

OPTIMIZACION DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL APARTIR DE
LA CASCARA DE NARANJA APLICANDO METODOLOGIA SIX SIGMA

WILSON GUTIERREZ ALVARADO
INGENIERO DE ALIMENTOS

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESPECIALIZACION EN PROCESO DE ALIMENTOS Y BIOMATERIALES
POLÍTICA PÚBLICA EN EL APROVECHAMIENTO BIOTECNOLÓGICO DE
RESIDUOS AGROALIMENTARIOS

CALI

2020

OPTIMIZACION DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL APARTIR DE
LA CASCARA DE NARANJA APLICANDO METODOLOGIA SIX SIGMA

WILSON GUTIERREZ ALVARADO
INGENIERO DE ALIMENTOS

TRABAJO DE FASE V PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR POR
EL TITULO DE ESPECIALISTA EN PROCESO DE ALIMENTOS Y
BIOMATERIALES

DIRECTORA
ANDREA VASQUEZ GARCIA
INGENIERA AGROINDUSTRIAL
MAGISTER Y DOCTORA EN INGENIERIA DE ALIMENTOS

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESPECIALIZACION EN PROCESO DE ALIMENTOS Y BIOMATERIALES
POLÍTICA PÚBLICA EN EL APROVECHAMIENTO BIOTECNOLÓGICO DE
RESIDUOS AGROALIMENTARIOS

CALI

2020

Nota de Aceptación

Firma del Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Cali, octubre de 2020.

Dedico este trabajo a mi familia por el apoyo en todo este proceso.
También a mi esposa Nayibe por su amor y respaldo en estos meses de estudio
A mi abuelo Ramiro por ser fuente de motivación para alcanzar mis sueños.

Wilson Gutierrez A

CONTENIDO

GLOSARIO	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
INTRODUCCION	11
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
JUSTIFICACION	13
OBJETIVOS	14
1. DESARROLLO DE CONTENIDOS	15
1.1 Aspectos Generales en la Industria de los Cítricos	15
1.2 Características Generales del Proceso	16
1.3 Herramienta de Optimización	16
2. DESARROLLO DEL PROYECTO	17
2.1 Descripción del Proceso de Transformación	17
2.2 Diagrama de flujo del proceso de transformación.....	19
2.3 Diagrama del flujo para simulación.....	21
3. DESCRIPCION DEL PROCESO DE OPTIMIZACION	23
3.1 Proceso de Optimización	24
3.2 Degradación de la Lignina.....	28
3.3 Destoxificación de los hidrolizados.....	29
4. Normativa para el desarrollo de productos y procesos biotecnológicos	31
5. Pertinencia y viabilidad del proyecto	32
CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFIA	35

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Degradacion Lignina.....	25
Tabla 2 Hidrolisis Acida	26
Tabla 3 Destoxificacion de Hidrolizados.....	26
Tabla 4 Fermentaciòn Alcoholica	27
Tabla 5 Destilaciòn	27
Tabla 6 Tratamiento Fisico	28
Tabla 7 Tratamiento Quimico	28

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Estructura General Lignina	17
Ilustración 2 Diagrama de Flujo del Proceso.....	20
Ilustración 3 Flujograma con el Simulador CoCo	21
Ilustración 4 Flujograma con el Simulador CoCo	22
Ilustración 5 Etapas Six Sigma.....	24
Ilustración 6 Infografía Normativa Nacional.....	31

GLOSARIO

APROVECHAMIENTO:

Obtener algún beneficio vinculado con el desarrollo de una actividad.

FERMENTACION:

Proceso que realizan algunos microorganismos degradando algunos compuestos.

OPTIMIZACIÓN:

Alcanzar el mejor rendimiento de un proceso que se esté evaluando.

RESUMEN

El aprovechamiento de los residuos generados en los procesos agroalimentarios son el eje central donde nuestro país debe enfocar sus esfuerzos, entidades como el DANE (Departamento Administrativo Nacional de Estadística) y El ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural han demostrado que Colombia tiene un incremento en la producción de frutas sembradas y esto se ve reflejado en los datos del MADR donde los departamentos que concentran porcentajes altos de áreas hortifortícola sembradas son los siguientes: Antioquia, Cundinamarca, Córdoba, Meta, Nariño, Santander, Tolima y el valle del cauca registra un 6% de área sembrada.

La industria colombiana desecha entre 15 y 25 toneladas semanales de cascara de naranja que terminan en los rellenos sanitarios, este residuo tiene innumerables aplicaciones desde obtención de aceites esenciales, pectina y etanol.

Para la obtención y optimización del proceso de extracción de etanol a partir de la cascara de naranja se identificaron las etapas críticas que generan variabilidad al momento de obtener este componente, estas etapas como el pretratamiento donde se elimina la lignina, la hidrolisis donde se despolimeriza la biomasa, la destoxificación donde se eliminan sustancias nocivas y por último la fermentación alcohólica y la destilación están sujetas a mejoras donde la metodología Six Sigma permite identificar y mejorar las etapas que estén influyendo en la obtención del etanol, en el presente trabajo se revisa cada etapa y se propone la implementación de otros elementos que generen el incremento del etanol.

Palabras Claves Etanol, Optimización, Cascara de Naranja, lignina

ABSTRACT

The use of waste generated in agri-food processes is the central axis where our country should focus its efforts, entities such as DANE (National Administrative Department of Statistics) and the Ministry of Agriculture and Rural Development have shown that Colombia has an increase in the production of sown fruits and this is reflected in the MADR data where the departments that concentrate high percentages of sown horticultural areas are the following: Antioquia, Cundinamarca, Córdoba, Meta, Nariño, Santander, Tolima and the Cauca valley register 6 % of area sown.

The Colombian industry discards between 15 and 25 tons per week of orange peel that end up in sanitary landfills, this residue has innumerable applications from obtaining essential oils, pectin and ethanol.

To obtain and optimize the ethanol extraction process from the orange peel, the critical stages that generate variability at the time of obtaining this component were identified, these stages such as pretreatment where the lignin is removed, the hydrolysis where the polymerization is depolymerized. biomass, detoxification where harmful substances are eliminated and finally alcoholic fermentation and distillation are subject to improvements where the Six Sigma methodology allows to identify and improve the stages that are influencing the obtaining of ethanol, in this work each stage is reviewed and the implementation of other elements that generate the increase in ethanol is proposed.

Key Words: Ethanol, Optimization, Orange Peel, lignin

INTRODUCCION

Colombia es un país que por su posición geográfica está en la capacidad de producir innumerables productos de gran valor que pueden ser aprovechados para generar alternativas en las diferentes regiones del País. El Valle del Cauca se caracteriza por ser una región con innumerables oportunidades para aprovechar estos residuos, uno de estos en el que se centrara este artículo es la cascara de Naranja. Los datos del DANE (Departamento Administrativo Nacional de Estadística) en el 2016 demostró la participación de los frutales en un 7,1%, en donde la producción de Naranja fue del 26,4% (669.187 toneladas) y área de productiva de 39.802 Hectáreas, representando una de las mayores áreas sembradas en el país (DANE-ENA, 2016). El ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural evidencio en los años 2018 y 2019 los departamentos que concentran porcentajes altos de áreas hortiforticultura sembradas son los siguientes: Antioquia, Cundinamarca, Córdoba, Meta, Nariño, Santander, Tolima y el valle del cauca registra un 6% de área sembrada, para el caso de los cítricos las áreas sembradas en la línea productiva cítrico(Ha) 2018: 88.565 (Ha) y 2019: 96.080 (Ha), la cantidad en toneladas para la línea de los cítricos para el 2018 (1.333.612,65) y 2019 (1.395.883,25) (fondo Nacional de Fomento Hortofrutícola 2019). la industria colombiana desecha de 15 a 25 toneladas semanales de cáscara de naranja para la producción de jugos cítricos, las cuales actualmente están siendo dispuestas a los rellenos sanitarios generando gases de efecto invernadero al aire que contribuyen al calentamiento global. (Benítez, 2016)

La cascara de naranja es particularmente especial para la transformación a biocombustible como el etanol o biogás por su contenido de polímeros de carbohidratos solubles e insolubles R. Wikandari et al., (2014).

Por otra parte, el ser humano constantemente se ve retado a transformar su entorno por el mundo cambiante que lo rodea. Estos retos se ven reflejados en los procesos industriales y otros procesos donde la consigna es minimizar costos y maximizar el rendimiento, con todo este panorama la optimización de procesos se convierte en una herramienta fundamental para la mejora de todo proceso. El concepto de optimización puede ser visto desde muchos puntos de vista como lo menciona (Estevez, eduardo, 2005) el objetivo de la optimización es divisar cada proceso, detectando las posibles amenazas y tomar control necesario para mitigarlo. Por otro lado, (González, 2008) menciona que la optimización es importante porque analiza los procesos de manera detallada.

Estas definiciones son importantes para encaminar el artículo que se enfocara en la optimización del proceso de producción de etanol a partir de la cascara de naranja aplicando la metodología six sigma.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Nuestro país actualmente se enfrenta cambios globales específicamente en el aprovechamiento de los residuos, estos residuos que gran parte son generados por la industria colombiana tiene un alto impacto en la generación de gases efecto invernadero, la cascara de naranja por sus características impacta de manera determinante en la cantidad de toneladas de residuo que son destinados a rellenos sanitarios generando problemas medioambientales, es por esto que se debe buscar alternativas para aprovechar este residuo.

Actualmente la producción de etanol a partir de la cascara de naranja enfrenta retos importantes donde la identificación de variables que generan perdida de este elemento es de vital importancia para aumentar su producción.

JUSTIFICACION

El impacto que tiene el efecto invernadero sobre los ecosistemas genera que alternativas como el aprovechamiento se conviertan en el instrumento de transformación de la mano de la optimización para disminuir los residuos generados por el ser humano.

Para la optimización del proceso de obtención de etanol a partir de la cascara de naranja se puede mejorar con herramientas como six sigma que describe cada variable y su incidencia en el producto final.

OBJETIVOS

✓ OBJETIVO GENERAL

Obtener etanol a partir de la cascara de naranja optimizando el proceso con la metodología six sigma.

✓ OBJETIVOS ESPECIFICOS

Identificar las variables que repercuten en la obtención de etanol.

Aplicar la metodología Six sigma en la optimización del proceso.

1. DESARROLLO DE CONTENIDOS

1.1 Aspectos Generales en la Industria de los Cítricos

Los datos del DANE (Departamento Administrativo Nacional de Estadística) en el 2016 demostró la participación de los frutales en un 7,1%, en donde la producción de Naranja fue del 26,4% (669.187 toneladas) y área de productiva de 39.802 Hectáreas, representando una de las mayores áreas sembradas en el país (DANE-ENA, 2016)

A nivel global más de 100 países producen cítricos, entre los que se destaca China con un 28%, otros con el 25% y Brasil con el 12% de la producción mundial (Qlickfresh & Trademap, 2016). Colombia se ubica en el ranking 17 del mundo y 4° de Latinoamérica, representando el 1% de la producción mundial con un crecimiento del 21% en las estadísticas de 2005 a 2016 (Best Deskripsi Fruit, 2018)

Se estima que, en la industria de cítricos mundial, se producen más de 120 millones t, de las cuales el 40% es utilizado para la extracción de menos de la mitad del peso del fruto como zumo, quedando como residuos la piel o cáscara, las semillas y la pulpa. La producción de estos residuos mundialmente se aproxima a los 20 millones de toneladas. (Aguilar et al., 2012).

De acuerdo a Crawshaw (2001) los residuos resultantes de la extracción del zumo de la naranja, se componen principalmente de membranas residuales de endocarpios, vesículas, albedo, semillas y exocarpio. Por otro lado, afirma que la pulpa constituye entre el 50 a 70% en peso de la fruta fresca; y está constituida entre un 60 a 65% de la cáscara (exocarpio), un 30 a 35% de los tejidos internos, y $\leq 10\%$ de semillas.

Behzad & Keikhosro (2018) afirma que el principal problema de los residuos sólidos de la naranja es la alta fermentabilidad, debida a su alto contenido de carbohidratos, que aceleran su degradación y generan mal olor; además su alto contenido de materia orgánica restringe su eliminación directa, ya que afecta la flora microbiana natural y beneficiosa del suelo.

Las cascaras de naranja son particularmente especiales para la transformación a Biocombustible como el etanol o biogás por su contenido de polímeros de carbohidratos solubles e insolubles Wikandari et al., (2014).

1.2 Características Generales del Proceso

Pretratamiento-Eliminación de Lignina: La lignina es un compuesto básicamente hidrófobo, característica frecuente en los compuestos aromáticos. Por ello, no puede ser disuelto en un medio acuoso, a no ser que se introduzcan en su estructura grupos sustituyentes polares mediante reacciones químicas, los cuales sean capaces de estabilizar la disolución de lignina en agua. Éste procedimiento se lleva a cabo en ocasiones, haciendo reaccionar la lignina con compuestos derivados del azufre, que introducen sustituyentes sulfonados en la estructura de la lignina, haciéndola entonces soluble (Chiaramonti, et al 2012).

Hidrolisis Acida: Este proceso se enfoca en el rompimiento de un enlace en presencia de agua y produce varios compuestos, se obtiene es la despolimerización que se da por acción de los ácidos en caliente En esta etapa la hidrolisis acida permite obtener D- glucosa. La hidrolisis de celulosa y hemicelulosa con ácidos diluidos permite solubilizar la hemicelulosa dejando intacto las fracciones de celulosa y lignina (Ahuja 2011).

La destoxicación de hidrolizados: En esta etapa básicamente se requiere eliminar todas las sustancias que se formaron en el pretratamiento y la hidrolisis que son toxicas e imposibilitan el proceso de fermentación (Sánchez et al 2010).

Fermentación Alcohólica: En esta etapa se realizan cambios físicos y químicos con la ayuda de las enzimas donde la enzima reduce el acetaldehído a alcohol deshidrogenasa para producir etanol. Como lo menciona (Mosquera 2008) la fermentación es un cambio químico en las sustancias de naturaleza orgánica llevado a cabo por la acción de enzimas.

Destilación: En esta etapa los volátiles pasan a la fase de vapor y luego se enfría, al enfriarse el vapor se recuperan los componentes de forma líquida por medio de la condensación. El destilador cumple el objetivo de separar componentes y aprovechar sus volatilidades. De acuerdo con (Mosquera 2008) la destilación tiene como finalidad la obtención de componentes volátiles en forma pura.

1.3 Herramienta de Optimización

Six Sigma: es una metodología de mejora de los procesos y servicios fundamentada en la toma de decisiones en base a datos. La metodología Six Sigma

para Almudevér (2014), se caracteriza por 5 etapas concretas bien diferenciadas, definir, medir, analizar, mejorar y controlar, lo que se conoce por DMAMC.

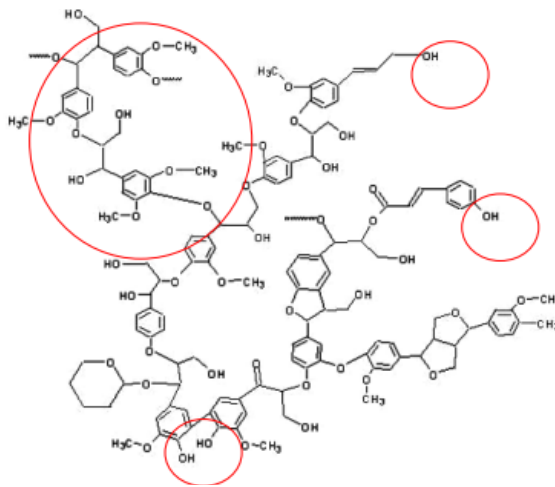
2. DESARROLLO DEL PROYECTO

2.1 Descripción del Proceso de Transformación

Para la precisa consecución del etanol a partir de la cascara de naranja es necesario las siguientes etapas:

Pretratamiento-Eliminación de Lignina: Al ser un compuesto hidrófobo tiene la propiedad de no ser disuelto fácilmente en un medio acuoso, para que sea disuelta la lignina se debe incluir en su estructura grupos polares intervenido por reacciones químicas, estos grupos polares ayudan a estabilizar la lignina en agua. Este procedimiento básicamente es hacer reaccionar derivados de azufre con la lignina que la hace soluble gracias a sustituyentes sulfonados (Chiaromonti, et al 2012).

Ilustración 1 Estructura General Lignina



Fuente: Wikipedia (2014). *Lignina y sus derivados.*

Como se observa en la **ilustración 1** la lignina posee gran cantidad de grupos OH-fenólicos, y pesos moleculares altos que da como resultado varios ácidos y alcoholes.

La lignina cumple primordialmente tres funciones:

- ✓ Protege de ataque microbiano a la celulosa.

- ✓ Impermeabilidad y resistencia
- ✓ Unión de las fibras celulósicas.

De acuerdo con los autores (Chiaramonti, et al 2012) argumentan que es importante la eliminación de la lignina para que se preserve los polisacáridos como la celulosa y hemicelulosa porque es ahí donde se encuentran los azúcares reductores, estos son los indicadores de la conversión y la degradación.

La biomasa lignocelulósica obtenida debe presentar un pretratamiento que debe tener los siguientes aspectos (Ahuja, 2011):

1. Aumento de la digestibilidad de la hemicelulosa y celulosa en la hidrólisis enzimática o ácida.
2. Prevenir la pérdida de carbohidratos o su degradación
3. Prevenir los inhibidores para las etapas de hidrólisis enzimática y fermentación.

Para la degradación adecuada de la lignina y poder obtener la celulosa se debe utilizar el NaOH 0.1 N, más el Sulfato de Calcio que permite la eliminación progresiva de la lignina, sin la ayuda de estos dos reactivos no se podría realizar en la segunda etapa de hidrólisis porque la lignina tiene la capacidad de recubrir la hemicelulosa y celulosa generando que no se separen (Mejía, et al 2007 y Hoyos & Pérez 2005).

Hidrólisis Ácida: Este proceso se enfoca en el rompimiento de un enlace en presencia de agua y produce varios compuestos, se obtiene es la despolimerización que se da por acción de los ácidos en caliente

En esta etapa la hidrólisis ácida permite obtener D- glucosa.

La hidrólisis con ácidos diluidos permite dejar intacto parte de la celulosa y lignina mientras solubilizar la hemicelulosa (Ahuja, 2011).

Los subproductos obtenidos de la hidrólisis de la biomasa son los siguientes:

- ✓ La lignina, hemicelulosa y celulosa generan glucosa, manosa, galactosa y otros compuestos al romperse sus enlaces genera estos elementos.

De acuerdo con (Ahuja, 2011) Los subproductos generados afectan el desempeño de los microorganismos. Por otra parte, estos inhibidores perjudican el rendimiento en los procesos fermentativos y por ende la obtención de Etanol.

La destoxificación de hidrolizados: En esta etapa básicamente se requiere eliminar todas las sustancias que se formaron en el pretratamiento y la hidrólisis que son tóxicas e imposibilitan el proceso de fermentación. Esta destoxificación consiste en utilizar $Ca(OH)_2$ llevándolo a pH entre 9-10.5, luego se ajusta a pH 5.5-6.5 con H_2SO_4 o HCl .

Gracias a este proceso es posible eliminar ácido acético, furfurales y compuestos fenólicos que permite el libre desarrollo de microorganismos

como el *S. Cereviceae* en la fermentación alcohólica (Sánchez et al, 2010).

Fermentación Alcohólica: En esta etapa se realizan cambios físicos y químicos con la ayuda de las enzimas donde la enzima reduce el acetaldehído a alcohol deshidrogenasa para producir etanol.

Como lo menciona (Mosquera, 2008) la fermentación genera cambios por acción de las enzimas a las sustancias orgánica. El proceso de fermentación básicamente pasa de sustancias complejas a sustancias simples.

Destilación: En esta etapa los volátiles pasan a la fase de vapor y luego se enfría, al enfriarse el vapor se recuperan los componentes de forma líquida por medio de la condensación. El destilador cumple el objetivo de separar componentes y aprovechar sus volatilidades.

De acuerdo con (Mosquera, 2008) la destilación tiene como finalidad la obtención de componentes volátiles en forma pura.

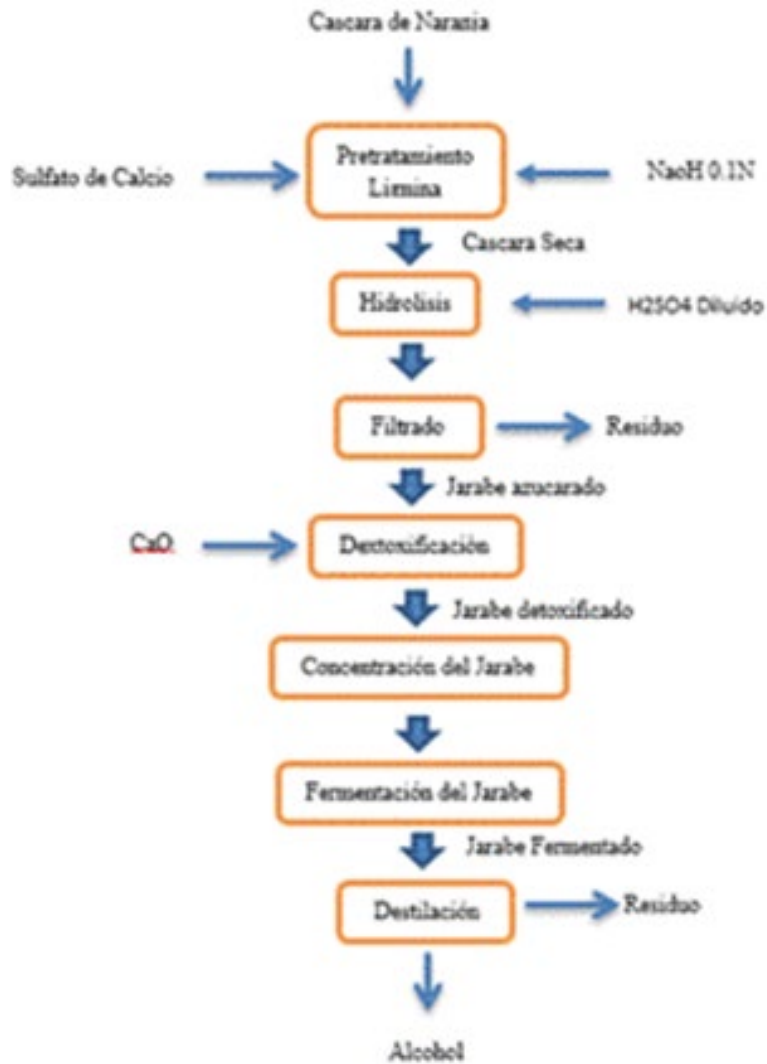
Bioetanol: tras un proceso de deshidratación se puede obtener alcohol absoluto en donde la destilación método utilizado descrito anteriormente se obtiene alcohol hidratado al 5% (Mosquera et al 2006).

2.2 Diagrama de flujo del proceso de transformación

Para la producción de bioetanol a partir de componentes de material lignocelulosico como lo es la cascara de naranja se deben seguir con los pasos descritos en el flujograma que son:

- a. Pretratamiento
- b. Hidrolisis de compuestos complejos.
- c. Destoxificacion
- d. Fermentación
- e. Destilación.

Ilustración 2 Diagrama de Flujo del Proceso

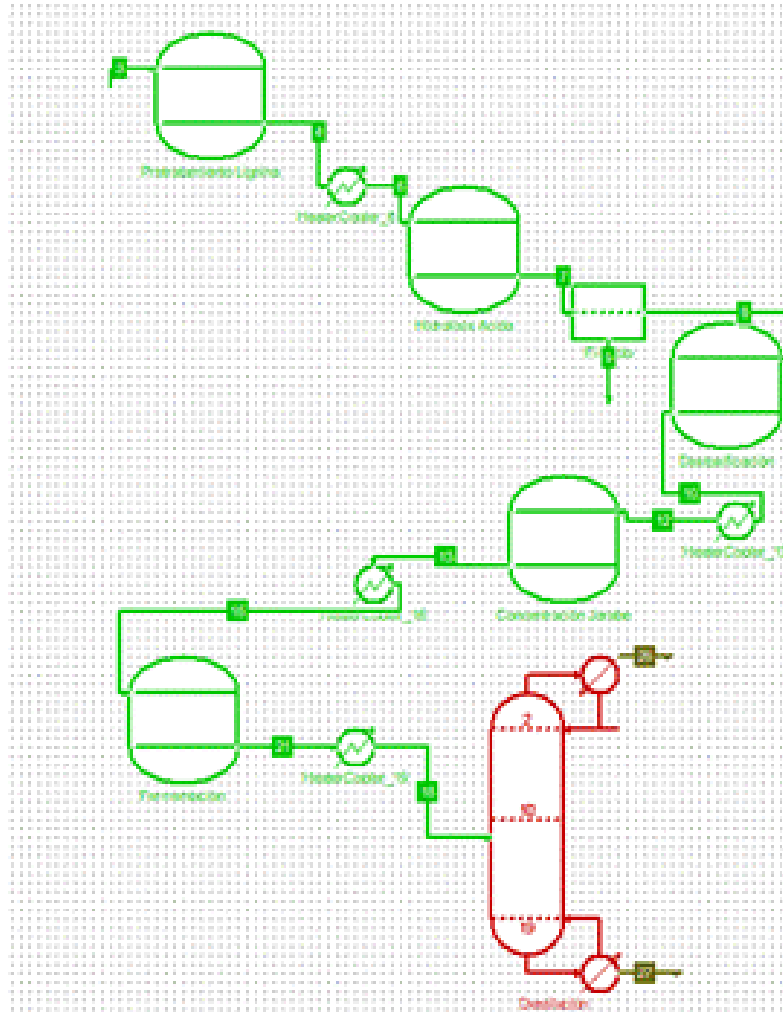


Fuente: (Virreira y Gondora, 2014)

La **Ilustración 2** representa de manera detallada el diagrama de flujo para la obtención de etanol a partir de la cascara de naranja. Los elementos que interactúan con cada etapa permiten la progresiva transformación de la Biomasa en material biodisponible para su respectivo cambio.

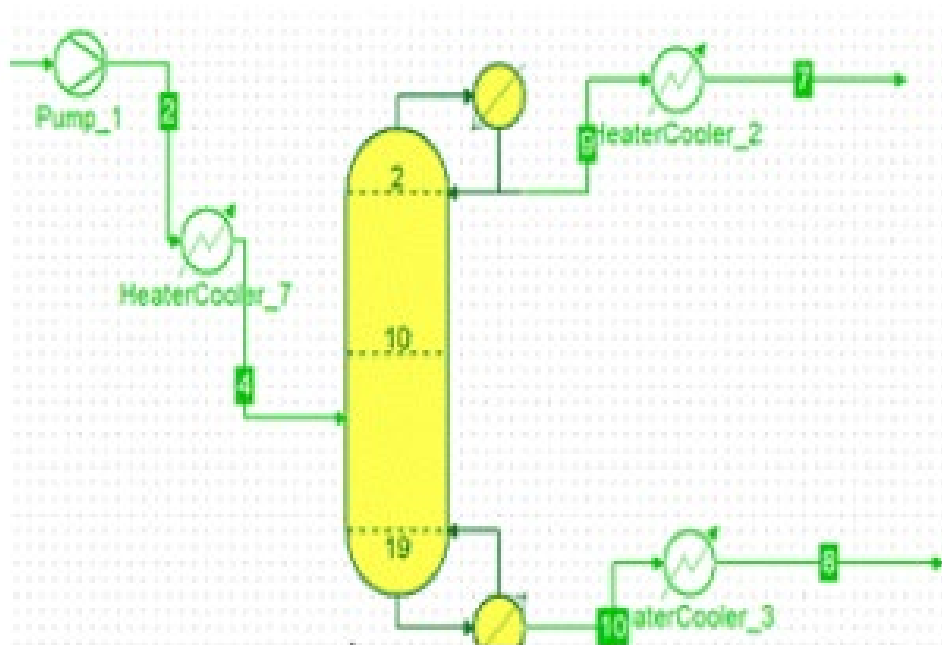
2.3 Diagrama del flujo para simulación

Ilustración 3 Flujograma con el Simulador CoCo



Fuente: (Gutierrez, 2020)

Ilustración 4 Flujograma con el Simulador CoCo



Fuente: (Gutierrez, 2020)

La **Ilustración 3 y 4** describen el proceso de transformación de la cascara de naranja en etanol con el simulador Coco que posibilita aproximarse al comportamiento real sin sé que se haga inversión económica.

3. DESCRIPCION DEL PROCESO DE OPTIMIZACION

La herramienta para optimizar el proceso de extracción de etanol a partir de cascara de naranja es **Six sigma** y se escoge de acuerdo a su robustez ya que para poder optimizar cualquier proceso se necesita tener un panorama que refleje el comportamiento de este, este proceso se lleva acabo con la ayuda de 5 etapas concretas como: Definir Medir, Analizar; Mejorar y Controlar.

Six Sigma Esta metodología se enfoca en mejorar los procesos y su principal característica son sus etapas que permiten visibilizar el proceso de manera detallada y es conocida como DMAMC Almudevér (2014).

Definir: En esta etapa se concreta el proyecto con la ayuda de un mapa de procesos.

Medir: Esta etapa ayuda a comprender el comportamiento del problema

Analizar: Aquí se investiga las causas del problema

Mejorar: Determina donde mejorar y como se minimiza la inversión

Controlar: En esta etapa se garantiza la prolongación de la mejora teniendo en cuenta factores económicos.

Definir: En esta etapa de Six sigma se establecen las bases del proyecto y se enfocan en los objetivos que se implementaran Alderete (2003).

Medir: En esta etapa se identifica el inicio de la variación que está ocurriendo en el proceso, básicamente se pretende delimitar las causas del problema Alderete (2003).

Analizar: Esta etapa se observa el sistema y se compara el proceso actual vs el proceso deseado con el objetivo de disminuir la brecha, todo gracias a las etapas anteriores que permitieron registrar y obtener estos datos (Alderete, et al., 2003).

Mejorar: Aquí se aplican los cambios y se enfoca en los que tengan mayor impacto y se evalúa los posibles riesgos de estas modificaciones. Alderete (2003)

Controlar: Por último, se aseguran que las variables se encuentran en los límites de especificación, en esta etapa se documentan los cambios y mejoras que se hicieron y se da la finalización del proyecto. Alderete (2003)

Ilustración 5 Etapas Six Sigma



Fuente: (Gutierrez, 2020)

En la **Ilustración 5** se observa de manera detallada las etapas que esta metodología utiliza. Como lo menciona Michael Brassad (2002) **Six Sigma** más allá de optimizar procesos pretende alcanzar mayor rentabilidad cumpliendo las necesidades de los clientes.

Este tipo de herramienta es aplicada a nivel mundial en las industrias de alimentos donde ayudan a mejorar los procesos de manera integral.

3.1 Proceso de Optimización

Para identificar como se puede optimizar el proceso de extracción de etanol a partir de la cascara de naranja se debe mencionar cuales son las etapas de este proceso las etapas son las siguientes:

- ✓ **Pretratamiento-Eliminación de Lignina.**
- ✓ **Hidrolisis Acida.**
- ✓ **La destoxicación de hidrolizados.**
- ✓ **Fermentación Alcohólica.**
- ✓ **Destilación.**

Cada etapa mencionada posee variables específicas que son importante al momento de la obtención del producto (Etanol).

Para la optimización del proceso de extracción se define las etapas de Six Sigma.

DEFINIR

En esta etapa se establece el objetivo

Objetivo

Mejorar el proceso de extracción de Etanol a partir de cascara de Naranja.

MEDIR

En esta etapa se pretende entender el funcionamiento actual del problema o defecto.

Pretratamiento-Eliminación de Lignina: es importante la eliminación de la lignina para que se preserve los polisacáridos como la celulosa y hemicelulosa porque es ahí donde se encuentran los azúcares reductores, estos son los indicadores de la conversión y la degradación. (Chiaramonti, et al 2012).

En este punto se llevó a cabo de acuerdo con la recomendación de *Tejada, et al (2010)* donde se utilizó:

Tabla 1 Degradacion Lignina

Degradacion de la Lignina			
NaOH	CaSO4	Tiempo	Eliminacion Lignina
0.1 N	0.816 g	3 Horas	30%

Fuente: (Tejada, et al,2010).

La **tabla 1** explica los elementos, el tiempo y el porcentaje de obtención que se tiene para lograr la degradación correcta de la lignina.

Hidrolisis Acida: En esta etapa se enfoca en el rompimiento de un enlace en presencia de agua y produce varios compuestos, se obtiene es la despolimerización que se da por acción de los ácidos en caliente.

En esta etapa la hidrolisis acida permite obtener D- glucosa (Ahuja 2011).

Los subproductos obtenidos de la hidrolisis de la biomasa son los siguientes:

- ✓ La lignina, hemicelulosa y celulosa al romperse sus enlaces forman glucosa, manosa, galactosa y otros compuestos

De acuerdo con (Ahuja 2011) los subproductos generados afectan el desempeño de los microorganismos. Por otra parte, estos inhibidores perjudican el rendimiento en los procesos fermentativos y por ende la obtención de Etanol

En la **tabla 2** describe los elementos que se obtienen en la hidrolisis acida

Tabla 2 Hidrolisis Acida

Hidrolisis Acida				
Proceso	Obtención 1	Obtención 2	Obtención 3	Subproductos Tóxicos
Hidrolisis Acida	Jarabe de D-Glucosa	Solubilización hemicelulosa	Fracciones de celulosa y lignina	ácido levulíco, ácido fórmico, ácido acético

Fuente: (Ahuja, 2011).

Lo que se espera en esta etapa como describe (Ahuja 2011), es que el material lignocelulósico luego de la hidrolisis parcial de la lignina genere jarabes de hemicelulosa que tenga glucosa, manosa, xilosa y otros componentes.

Si el proceso no presenta niveles bajos de estos subproductos tóxicos descritos en la **tabla 2**, el rendimiento disminuirá en el proceso fermentativo y afectará la producción de Etanol. (Ahuja 2011).

La destoxificación de hidrolizados: En etapa se requiere eliminar todas las sustancias que se formaron en el pretratamiento y la hidrolisis que son tóxicas e imposibilitan la fermentación (Sánchez et al 2010).

Tabla 3 Destoxificación de Hidrolizados

Destoxificación de Hidrolizados					
Producto etapa anterior	Tratamiento	pH	Ajuste de hidrolizados	Ajuste de pH	Objetivo de esta etapa
Hidrolizados	Ca(OH) ₂	9-10.5	H ₂ SO ₄ ò HCl	5.5-6.5	Eliminación de ácido acético, furfural y compuestos fenólicos

Fuente: (Sánchez et al 2010).

La **tabla 3** especifica el objetivo de esta etapa que es eliminar el ácido acético, furfural y compuestos fenólicos como lo menciona (Sánchez et al 2010).

Eliminando estos elementos favorecerán el crecimiento y desarrollo de microorganismos como el *S. Cereviceae* en la fermentación alcohólica (Sánchez et al 2010).

Fermentación Alcohólica: En esta etapa se realizan cambios físicos y químicos con la ayuda de las enzimas donde la enzima reduce el acetaldehído a alcohol deshidrogenasa para producir etanol (Mosquera 2008)

Tabla 4 Fermentación Alcohólica

Fermentación Alcohólica			
Levadura	Desarrollo de la levadura	Rendimiento Teórico	Rendimiento Experimental
S. Cerevisiae	Utilizar la glucosa para la producción de otros metabolitos	Transformación de glucosa en etanol de 0.511 g de etanol y 0.489 g de CO ₂ por 1 g de glucosa	Varía entre 90% y 95% del teórico, es decir, de 0.469 a 0.485 g/g y por cada dos grados brix se obtendrán un 1 % de alcohol etílico

Fuente: (Boudarel,1984).

En la **tabla 4** se establece los elementos a tener en cuenta en la fermentación alcohólica.

Destilación: Es la etapa donde los volátiles van a la fase de vapor y son recuperados de forma líquida por condensación (Mosquera 2008).

Tabla 5 Destilación

Destilación	
Objetivo	Finalidad Principal
Separar una mezcla de varios componentes aprovechando sus distintas volatilidades.	Obtener el componente más volátil en forma pura

Fuente: (Mosquera,2008)

La **tabla 5** menciona el objetivo central de la destilación y cuál es su finalidad principal en la obtención de etanol.

ANALIZAR

En esta etapa se averiguan las causas reales del problema o defecto. Con la metodología Six Sigma luego de revisar al detalle el proceso se identificaron las variables que pueden incidir en la obtención del etanol. Analizando el proceso en la etapa de degradación de la lignina solo eliminaremos el 30%, en la etapa de Hidrolisis acida se identificaron elementos como ácido levulico, ácido fórmico y ácido acético que afectaran el rendimiento del proceso fermentativo.

Por otro lado, la destoxificación de hidrolizados si no se eliminan ácido acético, furfural y compuestos fenólicos no favorecerá el crecimiento y el desarrollo de microorganismos para el proceso de fermentación alcohólica.

Las etapas que se debe hacer **optimización de proceso** son las siguientes:

1. **Degradación de la lignina**
2. **Destoxificación de los hidrolizados.**

Se escogen estas dos etapas por ser las más sensible en el proceso de extracción del etanol de acuerdo con los datos obtenidos en la fase de **Medir**

MEJORAR

En esta etapa determino las mejorar procurando minimizar la inversión.

En esta etapa se mejorará:

3.2 Degradación de la Lignina

Para que la biomasa lignocelulósica sean más susceptibles a la sacarificación, dentro de éstos se incluyen los tratamientos físicos, químicos y enzimáticos (Santi et al. 2014).

Tabla 6 Tratamiento Fisico

Metodo	Acción	Beneficio
Fisico	Triturado y molienda	Disminución del índice de cristalinidad y el grado de despolimerización de la celulosa

Fuente: (Yoon et al, 2014)

Por otra parte, se puede hacer un tratamiento químico como lo menciona L. Hoyos, y. Perez (2005)

Tabla 7 Tratamiento Quimico

Metodo	Accion	NaOH	Tiempo
Quimico	Reduccion de tamaño de 0.3-0.5 cm	0.1 N	24 Horas

Fuente: (L. Hoyos, y. Perez, 2005)

Por último, esta degradación de la lignina se puede mejorar de acuerdo con lo manifestado por Lara-Fernández, (2007), donde utilizan tratamiento térmico (120

°C-180 °C) donde la hemicelulosa y lignina comienzan a solubilizarse dejando a la celulosa más expuesta para ser hidrolizada, esto en sinergia con el NaOH 0.1 N al 1%

Esta sinergia temperatura y NaOH permite incrementar la concentración de glucosa, esto se traduce en una mejor obtención de Etanol aproximadamente una media superior a 2.6 g/L.

De acuerdo con la información obtenida en la etapa de **mejorar** donde se evidencia los estudios realizado por diferentes autores para la optimización de esta etapa en la obtención final de Etanol, el resultado que permitirá aumentar la cantidad de glucosa será la propuesta por Lara- Fernández (2007).

3.3 Destoxificación de los hidrolizados

Para la mejora de esta etapa (destoxificación de los hidrolizados) que se remueve furfurales, ácido acético y otros compuestos se puede utilizar la alternativa de la pervaporación que es la separación con membranas aplicando mezclas líquidas de compuestos miscibles, de acuerdo con Sagehashi et al (2018) existe la posibilidad de remover fenoles, ácido acético y furfurales con la utilización de solución acuosa que es generada de la descomposición de los elementos lignocelulósico por pirólisis, las temperaturas que se encuentran estos componentes son las siguientes: furfurales entre 20-70°C y fenoles entre 40-120°C.

El proceso de pervaporación es posible si se implementa membranas polidimetilsiloxano PDMS para remover de manera selectiva los compuestos inhibidores.

Al tener estas membranas se puede precisar la selectividad de los azúcares, ácidos orgánicos, furaldehídos y furfural.

De acuerdo con Jaramillo P. et al., (2012) la composición de la solución que se obtiene después del proceso contiene los siguientes componentes: glucosa, xilosa, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico, HMF y furfural.

Como se mencionó la pervaporación permite la remoción de ácido fórmico, acético y furfural mientras que no exista permeación de otros componentes como la glucosa, xilosa y HMF en las temperaturas de 35-65°C.

En este proceso es importante tener en cuenta que al aumentar la temperatura incrementa la permeación en el siguiente orden: ácido fórmico > ácido acético > furfural.

Este proceso posibilita la destoxificación de los hidrolizados mediante pervaporación y que para mejorar la selectividad del proceso es necesario preparar membranas con mayores espesores y/o mejores propiedades organofílicas. Jaramillo P. et al., (2012).

CONTROLAR

En esta etapa se garantiza la continuidad de la mejora.

En esta etapa propuesta por la metodología six sigma básicamente se debe controlar para garantizar que estas mejoras tengan continuidad en su implementación.

4. Normativa para el desarrollo de productos y procesos biotecnológicos

Ilustración 6 Infografía Normativa Nacional



Fuente: (Conpes, 2016)

La **Ilustración 6** representa de manera general a través de la infografía la normativa nacional para el desarrollo de productos y procesos biotecnológicos, en esta infografía se encuentran tres documentos conpes (conpes 3697 del 2011) que hace referencia a la política nacional para el desarrollo comercial de la biotecnología a partir del uso sostenible de la biodiversidad por otro lado el conpes 3866(2016) se refiere a la política nacional de desarrollo productivo y por último, el conpes 3684 (2016) nombra la política nacional para la gestión integral de residuos sólidos con estos tres documentos se puede tener visión global sobre la normativa y su importancia para el desarrollo de productos y procesos biotecnológicos.

5. Pertinencia y viabilidad del proyecto

El aprovechamiento de los residuos es el eje fundamental donde el mundo tendrá que enfocar su mayor esfuerzo dado a la dinámica global de consumo, nuestro país no es ajeno a esta realidad y en los últimos años ha demostrado incremento específicamente en la producción de frutas sembradas a nivel nacional, esta producción se refleja en las toneladas de residuo de cascara de naranja obtenidas semanalmente que están entre 15 y 25 toneladas de acuerdo con lo manifestado por (Benítez, 2016).

Por otro lado (Aguilar et al., 2012) evidencia que a nivel global se producen más de 120 millones t de cítricos, donde los residuos de este fruto se aproximan a 20 millones de toneladas.

Todo este panorama mundial y nacional genera una profunda responsabilidad compartida entre los gobiernos, universidades y el personal científico que deben encontrar alternativas para el correcto aprovechamiento de los residuos de este alimento como fuente de valor comercial.

El proyecto de aprovechamiento de la cascara de naranja tiene alto impacto por su amplitud en la aplicabilidad actual. Este proyecto donde se obtiene etanol y otros productos está sustentado a partir de estudios nacionales e internacionales que respaldan técnicamente, tecnológicamente y comercialmente su viabilidad.

Las investigaciones técnicas identifican las etapas críticas del proceso como: pretratamiento de la lignina, hidrólisis ácida, la destoxificación de los hidrolizados, la fermentación alcohólica y la destilación.

Por otro lado, tecnológicamente la utilización de simuladores genera la dinámica que agiliza y minimiza la inversión que se puede tener al momento de aplicarlo.

Para este tipo de proyectos se debe tener en cuenta las variables respectivas que están sujetas a mejora, estas mejoras van de la mano de herramientas como **Six Sigma** que ayuda a reconocer las fortalezas y debilidades y se adentra en el proceso de extracción con sus cinco pilares: definir, medir, analizar, mejorar y controlar, esta metodología acerca y visibiliza las oportunidades que tiene el proceso para aumentar la cantidad de etanol al final del proceso.

Durante la metodología **Six Sigma** se logra identificar las variables más sensibles que generan variabilidad como lo son la eliminación de la lignina y la destoxificación de los hidrolizados.

En la degradación de la lignina se reconoce los diferentes tratamientos para la eliminación como lo es el físico, químico y el enzimático.

esta degradación de la lignina se puede mejorar de acuerdo a lo manifestado por *Lara-Fernández (2007)*, donde utilizan tratamiento térmico (120 °C-180 °C) y a su vez lignina y hemicelulosa dan inicio a su solubilización permitiendo que la celulosa este expuesta para su hidrolización, esto en sinergia con el NaOH 0.1 N al 1%.

por último, la destoxificación de los hidrolizados donde se hace la remoción del ácido acético, furfurales y compuestos fenólicos que interfieren en la producción de etanol en las siguientes etapas del proceso, esta destoxificación se mejora con la metodología **Six Sigma** y aplicando la pervaporación donde se separa con membranas las mezclas líquidas de compuestos miscibles.

Toda esta información genera pertinencia y viabilidad de la puesta en marcha del proceso de extracción de etanol a partir de la cascara de naranja.

CONCLUSIONES

El proceso de obtención de etanol a partir de cascara de naranja permitió identificar las diferentes etapas que se llevan a cabo para la correcta obtención de este producto, Colombia tiene la capacidad técnica y tecnológica para aprovechar este tipo de subproductos de la mano de herramientas como el simulador CoCo que acerca a los procesos sin que se realice una inversión previa.

Las metodologías de optimización de procesos más allá de herramientas sistemáticas son pilares fundamentales donde la industria de alimentos se puede apalancar para realizar mejoras importantes, la metodología six sigma por sus características robustas permite focalizar los esfuerzos e identificar las debilidades de los procesos pero también sus fortalezas. Esta metodología permitió visibilizar cuál de las innumerables variables era posible mejorar en el proceso de obtención de etanol a partir de la cascara de naranja.

Se identifica la importancia que tiene los Conpes 3697 (política Nacional para la Gestión Integral de Residuos Sólidos), 3866 (Política Nacional de Desarrollo Productivo) y 3684 (Política Nacional para Gestión de Residuos Sólidos) dentro de la Normativa nación para el desarrollo de Productos y procesos Biotecnológicos.

BIBLIOGRAFIA

Aguilar, P., Escobar, M. & Pássaro, c. (2012). cap. 1 situación actual de la cadena de cítricos en colombia: limitantes y perspectivas (pp.7-47). ed: corporación universitaria lasallista. Obtenido de: <http://hdl.handle.net/10567/556>

Ahuja J. (2011). degradación de azúcares por hidrólisis ácida. universidad michoacana de san nicolás de hidalgo-morelia-mexico tesis para obtener el título de ingeniero químico. 69 pp.

Alderete, P. Colombo, P. di Stefano, a y Wade, v. (2003). seis sigma. o de como las pinzas y martillos se tornan tecnología de punta. xxvi congreso de profesores universitarios de costos. buenos aires

Almudever, C. (2014). "implementación de la filosofía seis sigma en la construcción". Obtenido de: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/18241/tfm%20six%20sigma.pdf?sequence=>

Boudarel, M. (1984). contribution á l'étude de la fermentation alcoolique á partir de jus de betteraves avec. *saccharomyces cerevisiae*. tesis de doctorado. université de bourgogne, dijon, francia

Benítez, N. (2016). Con cáscaras de naranja, quieren mejorar la industria y el ambiente colombiano. Obtenido de: <https://www.laopinion.com.co/economia/concascaras-de-naranja-quieren-mejorar-la-industria-y-el-ambiente-colombiano-108367>

Best Deskripsi Fruit. (2018). asohofrucol. Obtenido de <http://www.asohofrucol.com.co/archivos/biblioteca>

Chiamonti, D., Prussi, M., Ferrero, S., Oriani, I., Ottonello, P., Torre, P., & cherchi, f. (2012). revisión de los procesos de pretratamiento para la producción de etanol lignocelulósico, y el desarrollo de un método innovador. *biomass and bioenergy*. 5(4):1- 11.

CONPES 3697 (2011). Política para el Desarrollo Comercial de la Biotecnología a partir del Uso Sostenible de la Biodiversidad. Obtenido de: <https://colaboracion.dnp.gov.co/cdt/conpes/econ%20b3micos/367.pdf>

CONPES 3874 (2016). Política nacional para la gestión de residuos sólidos. Obtenido de: <https://www.dnp.gov.co/conpes/documentos/conpes/paginas/documentos-conpes.aspx>

CONPES 3866 (2016) Política Nacional de Desarrollo Productivo. Obtenido de: <https://colaboracion.dnp.gov.co/cdt/conpes/econ%20micros/3866.pdf>

Crawshaw. (2001) co-product feeds: animal feeds from the food and drinks industries: nottingham university press, nottingham, england.

DANE-ENA. (2016). Obtenido de: https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/enda/ena/2016/boletin_ena_2016.pdf

Estevez, eduardo. (2005). el rol de los sistemas de información. McGraw Hill.

Gonzalez, ricardo. (2008). análisis y optimización de procesos.

Gutierrez, W. (2020) Aplicación Modelos Segun Guias fase 2 y 4 unad. Cali.

Hoyos L. & Y. Perez (2005). Pretratamiento del Material Lignocelulósico de la planta de banano y su fruto para la producción de jarabe. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

Jaramillo P. et al., (2012) Remoción de los inhibidores de la fermentación etanólica usando membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) por pervaporación. Manizales Colombia. Revista ION.

Lara -Fernández I. (2007) hidrólisis enzimática de piñas de sotol para incrementar la concentración de azúcar aplicando diferentes tratamientos. [qillqa maytu kikllu] / ed. narro universidad autónoma agraria antonio.

Mejia I., H. Martinez, j. Betancourt, & c. Castrillon. (2007). Aprovechamiento de residuo agroindustrial del mango común (mangifera indica L.) en la obtención de azúcares fermentables. rev. ingeniería y ciencia. 3(6): 41-62.

Michael Brassad. (2002). the black belt memory jogger. salem: six sigma academy.

Mosquera, M. (2008). obtención de etanol anhidro a partir de materiales feculentos de producción nacional: maíz (zea mays) y yuca (manihot esculenta crantz).. facultad

de biotecnología de la escuela politécnica sangolquí - ecuador. tesis para optar el título de ingeniería biotecnología.10 - 15pp.

Mosquera P., y L. Merino (2006). Empresa y energías renovables. Editorial ISBN. – Madrid. Cap. 12. Pag. 197.

Qlickfresh & Trademap. (2016). asohofrucol. Obtenido de: <http://www.asohofrucol.com.co/archivos/biblioteca/>

R. Wikandari, R. Millati, m.n. Cahyanto, M.j. Taherzadeh membranas, 4: 596-607, (2014) doi: <http://dx.doi.org/10.3390/membranes4030596>

S. Behzad, K. Keikhosro conservation and recycling, 129: 153-167, (2018).

Sánchez, A., Gutiérrez, A., Muñoz, J., Rivera, C., (2010). Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. Revista Tumbaga. 5, 61 – 91.

Sagehashi M, Nomura T, Shishido H, Sakoda A. (2007) Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass - superheated steam pyrolysis - derived aqueous solution. Bioresour. Technol.

Santi G., Crognale S., D'Annibale A., Petruccioli M., Ruzzi M., Valentini R., Moresi M. (2014). Orange peel pretreatment in a novel lab-scale direct steam-injection apparatus for ethanol production. Biomass and Bioenergy. 61, 146-156

Tejeda I, Alvear M, Henao D, Castillo C, Marimon W, Tejeda C, Villabona A. (2010) producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja y piña. revista educación en ingeniería.10. 120 - 5.

Virreira, J; Gongora, Ó. (2014). Caracterización fisicoquímica de las cáscaras de naranja y pomelo para obtener etanol (en línea). En: Repositorio Universidad Nacional de la Amazonía Peruana (PER), Obtenido en: http://repositorio.unapiquitos.edu.pe/bitstream/handle/UNAP/4258/Julio_Tesis_T%C3%ADtulo_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Wikipedia (2014). lignina y sus derivados. Obtenido de: <http://es.wikipedia.org/wiki/lignina%yderivados>.

Yoon, S.-Y., Han, S.-H., Shin, S.-J. (2014). The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. Energy, 77(1): 19-24.

