

Proceso para producir Pectinas Cítricas

Jorge E. Devia Pineda

RESUMEN

Las pectinas son productos químicos que se obtienen de materias primas vegetales, principalmente frutas, se usan en varias industrias, especialmente la de alimentos, para darle propiedades de gel a los productos y como estabilizantes. En este trabajo de investigación se presenta un proceso de producción de pectinas a partir de la cáscara de naranja valencia, a escala piloto, con extracción por hidrólisis en medio ácido, y precipitación con alcohol etílico. El producto obtenido presenta buena apariencia y sus características de gelación son comparables a las de productos del mercado internacional. Para efectos de la comercialización del producto obtenido, se recomienda su análisis químico completo para cumplir con especificaciones internacionales, que son diferentes según el uso que se le vaya a dar a éste.

ABSTRACT

Pectins are chemical products obtained from natural raw materials, mainly fruits. They are used in several industries, particularly in food processing, to give gelling, thickening and stabilizing properties. A process, pilot plant scale, is provided to produce pectins from orange peel, by extraction with acidic hydrolysis and precipitation with ethylic alcohol. The product has a good appearance and its gelling properties are similar to those found in other products in the international market. For commercialization of the obtained product, a complete chemical analysis is recommended to fulfill international specifications, that are different according to the use given to the pectins.

PALABRAS CLAVES

Pectinas / Proceso / Gelación / Cítrico / Naranja

KEY WORDS

Pectins / Process / Gelation / Citric / Orange

**JORGE ENRIQUE
DEVIA PINEDA**

(Colombiano) Ph.D.

Actualmente es Docente e investigador del

Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT.

jdevia@eafit.edu.co

INTRODUCCIÓN

Las pectinas son heteropolisacáridos que se presentan en la naturaleza como elementos estructurales del sistema celular de las plantas. Su componente principal es el ácido poligalacturónico, que existe parcialmente esterificado con metanol. Se encuentran principalmente en las frutas y vegetales, para aprovechar su capacidad para balancear el equilibrio del agua dentro del sistema (Herbstreith, 2001).

Las pectinas se obtienen de materiales vegetales que tienen un alto contenido de éstas, tales como manzanas, frutas cítricas, piña, guayaba dulce, tomate de árbol, maracuyá y remolacha. Según el tratamiento que se haga a las materias primas se obtienen diferentes calidades de pectinas, de acuerdo con las necesidades de los productos terminados. Estas pectinas son, en la actualidad, ingredientes muy importantes en la industria de los alimentos, para hacer gelatinas, helados, salsas, queso. También se emplean en otras industrias, como la farmacéutica, que requieren modificar la viscosidad de sus productos, y en la industria de los plásticos así como en la fabricación de productos espumantes, como agente de clarificación y aglutinantes (Gómez, 1998).

Las pectinas se dividen en tres grupos según sus propiedades de gelación, que están asociadas con el grado de esterificación metílica (Herbstreith, 2001).

1. Las pectinas con alto índice de metoxilo, que determina el grado de esterificación con radicales metílicos (Pilgrim, 1991), contienen más de un 50% de unidades del ácido poligalacturónico esterificadas y por lo tanto no reaccionan con iones calcio. El poder de gelación depende, entre otros, del contenido ácido, del tipo de pectina y de la cantidad de sólidos solubles, que generalmente es más del 55%. Estas pectinas reaccionan con la caseína y sirven para estabilizar bebidas fabricadas a partir de leche ácida. Este tipo de pectinas es el que se encuentra en la cáscara de la naranja valencia.
2. Las pectinas con bajo índice de metoxilo, son las que tienen menos del 50% de unidades

esterificadas del ácido poligalacturónico y por lo tanto forman geles no sólo con sólidos solubles que contienen iones calcio sino también con azúcares y otros ácidos. En este caso el poder de gelación también depende del pH y de la concentración de iones calcio, lo cual influye en la textura de la gelatina formada.

3. Las pectinas amídicas con bajo índice metoxilo, son aquellas que han sido desmetoxiladas con amoníaco en lugar de usar ácidos. Cuando se hace el proceso de desmetoxilación, una parte de los grupos éster se reemplaza por grupos amida, lo cual modifica las propiedades de gelación de la pectina. Requieren pequeñas cantidades de iones calcio para el proceso de gelatinización.

ESTADO DEL ARTE

Existen numerosos procesos patentados para obtener las pectinas, y en cada uno de ellos se obtienen productos de diferente calidad porque ésta, así como sus posibles aplicaciones, dependen mucho del método de obtención.

Un proceso patentado (Glahn, 2001) consiste en convertir la materia prima en una sal cálcica de la pectina en un medio líquido, para luego secarla, para así obtener un pectinato, que cuando se pone en agua la absorbe para formar partículas estables de un diámetro medio equivalente mayor de 100 micrómetros.

En otro método se encontró que la pectina puede hidrolizarse y extraerse del tejido vegetal, tal como la cáscara de naranja, sin adicionar un ácido. Así se logra solubilizar pectinas con alto contenido de metoxilos y luego recuperarlas por concentración y secado (Ehrlich, 1997).

También se puede obtener un producto enriquecido en pectina, en forma granular, para usarlo en alimentos y bebidas, poniendo la materia prima en contacto con una proteína comestible, soluble en agua para solubilizar la pectina y luego precipitarla con ayuda de un solvente. En este caso se puede mejorar el rendimiento agregando un ácido (Cerdeira, 1996).

Un proceso ambientalmente amigable por intercambio iónico (Graves, 1994), consiste en hacer reaccionar una suspensión acuosa de una fibra comestible con una solución de un metal alcalino-térreo y luego separar la suspensión resultante en una fracción sólida rica en pectina y la fracción líquida con menor contenido de ésta. El material obtenido se hace pasar por una columna de intercambio iónico para cambiar los iones H^+ por los iones metálicos agregados previamente, y proceder a recuperar la pectina.

Un proceso de índole biotecnológica para preparar la pectina (Sakai, 1989) consiste en someter el tejido vegetal que contiene las sustancias pécticas a la acción de microorganismos del género *Bacillus*, cuya actividad permite la liberación y recuperación de las pectinas. Así se obtiene fácilmente una pectina de alto peso molecular con un buen rendimiento.

También es posible obtener la pectina a partir de las cáscaras de la naranja por un proceso en el cual éstas se someten a una extracción en contracorriente con una solución que tenga un solvente inmiscible en agua, para extraer los azúcares, los aceites esenciales y los bioflavonoides (Bonnell, 1985). Las cáscaras tratadas con el solvente se secan para producir un material rico en celulosa y pectina. El extracto se diluye con una solución acuosa para hacer insolubles los aceites esenciales y lograr su recuperación. Los bioflavonoides precipitan y se separan por filtración. La porción restante del extracto puede tratarse para recuperar un jarabe azucarado.

Se pueden obtener pectinas de muy buena calidad a partir de material vegetal aplicándole presión y con calentamiento por microondas (Fishman, 2000). Las pectinas obtenidas se caracterizan por un alto peso molecular y una buena viscosidad, cuando se comparan con las pectinas obtenidas con técnicas convencionales de calentamiento.

Por otro lado, para aprovechar las cáscaras resultantes de la extracción del jugo de los frutos de galgal (*Citrus pseudolimon* Tan.), una variedad de limón propia de la India, se estandarizó un proceso para la máxima

recuperación de las pectinas, considerando varios solventes: relación de cáscara/solvente, tiempos de extracción, número de extracciones y tamaño de las partículas de las cáscaras. Se encontró que el mejor solvente fue HCl 0.1N, con una relación de cáscara a ácido 1:10 por un tiempo de extracción de 60 minutos. Dos extracciones de las cáscaras pulverizadas ayudaron a la extracción y la precipitación con alcohol fue mejor que la precipitación con cloruro de aluminio (Attri, 1996).

Después de numerosos ensayos de extracción de las pectinas en medio acuoso con y sin ácido, se seleccionó el primero porque se obtuvo el mejor rendimiento y por ser uno de los métodos conocidos para hacer la extracción de pectinas a partir de cáscaras de frutas cítricas como la naranja valencia, la naranja tangüelo y la toronja (Gómez, 1998). En los diferentes ensayos se logró mejorar el proceso hasta alcanzar una eficiencia del 10.5%, en base seca. Las características finales de la pectina cítrica obtenida, que es de alto índice de metoxilo, dependen en gran medida del proceso de obtención (Estrada, 1998).

OBTENCIÓN DE PECTINAS CÍTRICAS EN EL LABORATORIO

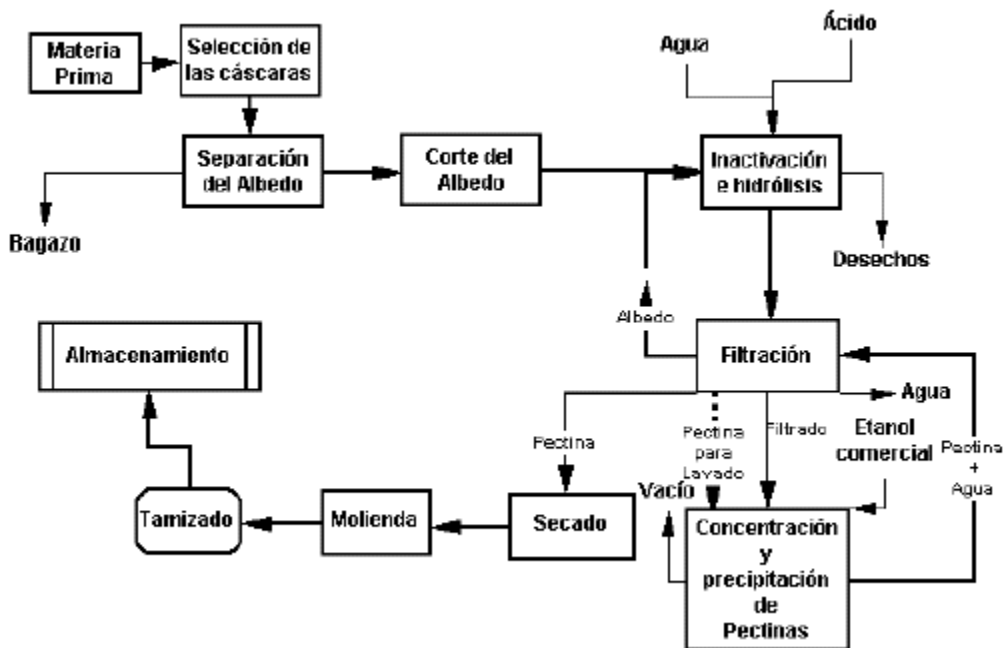
Preparación de la materia prima

En la figura 1 se muestra el Diagrama de Bloques del Proceso seguido en el laboratorio para la producción de pectinas cítricas. Inicialmente se debe decidir cuál es el aspecto final de la pectina que se desea, porque para un producto puro, de color blanco, se debe separar el mesocarpio o albedo de la epidermis o exocarpio de la cáscara (flavedo), mientras que si se acepta una pectina con algún color, puede omitirse este proceso de separación. En este trabajo se emplearon las cáscaras de naranja valencia, resultantes como desecho en un negocio dedicado a la venta de jugo de naranja.

Generalmente las naranjas verdes contienen mayor cantidad de pectinas y por lo tanto se logra un mejor rendimiento. Es importante seleccionar cáscaras de

naranjas en buen estado, es decir, sin hongos, gusanos o partes en descomposición. Una vez escogidas éstas, se separa manualmente el endocarpio o bagazo y la pulpa restantes del albedo, que es la parte blanca entre la cáscara y la pulpa. El bagazo y la pulpa resultantes de esta separación se pueden aprovechar como sustrato orgánico o como abonos y en algunos casos como alimentos para animales domésticos. Para aumentar el área superficial de contacto es recomendable reducir el tamaño de los pedazos del albedo resultante, que se van a usar en el proceso de extracción.

FIGURA I
Diagrama de Bloques del proceso para la obtención de la Pectina cítrica



Inactivación de enzimas pécticas: Con el propósito de hacer más eficiente el proceso de extracción es necesario inactivar las enzimas pécticas, poniendo la materia prima en agua, con concentraciones cercanas a 300 gramos por litro y calentando hasta ebullición, lo cual contribuye a eliminar suciedades o microorganismos presentes en la cáscara. La solución heterogénea se decanta el agua y la materia prima queda lista para la hidrólisis.

Hidrólisis ácida: Al material sólido se le agrega la misma cantidad de agua usada inicialmente y a esta solución se le agrega ácido sulfúrico, ácido nítrico o, preferiblemente, ácido clorhídrico hasta obtener un pH entre 1.5 y 3. No se observan diferencias notables en el rendimiento en este intervalo. Cuando se usa ácido clorhídrico del 37%, se calcula que se deben usar de 6 a 8 mL de ácido por cada litro de la

solución, para alcanzar el pH indicado. Orientación para estos ensayos se obtuvo a partir de patentes sobre métodos de extracción de pectinas (Attri, 1996).

Efectivamente, el proceso de extracción de las pectinas es una simple hidrólisis ácida, para lo cual existen dos métodos: abierto y cerrado. En el método abierto el calentamiento de la solución se hace en un recipiente abierto a la atmósfera, mientras que en el método cerrado se emplea un condensador, acoplado a la tapa del recipiente, para hacer el reflujo del solvente.

El tiempo de calentamiento de la solución es de 30 a 40 minutos a partir del momento en que se alcanza el punto de ebullición; debe mantenerse agitación permanente para evitar que el material sólido se

deposite en el fondo del tanque de hidrólisis. Este periodo de tiempo de calentamiento permitió obtener el mejor rendimiento.

En el laboratorio se obtuvieron rendimientos variables según el método empleado y la calidad de la naranja usada, a diferentes pH en medio acuoso, en el intervalo de 1.5 a 3.0. En la tabla 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos usando los métodos abierto, cerrado y con calentamiento en el horno de microondas, con y sin ácido clorhídrico. Para un peso determinado del albedo, de porcentaje de humedad conocido, de acuerdo con el número de extracciones a que se somete, se obtiene una cierta cantidad de la pectina, que permite calcular el rendimiento.

TABLA 1
Pectina a partir del albedo de cáscara de naranja valencia
Humedad promedio del Albedo (%) = 63,7

Método →	Cerrado		Abierto				Microondas	
	Ácido	Acuoso	Ácido	Acuoso	Ácido	Acuoso	Ácido	Acuoso
Peso Albedo (g)	30	50	100	100	30	210	50	50
No. Extracciones	2	3	3	1	1	2	2	2
Peso pectina (g)	1,07	1,55	9,38	0,68	2,95	21,58	0,31	0
Rendimiento (%)	3,57	3,10	9,38	0,68	9,83	10,28	0,62	0,0

En la tabla 2, aparecen algunos de los resultados que se obtuvieron cuando se sometió a extracción por los métodos abierto y cerrado la cáscara completa, sin hacer la separación del flavedo y albedo.

TABLA 2
Pectina a partir de la cáscara (flavedo y albedo) de naranja valencia.
Humedad promedio de la cáscara (%)=67,5

Método →	Abierto		Cerrado	
	Ácido	Acuoso	Ácido	Acuoso
Peso cáscara (g)	100	500	50	30
No. Extracciones	3	3	3	3
Peso pectina (g)	6,5	15,13	1,55	0,66
Rendimiento (%)	6,50	3,03	3,10	2,20

La tabla 3 presenta una muestra de los ensayos que se hicieron usando como materia prima el albedo de la cáscara de la toronja.

TABLA 3
Pectina a partir del Albedo de la cáscara de toronja
Humedad promedio del Albedo (%) = 75

Método →	Abierto		Cerrado	
	Ácido	Acuoso	Ácido	Acuoso
Peso albedo (g)	420	60	60	60
No. Extracciones	2	2	2	2
Peso pectina (g)	34,17	1,76	2,5	2,5
Rendimiento (%)	8,14	2,93	4,17	4,17

Filtración de los residuos: Una vez que se suspende la agitación, se filtra la solución con ayuda de un filtro de tela, para separar el material sólido y la solución líquida. La hidrólisis del material sólido se puede repetir una o dos veces más, para mejorar la eficiencia de la extracción.

Concentración: Para preparar la solución para la precipitación de la pectina es conveniente concentrarla. Pero este proceso depende de la calidad de pectina que se quiera, porque para una pectina blanca, no es conveniente la concentración, mientras que si se acepta la pectina con alguna coloración amarilla, se puede concentrar tanto como se quiera. Esta concentración tiene por objeto disminuir el uso del alcohol en el proceso de precipitación. Una buena alternativa es concentrar la solución a presión reducida y a temperaturas menores de 60° C.

Precipitación: En la etapa de precipitación de las pectinas se pueden emplear sales o alcoholes. Se prefieren estos últimos porque como las pectinas se usan en la industria de los alimentos se deben evitar residuos, mientras que con las sales es necesario un lavado muy cuidadoso para retirar todo residuo. Los ensayos en el laboratorio se realizaron con etanol puro, etanol comercial (aprox. 75% p/p), metanol e isopropanol y sales de aluminio. Como resultado se observó que no hay mayores diferencias en el rendimiento obtenido, así que se decidió hacer la precipitación con etanol comercial, por menor costo y facilidad de compra en el mercado local.

En la precipitación de las pectinas se recomienda un volumen de alcohol equivalente al 80% de la solución que se va a precipitar. Sin embargo, en ensayos de laboratorio se encontró que disminuyendo el volumen de alcohol a un equivalente el 60% del volumen de la solución no se disminuye el rendimiento de una manera notable y si disminuyen los costos sustancialmente. El alcohol que se usa en la precipitación se recupera, para ser reutilizado, por destilación.

Lavado: El aspecto final de la pectina depende en buena parte del proceso de lavado, que se debe

realizar varias veces, considerando el grado de impurezas que pueda contener y que modifican su color. Este proceso consiste simplemente en volver a disolver la pectina, que está separada en el filtro de tela, en agua acidulada (pH ~ 1.5 a 3) y precipitarla nuevamente con el alcohol.

Como formas alternativas de lavado se sugieren en la literatura (Glahn, 2000) el hidróxido de bario octahidratado, el carbonato de calcio y el carbonato de sodio, que contribuyen a retirar la clorofila y otros pigmentos presentes en la cáscara y que dan color a la pectina. Sin embargo, los resultados en el laboratorio no fueron los esperados y por el contrario el color se intensificó. El mejor resultado se obtuvo lavando con abundante agua hasta que el líquido de lavado dio negativo para la prueba de cloruros con nitrato de plata (AgNO_3).

Secado: El proceso de secado de la pectina se realiza a baja temperatura (~40° C) en una corriente de aire caliente, por unas doce horas, o al aire libre durante varios días. Cuando se usa una estufa para el secado se observa que el color de la pectina se oscurece.

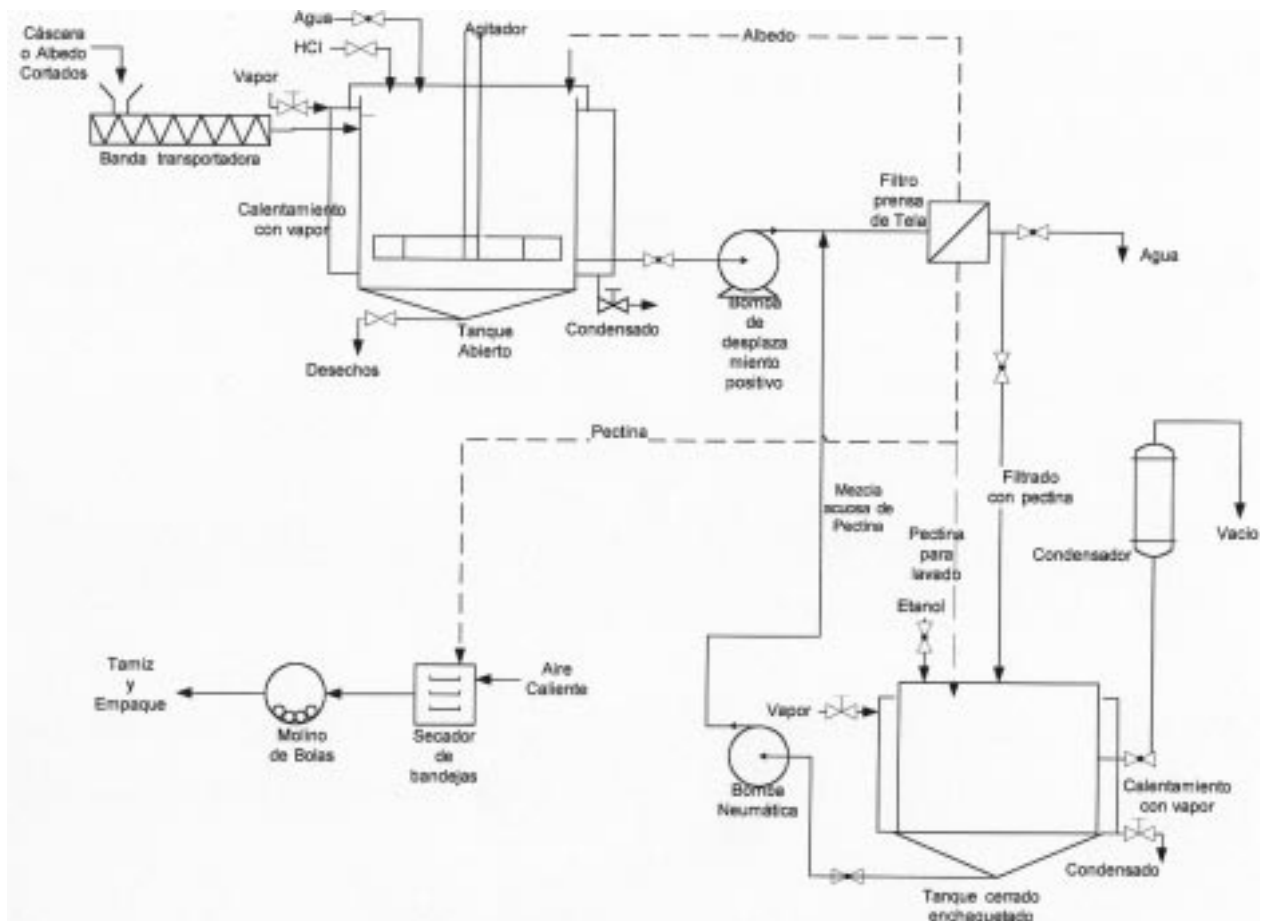
Molienda: Para homogenizar el tamaño de la partícula y mejorar la apariencia de la pectina se muele en un molino de bolas, de un tamaño de 1 pulgada aproximadamente, hasta que pase por un tamiz de malla 80.

Almacenamiento: La pectina debe almacenarse en un lugar seco y en recipientes que la protejan de la humedad, para evitar la contaminación y modificaciones en su apariencia y en su calidad.

DISEÑO PRELIMINAR DEL PROCESO PARA PLANTA PILOTO

En la figura 2 se ilustra un Diagrama de Flujo para una Planta Piloto para la producción de pectinas cítricas por lotes. Para tener una producción de 10 kilos de pectina, se necesitan unos 300 kilos de cáscaras frescas en buen estado, a los cuales se les separa manualmente el albedo. Éste se lleva por medio de una banda transportadora al proceso de

FIGURA 2
Diagrama de Flujo de Planta Piloto para la producción de Pectinas



inactivación enzimática en un tanque abierto, enchaquetado, para permitir el calentamiento con vapor, de unos 1100 litros de capacidad. Se agregan unos 1000 litros de agua y la mezcla se calienta durante 10 a 15 minutos, con agitación, hasta ebullición. Se decanta el agua sucia y se reemplaza por otros 1000 litros de agua fresca, y unos a 6 a 8 litros de ácido clorhídrico del 37%, hasta obtener un pH cercano a 2. La mezcla se calienta hasta la ebullición durante unos 30 a 40 minutos con agitación permanente.

Finalizado el período de calentamiento, la mezcla se deja en reposo y nuevamente a una temperatura menor de 50° C, con ayuda de una de una bomba de desplazamiento positivo se hace pasar el líquido decantado a través de un filtro prensa pequeño, con

3 ó 4 placas recubiertas de tela, para retirar los sólidos que puedan impurificar la solución de la pectina. El sólido que permanece en el tanque se puede hidrolizar nuevamente, con las mismas cantidades de agua y ácido, para mejorar el rendimiento.

El filtrado se lleva a un tanque cerrado de capacidad similar al primero, también enchaquetado para permitir el calentamiento con vapor, con el fin de concentrar la solución en un 50-60%, acelerando el proceso aplicando vacío. A la solución concentrada se agregan entre 300 y 400 litros de etanol comercial con el objeto de precipitar las pectinas.

Para el lavado, la mezcla acuosa de pectina se hace pasar de nuevo por el filtro prensa con ayuda de una bomba neumática en polipropileno. La pectina

resultante se lava con agua fresca hasta que el líquido de lavado no tenga trazas de cloruros, por prueba con nitrato de plata.

De las placas se retira la pectina que se puede disolver de nuevo en solución ácida, pH aprox. 2, y precipitación con etanol comercial en las mismas condiciones indicadas. Finalmente, la pectina se lleva a un secador de bandejas con aire caliente. El filtrado se devuelve al tanque cerrado para recuperar el alcohol por destilación a presión reducida y control de temperatura.

Para mejorar la apariencia de la pectina, se muele en un molino de bolas de porcelana de una pulgada de diámetro, hasta un tamaño de partícula que pase por un tamiz de malla 80, para posteriormente almacenarla en canecas cerradas para evitar su contaminación.

CONCLUSIONES

Es posible obtener una pectina en un rendimiento cercano al 10% y con buenas características de gelación por una extracción en medio ácido, con un pH cercano a 2.0 y tiempo de hidrólisis de unos 30 a 40 minutos. Para mejorar el rendimiento se puede hacer una segunda hidrólisis del residuo que se obtiene una vez filtrada la mezcla inicial.

La apariencia de la pectina es diferente si se trata la cáscara completa o si se retira únicamente el albedo. En el primer caso resulta una pectina de color amarillo, mientras que en el otro caso se obtiene un material muy blanco.

Los ensayos en planta piloto son necesarios para afinar parámetros necesarios para la instalación de equipos industriales, como:

Relación cantidad de cáscara/ volumen de solvente: Para calcular el tamaño más adecuado de los tanques de tratamiento de la materia prima.

Tiempo de calentamiento: Para calcular el consumo de vapor y lograr una mayor eficiencia en su uso.

Número de extracciones: Para determinar cuántas extracciones son necesarias para obtener el máximo rendimiento y así optimizar el tiempo del proceso.

Velocidad de agitación: Para determinar el consumo de energía y decidir el tipo de agitador necesario para el proceso.

Tamaño de los pedazos de albedo: Para determinar si se justifica reducir el tamaño, o si se obtiene un rendimiento cercano al 10% simplemente cortándolo en pequeño pedazos.

Para disminuir el tiempo de procesamiento, se puede iniciar el proceso en paralelo, con varios tanques para el tratamiento inicial de la cáscara o del albedo, para luego proceder a la filtración y a la precipitación de la pectina de una manera semicontinua.

Finalmente, se recomienda un análisis completo de la pectina cítrica obtenida para cumplir con especificaciones internacionales (Herbstreith, 2001).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la participación en este proyecto de los alumnos de Ingeniería de Procesos Daniel Alzate, Juan Pablo Bayona y Diana Rivera.

REFERENCIAS

- Attri, B. L. and Maini, S. B. (1996). "Pectin from Galgal (*Citrus pseudolimon* Tan) peel". En: *Bioresource Technology*, No. 55. pp .89-91.
- Bonnell, J. M. (1985). "Process for the production of useful products from orange peel". U. S. Patent 4,497,838.
- Cerda, J. J.; Burgin, C. W. (1996). "Preparation and use of a protein-enriched pectin composition". U.S. Patent 5,514,666.
- Ehrlich, R. M. (1997). "Methods for making pectin and pectocellulosic products". U. S. Patent 5,656,734.

Estrada, A. y López, B. (1998). "Pectinas cítricas, efecto del arrastre de vapor en la extracción y de diferentes métodos de secado". En: *Revista Depto de Ciencias*, U. Nacional, Manizales, diciembre. pp 23-37.

Fishman, M. L.; Chau; H. K. (2000). "Extraction of pectin by microwave heating under pressure". U.S. Patent 6,143,337.

Glahn, P. E. (2000, 2001). "Pectin process and composition". U.S. Patent 6,207,194 y U.S. Patent 6,159,503.

Gómez Z., Juan F. (1998). Factibilidad Técnica del Aislamiento y la Caracterización de Pectina Cítrica para el Sector Agroindustrial. (Trabajo de Grado). Medellín: Corporación Universitaria Lasallista, Facultad de Administración.

Herbstreith & Fox. (2001). "The Specialists for Pectins". <http://www.herbstreith-fox.de/produkte/englisch/einstant.htm> (10 feb. 2001).

Pilgrim, G. W. (1991). "Jams, Jellies and Preserves". En: *The Chemistry and Technology of Pectin*. San Diego:CA: Academic Press.

Sakai, T. (1989) . "Process for preparing pectin". U. S. Patent 4,835,262.