

Estudios de aprovechamiento integral de cáscara de naranja

Stechina, D.; Pauletti, M.*; Cives, H.*; Maffioly, R.*; Lesa, C.*; Bogdanoff, N.*; Oliva, L.*; Kulczycki, C**; Sosa, A**; Iribarren, O****

AUTORES: *Facultad de Ciencias de la Alimentación. Universidad Nacional de Entre Ríos. (Av. Monseñor Tavella 1450, E3202BCJ Concordia, Entre Ríos, Argentina). ** Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Centro Regional Entre Ríos. Estación Experimental Agropecuaria Concordia, Entre Ríos, Argentina. *** CONICET-INGAR – Avellaneda 3657 – 3000 Santa Fe, República Argentina.

CONTACTO: danieliseo@yahoo.com.ar

Resumen

En el año 2004 Argentina ha cosechado 736.607 toneladas de naranjas, derivándose el 20 % de la misma a industrialización. La región mesopotámica destinada a la actividad citrícola participó con el 34 % de la producción nacional, y de ella el 45 % fue naranjas. La provincia de Entre Ríos es la principal productora nacional de naranjas con 261.000 toneladas. Si tenemos en cuenta que el 40 - 45 % de la fruta que ingresa a una planta fabril está formada por cáscara y semilla que en la actualidad tiene un mínimo aprovechamiento, tenemos como residuo de la naranja industrializada 25.000 toneladas anuales. Las sustancias pécticas se encuentran en las paredes celulares de los vegetales, entre ellos en la cáscara de naranja donde su contenido es alrededor del 30% (B. S.) y su valor comercial radica en sus propiedades reológicas y contenido en fibra digerible. La actividad experimental concretada para abordar el aprovechamiento integral de la cáscara de naranja permitió evaluar procesos de optimización como inactivación enzimática del mesocarpio (tratamiento durante 30 min con vapor fluente inactiva el 99 % de la actividad), extracción de sólidos solubles (a temperatura ambiente el efecto de difusión de sólidos solubles es más relevante que la solubilización de pectina), deshidratación de la cáscara (la modelización de este proceso permite su optimización) y extracción de pectina (en la cual hay varios factores relevantes como pH del solvente, la relación solvente-sólido, el tiempo de extracción, etc.). La información presentada en este trabajo será relevante para seleccionar el procesamiento posterior de cáscara.

Palabras clave: cáscara, naranja, pectina, viscosidad

I. Introducción

I.1. Frutas cítricas y presencia de pectina

En la bibliografía general analizada, la palabra agrios es un término genérico colectivo, que abarca un cierto número de especies y variedades de frutos, que son apreciados no sólo por su apariencia y olor penetrante de la corteza, sino también por sus excelentes cualidades como alimento y propiedades de gelificación.^[1]

Botánicamente en el género *Citrus* encontramos a *Citrus aurantium* (naranja amarga), *Citrus bergamia* (bergamota), *Citrus sinensis* (naranja dulce), *Citrus reticulata* Blanco o *Citrus nobilis andrews* (naranjas, mandarinas y tanjerinas), *Citrus paradisi Macfadyen* o *Citrus máxima Merr* (toronja), etc.^[2]

Según Braverman (1952)^[3] el albedo fresco del cítrico contiene un 75 – 80 % de agua, en tanto que el contenido de sustancia pécticas es del 20 % (base seca)

Las sustancias pécticas son hidratos de carbono complejos que se encuentran en la mayoría de los tejidos vegetales y, en especial en los frutos. La base química de estos compuestos es el ácido poligalacturónico de diferentes grados de esterificación y neutralización. La propiedad característica de la pectina se visualiza en el incremento de viscosidad de determinadas formulaciones y la formación de jaleas.

El valor comercial de la cáscara deshidratada radica en su aprovechamiento para formular alimento balanceado, fruta escurrida, fibra dietaria y pectinas, y de éstas últimas en particular, potenciar sus propiedades reológicas como espesante y gelificante, y contenido de fibra digerible, por lo que se usa como ingrediente en la formulación de diversos productos.^{[4] [5] [6] [7]}

I.2. Inactivación enzimática

Se debe tener en cuenta que existen enzimas pécticas, pectinesterasa (PE) y poligalacturonasa (PG), que son responsables de ciertas modificaciones en la pectina de la fruta cítrica afectando así la calidad de la misma.^{[8] [9] [10]} La PE hidroliza los grupos ésteres, separando los carboxilos y produciendo alcohol metílico y la PG ataca el interior o el extremo no reductor de la cadena de pectina y su hidrólisis provoca la disminución de viscosidad del extracto obtenido. Se llama actividad pectinesterasa a los microgramos de PE / gr de muestra. Según Teixeira, A., (1992)^[9] el estudio de inactivación térmica de las enzimas pécticas corresponde a una cinética de primer orden. Sajjaanantakul, T. y Pitifer L. (1991)^[10] reportaron que los valores de D (tiempo para reducir al 90 % las enzimas) a 90 °C era de 0,77 seg en jugos de naranjas.

La inactivación de enzimas pécticas se puede concretar con altas presiones o térmicamente con microondas, agua caliente o vapor fluente^{[11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18]}.

I.3. Procesos de extracción de sólidos solubles

La lixiviación o extracción es la disolución preferente de uno o más componentes de una mezcla sólida, por contacto con un disolvente líquido.^[19]

Entre las variables a tener en cuenta en esta operación, se destacan:

Acondicionamiento: en caso de ser importante, se requiere una correcta preparación del material que se someterá a extracción de sólidos solubles. En alimentos, tanto los sólidos solubles como los insolubles pueden ser de interés para su purificación y utilización.

- En los casos donde el material soluble cubre superficialmente la matriz insoluble, la trituración y molienda aceleran la acción de extracción.

- En cuerpos de estructura celular, como materiales vegetales o animales, los productos que se van a extraer se encuentran dentro de las células. Si las paredes celulares permanecen intactas después de la exposición a un disolvente adecuado, el proceso puede resultar lento debido al efecto osmótico del

soluto a través de la matriz porosa. La molienda no siempre es el recurso ideal para agilizar el proceso. Esta estructura es la que se presenta en el caso en estudio.

Temperatura de extracción: la difusividad del soluto soluble y la viscosidad de la solución lixiviada varían con la temperatura, por lo que se los debe considerar parámetros importantes a tener en cuenta en el momento de definir las variables del proceso.

Métodos de operación y equipos. Esta operación se puede realizar:

- En estado no estacionario.
- En estado estacionario; en forma continua.

Según la técnica de manejo tenemos:

- Aspersión o goteo del líquido en el sólido.
- Completa inmersión del sólido en el líquido

Eficiencia de las etapas: teniendo en cuenta que idealmente la difusión de solvente y sólidos solubles es función de la diferencia de concentración de cada componente en el sólido y en la solución, al dejar suficiente tiempo en contacto cáscara de citrus triturada en solvente se tendrá una suspensión de sólidos insolubles sumergidos en una solución. En la práctica, las condiciones no son ideales y:

- Es posible que el soluto no se haya disuelto por completo,
- puede ser imposible realizar una perfecta separación mecánica del líquido-sólido, ya que los sólidos retendrán una cierta cantidad de soluto disuelto asociado.

Llamando variables de decisión a aquellas que tienen un impacto importante en el costo y deben ser evaluadas mediante optimización.^[20] En un proceso extractivo se pretende optimizar dos categorías de ellas; una es de variables si-no, por ejemplo el solvente a utilizar, temperatura ambiente o una temperatura de proceso controlada, si la pureza deseada requiere operaciones adicionales y, en tal caso que operaciones son las más adecuadas, etc. Este tipo de variables se caracteriza por requerir respuestas de tipo cualitativas y determinan el diagrama de flujo del proceso. El segundo tipo de variables de decisión es de carácter continuo, por ejemplo la temperatura de proceso óptima de la extracción, relación de solvente a sólido a utilizar, el grado de avance de la extracción, que es función del tiempo de contacto, etc. Estas variables influyen directamente en el tamaño del extractor y del costo del proceso; y para determinar su valor óptimo se hace indispensable modelar las operaciones en que están involucradas.

Los modelos posinomiales^[21] que describen a las etapas batch mediante factores de tamaño y tiempos de operación, son apropiados para optimizar los procesos en que las etapas de la operación deben ser cronogramadas. Los posinomios son monomios positivos en que las variables están elevadas a una potencia natural y los programas de optimización construidos con estas funciones son programas geométricos. Esta forma matemática tiene la propiedad de poseer un único óptimo local lo que facilita su optimización^[22]. Salomone H. and Iribarren O., (1992) proponen una metodología en la que los modelos de proceso proveen las constantes del modelo posinomial global del proceso. Los modelos posinomiales, cuyas constantes (los factores de tamaño y constantes que predicen los ciclos de tiempo) dependen de variables de estado del proceso, han sido utilizados con éxito para optimizar etapas de procesamiento en producciones tipo batch.

I.4. Procesos de deshidratación

Por lo general, el término secado o deshidratación se refiere a la eliminación de humedad en una sustancia; descartando de este concepto las operaciones de centrifugado, exprimido, destilación, etc.^{[2] [23]}

Además de las propiedades de conservación, el proceso de deshidratación se utiliza para reducir costos o dificultades en el embalaje, manejo, almacenamiento y transporte, ya que reduce el peso, el volumen, y a veces cambia el estado físico del producto de líquido a sólido.

El calor requerido para la deshidratación puede ser suministrado por convección, conducción o radiación y la transferencia de calor puede ser directa o indirecta. En los secaderos indirectos el calor se

transmite mediante las superficies metálicas calientes del recipiente y difusión térmica entre las partículas calientes y frías del producto. Los secadores directos utilizan gas no contaminante caliente en íntimo contacto con el alimento haciendo más uniforme la transferencia térmica.

En la selección de un secador es necesario valorar el proceso global de elaboración del producto. La evaluación final para la selección de un secadero debe incluir la capacidad de producción, contenido inicial de humedad del producto, distribución de tamaño de partícula, característica de secado del producto, temperatura máxima que puede soportar el producto, isotermas de desorción y datos físicos del material.

Los secaderos de armario y lecho son los más frecuentemente usados en la deshidratación; siendo las estufas, bandejas, bandejas de vagoneta, doble cono, rotatorios, flujo en cinta transportadora o túnel algunos de los equipos diseñados para tal fin. Esta operación se puede realizar en forma discontinua o continua dependiendo del tipo, cantidad de producto y frecuencia de procesamiento.

Una de las aplicaciones prácticas de las isotermas de desorción es predecir la actividad acuosa (a_w) de un producto en función del contenido en humedad y optimizar el proceso de secado.

I.5 Viscosimetría

Las deformaciones y mediciones de flujo son un acercamiento común a la caracterización física de coloides. Los viscosímetros operan sobre muchos principios básicos. Los diseños de capilaridad y rotacional son más frecuentemente aplicados a pectina.^[2]

- Viscosimetría capilar. Este tipo de viscosímetros sirven para las medidas de líquidos Newtonianos con una viscosidad cinemática mayor a 0,3 mm²/s. El flujo se inicia hacia abajo a través de una columna de vidrio capilar vertical a una presión y temperatura constantes^[24]. Los datos se tratan para producir, en última instancia, viscosidad intrínseca (η) que es sinónimo de viscosidad limitante. La unidad está expresada en volumen/peso.

- Viscosimetría rotacional. Este método requiere muestras más grandes que la viscosimetría capilar, y es más adecuado a mayores concentraciones. Con esta técnica se puede evaluar el efecto de pH, esfuerzo, concentración, temperatura, etc. sobre soluciones de pectina.

II. Objetivos

El objetivo del presente estudio es evaluar un proceso tecnológico más limpio para la obtención de extracto de pectina de naranja. Para lograr este objetivo general se prevé concretar los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar un proceso de escaldado de cáscara de naranja y optimizar las variables de proceso.
- Optimizar las variables de acondicionamiento de cáscara de naranja por extracción de sólidos solubles a temperatura de refrigeración.
- Modelizar el proceso de desorción de cáscara de naranja
- Optimizar las variables de procesamiento de extracción de pectina a partir de cáscara de naranja previamente acondicionada y deshidratada.
- Evaluar, mediante viscosimetría capilar, tiempo óptimo de extracción

III. Materiales y Métodos

III.1. Materia prima

- Naranjas variedad Ombligo, pertenecientes a un mismo lote y cosechadas en igual fecha, facilitadas por INTA Concordia. La selección de las mismas se basó en las características visuales de la cáscara y se tuvo en cuenta: uniformidad de color, calibre, ausencia de golpes, crecimientos fúngicos, etc.

- Solvente: agua destilada acidulada a pH 2,3.
- Acidulante: ácidos cítrico (calidad analítica)

III.2. Determinaciones analíticas

A las muestras requeridas por el ensayo experimental se les determinó:

- Humedad. AOAC Oficial Method 935.39- B. Resultados: gr sólidos/gr muestra.
- Sólidos insolubles en alcohol (S.I.A.). Método de precipitación en alcohol, descrito por S.V. TING and RUSSELL L. ROUSEFF. [9]. Resultados: gr S.I.A./gr muestra
- Actividad pectinesterasa. Método también descrito por S.V. TING and RUSSELL L. ROUSEFF.
- Determinación de viscosidad. Método de viscosimetría capilar.
- Densidad del lecho húmedo, (ρ) a los residuos obtenidos de las experiencias de extracción. Determinando la masa de un volumen conocido de residuo. Resultados: gr de sólidos /cm³ de lecho.

III.3. Equipamiento Experimental

- Escaldador con vapor fluente, adaptado para procesamiento en monocapa.
- Extractor de sólidos solubles termostatzado con agitación a 30°C, capacidad 10 lt.
- Extractores a reflujo termostatzados de 1 lt de capacidad con condensador de reflujo en la parte superior. Las experiencias se concretaron utilizando un sistema bach agitado y cerrado (sin pérdidas por evaporación) a temperatura constante (ebullición), variando en cada caso la relación solvente-cáscara.
- pHmetro Boeco BT 500.
- Espectrofotómetro: metrolab RC 250 (UV – Visible).
- Secador de bandejas.
- Viscosímetro capilar Canon Fenske N° 50.

III.4. Actividad Experimental

Se procesó en el laboratorio cáscara de naranja a partir de fruta entera, con un contenido promedio en sólidos solubles de 0,08522 kg/kg de cáscara fresca. La preparación del material incluyó el picado hasta lograr piezas de 20 mm² de área aproximadamente. Además se determinó el espesor a muestras representativas.

III.4.1. Actividades de inactivación enzimática

La cáscara así preparada fue sometida a una inactivación enzimática, exponiéndola a un flujo de vapor fluente (a P atmosférica) por un lapso de 15 minutos, tomando muestras cada 2,5 minutos. Inmediatamente después de cada intervalo de tiempo de muestreo se enfrió el material en agua helada para frenar el proceso térmico y se tomaron muestras para la determinación de humedad, SIA y actividad enzimática residual.

III.4.2. Actividades de extracción

Ecuaciones aplicadas en extracción de sólidos solubles y de pectina

Simbolizando $n_{Cáscara}$ y $n_{Extracto}$ como la cantidad de soluto (gr) transferible, existente en el sólido y en la solución respectivamente, el balance de materia en un proceso de extracción, en función del tiempo de contacto, es:

$$n_{Cáscara}^{Inicial} = n_{Cáscara}^{Final} + n_{Extracto}^{Final} = n_{Cáscara}^{\infty} + n_{Extracto}^{\infty} \quad (\text{Ec. 1})$$

El grado de avance de una extracción (η), definida como la cantidad de soluto extraído en cada intervalo de tiempo sobre la cantidad extraíble a tiempo infinito:

$$\eta = n_{\text{Extracto}}^t / n_{\text{Extracto}}^\infty = (n_{\text{Cáscara}}^i - n_{\text{Cáscara}}^t) / (n_{\text{Cáscara}}^i - n_{\text{Cáscara}}^\infty) \quad (\text{Ec. 2})$$

Las variables de decisión a incluir en el modelo posinomial son:

- Primera variable de decisión: Relación másica de solvente a sólido (R_s)
- Segunda variable de decisión: Grado de avance de la extracción (η), la que se puede calcular a partir de:

- o Constante de equilibrio, determinado a tiempo infinito:

$$m = Y^\infty \div X^\infty \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde: Y^∞ = concentración de sólido transferible en el extracto a tiempo infinito

X^∞ = concentración de sólido transferible en la cáscara a tiempo infinito

- o Factor de Extracción:

$$E = m \times R_s \quad (\text{Ec. 4})$$

• Ecuación de modelización posinomial. La ecuación de transferencia de masa analizado para lámina infinita y considerando que el fenómeno de difusión del soluto en el sólido es la etapa y por lo tanto la que controla el proceso, se puede resolver por Crank^[25]:

$$\eta = 1 - \sum_{\lambda=1}^{\lambda=\infty} E \frac{2E(1+E)}{1+E+E^2q\lambda} \exp(-q^2F)$$

q_λ : raíces positivas distintas de cero obtenidas por: $\text{Tan } q^\lambda = -Eq^\lambda$

$$F = \frac{DT}{l^2}$$

D = Difusividad del soluto en el sólido

l = Dimensión característica. (Mitad del espesor de la lámina en este caso)

T = Tiempo de contacto

Si $F > 0,1$ se puede utilizar la primera raíz q_λ sin introducir mayor error: $q_1 = \frac{(E+1)}{(2E+1)}$

Predice que para $q_1 = \pi$, $E \rightarrow 0$ (cantidad de solvente muy escasa) y $q_1 = \pi / 2$, $E \rightarrow \infty$ (gran exceso de solvente)

Reemplazando q_1 :

$$\eta = 1 - \frac{2E(2E+1)^2}{(2E+1)^2 + (E+1)E^2\pi^2} \exp\left(-\frac{(E+1)^2\pi^2}{(2E+1)^2}F\right) \quad (\text{Ec. 5})$$

• Factor de tamaño (S): Es el volumen requerido por un extractor, por cada gramo de soluto transferido al solvente, para cada tiempo de proceso analizado:

$$S = P \div (B \times \rho) \times (R_s + 1) \quad (\text{cm}^3/\text{gr}) \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kg} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde: P: Es la carga de sólidos correspondiente a ese extractor (gr)

B: Es el tamaño de batchada del producto final: $S.I.A._{Extracto} \times C$

C: Cantidad de extracto (gr) = $P \times R_s$

ρ : Densidad de la cáscara (gr/cm^3)

Las experiencias de extracción tienden a obtener la siguiente información:

- El valor del factor de extracción aplicando las ecuaciones 3 y 4.
- El grado de avance en función del tiempo haciendo uso de la ecuación 2.
- En número de Fourier y el grado de avance del modelo posinomial (calculados con las ecuaciones 2 y 5), se ajusta el valor de D/l^2 conforme al menor error arrojado en la optimización.
- El factor de tamaño de la extracción (S) (aplicando la ecuación 6).
- El grado de extracción en función de la R_s y tiempo de operación (con la ecuación 1)

III.4.2.1. Extracción de sólidos solubles

La cáscara de naranja escaldada se sometió al proceso de extracción de sólidos solubles, usando una relación solvente-sólido (R_s) de 25, temperatura de 25 °C y tiempo de una hora. Para evaluar la eficiencia de esta etapa se tomó muestra antes y después de la experiencia a fin de determinar humedad, SIA y variación de la actividad enzimática.

III.4.3. Actividad de modelización de desorción y secado

La cáscara acondicionada que se separa del solvente, se somete a un proceso de secado en estufa a temperatura de 60 °C, con circulación de aire caliente a fin de deshidratarlo. En intervalos de tiempo constante se toma muestra para análisis de humedad y actividad acuosa a fin de proponer un modelo de optimización.

III.4.4. Extracción de pectina

En extracción de pectina: Todas las experiencias se realizaron en un extractor batch, la cantidad de solvente fue siempre constante (800 cm^3), acidificado hasta $\text{pH} = 3$ con ácido cítrico, y la cantidad de cáscara deshidratada fue la establecida por la relación sólidos-solvente diseñada para cada experiencia. En extracción de pectina: se usó cáscara de naranja deshidratada obtenida en el laboratorio de la industria cítrica que comercializa este material, cuyo contenido en sólidos insolubles en alcohol (S.I.A.) es de $0,8707 \text{ kg}/\text{kg}$ de cáscara deshidratada. Se concretaron cinco experiencias a temperatura constante de ebullición, diferentes relaciones agua – cáscara (R_s) y distintos tiempos de procesamiento con el objeto de evaluar la cinética de extracción de sólidos insolubles en alcohol (sustancias pécticas) y el factor de tamaño del equipo, adoptando 4,5 horas como tiempo infinito de extracción.

III.4.5. Medidas viscosimétricas en el extracto pectínico

La medida del caudal a través de un tubo capilar de radio conocido permite obtener η para un líquido o un gas, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{v}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P_1 - P_2}{y_2 - y_1} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde V es el volumen de líquido que cruza una sección transversal del tubo en el tiempo t y $(P_2 - P_1) / (y_2 - y_1)$ es el gradiente de presión a lo largo del tubo, esta ecuación es más conocida como la ley de Poiseuille. El viscosímetro capilar sirve para las medidas de líquidos Newtonianos con una viscosidad cinemática mayor a $0,3 \text{ mm}^2/\text{s}$, en el cual la caída de velocidad de la muestra líquida genera un flujo laminar adecuado para determinación de viscosidad cinemática

Viscosidad en disoluciones de polímeros. Una molécula de un polímero sintético de cadena larga normalmente existe en disolución como una cadena al azar en el cual hay rotación casi libre sobre los enlaces simples de la misma. Este esquema es esencialmente el mismo que el del movimiento al azar de una partícula que experimenta el movimiento browniano, correspondiendo cada paso de este movimiento a un eslabón de la cadena. El grado de empaquetamiento de la cadena depende de las magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares entre el polímero y las moléculas de disolvente, en comparación con las fuerzas entre dos partes de la cadena del polímero. El grado de empaquetamiento, por tanto, varía de un disolvente a otro para un polímero dado.

Podemos esperar que la viscosidad de una disolución de polímeros dependa del tamaño y de la forma (y por tanto del peso molecular y del grado de empaquetamiento) de las moléculas del polímero en la disolución. Si nos limitamos a un tipo dado de polímero sintético en un disolvente determinado, entonces el grado de empaquetamiento permanece igual, y el peso molecular del polímero se puede determinar mediante medidas de viscosidad

La pectina extraída es ampliamente utilizada como ingrediente funcional de alimentos. El consumo mundial anual está estimado en 45 millones de kilogramos. Las propiedades gelificantes de la pectina son bien conocidas por los productores de mermeladas.

La viscosidad de las soluciones acuosas de polisacáridos depende de las características intrínsecas del biopolímero (como la masa molecular, volumen, tamaño, forma, superficie de carga y la facilidad de deformación) y de factores ambientales (como el pH, temperatura, fuerza iónica, solvente, grado de esterificación y contenido en ácido galacturónico). El método de selección fue la viscosimetría capilar debido a su sencillez, bajo costo y la información que brinda sobre macromoléculas solubles [26].

La habilidad de gelificación de la pectina depende de su solubilidad y viscosidad, que son una medida de su peso molecular. La viscosidad no solo depende de la concentración del polímero sino también del peso molecular, forma, pH y fuerza iónica. Cuanto mayor es el peso molecular, la viscosidad es mayor y en consecuencia mejor es el grado, en consecuencia, existe la necesidad de medir el peso molecular de las soluciones de pectina. La molécula de pectina contiene varios miles de unidades a un millón aproximadamente, correspondiente a pesos de 150000, dependiendo de la materia prima utilizada. Las soluciones diluídas orgánicas son generalmente de carácter Newtoniano. La pectina de la pasta de tomate a concentraciones de 2% o menos y las pectinas cítricas de concentración de 3% o menos son Newtonianas (Kar, [27]).

De cada muestra de extracto de pectina se tomó una alícuota para termostatarla y determinar viscosidad.

IV. Resultados y Discusión

IV.1. Inactivación enzimática

Los resultados de la medición de actividad enzimática se encuentran graficados en la figura 1. La regresión lineal ($R^2 = 0,9152$) y la estimación del intervalo de confianza del 95 % se calcula para inactivar un 90 % de la actividad PE. Para ello se necesita 17,7 minutos de tratamiento.

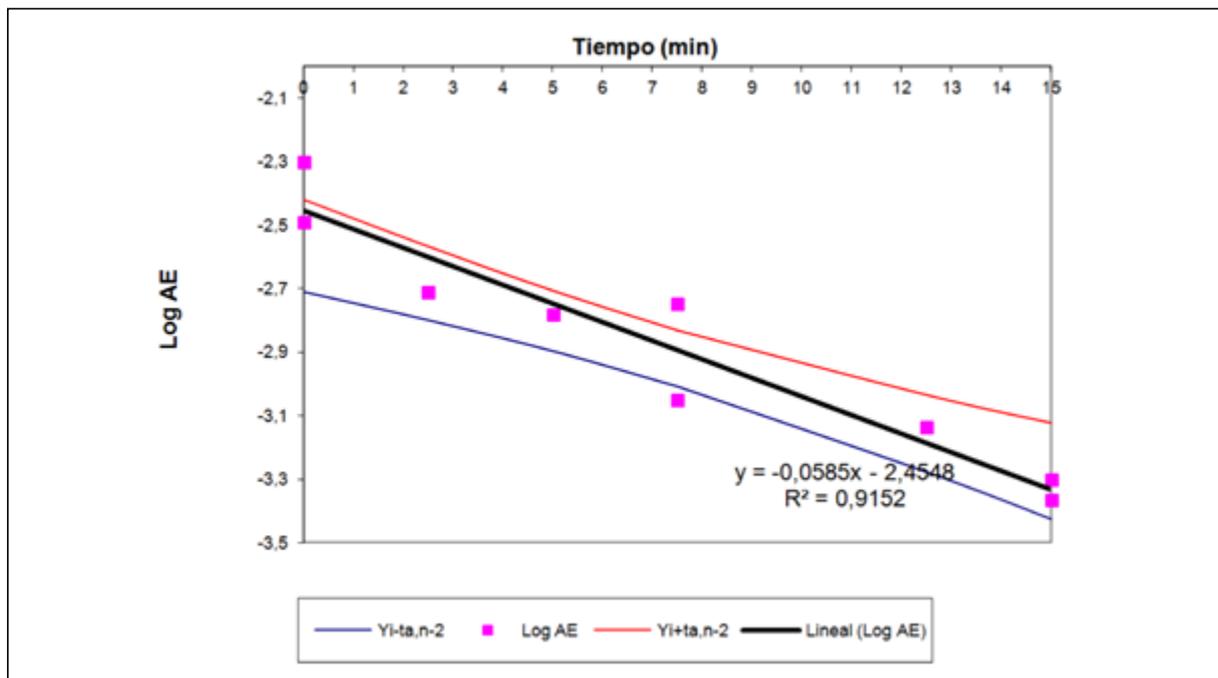


FIGURA 1. Cinética de la actividad enzimática (N=9). LogAE: logaritmo de la actividad enzimática, $Y_i-t_{a,n-2}$ y $Y_i+t_{a,n-2}$ curvas para un intervalo del 95% de confianza, Lineal (LogAE): curva de regresión lineal para los valores de actividad enzimática

Los resultados de las determinaciones analíticas de contenido de sólidos totales y SIA a las muestras antes y después de escaldadas marcaron una ganancia de sólidos insolubles en alcohol (B.S.) después del tratamiento térmico, lo que indicaría que hubo difusión de sustancias sólidas solubles de la matriz sólida.

IV.2. Extracción de sólidos solubles

Teniendo como objetivo la deshidratación de la cáscara acondicionada para almacenamiento y en base a los datos aportados en experiencias anteriores se procedió a seleccionar los parámetros de extracción que favorecían la difusión de sólidos solubles sin que provocara mayor disolución y difusión de sustancias pécticas. Las variables seleccionadas fueron:

Tratamiento con agua - V.D. 25 – Temperatura de 30 °C – Tiempo de 60 min

Con estas variables de trabajo, la ganancia total de SIA (incluyendo la inactivación enzimática y extracción de sólidos solubles) fue del 40 al 70 %.

IV.3. Deshidratación de la cáscara acondicionada

Para optimizar el proceso de deshidratación de cáscara acondicionada se colocó en bandejas distribuidas en monocapa y se sometió a secado en estufa a temperatura de 60 °C y con circulación de aire. Cada 20 min se extrajo una muestra para la determinación de a_w y humedad. Se graficaron estos datos en una curva de desorción y se modelizaron los resultados utilizando las ecuaciones de Iglesias Chirife, Kuhn, Caurie, Henderson, Smith, Oswin, Gab, Bet y Bradley. El modelo de Oswin es el que brindó mejor ajuste a los resultados ($R^2 = 0,9186$), representándose en la figura 2.

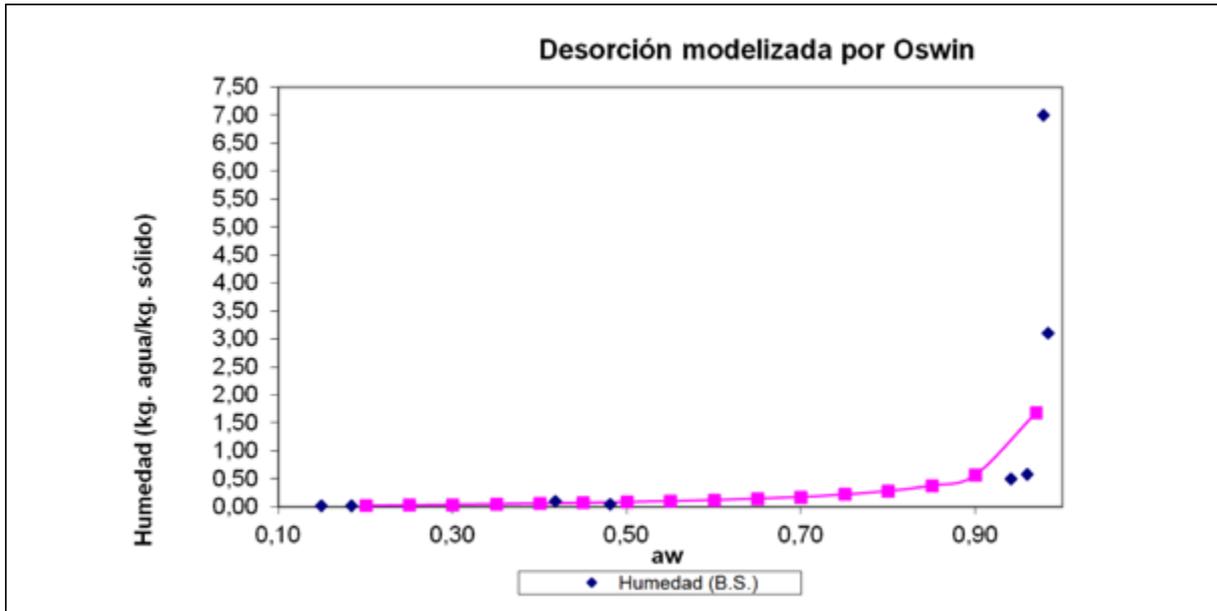


FIGURA 2. Representación de la desorción de cáscara de naranja y modelizado mediante la ecuación de Oswin

Esta herramienta la consideramos muy útil para ajustar procedimiento y tiempos de secado.

IV.4. Extracción de pectina

Cinética de extracción de sólidos insolubles: los resultados analíticos de sólidos totales obtenidos de las muestras derivadas de cada actividad experimental, incorporados adecuadamente en las *ecuaciones* permiten obtener los D/l^2 y los (factores de extracción) para todos los intervalos de tiempo. En la figura 3, se ilustra la cinética de extracción de sólidos insolubles a VD 45, 40, 35 y 30, graficada a partir del Número de Fourier con menor error. En ella se aprecia que el grado de avance se incrementa al aumentar el tiempo de extracción alcanzando valores superiores a 0,8 para 45 minutos de tratamiento para VD 40 y 35, lo que representa una extracción de SIA de aproximadamente 80%, respecto al SIA extraíble a los 90 min. Existen procesos de optimización adicionales al estudio de cinética, tales como el prensado, que en éste trabajo no se evaluaron.

Las ecuaciones de grado de avance correspondientes son:

$$\eta_{45} = 1 - 0,750869.e^{(-2,985563.0,5011239.t)}$$

$$\eta_{40} = 1 - 0,7374544.e^{(-3,11944977.0,719745.t)}$$

$$\eta_{35} = 1 - 0,781936309.e^{(-2,701160674.0,724012.t)}$$

$$\eta_{30} = 1 - 0,774432331.e^{(-2,766510783.0,360238616.t)}$$

Factor de tamaño: la Ecuación 6 permite calcular las dimensiones del extractor en función del tiempo, lo que se encuentra ilustrado en la Figura 4. En la misma se observa que para un mismo tiempo, el factor de tamaño aumenta a medida que aumenta la variable de decisión, asimismo, el factor de tamaño es inversamente proporcional al tiempo de proceso.

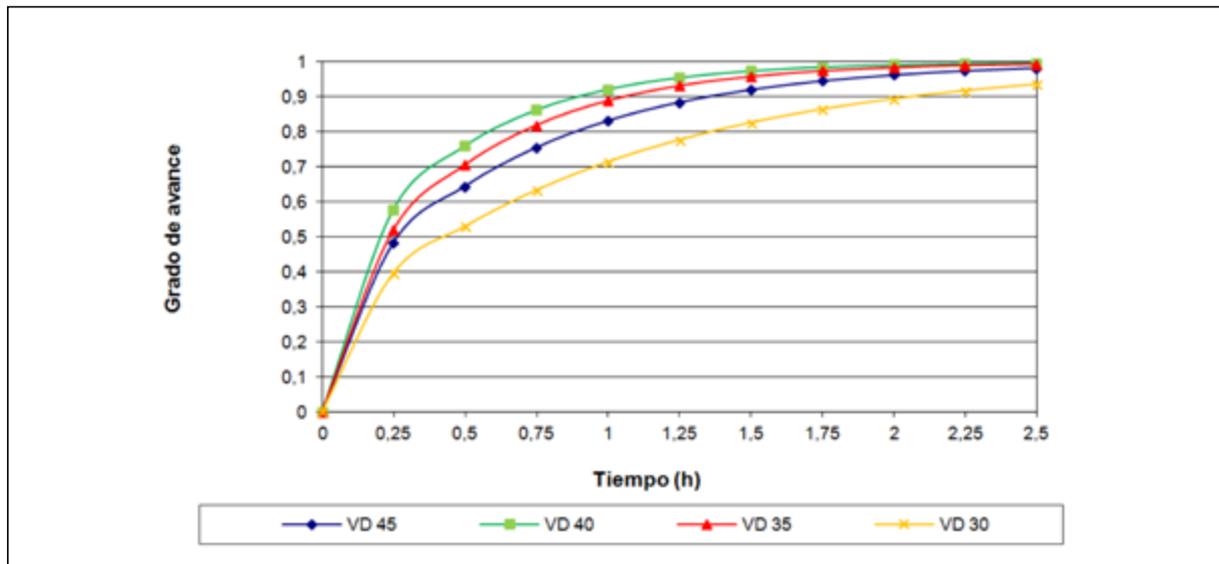


FIGURA 3. Cinética de extracción de sólidos insolubles (pectinas), VD: variable de decisión

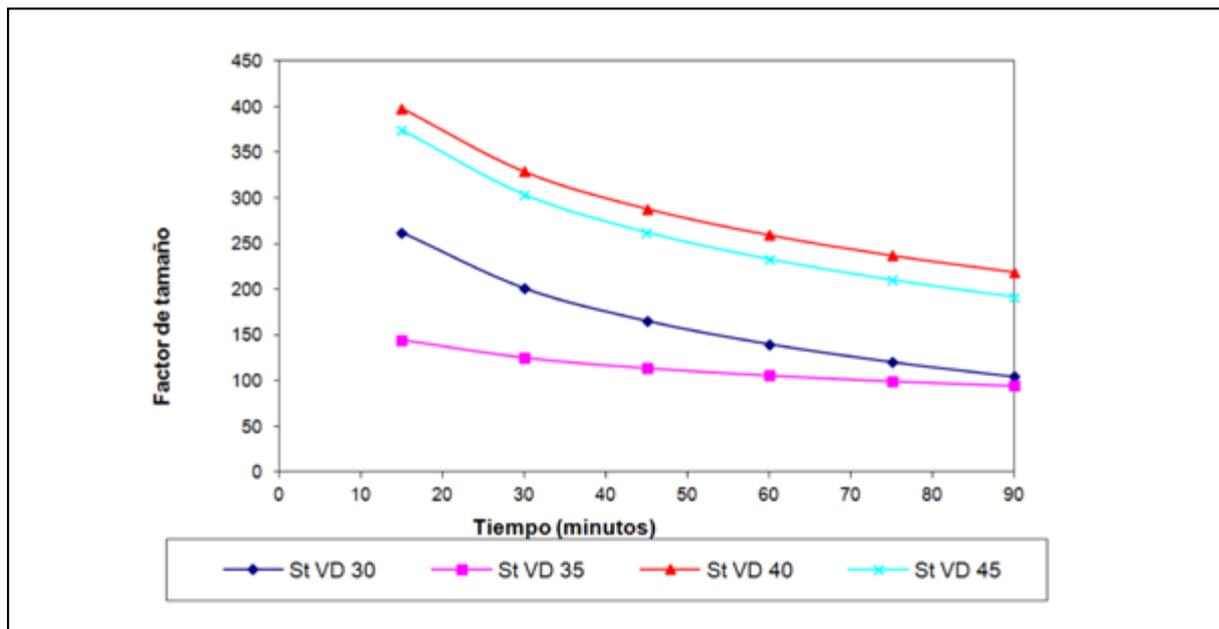


FIGURA 4. Factor de tamaño del extracto. (St: Factor de tamaño. VD: Variable de decisión)

IV.5. Viscosidad de los extractos.

En la figura 5 se observan graficadas las viscosidades de los extractos, en función del tiempo, para cada VD, y en la figura 6 se ilustra la variación de la viscosidad cinemática en función de la V.D. para tres tiempos de extracción. Se registra un máximo en las viscosidades para todos las VD en el intervalo de 45 y 65 minutos. A medida que disminuye la variable de decisión, para un mismo tiempo, la viscosidad aumenta.

Adicionalmente, los mayores valores de SIA extraídos por unidad de masa de cáscara procesada se registraron en las actividades con V.D. 30 y 35 (menores tenores de solvente por unidad de cáscara procesada)

V. Conclusiones

V.1. Inactivación enzimática

La inactivación enzimática de cáscara de citrus con vapor fluyente, además de reducir la hidrólisis en la cadena de pectina, texturiza el mesocarpio y elimina parcialmente sólidos solubles lo que favorece la futura extracción de pectinas. No hay excesiva generación de efluentes, por lo que se pueden tratar junto con los que se generen en acondicionamiento. (Esto se aclarará en el próximo punto).

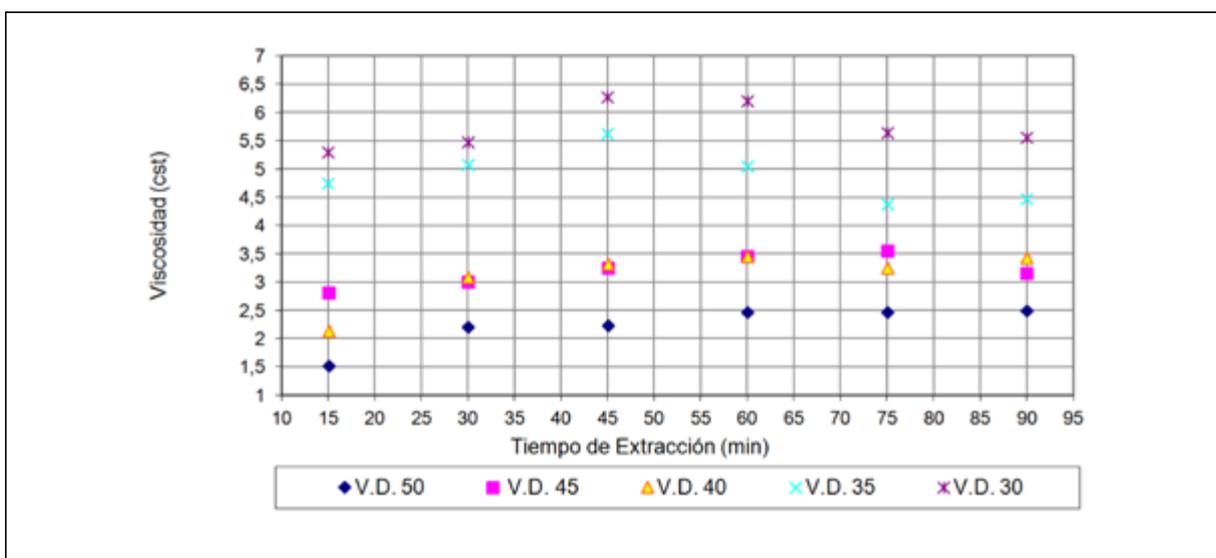


FIGURA 5. Viscosidad de los extractos para cada VD en función del tiempo

V.2. Extracción de sólidos solubles

Esta etapa del procesamiento reduce los sólidos solubles que se hallan en el mesocarpio a fin de mejorar la calidad del producto y optimizar las etapas siguientes de proceso. Stechina D. *et al.*^[1] analizaron esta situación en el acondicionamiento de cáscara de limón y esa información fue de utilidad para el tratamiento de cáscara de naranja. En este caso se observó una concentración de S.I.A (B.S.) superior a 45 % por extracción de sólidos solubles. Adicionalmente el costo de inversión y consumo de solvente es significativamente menor al que se hubiese tenido con V.D. 30, si bien es factible pensar en la recuperación de solvente para ser reutilizado, mediante su procesamiento por ósmosis inversa.

La incorporación de esta alternativa conduce al estudio del aprovechamiento integral de melazas cítricas.

V.3. Deshidratación de la cáscara acondicionada

La cáscara acondicionada y deshidratada permite optimizar el proceso de extracción de pectina, además posibilitar su comercialización o almacenamiento. La modelización del proceso de secado es una herramienta que permite, por ejemplo, proponer una etapa anterior de centrifugación para eliminar la

mayor cantidad de solvente de la matriz sólida, o conocer el calor de desorción necesario para prevenir quemaduras de la cáscara

V.4. Extracción de pectina

La modelización de la extracción de pectina a partir de cáscara acondicionada y deshidratada brinda resultados más ajustados para todas las V.D. usadas estandarizando la acidez del solvente y la temperatura de extracción. En este caso, el grado de avance para las tres actividades con mayores valores de V.D. supera el 80 % a los 90 min.

Los factores de tamaño del extractor, como es de esperar, son mayores para las experiencias de V.D. más elevadas.

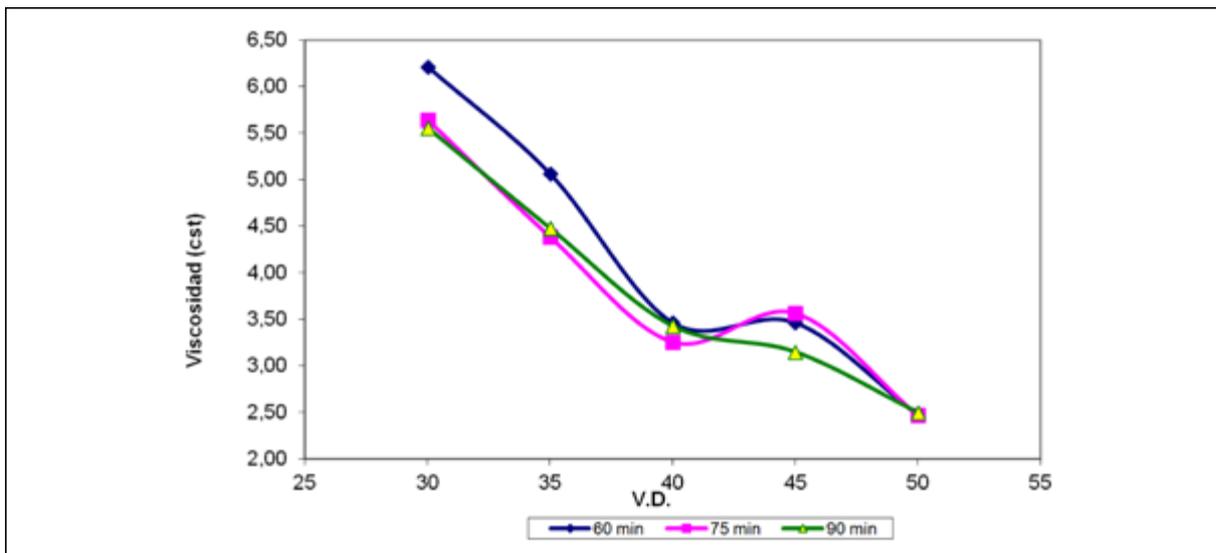


FIGURA 6. Viscosidad de los extractos para tres tiempos de extracción en función de la V.D.

V.5. Viscosidad de los extractos

La caída de viscosidad de los extractos, para todos los valores de V.D. a un tiempo de 60 min. es determinante para no prolongar más la extracción. Una segunda extracción es la alternativa que se presenta para optimizar la extracción obteniendo un producto de capacidad de gelificación aceptable.

Por último, a partir de una correcta optimización de estos procesos se puede lograr obtener pectina de cáscara de naranja reutilizando las corrientes líquidas que no conforman el diagrama de flujo principal del proceso, disminuyendo o eliminado de esta forma los efluentes.

Agradecimientos

Este trabajo se concretó gracias al apoyo financiero de la SICTFRH de la U.N.E.R. al proyecto de investigación PID 8049.

Bibliografía

- [1] STECHINA D., PAULETTI M., MAFFIOLY R., LESA C., BOGDANOFF N. COUTAZ V e IRIBARREN O. "Estudios de obtención de pectina aplicando procesos de membrana!" Ciencia, Docencia y Tecnología Suplemento. 2013, Año III. N° 3
- [2] STECHINA D. "Estudios de obtención de pectina aplicando procesos de membrana". Tesis de Magíster. U.N.L. 2005 (Inédita)
- [3] BRAVERMAN J. B. S. "Los Agrios y sus Derivados". Aguilar S. A. de Ediciones. Madrid. 1952.
- [4] BEMILLER J. N. "An Introduction to Pectins: Structure and Proprieties" Chapter 1 en "Chemistry and Function of Pectins". Fishman, M. L. and Jean, J. J. ACS Symposium Series. Washington. 1986, pags: 2-12.
- [5] ENDRESS H. U. "Nonfood Uses of Pectin" Chapter 12 in "The Chemistry and Technology of Pectin", Walter R. H. Academic Press. Inc. 1991. Pags: 23-50. San Diego.
- [6] PILGRIM G. W., WALTER R. H. AND OAKENFULL D. G. "Jams, Jellies, and Preserves" Chapter 2 en "The Chemistry and Technology of Pectin", Walter, R. H. Academic Press. Inc. San Diego. 1991, pags: 23-50.
- [7] SINCLAIR, W. R. "The Biochemistry and Physiology of the Lemon and other Citrus Fruits". División of Agriculture and Natural Resources. University of California. Oakland. 1984.
- [8] S.V. TING AND RUSSELL L. ROUSEFF. "Citrus Fruits and Their Products. Analysis and Technology". 1986. Marcel Dekker, Inc.
- [9] TEIXEIRA A. "Thermal Process Calculations" Chapter 11 in "Handbook of Food Engineering", 1992. Heldman, D. and Lund, D. Marcel Dekker, Inc.
- [10] SAJJAANANTAKUL T. AND PITIFER L. "Pectinesterase" Chapter 8 in "The Chemistry and Technology of Pectin", 1991. Walter, R. H. Academic Press. Inc. San Diego.
- [11] MAFFIOLY R., IRIBARREN O., PAULETTI M., LESA C., OLIVA L; CIVES H. y STECHINA D. "Acondicionamiento de cáscara de naranja para la extracción de pectina. XII CYTAL. " 2009. Concordia, Entre Ríos.
- [12] OLIVA L. y STECHINA D. "Acondicionamiento de cáscara de naranja para extracción de pectina". XVII Jornadas de Jóvenes Investigadores. Asociación de Universidades Grupo Montevideo. 2009.
- [13] OLIVA L. y STECHINA D. "Aprovechamiento de residuo cítrico. Extracción de pectina de naranja". XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores. Asociación de Universidades Grupo Montevideo. 2010.
- [14] BOGDANOFF, N y STECHINA D. "Modelización de un proceso de extracción de pectina". XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores. Asociación de Universidades Grupo Montevideo. 2011.
- [15] BOGDANOFF N., PAULETTI M., IRIBARREN O., MAFFIOLY R., LESA C., OLIVA L., KULCZYCKI C., SOSA A., CIVES H. y STECHINA D. "Evaluación posinomial de la extracción de pectina de cáscara de naranja". XIII CYTAL. 2011
- [16] BOGDANOFF N.; PAULETTI M.; IRIBARREN O.; MAFFIOLY R.; LESA C.; OLIVA L.; KULCZYKI C.; SOSA A.; CIVES H. y STECHINA D. "Evaluación posinomial de la extracción de pectina de cáscara de naranja. CIBIA 8. 2011. Lima, Perú
- [17] MAFFIOLY R., IRIBARREN O., PAULETTI M., LESA C., OLIVA L.; CIVES H. y STECHINA D. "Acondicionamiento y caracterización de cáscara de naranja" XIII CYTAL. 2011. Buenos Aires
- [18] AMENGUAL V. and BOGDANOFF N. "Evaluación de la extracción de pectina de cáscara de naranja" XX Jornadas de Jóvenes Investigadores. AUGM. 2012. Curitiba, Brasil.
- [19] TREYBAL, R. "Operaciones de transferencia de masa" 2º Edición. McGraw-Hill. 1980
- [20] SALOMONE, H. E. and IRIBARREN, O. A. "Posynomial Modeling of Batch Plants. A Procedure to include process decision variables". Computer and Chemical Engineering, 16 (3), 1992, pags 173-184.

- [21] GROSSMANN Y. and SARGENT R. "Optimum Design of Multipurpose Chemical Plants". *Ind. Engng Chem Process Des. Dev.* 1979. 18(2) pags: 343-348.
- [22] BOAL N. and SAYAS F. "Some properties of the posynomial model" *Dep. de Matemática Aplicada, Universidad de Zaragoza.* 2005
- [23] BARBOSA-CÁNOVAS G. V. y VEGA MERCADO H. "Deshidratación de Alimentos". 2000. Editorial Acribia
- [24] BOGDANOFF N., STIRNEMANN C., MAFFIOLY R. y STECHINA D. "Determinaciones viscosimétricas en el procesamiento de alimentos". 1º Congreso Argentino de Biorreología. 2012. Rosario
- [25] CRANK J. *The Mathematics of Diffusion* Oxford Univ Press London, 1970
- [26] MASUELLI MARTIN ALBERTO. "Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic. Properties". *International Journal of Biological Macromolecules.* 2010. Vol. 48, pp 286-291.
- [27] KAR F., ARSLAN N. "Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydrate Polymers*". 1999. Vol 40, pp. 277–284.

PID 8049 Denominación del Proyecto
Estudios de aprovechamiento integral de cáscara de naranja

Director del proyecto
STECHINA, Damián E.

Co-Director/es
IRIBARREN, Oscar A. Instituto de desarrollo y diseño (INGAR) – CCT – CONICET – Santa Fe.
PAULETTI, Miguel S. Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral (UNL)

Unidad Ejecutora
Universidad Nacional de Entre Ríos

Dependencia
Facultad de Ciencias de la Alimentación(UNER)

Instituciones Intervinientes públicas o privadas
Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Centro Regional Entre Ríos. Estación Experimental Agropecuaria Concordia, Entre Ríos, Argentina.
CONICET-INGAR, Santa Fe, República Argentina.

Contacto
stechinad@fcal.uner.edu.ar

Integrantes del Proyecto
BOGDANOFF, Nicolás M.; CIVES, Hugo R.; LESA, Claudia E.; MAFFIOLY, Rodolfo H.; MALVASIO, Orlando A. (externo)

Fechas de iniciación y finalización efectivas
24/09/2008 y 20/03/2011

Aprobación del Informe Final por Resolución C.S. N°328/16 (08/11/2016)

«« VOLVER AL INICIO