ensayos, estos aumentos tan significativos indican una alta degradación en presencia de agua pasados los 13 días de su inmersión a la misma. No se pudieron leer las muestras 1 y 2 ya que salen del rango establecido de 500 mgO<sub>2</sub>/L y 10000 mgO<sub>2</sub>/L, lo que indica que sus valores están por encima de los 10000 mgO<sub>2</sub>/L. Según lo mencionado, el agua con residuos de este polímero se encuentra fuera de los parámetros permitidos estipulados por la norma haciendo necesario un tratamiento de aguas antes de su liberación con el fin de no afectar el medio ambiente.

**Figura 35.**

Lectura DQO en espectrofotómetro



**Nota.** En la imagen se observa la lectura de DQO de las muestras 1:3 con ácido cítrico puro y 1:3 con ácido cítrico extraído de la cascara de naranja con el espectrofotómetro

#### **4.1.4 Índice de Acidez**

Para realizar las pruebas del índice de acidez, estas se realizan con un potenciómetro y como se ha mencionado anteriormente estas se realizan con el fin de saber si la reacción entre el ácido cítrico y el glicerol está en equilibrio como se observa en la Figura 36, asegurando que la reacción se encuentra lista para pasar a la siguiente etapa, la cual sería la etapa de polimerización.

**Figura 36.**

*Lectura datos de acidez para la reacción entre ácido cítrico y glicerol.*



**Nota.** En la imagen se observa la lectura del potenciómetro a la solución determinando que al medir en determinadas ocasiones y la lectura sea la misma se establece que la reacción ya está en equilibrio.

Estos datos se obtuvieron en 3 ocasiones ya que el polímero se preparó de 3 a 5 veces debido a las pruebas a las que se iba a someter.

**Tabla 26.**

Datos de acidez de cada muestra

<b>MUESTRA</b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	3,1
	1,33
	-
<b>2</b>	1,9
	3,7
	4,01
<b>3</b>	1,17
	3,2
	3,7
<b>4</b>	1,2
	1,2
	-

**Nota.** En la Tabla se observan los datos de pH arrojados por el potenciómetro al momento en que la reacción llega a su punto de equilibrio.

La muestra 1, es la que se encuentra a una concentración 1:1, la 2 corresponde a la concentración 1:2, la 3 a una concentración 1:3 y la 4 a una concentración 1:3, realizada a partir del extracto de la cascara de naranja.

Los datos de pH son cercanos porque generalmente se preparaba la misma cantidad para que ocurriera la reacción y se pudiera formar el biopolímero. En las primeras tomas del pH la muestra era de unos 10 g por ende se concluye que arroja un pH menor a los otros datos ya que entonces la muestra oscilaba entre los pesos de 30 a 55 gramo.

#### **4.2 Pruebas Mecánicas**

Las propiedades mecánicas de un material son aquellas que afectan a la resistencia mecánica y a su capacidad cuando se les aplica una fuerza. Es decir, las propiedades mecánicas son aquellas que

posee un material relacionadas con sus posibilidades de transmitir y resistir fuerzas o deformaciones [39]

#### 4.2.1 Ensayo de Tensión

El ensayo de tensión consiste en un ensayo mecánico de materiales que se usa para determinar propiedades mecánicas e información relacionada con la resistencia, ductilidad y tenacidad de los materiales. Este ensayo es usado para obtener información acerca del control de calidad y poder evaluar las fallas de los materiales [40]

Para realizar el ensayo de tensión se deben hacer unas probetas, las cuales las medidas se encuentran establecidas en la ISO 527-2. Las medidas de la probeta se muestran en la Figura 27. [41]

**Tabla 27.**

Medidas para la probeta necesarias en el ensayo de tensión

NORMA	TIPO DE PROBETA	OBSERVACIÓN	$l_3$ (mm)	$l_1$ (mm)	$b_2$ (mm)	$b_1$ (mm)	$h$ (mm)	$L_0$ (mm)	$L$ (mm)
ISO 527-2	1A	Probeta fabricada mediante moldeo por inyección	= 170	$80 \pm 2$	$20 \pm 0,2$	$10 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$75 \pm 0,5$ $50 \pm 0,5$	$115 \pm 1$
ISO 527-3	1B	Probetas fabricadas mediante prensado o mecanizado	$\geq 150$	$60 \pm 0,5$	$20 \pm 0,2$	$10 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$50 \pm 0,5$	$115 \pm 2$

**Nota.** Medidas propuestas por la ISO 527-2 para realizar las probetas a partir del biopolímero.

Se fabrican las probetas con las medidas establecidas, una vez las probetas han sido fabricadas, se prepara la solución entre el ácido cítrico y el glicerol, en las concentraciones 1:2 y 1:3, esto ya que a la concentración el biopolímero no se forma bien y con el paso del tiempo vuelve a estado sólido, cuando la reacción llega a equilibrio, se pasa al horno a  $170^\circ\text{C}$  durante 1 hora, transcurrido el tiempo teóricamente se debe formar el polímero, en nuestro caso el polímero no se formó como se muestra en la Figura 37.

**Figura 37.**

Probetas a partir del biopolímero

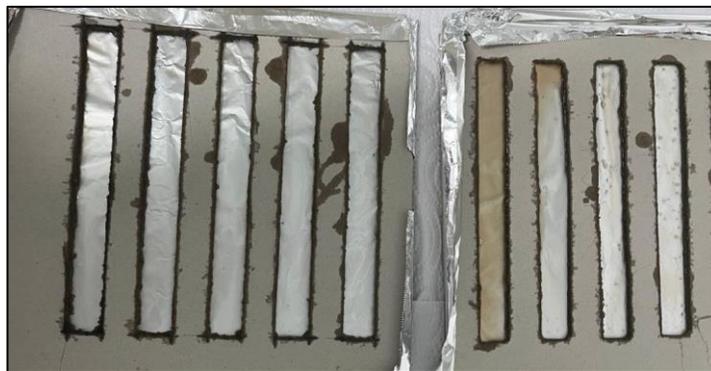


**Nota.** En la Figura se observan las probetas a partir del ácido cítrico y del glicerol.

Como se muestra en la Figura 38, las probetas no se forman por esto se hace otra prueba, pero esta vez no en forma de probeta, si no se realiza la forma rectangular, con las mismas medidas de largo y ancho que en la Figura 38.

**Figura 38.**

Probetas rectangulares a partir de ácido cítrico y glicerol.



**Nota.** En la Figura se observan las probetas rectangulares partir del ácido cítrico y del glicerol.

Como se observan en las Figuras 37 y 38 no se pasó a la etapa de polimerización esto puede deberse a que inicialmente el polímero contaba con una gran cantidad de solución a partir de ácido cítrico y del glicerol por ello no se pudo realizar la polimerización, en esta ocasión la cantidad de solución

era mínima por ello se deduce que con la cantidad que posee cada una de las probetas no es suficiente para que la solución alcance la etapa de polimerización y por ende no pueda tomar la forma requerida por la norma lo que lleva a no poder realizar las pruebas debido a que las muestras obtenidas anteriormente no contaban con los requisitos mínimos para realizar estas y de esta manera no poder realizar pruebas mecánicas ni poder obtener dichos resultados para analizar por completo el polímero obtenido.

Obteniendo los resultados de las pruebas fisicoquímicas se puede establecer según resultados mencionados anteriormente que se obtuvo un polímero con características semejantes al del grupo poliuretano.

Las posibles aplicaciones de este poliuretano son para amortiguación en ropa de cama, muebles, interiores de automóviles, estos usos representan alrededor del 30% del mercado del poliuretano, también puede ser usado en aislamientos de techados y paredes. Asimismo, este material ayuda a conservar la temperatura por ende es usado en el aislamiento de refrigeradores y congeladores, ayuda a reducir niveles de ruido. [89]

Al saber los posibles usos de la mayoría de los poliuretanos y según la apariencia y las propiedades del polímero obtenido se puede decir que el polímero obtenido puede ser implementado en cualquier aplicación mencionada anteriormente.

La evaluación del desempeño del polímero que permitió llegar al resultado anterior se realizó según las características de este trabajo de grado y los datos recopilados mediante referentes bibliográficos. Se realizaron comparaciones de densidad, humedad y se recopilaron las propiedades fisicoquímicas reportadas por otros autores como los ensayos de dureza con resultados de 83,9 Shore D, ensayos de tensión obteniendo 2,92 MPa con un 0,21% de elongación y un módulo de Young de 6316 MPa, además, se halló que el polímero obtenido en relación 1:1 es biodegradable ya que exhibe propiedades hidrofílicas, lo que significa que presenta una rápida degradación en agua. Por el contrario, el polímero obtenido en relación 1:3, a pesar de estar sumergido en agua conserva su forma evidenciando una estabilidad estructural mayor, aunque con

pérdidas de peso evidentes en presencia de agua lo que implica que a pesar de su estabilidad aún conserva la característica degradable en presencia de agua. En otra investigación se puso a prueba la resistencia del material en ambientes ácidos y básicos, esta prueba fue realizada con ácido clorhídrico (HCL) e hidróxido de sodio (NaOH) a diferentes concentraciones, como resultado de estas pruebas se determinó que el polímero en relación 1:1 es resistente en ambientes ácidos ya que la máxima degradación de este fue del 12,3% en una solución 0,5M del ácido. [31] [90]

Finalmente, los polímeros evaluados en el presente trabajo de grado, al momento de finalizar su polimerización y ser extraídos del horno, como se mencionó anteriormente presentaron una superficie rígida y porosa, que con el paso del tiempo fue ablandándose hasta que los polímeros presentaron diferencias significativas con el paso del tiempo. La relación 1:1 por su naturaleza hidrofílica se degradó rápidamente cambiando su textura a la de un gel viscoso, al igual que la relación 1:2 solo que a diferencia del polímero anterior (1:1) este poseía una viscosidad aún más elevada. Finalmente, el polímero en relación 1:3 perdió su rigidez más no su forma como ocurrió con los otros polímeros, conservaba su apariencia cristalina y posee la capacidad de recobrar su forma frente a esfuerzos mecánicos que la compriman.

## 5. VIABILIDAD

Para el proceso a gran escala se recolectaría la materia prima en las grandes industrias de alimentos de la sabana de Bogotá, ya que cada semana se producen de 15 a 25 toneladas de desechos de cascara de naranja, seguido de esto se realizaría una red de recolección semanal específicamente el domingo por la ciudad para así recoger todos los desechos de los vendedores formales e informales de jugo de naranja distribuidos por la ciudad. [91]

### 5.1 Costos escala laboratorio

Para analizar la viabilidad del proyecto se analizaron los costos aproximados en la realización del proceso de obtención de ácido cítrico.

Inicialmente se calculó el costo de la mano de obra hombre, se hizo en base al costo del ingeniero químico mensual el cual corresponde a \$ 3.500.000 COP, en donde el minuto del trabajo de este es de \$ 243 COP, y en la Tabla 28 se observa el valor por cada proceso realizado y el costo total.

**Tabla 28.**

Costo mano de obra hombre

PROCESO	SUB PROCESO	um/m	medida	COSTO	ELEMENTO
RECOLECCION	RECOLECCION NARANJA	360	min	\$ 87.500	MOD
PREPARACION MATERIA PRIMA	PULPA	600	min	\$ 145.833	MOD
FERMENTACION	PESO TORTA	60	min	\$ 14.583	MOD
OBTENCION ACIDO CITRICO	filtra	420	min	\$ 102.083	MOD
OBTENCION ACIDO CITRICO	agregar cal	20	min	\$ 4.861	MOD
OBTENCION ACIDO CITRICO	filtra	15	min	\$ 3.646	MOD
OBTENCION ACIDO CITRICO	agrega acido sul	15	min	\$ 3.646	MOD
OBTENCION ACIDO CITRICO	agrega agua	10	min	\$ 2.431	MOD
<b>TOTAL</b>				<b>\$ 364.583</b>	

**Nota.** En la Tabla se observa el valor de mano de obra hombre, junto con los tiempos

Los costos por mano de obra hombre corresponden a \$ 364.583 COP según los tiempos consumidos en cada proceso.

Para los costos de mano de obra máquina, se busca el precio de cada una de las maquinas usadas y se calcula el valor por minuto de estas, con el objetivo de saber en términos monetarios cuanto costo tiene la maquina según su tiempo de uso, de la Tabla 29 a la Tabla 33, se muestra la ficha de cada una de las maquinas usadas en este proyecto, en esta ficha se observa el precio de la maquina y su precio por minuto de operación.

**Tabla 29.**

Ficha Bomba filtrado al vacío

MAQUINA 1	CAPACIDAD INSTALADA	CAPACIDAD (min)	PRECIO (US)	TRM	COSTO DE MAQUINA	MAQUINA min
Bomba al vacío	5 años	864000	\$2.026	4000	\$8.104.000	\$ 9

**Nota.** En la Tabla se observa el valor del minuto de uso de la máquina. Tomado de [92] EBAY, “Bomba de vacío de diafragma sin aceite de laboratorio,” EBAY. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.ebay.com/itm/404204177353?chn=ps&mkevt=1&mkcid=28>

**Tabla 30.**

Ficha autoclave

MAQUINA 2	CAPACIDAD INSTALADA	min CAPACIDAD	PRECIO	MAQUINA min
AUTOCLAVE	5 años	864000	\$10.500.000	\$ 12

**Nota.** En la Tabla se observa el valor del minuto de uso de la máquina. Tomado de [93] RAPIDENT, “AUTOCLAVE,” RAPIDENT. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: [https://rapident.co/producto/autoclave-dental-para-esterilizacion-24-litros-automat2400/?srsltid=AfmBOoqUZXD0Mnghr7tJK3oaxFmew4or9\\_niBph4zntSxv5I4JvXgE8WT](https://rapident.co/producto/autoclave-dental-para-esterilizacion-24-litros-automat2400/?srsltid=AfmBOoqUZXD0Mnghr7tJK3oaxFmew4or9_niBph4zntSxv5I4JvXgE8WT)

### Tabla 31.

#### Ficha Agitador Rotatorio



MAQUINA 3	CAPACIDAD INSTALADA	min CAPACIDAD	PRECIO	MAQUINA min
AGITADOR	5 años	864000	\$7.592.200	\$ 9

**Nota.** En la Tabla se observa el valor del minuto de uso de la máquina. Tomado de [94] ONELAB, “Agitadores Shaker Orbital. Labscient,” ONELAB. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.onelab.com.co/agitadores-shaker-orbital-labscient>

### Tabla 32.

#### Ficha plancha de calentamiento



MAQUINA 4	CAPACIDAD INSTALADA	min CAPACIDAD	PRECIO	MAQUINA min
PLANCHA CALENTAMIENTO	5 años	864000	\$3.850.840	\$ 4

**Nota.** En la Tabla se observa el valor del minuto de uso de la máquina. Tomado de [95] ONELAB, “PLANCHA DE CALENTAMIENTO,” ONELAB. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.onelab.com.co/plancha-de-calentamiento-hp550-s-dl>

**Tabla 33.**

Ficha Horno desecador



MAQUINA 5	CAPACIDAD INSTALADA	min CAPACIDAD	PRECIO	MAQUINA min
HORNO DE SECADO	5 años	864000	\$5.700.000	\$ 7

**Nota.** En la Tabla se observa el valor del minuto de uso de la máquina. Tomado de [96] EBAY, “HORNO DE DESECADO,” EBAY, Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available:

<https://www.ebay.com/itm/274882249423?chn=ps&mkevt=1&mkcid=28>

Cuando se ha calculado el valor por minuto de cada una de las maquinas se calcula el costo total de las maquinas por minuto de función con el fin de obtener el valor total de mano de obra máquina. Los datos se observan en la Tabla 34.

**Tabla 34.** Tabla costos mano de obra maquina

PROCESO	SUB PROCESO	MAQUINA 1		MAQUINA 2		MAQUINA 3		MAQUINA 4		MAQUINA 5		TOTAL COSTOS MAQUINA
COSTO UNIT	(min)	\$9		\$12		\$9		\$4		\$7		
		min	COSTO	min	COSTO	min	COSTO	min	COSTO	min	COSTO	
PREPARACION MATERIA PRIMA	ESTERILIZACION			480	\$5.833							\$14.645
OBTENCION ACIDO CITRICO	AGITA					360	\$3.163					
OBTENCION ACIDO CITRICO	filtra	435	\$3.915									
OBTENCION ACIDO CITRICO	caliente									60	\$396	
OBTENCION ACIDO CITRICO	seca							300	\$1.337			

**Nota.** En la Tabla se observa el valor de mano de obra máquina, junto con los tiempos de uso de cada una de las maquinas.

El costo total de mano de obra maquina es de \$14.645 COP en total, por último, se calcula el costo de los materiales para así tener el costo total del proyecto.

**Tabla 35.**

Costos materiales.

<b>MATERIALES</b>	<b>U/M</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>PRECIO/ min</b>
<b>ACIDO SULFURICO</b>	mL	6,59	\$ 890
<b>HIDROXIDO DE CALCIO</b>	g	17,32	\$ 37
<b>AGUA</b>	mL	1500	\$ 3.863
<b>CASCARA DE NARANJA</b>	g	75	\$ 14.073
<b>TOTAL</b>			<b>\$ 18.862</b>

**Nota.** En la Tabla se observa el valor de materiales usados en el proyecto

El costo total de los materiales corresponde a \$ 18.862 COP.

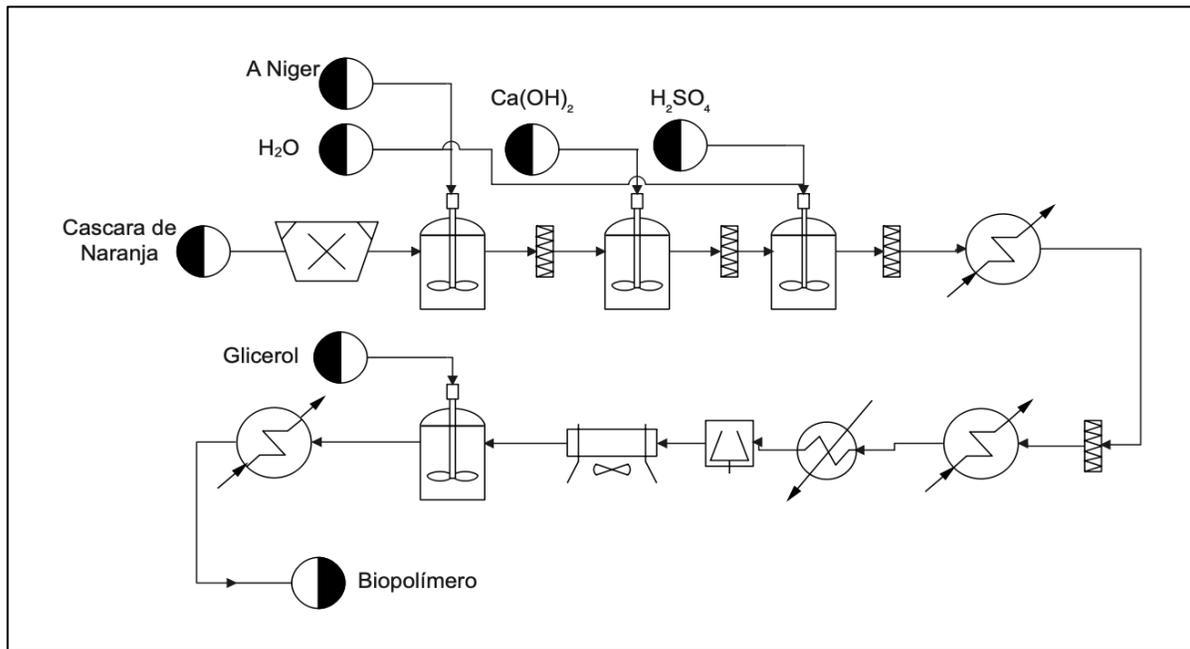
Una vez se obtienen los valores de la mano de obra tanto de hombre como de máquina, y los materiales se calcula el valor total del proyecto. El cual corresponde a \$ 398.090 COP, es decir que este es el precio final del proyecto realizado en dicho trabajo de grado, cabe aclarar que estos valores son altos debido a que es un proyecto rustico y manual dado que la mano de obra en este influye en un gran porcentaje. Por ende, estos costos son tan altos.

## **5.2 Escala Industrial**

Para realizar el proceso a escala industrial, se realiza el diagrama PFD del proceso de producción de obtención del biopolímero, este proceso se encuentra en la Figura 39.

**Figura 39.**

*Diagrama PFD proceso industrial*



**Nota.** En la Figura se observa el diagrama PFD y los equipos que serán necesarios para llevar el proceso a escala industrial.

A escala laboratorio se obtuvieron 5 g de ácido cítrico en total, a escala industrial se producirían 666 kg de ácido cítrico por bache, esto con una materia prima inicial (cascara de naranja) de 1 tonelada, obteniendo un rendimiento del 66% en relación a la materia prima, en comparación con las grandes industrias de producción de ácido cítrico sería viable ya que estas llegan a producir alrededor 5 a 10 toneladas diarias por ende esta parte del proyecto de obtención del ácido cítrico sería viable.

Para la obtención del biopolímero se requieren alrededor de 507 L de glicerol, lo que produciría un bache de 1,3 toneladas de biopolímero es decir que se podría realizar el proceso a escala industrial.

## 6. CONCLUSIONES

Se logró la extracción de ácido cítrico a partir de la fermentación de la cascara naranja recolectada en puestos informales de jugo de naranja, por medio del microorganismo *Aspergillus Niger*, con una producción de 43 g/L.

La obtención del polímero se realizó utilizando las materias primas planteadas desde un inicio, el ácido cítrico obtenido de la fermentación mediante *Aspergillus Niger* de las cascara de naranja usadas en puestos informales de jugo de naranja y glicerol obtenido directamente del proceso de producción de biodiesel cedido por la planta BioD, así como la corroboración del procedimiento a seguir para la formación del polímero en aspectos de temperatura, pH, agitación y tiempos.

El biopolímero obtenido fue sometido a pruebas de densidad, pH, DQO y Humedad. El pH tuvo una variación entre 1~4, el % de humedad entre 2~11%, la densidad entre 0,042-0,96 g/cm<sup>3</sup> y los valores de DQO estuvieron entre los 500 y 1500 mgO<sub>2</sub>/L. A su vez se evidencio de acuerdo con el DQO que, a mayor concentración de glicerol, más estabilidad estructural tendrá el polímero. Por otro lado, las propiedades mecánicas no se pudieron evaluar debido a las restricciones en cuanto a forma estipulada por las normas que rigen estos ensayos que no permiten llevar a la mezcla a una etapa de polimerización.

La caracterización del polímero obtenido a partir de ácido cítrico y glicerol muestra características similares a las de un poliuretano en vista de los resultados obtenidos en las pruebas fisicoquímicas realizadas en el presente trabajo de grado.

## REFERENCIAS

- [1] ONU, “Colombia, Jamaica y Panamá se unen para combatir el plástico en las ciudades,” *Organización de las Naciones Unidas*, Aug. 15, 2023. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://news.un.org/es/story/2023/08/1523427>
- [2] ONU, “Todo lo que necesitas saber sobre la contaminación por plásticos,” *Organización de las Naciones Unidas*, Apr. 25, 2023. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/todo-lo-que-necesitas-saber-sobre-la-contaminacion-por-plasticos#:~:text=La%20humanidad%20produce%20m%C3%A1s%20de,invaden%20la%20cadena%20alimentaria%20humana.%5D%20%5BK2>
- [3] ONU, “Ciencia de la contaminación por plásticos,” *Organización de las Naciones Unidas*, 2022, Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/41263/Plastic\\_Science\\_S.pdf?sequence=7&isAllowed=y](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/41263/Plastic_Science_S.pdf?sequence=7&isAllowed=y)
- [4] ONU, “El camino de América Latina para detener la marea del plástico,” *Organización de las Naciones Unidas*, Jun. 2023, Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://news.un.org/es/story/2023/06/1521702>
- [5] J. E. Wong-Paz and Aguilar-Zárate. P, “Impacto de las tecnologías de extracción verdes para la obtención de compuestos bioactivos de los residuos de frutos cítricos,” *TIP*, vol. 23, 2020, doi: <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.255>.
- [6] Organisation for Economic Co-operation and Development, “Plastic pollution is growing relentlessly as waste management and recycling fall short, says OECD,” *Organisation for Economic Co-operation and Development*, Feb. 22, 2022. Accessed: Mar. 14, 2024. [Online]. Available: <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm>.
- [7] Organización De Las Naciones Unidas, “Todo lo que necesitas saber sobre la contaminación por plásticos,” Apr. 2023. Accessed: Mar. 14, 2024. [Online]. Available: <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/todo-lo-que-necesitas-saber-sobre-la-contaminacion-por-plasticos>

- [8] J. F. López-Aguirre, J. C. Pomaquero-Yuquilema, and López-Salazar. José Luis, “Análisis de la contaminación ambiental por plásticos en la ciudad de Riobamba,” *Polo del Conocimiento*, Dec. 24, 2020. Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8042547>
- [9] M. E. Taverna, “Divulgación científica: Los polímeros en nuestras vidas, ¿qué hacemos con ellos?,” *Universidad Tecnológica Nacional*, Jun. 2018, Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://sanfrancisco.utn.edu.ar/noticia/divulgacion-cientifica-los-polimeros-en-nuestras-vidas-que-hacemos-con-ellos-928>
- [10] GRAVITY WAVE, “ISLAS DE PLÁSTICO,” *GRAVITY WAVE*, Feb. 2021, Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.thegravitywave.com/islas-de-plastico/>
- [11] M. A. Velásquez Antia, “Síntesis y Caracterización De Polímeros Biodegradables A Partir Del Ácido Cítrico y el Glicerol,” Universidad Técnica Federico Santa María, , Valparaíso, Chile, 2018. Accessed: Mar. 14, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.usm.cl/entities/tesis/689de714-d77d-4a35-84c9-fb5c0be9acdf>
- [12] L. F. Medellín Henríquez, “Síntesis y caracterización de un poliéster termoplástico a partir de glicerol,” Universidad de los Andes, Bogota DC, 2009. Accessed: Mar. 16, 2023. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/1992/23884>
- [13] J. S. Holguin Cardona, “Obtención de un Bioplástico a partir de almidón de papa,” Universidad de America, Bogota DC, 2019. Accessed: Mar. 16, 2023. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7388>
- [14] DANE, “El cultivo de la naranja Valencia (*Citrus sinensis* [L.] Osbeck) y su producción como respuesta a la aplicación de correctivos y fertilizantes y al efecto de la polinización dirigida con abeja *Apis mellifera*,” Oct. 2016. Accessed: Mar. 16, 2023. [Online]. Available: [https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/sipsa/Bol\\_Insumos\\_oct\\_2016.pdf](https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/sipsa/Bol_Insumos_oct_2016.pdf)
- [15] V. Agudelo and N. Villada, “Grado De Sensibilidad De La Rentabilidad Frente A Las Variaciones Del Precio De La Naranja Grado De Sensibilidad De La Rentabilidad Frente A Las Variaciones Del Precio De La Naranja,” Universidad Católica De Colombia, Bogotá, 2018.

- [16] T. L. Alvarado and S. Hernandez, “Revisión de alternativas sostenibles para el aprovechamiento del orujo de naranja,” *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, vol. 5, no. 2, Aug. 2018, doi: <https://doi.org/10.23850/24220582.1393>.
- [17] I. Cerón-Salazar and C. Cardona-Alzate, “Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja,” *Ing Cienc*, vol. 7, no. 13, pp. 65–86, 2011, Accessed: Mar. 16, 2023. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=83521270004>
- [18] N. Chirivi Torres and J. Palencia Suarez, “Evaluación del proceso de obtención de una biopelícula utilizando pectina extraída enzimáticamente de la cáscara de naranja valenciana,” Universidad de America, Bogotá, 2019. Accessed: Mar. 19, 2024. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7625>
- [19] Z. Tahir, M. I. Khan, A. I. Ashraf, and U. Mubarik, “Industrial Application of Orange Peel Waste; A Review,” *Int J Agri Biosci*, vol. 12, no. 2, pp. 71–76, Mar. 2023, doi: <https://doi.org/10.47278/journal.ijab/2023.046>.
- [20] S. Hernandez and V. Güemes, “Efecto de la adición de harina de cáscara de naranja sobre las propiedades fisicoquímicas, texturales y sensoriales de salchichas cocidas,” *Nacameh*, vol. 4, no. 1, pp. 23–36, Jun. 2010, Accessed: Mar. 14, 2024. [Online]. Available: <https://cbs.izt.uam.mx/nacameh/index.php/volumen-4#numero-1-junio-2010>
- [21] P. J. Mercy Nisha, B. Nithyalakshmi, and R. Aadhithiya Lakshmi, “Extraction of Orange Oil by Improved Steam Distillation and its Characterization Studies,” *ijetmas*, vol. 3, no. 2, Feb. 2015, Accessed: Mar. 14, 2024. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/272494799\\_Extraction\\_of\\_Orange\\_Oil\\_by\\_Improved\\_Steam\\_Distillation\\_and\\_its\\_Characterization\\_Studies](https://www.researchgate.net/publication/272494799_Extraction_of_Orange_Oil_by_Improved_Steam_Distillation_and_its_Characterization_Studies)
- [22] F. F. García Rentería and R. A. Agudelo García, “Determinación de la emisión de sustancias tóxicas gaseosas en el relleno sanitario Curva de Rodas de la ciudad de Medellín,” *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, vol. 33, pp. 70–83, Jun. 2005, Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/pdf/430/43003307.pdf>
- [23] A. Labeaga Viterl, “Polímeros biodegradables. Importancia y potenciales aplicaciones,” Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España, 2018. Accessed: Mar.

- 14, 2024. [Online]. Available: <http://e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Alabeaga>
- [24] F. López-Carrasquero, *Fundamentos de polímeros*. Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química (EVEQ), 2004. doi: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2573.0000>.
- [25] M. Beltrán, “Tema 1. Estructura y propiedades de los polímeros,” Universidad de Alicante, Alicante, España, 2011. Accessed: Apr. 04, 2024. [Online]. Available: <https://rua.ua.es/dspace/handle/10045/16883>
- [26] R. Chandra and R. Rustgi, “Biodegradable polymers,” *Prog Polym Sci*, vol. 23, no. 17, pp. 1165–1380, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00039-7).
- [27] B. Velázquez Martí, “Residuos plásticos,” Universidad Politècnica de València, Valencia, España, 2024. Accessed: Mar. 14, 2024. [Online]. Available: <https://riunet.upv.es/handle/10251/201588>
- [28] D. Aradilla Zapata and O. R. Pujol, “Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente,” *Técnica industrial*, vol. 297, pp. 76–80, Mar. 2012, Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: : <https://www.tecnicaindustrial.es/polimeros-biodegradables-una-alternativa-de-f/>
- [29] R. Abigail de los Ángeles, “Obtención de biopolímero plástico a partir del almidón de malanga (*Colocasia esculenta*), por el método de oligomerización por condensación en el laboratorio 110 de la UNAN-Managua,” Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua, Nicaragua, 2016. Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: <http://repositorio.unan.edu.ni/2687>
- [30] G. Alonso Castoreno, “Proyecto de ciencias III énfasis en química ¿cómo se sintetiza un material elástico?,” *Acervo Digital Educativo*, Jan. 2018, Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: <https://ade.edugem.gob.mx/handle/acervodigitaledu/61018>
- [31] J. A. Mariano-Torres, A. López-Marure, and M. Domiguez-Sánchez, “Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers,” *Dyna (Medellin)*, vol. 82, no. 190, pp. 53–59, Mar. 2015, doi: <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n190.42718>.
- [32] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, “Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers,” Aug. 2007, Accessed: May 20,

2024. [Online]. Available: <https://prtr-es.es/Data/images/PRODUCCI%C3%93N-DE-POL%C3%8DMEROS-1BDCAA0950F2E40.pdf>
- [33] Estados Unidos de México - Secretaría de Economía, “Industria Azucarera Y Alcohólica - Determinación De Humedad En Muestras De Azúcares Cristalizados,” 2011, Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/114889/NMX-F-294-SCFI-2011.pdf>
- [34] TA Instruments., “Qué es la calorimetría diferencial de barrido,” *Waters – TA Instruments*, Feb. 2022, Accessed: Apr. 09, 2014. [Online]. Available: <https://www.tainstruments.com/what-is-differential-scanning-calorimetry/?lang=es>
- [35] A. SANDOVAL ALDANA, E. RODRIGUEZ SANDOVAL, and A. FERNANDEZ QUINTERO, “Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón,” *DYNA, Universidad Nacional de Colombia Colombia*, vol. 72, no. 146, pp. 45–53, Jul. 2005, Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/pdf/496/49614604.pdf>
- [36] ICONTEC, *Plásticos. Determinación del peso específico -densidad relativa- y de la densidad. Método de desplazamiento*. Colombia, 1996.
- [37] IDEAM., “INSTRUCTIVO DE ENSAYO. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR REFLUJO CERRADO Y VOLUMETRÍA S.M. 5220 C,” *Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales*, Oct. 2020, Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: <http://sgi.ideam.gov.co/documents/412030/35488871/M-S-LC-I016+INSTRUCTIVO+DE+ENSAYO+DEMANDA+QUÍMICA+DE+OXÍGENO+v3.pdf/32803f70-7af0-4c34-8fb0-ce7489428ab9?version=1.0>
- [38] ICONTEC, *CALIDAD DEL AGUA. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)*. Colombia, 2002.
- [39] INFINITA INDUSTRIAL CONSULTING, “Propiedades mecánicas,” INFINITA INDUSTRIAL CONSULTING. Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.infinitiaresearch.com/laboratorio-ingenieria-industrial/propiedades-mecanicas/#:~:text=Las%20propiedades%20mec%C3%A1nicas%20de%20un,%20resistir%20fuerzas%20o%20deformaciones>

- [40] S. M. Cruz López, “EXTRACCIÓN ASISTIDA POR FERMENTACIÓN EN ESTADO SÓLIDO DE COMPUESTOS BIOACTIVOS A PARTIR DE RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA,” Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Saltillo, Mexico, 2018. [Online]. Available: <http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/45188/K%2065461%20Cruz%20López%2c%20Silvia%20Magali.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [41] Cuban National Bureau of Standards, *Ensayo de tracción plástico*. Cuba, 2005. Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://ftp.isdi.co.cu/Biblioteca/BIBLIOTECA%20UNIVERSITARIA%20DEL%20ISDI/COLECCION%20DIGITAL%20DE%20NORMAS%20CUBANAS/2005/NC%20ISO%20527-2%20%20a2005%208p%20hut.pdf>
- [42] A. Aristizabal Castrillón and M. R. Manrique Torres, “Ensayos de Tensión,” 2018, doi: <https://doi.org/10.2307/j.ctv19qmdp>.
- [43] ISO, *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of hardness*. 2018. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/74969.html>
- [44] L. P. Pérez Acevedo, “Actualización de equipos analíticos y transición de metodologías de Materias Primas en el Laboratorio de Control de Calidad de Schwabe Pharma México S.A de C.V,” Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, México, 2023. [Online]. Available: <http://riaa.uaem.mx/xmlui/handle/20.500.12055/4257>
- [45] Isquisa Corporativo, “Hoja de datos de seguridad – ácido cítrico.” [Online]. Available: <https://isquisa.com/assets/files/HDSLISTOS/ÁCIDOS/HDS-Ácido%20Citríco..pdf>
- [46] A. R. García Chupan and D. E. Araujo Gonzalo, “Optimización de la superficie del carbón activado de coronta de maíz por ácido cítrico y pH en la adsorción de plomo,” Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, Perú, 2021. Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/20.500.12894/7928>
- [47] A. L. Gómez Schouben, M. Sánchez De Prager, J. E. Muñoz, and I. E. Valencia, “Efecto del fósforo y potasio en la producción de ácido cítrico utilizando una cepa de *Aspergillus niger*,” *Acta Agron*, vol. 63, no. 3, pp. 222–228, Jul. 2014, doi: <https://doi.org/10.15446/acag.v63n3.35809>.

- [48] NIST, “Citric Acid,” NIST. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77929>
- [49] E. Książek, “Citric Acid: Properties, Microbial Production, and Applications in Industries,” *National Library of Medicina*, Dec. 2023, doi: 10.3390/molecules29010022.
- [50] L. C. LEÓN LÓPEZ, “ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO A ESCALA DE LABORATORIO POR VÍA FERMENTATIVA DE *Aspergillus niger* UTILIZANDO COMO SUSTRATO DURAZNOS (*Prunus pérsica*) CULTIVADOS EN LA PROVINCIA DE PAMPLONA (NORTE DE SANTANDER),” UNIVERSIDAD DE PAMPLONA, PAMPLONA, COLOMBIA, 2018. Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: [http://repositoriodspace.unipamplona.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12744/5070/1/Le%20C3%20B3n\\_2018\\_TG.pdf](http://repositoriodspace.unipamplona.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12744/5070/1/Le%20C3%20B3n_2018_TG.pdf)
- [51] M. S. IPANAQUE ARONI, “Rendimiento e identificación del ácido cítrico obtenido por el método Scheele a partir de Citrus lemon en Ica Perú 2021,” UNIVERSIDAD NACIONAL “SAN LUIS GONZAGA,” Peru, 2023. Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.unica.edu.pe/server/api/core/bitstreams/9a30d814-d466-41ca-a3ee-624ce4ded43d/content>
- [52] O. Pérez Navarro, N. Ley Chong, K. R. Rodríguez Marroqui, and E. Gonzáles Suárez, “BUSINESS OPPORTUNITIES OF CITRIC ACID PRODUCTION BY FERMENTATION FROM SUGAR SUBSTRATES IN CUBA,” *Centro Azúcar*, vol. 43, no. 2, pp. 85–99, Jul. 2016, [Online]. Available: <http://scielo.sld.cu/pdf/caz/v43n2/caz09216.pdf>
- [53] J. E. Pliego-Sandoval, A. C. Gschaedler-Mathis, L. Amaya-Delgado, and E. J. Herrera-López, “Diseño De Un Dispositivo Automático Para La Toma De Muestras En Un Proceso De Fermentación Sumergid,” *Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ*, pp. 1227–1230, 2013.
- [54] L. M. Borrás-Sandoval and G. Torres-Vidales, “Producción de alimentos para animales a través de fermentación en estado sólido – FES,” *Orinoquía*, vol. 20, Dec. 2016, [Online]. Available: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0121-37092016000200007&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-37092016000200007&lng=en&nrm=iso)

- [55] G. Lafuente Aranda, “Glicerol: síntesis y aplicaciones,” Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España, 2017. Accessed: Apr. 08, 2024. [Online]. Available: <http://e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Glafuente>
- [56] A. Beatriz, Y. J. K. Araújo, and G. P. De Lima, “Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas,” *Quim Nova*, vol. 34, no. 2, pp. 306–319, Jan. 2011, doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000200025>.
- [57] G. C. Peiter, J. H. Alves, and R. Sequinel, “ALTERNATIVAS PARA O USO DO GLICEROL PRODUZIDO A PARTIR DO BIODIESEL,” *Revista Brasileira De Energias Renovaveis*, vol. 5, no. 4, pp. 519–537, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.5380/rber.v5i4.46501>.
- [58] NIST, “Glycerin,” National Institute of Standards and Technology. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=56-81-5>
- [59] L. Hernández Nazario, M. M. Quintana Cabrales, and H. J. . Morris Quevedo, “OBTENCIÓN DE GLICEROL A PARTIR DE LA MICROALGA DUNALIELLA SALINA,” *Revista Cubana Farm*, vol. 34, no. 2, pp. 134–137, Aug. 2000, Accessed: Apr. 08, 2024. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/317523419\\_Obtencion\\_de\\_glicerol\\_a\\_partir\\_de\\_la\\_Microalga\\_Dunaliella\\_Salina](https://www.researchgate.net/publication/317523419_Obtencion_de_glicerol_a_partir_de_la_Microalga_Dunaliella_Salina).
- [60] I. Regla, E. Vázquez Vélez, D. H. Cuervo Amaya, and A. Cristobal Neri, “LA QUÍMICA DEL JABÓN Y ALGUNAS APLICACIONES,” *Revista digital universitaria*, vol. 15, no. 5, Jan. 2014, Accessed: Apr. 08, 2024. [Online]. Available: <https://www.revista.unam.mx/vol.15/num5/art38/art38.pdf>.
- [61] E. Schuster, N. Dunn-Coleman, J. C. Frisvad, and P. Van Dijck, ““On the safety of *Aspergillus niger* - a review,”” *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 59, pp. 426–453, Jan. 2002, doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1032-6>.
- [62] S. E. Baker, “*Aspergillus niger* genomics: Past, present and into the future,” *Med Mycol*, vol. 44, no. 1, pp. 17–21, 2006, doi: <https://doi.org/10.1080/13693780600921037>.
- [63] C. V. Gallardo Aguilar, “Optimización de parámetros de fermentación de *Aspergillus niger* para la producción de glucoamilasas con aplicación en la clarificación de jugo de

- manzana,” Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador, 2017. Accessed: Apr. 08, 2024. [Online]. Available: <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/28894>.
- [64] G. Rojas Castro, “Obtención de aceite lubricante a partir de cáscara de naranja a escala laboratorio,” Universidad de America, Bogotá, 2023. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.11839/9316>
- [65] M. A. GUADALUPE ALCOSER, “EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO POR FERMENTACIÓN CON EL USO DE *Aspergillus niger*,” ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO, RIOBAMBA-ECUADOR, 2019. Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/11269>
- [66] L. E. Guerra Rodríguez, , Amaury Pérez Sánchez, and L. M. Zayas Zayas, “Rentabilidad económica y análisis de sensibilidad de una planta de producción de ácido cítrico a partir de bagazo de caña de azúcar,” *RECYT*, vol. 31, pp. 80–88, 2021, Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7273408>
- [67] S. D. P. ROSALES MITTE, “Evaluación de los efectos del pH, la temperatura y el medio nutritivo en la producción de ácido cítrico a partir de la fermentación de lacto suero con *Aspergillus carbonarius*,” UNIVERSIDAD POLITECNICA SALESIANA, ECUADOR, 2019. Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/17124/1/UPS-CT008184.pdf>
- [68] A. L. GÓMEZ SCHOUBEN, “Efecto de la variación de los niveles de P & K en la producción de ácido cítrico utilizando una cepa de *Aspergillus niger*,” Universidad Nacional de Colombia, Palmira, 2012. Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/20142/7515002.2012.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [69] M. Luna, Y. Lozada, and A. Trigos, “Aislamiento de cepas de *Aspergillus niger*, productoras de ocratoxina A, en café verde (*Coffea arabica*) almacenado,” *REVISTA MEXICANA DE MICOLOGIA*, vol. 32, pp. 63–68, 2010, [Online]. Available: <https://www.scielo.org.mx/pdf/rmm/v32/v32a8.pdf>

- [70] D. Mahdi Asriny, S. Rani, and A. Fathan Hidayatullah, "Orange Fruit Images Classification using Convolutional Neural Networks," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 803, 2020, doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/803/1/012020>.
- [71] Carlos R. Soccol, Vandenberghe Luciana P. S, Cristine Rodrigues, and Ashok Pande, "New Perspectives for Citric Acid Production and Application," *FTB*, vol. 44, pp. 141–149, Mar. 2006, Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.ftb.com.hr/archives/443-new-perspectives-for-citric-acid-production-and-application>
- [72] S. E. Muñoz Fuérez, "Obtención de ácido cítrico a partir de residuos de la agroindustria (Bagazo de Caña) por acción del microorganismo *Aspergillus Níger*," Universidad Técnica del Norte, Ibarra, Ecuador, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.utn.edu.ec/handle/123456789/13793>.
- [73] L. Moreno and Y. A. Deaquiz Oyola, "Caracterización de parámetros fisicoquímicos en frutos de mora (*Rubus alpinus Macfad*)," *Acta Agron*, vol. 65, no. 2, pp. 130–136, Apr. 2016, doi: <https://doi.org/10.15446/acag.v65n2.45587>.
- [74] H. Tuquerres Curipallo, G. Cerda Mejía, V. Tenemasa, K. Diéguez Santana, K. Carrera Sánchez, and A. Pérez Martínez, "DISEÑO DEL PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO A PARTIR DEL BAGAZO DE CAÑA DISPONIBLE EN PASTAZA, ECUADOR," *Revista Centro Azucar*, Dec. 2019, Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <http://scielo.sld.cu/pdf/caz/v47n2/2223-4861-caz-47-02-86.pdf>
- [75] F. J. Rivada Núñez, "PLANTA INDUSTRIAL DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO A PARTIR DE MELAZAS DE REMOLACHA:," Universidad de Cadiz, 2008. Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://rodin.uca.es/bitstream/handle/10498/6411/34254675.pdf>
- [76] O. J. Sanchez Toro, M. C. Ortiz Buritica, and A. L. Betancurt Garces, "Citric acid production from whey by fermentation using *Aspergillus spp.*," *Rev Colomb Biotecnol*, vol. 6, no. 1, Jan. 2004, Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/biotecnologia/article/view/542>
- [77] BioD., "Soluciones Oleoquímicas," BioD. . Accessed: May 07, 2024. [Online]. Available: <https://www.biod.com.co/negocio/especialidades-oleoquimicas/>.

- [78] OIML, “GUÍA OIML G – 14: MEDICIÓN DE DENSIDAD,” OIML. Accessed: May 07, 2024. [Online]. Available: <https://www.oiml.org/en/publications/other-language-translations/spanish/g014-es11.pdf>
- [79] Knovel., “Knovel Sampler,” Knovel. Accessed: May 07, 2024. [Online]. Available: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpKS000009/knovel-sampler/knovel-sampler>.
- [80] J. Trenkel-Amoroso, “Synthesis, degradation and practical applications of a glycerol/citric acid condensation polymer,” Oregon State University, Oregon, EE. UU, 2008. Accessed: May 08, 2024. [Online]. Available: [https://ir.library.oregonstate.edu/concern/graduate\\_thesis\\_or\\_dissertations/7w62fb81f?locale=en](https://ir.library.oregonstate.edu/concern/graduate_thesis_or_dissertations/7w62fb81f?locale=en)
- [81] A. L. Correa Gomez, “Desarrollo de una formulación para espuma flexible de poliuretano de baja resiliencia,” Universidad de los Andes, Bogota DC, 2003. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/3914377e-02fd-4cdb-8505-8911749d556d/content>
- [82] Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica., *Polímeros* . Argentina, 2011. [Online]. Available: [https://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/09\\_Polimeros.pdf](https://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/09_Polimeros.pdf)
- [83] ASTM, *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. 2020.
- [84] 3M, “Espuma de Poliuretano,” Apr. 2014. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://multimedia.3m.com/mws/media/1227527O/espuma-de-poliuretano.pdf>
- [85] D. RIBERO PEDRAZA, “CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES POLIMÉRICOS Y MATERIALES POLIMÉRICOS COMPUESTOS. CASO ESPUMA DE POLIURETANO Y ESPUMA DE POLIURETANO CON REFUERZO DE FLUIDOS NO NEWTONIANO,” Universidad de los Andes, Bogotá, 2016. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/1a03e4d9-c7df-4c00-a363-c3d8e0e290e2/content>

- [86] P. MazoI, L. A. Rios, and D. Estenoz, “Flexible polyurethane foam synthesis and characterization obtained from maleinized castor oil,” Jun. 2009, doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000200013>.
- [87] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, *Resolución No 0883*. Colombia, 2018. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2021/08/resolucion-0883-de-2018.pdf>
- [88] MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE, *RESOLUCIÓN 631 DE 2015*. Colombia, 2015. Accessed: May 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.emserchia.gov.co/PDF/Resolucion631.pdf>
- [89] MatMatch, “Polyurethane: Properties, Processing, and Applications,” MatMatch. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://matmatch.com/learn/material/polyurethane>
- [90] Brent Tisserat, Rogers Harry O’kuru, HongSik Hwang, Abdellatif A. Mohamed, and Ronald Holser, “Glycerol citrate polyesters produced through heating without catalysis,” *Applied Polymer Science*, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/app.36669>.
- [91] N. Benitez Monsalve, “Con cáscaras de naranja, quieren mejorar la industria y el ambiente colombiano,” *La Opinion*, Mar. 2016.
- [92] EBAY, “Bomba de vacío de diafragma sin aceite de laboratorio,” EBAY. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.ebay.com/itm/404204177353?chn=ps&mkevt=1&mkcid=28>
- [93] RAPIDENT, “AUTOCLAVE,” RAPIDENT. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: [https://rapident.co/producto/autoclave-dental-para-esterilizacion-24-litros-automat-2400/?srsltid=AfmBOoqUZXDD0Mnghr7tJK3oaxFmew4or9\\_niBph4zntSxv5I4JvXgE8WTs](https://rapident.co/producto/autoclave-dental-para-esterilizacion-24-litros-automat-2400/?srsltid=AfmBOoqUZXDD0Mnghr7tJK3oaxFmew4or9_niBph4zntSxv5I4JvXgE8WTs)
- [94] ONELAB, “Agitadores Shaker Orbital. Labscient,” ONELAB. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.onelab.com.co/agitadores-shaker-orbital-labscient>
- [95] ONELAB, “PLANCHA DE CALENTAMIENTO,” ONELAB. Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.onelab.com.co/plancha-de-calentamiento-hp550-s-dlab>

[96] EBAY, “HORNO DE DESECADO,” *EBAY*, Accessed: Jun. 27, 2024. [Online].  
Available: <https://www.ebay.com/itm/274882249423?chn=ps&mkevt=1&mkcid=28>