

**OPTIMIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN Y  
CONCENTRACIÓN DE PECTINA DE NARANJA**

**Tesis de Doctorado**

**NICOLÁS MAURICIO BOGDANOFF**

Presentada ante la  
Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata  
como requisito para la obtención del grado académico de  
**DOCTOR EN INGENIERIA**



**Dirección de tesis:**

Director: Dr. Rodolfo H. Mascheroni

Co-director: Mg. Damián E. Stechina

**Jurado:**

Dra. Marina F. de Escalada Plá

Dr. Sebastián F. Cavalitto

Dr. Héctor J.M. Espinosa

**Fecha de la Defensa Oral y Pública:** 23 de Abril de 2015

*A esa pequeña luz, que cada día brilla más, mi dulce hija Sofía.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Mascheroni y al Mgs. Stechina por su infalible guía y por haber confiado en mí durante todos estos años.

Al Dr. Iribarren por su desinteresada ayuda.

A la Universidad Nacional de Entre Ríos – Facultad de Ciencias de la Alimentación y al CIDCA por haberme dado el lugar y las herramientas para desarrollar esta tesis.

A mi señora Yamila por haberme acompañado siempre.

A mi familia por su apoyo y estímulo constantes.

## RESUMEN

La variedad de naranja Valencia Midnight es de gran importancia en el Litoral Argentino, y es usada fundamentalmente para la producción de jugo. La extracción industrial de jugo de naranja produce 108.000 tn de desperdicio sólido, que consiste primariamente en cáscara. Debido al hecho que por cada tonelada de naranja se genera la mitad de desecho, la cantidad de éstos que son generados por esta industria representa un serio desafío para el manejo de residuos.

Las sustancias pécticas se encuentran en las paredes celulares de los vegetales. Mundialmente se utiliza, principalmente, como fuentes de pectina a la cáscara de limón y el bagazo de manzana. Existen varios estudios que aseguran que la cáscara de naranja es una buena fuente de pectinas y los residuos de las industrias podrían ser revalorizados si se extrae este compuesto.

El valor comercial de la pectina radica en sus propiedades gelificantes y espesantes que son aprovechadas como aditivos en gran variedad de procesos.

En este trabajo se describe en profundidad la mayoría de las etapas que intervienen en la extracción de pectina de cáscara de naranja. Comenzando con el acondicionamiento de la cáscara (que incluye la extracción de azúcares, la inactivación enzimática y el secado), luego con la extracción de pectina propiamente dicha con una solución ácida, y finalmente se analizan las opciones para su concentración.

Se logró determinar experimentalmente el tiempo de reducción decimal de la enzima más relevante, la pectinametilesterasa; y la isoterma de sorción durante el secado de la cáscara. También se determinó el coeficiente de difusión, el cual es fundamental para modelar el proceso de extracción. Por otro lado, se evaluó la factibilidad y el comportamiento del flujo de permeado de la ultrafiltración del extracto pectínico con membranas polietersulfonadas. Y finalmente, se analizaron las propiedades texturales de los geles formulados con la pectina obtenida con el proceso de extracción propuesto.

A fin de optimizar el proceso completo y comparar las distintos esquemas de proceso se modelizó cada una de las etapas y sus costos

quedaron en función de las variables más relevantes del proceso. Luego, aplicando un Solver, se obtuvieron las variables óptimas y el beneficio anual previsto. De éste análisis se puede concluir que el proceso debe incluir una extracción en dos etapas con flujos cruzados y la ultrafiltración como método de preconcentración.

Debido a que la pectina de naranja es de bajo metoxilo, debe agregarse calcio en las formulaciones de los geles para lograr la gelificación propiamente dicha. Tanto el efecto de la concentración de calcio, como de la concentración de pectina fueron evaluados a través de las propiedades texturales de los geles, y de los resultados se puede concluir que existe un rango de concentraciones de calcio donde se obtienen geles con la mayor firmeza; naturalmente a medida que la concentración de pectina aumenta la firmeza de los geles también.

## ÍNDICE

PRESENTACIÓN DEL TEMA Y OBJETIVOS.....	1
Presentación del tema .....	1
Objetivo general.....	1
Objetivos específicos .....	2
CAPÍTULO 1: INACTIVACIÓN ENZIMÁTICA, EXTRACCIÓN DE SÓLIDOS SOLUBLES Y SECADO DE CÁSCARA DE NARANJA.....	3
1.1 INTRODUCCIÓN .....	3
1.2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	5
1.2.1 Generalidades .....	5
1.2.2 Lavado de cáscara.....	6
1.2.3 Inactivación enzimática.....	6
1.2.3.1 Las enzimas pécticas .....	6
1.2.3.2 Las pectinaesterasas.....	8
1.2.3.2.1 Pectinametilesterasas .....	8
1.2.3.2.2 Propiedades y características de la pectinaesterasa .....	9
1.2.3.2.3 Propiedades de la pectinaesterasa en la naranja.....	10
1.2.3.2.4 Inactivación por calor .....	11
1.2.3.3 Las poligalacturonasas .....	12
1.2.4 Secado.....	13
1.2.4.1 Introducción .....	13
1.2.4.2 La humedad en los alimentos.....	14
1.2.4.3 Isotermas de sorción en alimentos y en componentes de alimentos .....	16
1.3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	18
1.3.1 Materiales .....	18
1.3.2 Determinaciones fisicoquímicas .....	19
1.3.2.1 Contenido de humedad. (Método de deshidratación en estufa) .	19
1.3.2.2 Sólidos insolubles en alcohol (S.I.A.). (Método de precipitación en alcohol, modificado).....	19
1.3.2.3 Determinación de Pectinaesterasa .....	20
1.3.3 Métodos.....	20
1.3.3.1 Preparación de la muestra.....	20
1.3.3.2 Inactivación enzimática.....	21

1.3.3.3 Extracción de sólidos solubles.....	21
1.3.3.4 Secado .....	21
1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
1.4.1 Inactivación enzimática.....	22
1.4.2 Secado.....	25
CAPÍTULO 2: EXTRACCIÓN ÁCIDA DE PECTINA DE NARANJA.....	28
2.1 INTRODUCCIÓN .....	28
2.2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	28
2.2.1 Procesos de extracción de pectina.....	28
2.2.2 Métodos alternativos.....	31
2.2.3 Modelo matemático.....	31
2.2.4 Factor de tamaño.....	33
2.4 MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
2.4.1 Materiales .....	34
2.4.2 Determinaciones Fisicoquímicas .....	34
2.4.2.1 S.I.A.....	34
2.4.2.2 Humedad .....	34
2.4.2.3 Viscosidad cinemática .....	34
2.4.3 Métodos.....	35
2.4.3.1 Método de extracción de pectina.....	35
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
2.5.1 Coeficiente de difusión y grado de avance .....	36
2.5.2 Factor de tamaño.....	41
2.5.3 Viscosidad .....	42
2.5.4 Optimización del proceso de extracción .....	43
2.5.4.1 Generalidades .....	43
2.5.4.2 Cálculo de cada una de las etapas.....	46
2.5.4.2.1 Escaldado.....	46
2.5.4.2.2 Lixiviación.....	47
2.5.4.2.3 Secado .....	48
2.5.4.2.4 Extracción de pectina .....	49
2.5.4.2.5 Evaporación .....	50
2.5.4.2.6 Costo de la mano de obra .....	52

2.5.4.2.7 Costo del solvente .....	53
2.5.4.3 Insumos .....	53
2.5.4.3.1 Vapor .....	54
2.5.4.3.2 Energía eléctrica .....	55
2.5.4.4 Resumen de costos e insumos .....	55
2.5.4.5 Optimización con un Solver .....	56
2.5.4.5.1 Optimización del proceso con extracción en una sola etapa batch .....	56
2.5.4.6.2 Optimización del proceso con la extracción en dos etapas con flujos cruzados .....	62
<b>CAPÍTULO 3: ULTRAFILTRACIÓN DEL EXTRACTO PECTÍNICO DE NARANJA.....</b>	<b>68</b>
3.1 INTRODUCCIÓN .....	68
3.2 ANTECEDENTES .....	69
3.2.1 Generalidades .....	69
3.2.2 Las membranas de UF y los módulos.....	70
3.2.3 Fundamentos de UF .....	72
3.2.4 Polarización superficial .....	73
3.2.5 Retención.....	74
3.2.6 Flujo .....	75
3.2.7 Coeficientes de transferencia másica .....	76
3.2.8 Ensuciamiento .....	77
3.2.9 Operación en un solo paso .....	78
3.2.10 La ultrafiltración y la concentración de pectina .....	78
3.3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	79
3.3.1 Materiales .....	79
3.3.2 Determinaciones fisicoquímicas .....	79
3.3.2.1 S.I.A.....	79
3.3.2.2 Humedad .....	79
3.3.2 Métodos .....	80
3.3.2.1 Método de extracción de pectina.....	80
3.3.2.2 Método de concentración por ultrafiltración .....	80
3.4 RESULTADOS.....	82
3.4.1 Concentración por UF del extracto pectínico .....	82

3.4.2 Optimización del proceso de extracción de pectina de naranja incluyendo la ultrafiltración del extracto .....	85
3.4.2.1 Generalidades .....	85
3.4.2.2 Ultrafiltración.....	86
3.4.2.3 Evaporación.....	88
3.4.2.4 Secado spray.....	89
3.4.2.5 Costo de la mano de obra .....	89
3.4.2.6 Vapor.....	89
3.4.2.7 Electricidad .....	89
3.4.2.8 Optimización con un Solver .....	91
3.4.2.8.1 Optimización del proceso con la extracción en una sola etapa (batch).....	91
3.4.2.8.2 Optimización del proceso con la extracción en dos etapas con flujos cruzados .....	94
<b>CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS GELES FORMULADOS CON PECTINA DE CÁSCARA DE NARANJA.....</b>	<b>96</b>
4.1 INTRODUCCIÓN .....	96
4.2 ANTECEDENTES.....	97
4.2.1 Mecanismo de gelificación de las pectinas de bajo metoxilo .....	97
4.2.2 Consideraciones estructurales.....	97
4.2.3 Mecanismo y estructura de las zonas de unión .....	98
4.2.4 Parámetros en la gelificación de pectinas de bajo metoxilo.....	99
4.2.4.1 El efecto combinado de la concentración de Calcio-Pectina ....	100
4.2.4.2 El efecto del contenido de sólidos solubles .....	101
4.2.4.3 El estudio de las propiedades mecánicas de los geles de pectina .....	101
4.3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	103
4.3.1 Materiales .....	103
4.3.1.1 Extracto pectínico .....	103
4.3.2 Determinaciones fisicoquímicas .....	103
4.3.2.1 Peso equivalente .....	103
4.3.2.2 Contenido de metoxilo .....	104
4.3.3 Métodos.....	105
4.3.3.1 Extracción de pectina .....	105
4.3.3.2 Precipitación con alcohol.....	105

4.3.3.3 Preparación de geles.....	105
4.3.3.4 Obtención del TPA .....	106
4.3.3.5 Análisis estadístico .....	106
4.4 RESULTADOS.....	107
CONCLUSIONES.....	111
BIBLIOGRAFÍA .....	114
ANEXO I.....	128

## **PRESENTACIÓN DEL TEMA Y OBJETIVOS**

### **PRESENTACIÓN DEL TEMA**

La pectina es un polisacárido de amplio uso como gelificante y espesante, tanto en industrias alimenticias como farmacéuticas. Las fuentes principales de pectina natural son las cáscaras de los frutos cítricos y el bagazo de la manzana.

Actualmente, el mercado mundial de comercialización de pectina en polvo se encuentra monopolizado por unas pocas industrias. Estas extraen la pectina, principalmente, de la cáscara de limón deshidratada que se compra en países en vías de desarrollo como la Argentina. En el NOA, las industrias que procesan limón se encargan de acondicionar la cáscara para luego exportarla a las industrias productoras de pectina. Por otro lado, en la Argentina se importa toda la pectina consumida en forma de polvo listo para solubilizar, lo cual posee un alto costo para las industrias locales.

Se ha estudiado ampliamente la posibilidad de extraer pectina de fuentes alternativas como la cáscara de naranja. Esta fruta posee menor concentración de pectina la cual es de bajo metoxilo, característica preferible para la elaboración de productos dietéticos. La zona del NEA posee una alta producción de naranjas, y las fábricas de jugos aún no tienen resuelto el destino de los desechos de dicha elaboración. Ese residuo consiste principalmente en cáscara de naranja.

En función del panorama internacional, nacional y regional de la producción y consumo de pectina, ha resultado conveniente estudiar una propuesta de producción de pectina que, por un lado, resuelva, en parte, el destino de los desechos de la industria juguera, y, por otro lado, satisfaga el consumo regional de pectina.

### **OBJETIVO GENERAL**

Modelizar y optimizar un proceso de obtención y concentración de pectina de cáscara de naranja.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Evaluar las características fisicoquímicas de la cáscara de naranja acondicionada por medio de una inactivación enzimática y de la extracción de sólidos solubles
2. Evaluar la deshidratación de la cáscara de naranja
3. Optimizar las variables operativas del proceso de extracción que influyen en el rendimiento y la calidad de la pectina extraída
4. Modelizar el proceso de extracción de pectina
5. Estudiar la preconcentración del extracto pectínico con un proceso de ultrafiltración
6. Optimizar las variables que influyen en el proceso de ultrafiltración
7. Desarrollar teóricamente una concentración por evaporación y el secado spray del extracto pectínico
8. Optimizar un proceso de extracción de pectina a partir de cáscara de naranja que incluya todos los procesos estudiados
9. Formular geles a partir de la pectina extraída con el proceso estudiado y evaluar sus propiedades mecánicas

En el capítulo 1 de esta tesis se han estudiado los procesos de acondicionamiento de cáscara de naranja. Dichos procesos incluyen la inactivación enzimática de la pectinaesterasa, la extracción de sólidos solubles (azúcares) con agua, y el secado de la cáscara. En el capítulo 2, se ha planteado la modelización y optimización del proceso de obtención de un extracto pectínico a partir de la cáscara seca. En el capítulo 3 se han evaluado los beneficios y las desventajas de la incorporación de una etapa de preconcentración con ultrafiltración. Al mismo tiempo, se ha modelizado y optimizado el proceso con esta nueva etapa incorporada. Finalmente, en el capítulo 4, se han evaluado las propiedades mecánicas de diferentes formulaciones de geles de pectina y su sensibilidad al contenido de calcio.

## **CAPÍTULO 1: INACTIVACIÓN ENZIMÁTICA, EXTRACCIÓN DE SÓLIDOS SOLUBLES Y SECADO DE CÁSCARA DE NARANJA**

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

Durante los años 1920 a 1930, varias compañías comenzaron a sacar provecho de los residuos de las industrias jugueras. Al comienzo, estas compañías producían un extracto de pectina concentrado que era almacenado en barriles con conservantes químicos. Esta práctica continúa hoy en día, sin embargo los costos de transporte son un factor limitante importante (May, 1990). Los productores que utilizaban cáscara de cítricos, descubrieron rápidamente que su concentrado de pectina no podría ser usado en la mayoría de las aplicaciones debido a su olor desagradable. Por esta razón, comenzaron a producir pectina sólida, derivada de la precipitación con alcohol o sales. La situación actual en la industria es el resultado de la evolución de las pectinas en polvo. Recientemente, los productores americanos de pectina a partir de manzana han tenido mayores costos que los productores de pectinas de frutas cítricas, razón por la cual estos últimos dominan el mercado (The Copenhagen Pectin Factory, 1998). Adicionalmente, algunos factores económicos recientes, como el incremento en las restricciones medioambientales y los costos que acarrearán, han llevado a grandes fabricantes americanos al abandono de la producción de pectina y fuertes reducciones en los cultivos de plantas europeas (May, 1990).

La estructura global del negocio y la producción de pectina es un reflejo de la combinación de los factores detallados anteriormente. Las compañías europeas, que comenzaron produciendo pectina a partir de manzana, han cambiado a la importación de cáscara de frutas cítricas de todo el mundo y han eliminado así muchos de los costos medioambientales como el consumo de agua y el tratamiento de efluentes (D'Amico, 2005). Esta situación ocasionó un gran aumento en la demanda de pectina, lo que ha resultado en la apertura de muchas plantas asociadas a los grandes productores americanos y europeos. Estas plantas toman ventaja del fenómeno de deslocalización para operar en zonas productoras de citrus con menores presiones medioambientales, o bien se encaminan en el desarrollo de procesos de extracción utilizando residuos

producidos por otros productos vegetales (El-Nawawi y Heikal, 1995a,b; Norsker et al., 2000; Berardini et al., 2005; Rouilly et al., 2006; Alemzadeh, 2010; Liang et al., 2012; Fissore et al., 2010) .

Actualmente, el factor fundamental en el diseño de plantas productoras de pectina es el procedimiento de lavado y el tratamiento de las cáscaras de los cítricos previos al secado, como así también el secado en sí mismo. Estas operaciones, conjuntamente con los métodos de coagulación y purificación, constituyen los puntos críticos en el proceso desde el punto de vista medioambiental.

La cáscara de los frutos cítricos es un buen ejemplo de un subproducto agrícola que es común pero insuficientemente apreciado. La industria argentina de jugos de naranja produce, en promedio, 108.000 toneladas de residuo, mayoritariamente cáscara (Federcitrus, 2012). Este volumen de material es altamente contaminante y es vendido, con frecuencia, como un producto de bajo valor agregado y, estos residuos, suman un problema a la hora de decidir la ubicación de la planta. Por estas razones, vale la pena reducir los riesgos medioambientales utilizando procesos industriales que generen menores residuos, y, sobre todo, subproductos de mayor valor agregado. La industria procesadora de cítricos tiene un considerable impacto medioambiental: cerca del 28% del peso de la fruta es descartado como cáscara - sin contar otras partes de la fruta como el centro, corazón, y semillas (Marti, 2004) -. Hay varios productos que pueden ser redituables y extraídos de estos residuos: chips, pellets y bioalcohol con algunas aplicaciones específicas (Kimbal, 1999). El limón y la lima son los mejores frutos cítricos para producir pectina (Rouse y Crandall, 1976, 1979; Crandall et al., 1978a,b; Ros et al., 1995; Piñera et al., 1996).

La producción industrial de pectina de citrus posee las siguientes etapas: En la primera, la cáscara debe ser lavada para eliminar la mayor cantidad de sólidos solubles e impurezas, ya que estos componentes dificultan el proceso de purificación. Luego, las cáscaras atraviesan un proceso de secado, que inactiva la enzima pectinaesterasa y disminuye el contenido de humedad, aumentando la estabilización de la cáscara para el almacenamiento y reduciendo el costo de transporte. Estas etapas, usualmente, se realizan en plantas cercanas a las fábricas de jugos cítricos (Martí et al., 2014).



- Inactivar enzimáticamente para mantener la calidad de la pectina.
- Secar la cáscara para disminuir su humedad y así conseguir una actividad acuosa ( $a_w$ ) segura para su almacenamiento, y, de la misma manera, disminuir su peso facilitando su transporte.

Actualmente, en la Argentina, este proceso se realiza únicamente en las industrias productoras de jugo de limón, para poder vender la cáscara acondicionada a las grandes industrias europeas y americanas que producen la pectina en polvo, que es importada nuevamente por nuestro país.

### **1.2.2 Lavado de cáscara**

Los procesos de lavado y deshidratación de cáscara han sido descritos por Sinclair (1961), Braddock y Kesterson (1974), El-Nawawi y Heikal, 1995a,b y Castañeda et al., (2009). El lavado de cáscara siempre se realiza con agua blanda, ya que el agua dura incorpora calcio, y esto forma pectato de calcio que es un compuesto insoluble. Con el lavado también se extraen el magnesio, ácidos y azúcares; estos dos últimos deben ser eliminados para evitar la reacción de Maillard durante el secado de la cáscara.

No existen estudios, desde el punto de vista económico, respecto a la proporción ideal agua/cáscara a utilizar en el proceso de lavado. Castañeda et al. concluyen que la relación ideal a utilizar es la de 25 partes de agua por cada parte de cáscara, debido a que la eliminación de sólidos solubles es máxima. Sin embargo, industrialmente se utiliza generalmente la proporción 3 a 1 ya que económicamente es la más viable. Por este motivo, en el presente trabajo, se utilizará la proporción que es económicamente más accesible.

### **1.2.3 Inactivación enzimática**

#### **1.2.3.1 Las enzimas pécticas**

Las enzimas pécticas comprenden un grupo muy diverso de enzimas. Teniendo en cuenta la complejidad del sustrato, se espera una gran cantidad de tipos diferentes de enzimas.

Las enzimas pécticas consisten en despolimerasas de la cadena principal y esterases activas en los metilos y acetilésteres de los residuos de ácido galacturónico en las estructuras del galacturano y rhamnogalacturano.

Las enzimas despolimerizantes comprenden hidrolasas como también liasas. Hay algunas enzimas que actúan en la columna principal del homogalacturano o parte "smooth", y otras que degradan la parte del rhamnogalacturano, también conocido como región pilosa (hairy region).

Las metilesterasas hidrolizan el metiléster en el O<sub>6</sub> del residuo del ácido galacturónico, mientras que las acetilesterasas hidrolizan el acetiléster en el O<sub>2</sub> y/o O<sub>3</sub> del ácido galacturónico. Las acetilesterasas específicas para las smooth regions como así también para las hairy regions han sido identificadas (Searle-van Leeuwen et al., 1996). En la tabla 1.1 se ofrece una lista de enzimas pécticas, y en la figura 1.2 se ilustra el mecanismo de acción de algunas de ellas.

Hidrolasas	Liasas	Esterasas	Enzimas auxiliares
Endopoligalacturonasa	Endopectato liasa	Pectinametilesterasa	Glactanasa
Exopoligalacturonasa	Exopectato liasa	Pectina acetil esterasa	Arabinasa
Exo-poli- $\alpha$ -D-galacturonidasa	Pectin liasa (endo)	Ramnogalacturano acetil esterasa	$\beta$ -galactosidasa
Ramnogalacturano hidrolasa	Ramnogalacturonano liasa		$\alpha$ -L-arabino-furanosidasa
Xylogalacturonanohidrolasa			Feruloyl esterasa
			Cumaroyl esterasa

Tabla 1.1: Enzimas involucradas en la degradación de la pectina

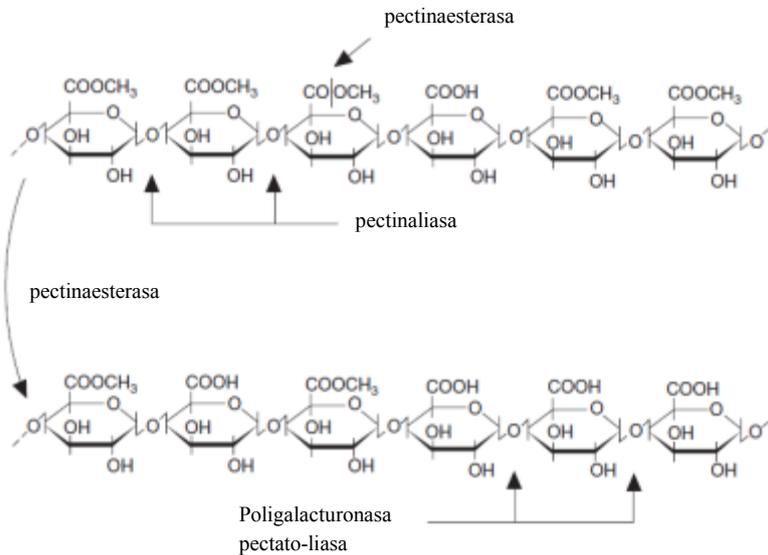


Figura 1.2. Diagrama esquemático de la molécula de pectina y de los puntos de ataque de las diferentes enzimas pécticas (Perera y Perera, 2005)

En los últimos años, el conocimiento acerca de las enzimas pécticas se ha incrementado significativamente. Numerosos genes codificantes de las

enzimas pécticas de todas las clases han sido clonados, tanto de origen bacterial, fúngico y vegetal (Yoder y Jurnak, 1995; Vitali et al., 1998; Pickersgill et al., 1998; Van Santem et al., 1999; Petersen et al., 1997; Pickersgill y Jenkins, 1999; Molgaard et al., 2000).

El complejo de enzimas pécticas está involucrado en los cambios texturales y el ablandamiento de las frutas cítricas. La actividad de la pectina esterasa o de la pectina metilestera (PE o PME) y poligalacturonasa (PG) se incrementa varias veces durante la maduración de la fruta. (Ladaniya, 2008).

### **1.2.3.2 Las pectinaesterasas**

Las pectinaesterasas (PE) comprenden un grupo de enzimas que hidrolizan los ésteres presentes en la cadena central de la pectina. Actualmente, existen tres clases de estererasas que han sido identificadas: a) las pectinas metilesterasas que hidrolizan los metilésteres del O<sub>6</sub> del ácido galacturónico en la parte del homogalacturano; b) las pectinas acetilesterasas; y c) las ramnogalacturona acetilesterasas. Las acetilesterasas remueven los grupos acetilos del O<sub>2</sub> y/o O<sub>3</sub> de los residuos del ácido galacturónico, ya sea de la parte homogalacturano o del ramnogalacturano. Hasta ahora, no se ha identificado una metilestera activa sobre los metilésteres en el ramnogalacturano (Whitaker et al., 2003). Las PE pertenecen a la familia 8 de la clasificación de las estererasas de los carbohidratos.

La PE desesterifica la protopectina. Durante el procesado del jugo, la pectinaestera es inactivada. Hay pectinaesterasas termolábiles y termoestables y están presentes de múltiples formas en la pulpa de las naranjas de la variedad Valencia (Sinclair, 1961).

#### **1.2.3.2.1 Pectinametilesterasas**

Estas enzimas han sido detectadas en varias plantas por su actividad, y poseen una amplia distribución. Han sido identificadas en las grandes plantas, particularmente en manzana, banana, berries, citrus (limón, naranja y mandarina) y cerezas, entre otras. Cada especie posee múltiples formas de la pectinametilestera (PME).

En general se encuentran isoformas básicas, neutras y ácidas, las cuales difieren en varias propiedades bioquímicas, como peso molecular relativo y pH óptimo. Las PME se encuentran en varios tejidos y están principalmente asociadas por interacciones iónicas con las proteínas de la pared celular, asimismo se han detectado algunas formas solubles. Su rol exacto no es conocido, pero como tienen la capacidad de desesterificar pectina y están presentes en la pared celular, es obvio que están involucradas en la modificación de pectina. El grado de metoxilación (DM) es importante en las propiedades gelificantes de la pectina, esto se discute en profundidad en el capítulo 4. Debido a que la PME regula dichas propiedades, se puede inferir que sirve para el desarrollo de procesos importantes en las plantas.

La degradación de la pectina en la fruta es causada por la acción combinada de la PME y la PG. Pero como la actividad de la PG está limitada por ciertas restricciones físicas, a pesar de estar en gran abundancia, su contribución a la degradación de la pectina es acotada (Whitaker et al., 2003).

#### 1.2.3.2.2 Propiedades y características de la pectinaesterasa

El metanol es el mayor producto de la acción de la PE sobre la pectina (figura 1.3)

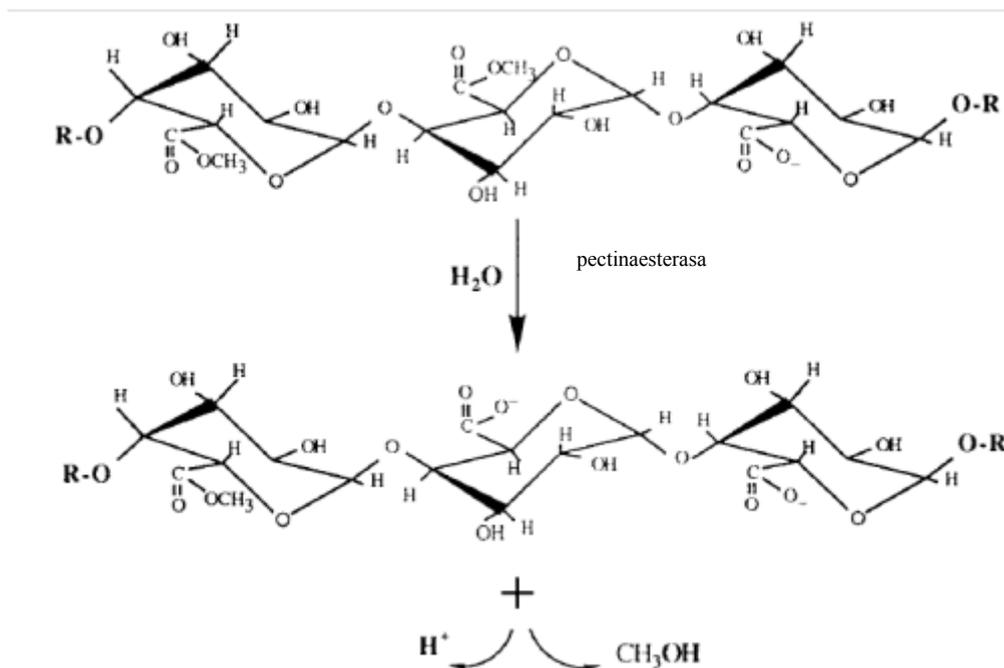


Figura 1.3. Reacción de desmetilación catalizada por la pectinaesterasa

La cantidad generada durante la fermentación de la fruta depende de la variedad, contenido de pectina, y nivel de actividad de la PE en el sustrato. El calentamiento antes de la fermentación inactiva la PE y previene la acumulación de metanol. (Sajjanatakul y Pitifer, 1991).

Las PME hidrolizan el enlace éster entre el metanol y la función carboxílica del ácido galacturónico. La acción de la enzima resulta en la formación de la función ácido carboxílico libre, metanol y  $H_3O^+$ . En general, tanto para las PME vegetales y bacterianas, el pH óptimo oscila entre 6 y 8. La acción de cualquier PME en pectinas altamente metiladas no resulta en la completa desmetilación. Generalmente, el grado de metilación (DM) está entre el 20% y 30%. En parte se debe a la presencia de grupos acetilos en ciertas pectinas (Oosterveld et al., 2000).

Las PME vegetales y microbianas difieren en su modo de acción. Mientras que las enzimas vegetales remueven por bloques de metilos en una cadena única, las PME fúngicas atacan los grupos de metilos de forma aleatoria, resultando en una distribución aleatoria de grupos de ácido galacturónico desmetilados (Whitaker et al., 2003).

Como se explicó anteriormente la PE vegetal, que es la que interesa, desesterifica la pectina linealmente, creando bloques de grupos carboxilos libres, resultando al final en una pectina sensible al calcio. La acción secuencial se cree que comienza en los grupos metilésteres cercanos a los grupos carboxilos libres.

#### *1.2.3.2.3 Propiedades de la pectinaesterasa en la naranja*

Según Versteeg et al. (1980), los niveles de pectinaesterasa aumentan durante el crecimiento de la naranja. La PE está situada en el espacio libre entre las paredes celulares y la principal parte está enlazada por interacciones iónicas. Puede ser liberada de la pared celular elevando el pH por encima de 7 e incrementando la fuerza iónica. La temperatura para su inactivación es de 80°C, durante 5-15 minutos.

No hay bibliografía reciente que evalúe la distribución de la PE en la naranja, por lo tanto se recurre a los resultados de MacDonnel et al., (1945) quienes informaron las actividades de la PE en la naranja, específicamente. Encontraron las siguientes actividades de PE expresadas como PEu por

gramo: flavedo, 0,058; albedo 0,044; sacos celulares, 0,028. Para las naranjas Navel y Valencia los resultados son similares. Una actividad muy alta de PE puede ser encontrada en los tejidos desgarrados (la membrana que envuelve los sacos de jugo), por lo tanto la PE se adsorbe en dichas membranas durante el proceso de extracción de jugo (Sinclair, 1961).

Savary et al., (2003) clasificaron las PME de naranja en dos grupos basados en los requerimientos de sal para la actividad enzimática, esto se detalla en la tabla 1.2.

Grupo I	Grupo II
Cromatografía	
Unión baja en intercambiadores catiónicos (eluido con NaCl $\leq$ 100 mM)	Unión moderada en intercambiadores catiónicos (eluido $\geq$ 200 mM)
pI Relativo	
pI básico (alrededor de pH 9 o menos)	pI alto comparado con la PME-I (pIs > 10)
Activación con sal	
Independientes de la sal	Dependientes de la sal
Expresión específica del tejido	
Específica de la fruta	Presente en la fruta y en los tejidos vegetales
Impacto en el cloud del jugo	
Fuerte actividad estabilizadora	Débil actividad estabilizadora
Cinética	
Altos $K_m$ comparados con la PME-II	Sensible a la inhibición del poligalacturonato
Patrón de desesterificación	
En bloque	En bloque
Secuencia de aminoácidos	
La proteína madura no está bloqueada	Bloqueada en el residuo terminal de serina

Tabla 1.2: Propiedades que distinguen a las dos mayores PME aisladas de los tejidos de naranja

#### 1.2.3.2.4 Inactivación por calor

La PE purificada es más sensible al calor que la PE cruda (Pollard y Kieser, 1951). El pH ácido y bajo contenido de pulpa de fruta incrementan la respuesta térmica (Nath y Ranganna, 1977).

Una PE purificada fue completamente inactivada por calentamiento a 65 y 90°C por 1 a 5 minutos (Nakagawa et al., 1970; Lee and Wiley, 1970; Versteeg et al., 1980). La PE inactivada por calor no pudo regenerarse luego del almacenamiento congelado. Algunas formas termoestables de PE de naranja, fueron inactivadas por calor durante 1 minuto a temperaturas mayores a 90°C (Versteeg et al., 1980).

Hay que destacar que, según Sajjanatakul y Pitifer (1991), la PE es más termosensible que la PG, de ahí que en el presente estudio se tome a la PE como enzima de referencia para evaluar la inactivación enzimática.

### 1.2.3.3 Las poligalacturonasas

Las poligalacturonasas rompen el enlace  $\alpha$ -1,4-D-Galacturónico por hidrólisis. Mientras que las endopoligalacturonasas hidrolizan el sustrato polimérico aleatoriamente, las exopoligalacturonasas están confinadas a romper los monómeros externos del ácido galacturónico o digalacturónicos, del extremo no reductor. Los nombres de estas enzimas sugieren que el ácido galacturónico es un sustrato exclusivo. Sin embargo, las endopoligalacturonasas son activas en pectinas con bajo a moderado grado de esterificación. El mecanismo de acción de estas enzimas se ilustra en la figura 1.4.

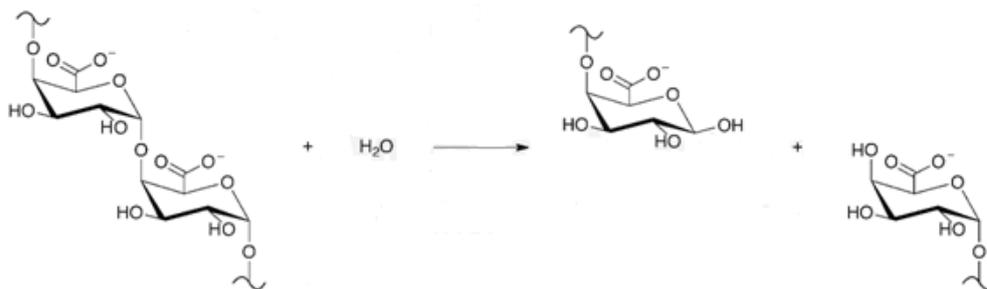


Figura 1.4. Mecanismo de acción de la poligalacturonasa

Dentro de las endopoligalacturonasas se encuentran las ramnogalacturonasas. (Whitaker et al., 2003).

La actividad de la PG ha sido demostrada en casi todos los tejidos vegetales. Una de las frutas mejor caracterizadas desde este punto de vista es el tomate, y del exhaustivo estudio de éste se ha demostrado que las PG no son necesarias para la maduración de la planta (Hadfield y Bennett, 1998; Lang y Dörnenburg, 2000; Tucker et al., 1999).

## **1.2.4 Secado**

### **1.2.4.1 Introducción**

La remoción de humedad de los sólidos es una parte integral dentro del procesado de alimentos. Casi todos los productos alimenticios son secados al menos una vez en algún punto de su preparación (Brennan, 1994).

Un alimento seco es menos susceptible al deterioro causado por el crecimiento de bacterias, hongos e insectos. La actividad de muchos microorganismos e insectos es inhibida en un ambiente en el cual la humedad relativa de equilibrio es 70%. Asimismo, el riesgo de reacciones indeseadas, como las enzimáticas y las oxidativas, es menor, con lo cual la vida útil del producto aumenta.

El embalaje, manejo y transporte de un producto seco es mucho más fácil y barato porque el peso y el volumen del producto son menores en su forma seca. Un producto seco fluye mejor que un producto húmedo; debido a ello las fuerzas gravitatorias pueden ser utilizadas para cargar y descargar el producto.

Los productos secos permiten una mejor molienda, mezcla o segregación. Un producto seco requiere mucha menor energía que un producto húmedo para ser molido, como así también, se puede mezclar mucho más fácilmente con otros materiales, de manera más uniforme y es menos pegajoso que un producto húmedo.

Cabe recalcar que el secado también sirve en términos de saneamiento alimenticio. Los insectos y microorganismos son destruidos, y algunas enzimas son inactivadas, durante la aplicación del calor y la difusión de humedad. El aspecto sanitario del secado es un fenómeno de tiempo-temperatura (ASAE, 2002). La temperatura debe ser de al menos de 60°C por períodos cortos de duración de 3 a 5 minutos. La desinfestación a altas temperaturas en secadores del tipo rotativos y túnel han sido estudiados por Sokhansanj et al., (1990) y Sokhansanj y Wood (1991). Industrialmente para el secado de cáscara de naranja se utilizan los secadores rotativos porque son simples, continuos y permiten un buen contacto de los materiales con el aire caliente.

Generalmente, los alimentos presentan una relación inherente entre la humedad relativa de equilibrio y la  $a_w$ , conocido como isoterma de sorción, la cual depende de la estructura y composición del material, como así también de

la presión y la temperatura. El conocimiento de las isotermas de sorción es esencial para los procesos de secado, y la estabilidad durante el almacenamiento (García-Pérez et al., 2008). La humedad final del producto seco y la energía requerida para el secado, y las condiciones más adecuadas para el almacenamiento pueden ser estimadas a partir de las isotermas de sorción, y esta información es relevante para el diseño del proceso de secado de la cáscara de naranja. Debido a la complejidad de los alimentos, no hay un único modelo de predicción que se adecue a todos los casos por igual. Como consecuencia, muchos modelos han sido propuestos en la literatura, y resulta relevante verificar cuál de ellos se ajusta mejor a los datos experimentales. (Kaymak-Ertekin y Sultanoğlu, 2001).

#### **1.2.4.2 La humedad en los alimentos**

La humedad, en forma de moléculas de agua, está enlazada a varias partes del producto en diferentes formas: a) a grupos iónicos, como los carboxilos y aminoácidos y b) a grupos hidrogenados, como hidroxilos y amidas. En productos de alta humedad, en los cuales la humedad supera el 50% en base húmeda, el agua no enlazada (también llamada libre o no ligada) existe en los poros intersticiales y en los espacios intercelulares.

Un alimento está en equilibrio con su alrededor cuando su presión de vapor de agua interna está en equilibrio con la presión de vapor externa. El contenido de humedad en este punto es llamado contenido de humedad en equilibrio (EMC). La presión del vapor que rodea al alimento a la misma temperatura es llamada presión de vapor de equilibrio. La razón entre la presión de vapor de equilibrio y la presión del vapor saturado es conocida como humedad relativa de equilibrio (ERH), o actividad de agua (Sokhansanj y Jayas, 2006).

Un diagrama de EMC versus ERH usualmente tiene una forma sigmoidea (S). La razón de la distinta afinidad del sólido por la humedad y la facilidad en la adsorción o desorción es que dependen de la forma en que la humedad esta enlazada al sólido (Charm, 1963).

La EMC varía con la temperatura. Para cada temperatura hay una curva de EMC vs ERH, cada curva se llama isoterma. Algunos ejemplos se observan en la Figura 1.5:

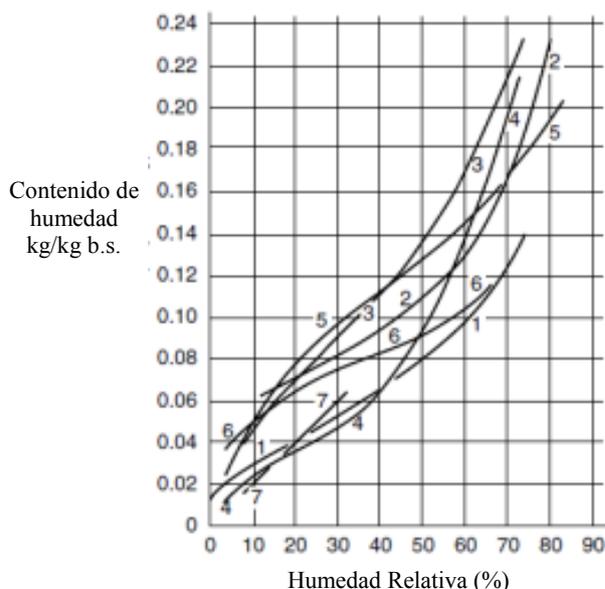


Figura 1.5. Isotermas de sorción de agua seleccionadas (1. Sólidos de huevos, 10°C; 2. Bife vacuno, 10°C; 3. Bacalao, 30°C; 4. Café, 10°C, 5. Gel de almidón, 25°C; 6. Papa, 28°C; 7. Jugo de naranja)

La actividad de agua en alimentos está relacionada con la humedad por distintos modelos; las ecuaciones de predicción de los utilizados mas habitualmente se detallan en la tabla 1.3.

Nombre del modelo	Ecuación del modelo	Referencia
Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB)	$X_e = \frac{X_m \cdot A \cdot B \cdot a_w}{(1 - B \cdot a_w) \cdot (1 - B \cdot a_w + A \cdot B \cdot a_w)}$	Van den Berg, (1984)
Oswin	$X_e = A \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$	Oswin, (1946)
Oswin modificado	$X_e = (A - B \cdot T) \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^C$	Chen, (2000)
White y Eiring	$X_e = \frac{1}{A + B \cdot a_w}$	Castillo et al., (2003)
Adam y Shove	$X_e = A + B \cdot a_w + C \cdot a_w^2 + D \cdot a_w^3$	Chirife e Iglesias, (1978)
Caurie	$X_e = \exp(A + B \cdot a_w)$	Castillo et al., (2003)
Smith	$X_e = A - B \cdot (\ln(1 - a_w))$	Smith, (1947)
Halsey	$X_e = \left( -\frac{A}{\ln(a_w)} \right)^{1/B}$	Halsey, (1948)
Chung y Pfof	$X_e = -\frac{1}{A} \ln \left( -\frac{T \cdot \ln(a_w)}{B} \right)$	Chung y Pfof, (1967)
Peleg	$X_e = A \cdot (a_w)^B + C \cdot (a_w)^D$	Peleg, (1993)
BET modificado (1996)	$X_e = \frac{A}{1 - B \cdot a_w}$	Brunauer et al., (1938)
Iglesias y Chirife	$X_e = A + B \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)$	Iglesias y Chirife, (1981)

Tabla 1.3: Modelos de isotermas de sorción

Como se observa en la tabla la mayoría de los modelos poseen constantes específicas, las cuales varían de un alimento a otro.

### 1.2.4.3 Isotermas de sorción en alimentos y en componentes de alimentos

La sorción de agua en alimentos es un proceso donde las moléculas se combinan progresiva y reversiblemente con los sólidos del mismo vía quimisorción, adsorción física y condensación multicapa (Van den Berg y Bruin, 1981). La isoterma de sorción de un material alimenticio es una curva que muestra la relación entre el contenido de humedad de equilibrio y la humedad relativa o actividad de agua del vapor del espacio que rodea al material. Usualmente – en alimentos - se presenta como una isoterma Tipo II, la que se muestra en la figura 1.5.

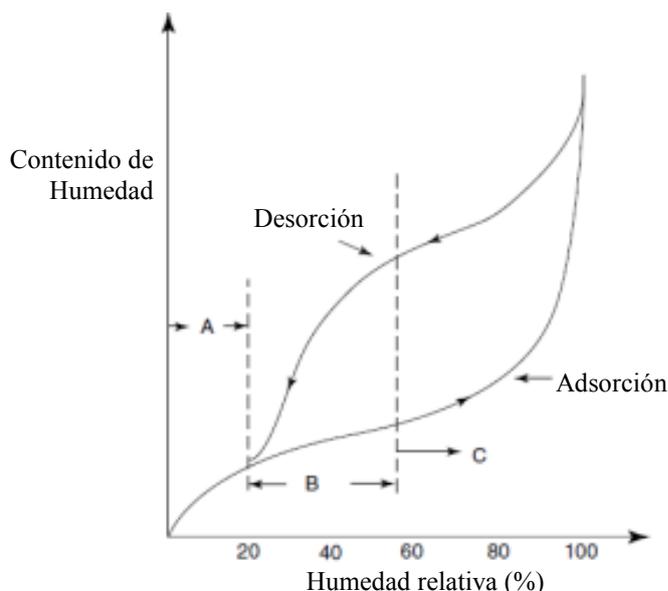


Figura 1.6. Tipos de isotermas de sorción en alimentos

Como se observa en la figura 1.6, una isoterma puede ser dividida en tres regiones. El agua en la región A representa el agua fuertemente ligada con una entalpía de vaporización considerablemente mayor que el agua pura. Estas primeras moléculas de agua son adsorbidas a grupos polares, hidrofílicos y cargados de los componentes del alimento (proteínas, polisacáridos), que incluyen el agua estructural (agua ligada por puente de hidrógeno), agua hidratada hidrofóbica y agua de monocapa (Kinsella y Fox, 1986). Usualmente, el agua de monocapa es no congelable y no está disponible para reacciones

químicas o como plastificante. En la región B, las moléculas de agua están menos ligadas que en la primera. La entalpía de vaporización es un poco mayor que para el agua pura. Esta agua está disponible como solvente para solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. Esta clase de constituyente puede ser vista como una transición hacia el agua no ligada. Las propiedades del agua en la región C son bastante cercanas a las del agua pura. Esta agua, también conocida como agua libre, puede estar en los espacios vacíos, capilares y está libremente en el alimento.

El proceso de incrementar la humedad (ganancia de agua) se llama adsorción, y aquel donde disminuye el contenido de humedad (pérdida de agua), desorción. Un fenómeno que caracteriza la adsorción y la desorción es histéresis. Generalmente, las isothermas de adsorción exhiben un menor contenido de humedad que las isothermas de desorción a una actividad de agua determinada, posiblemente por los cambios en la estructura del alimento o bien porque el equilibrio no se ha alcanzado durante la medida experimental. En alimentos se presenta una variedad de ciclos de histéresis, dependiendo del tipo de alimento y la temperatura (Wolf et al., 1972). En alimentos ricos en azúcar y pectina, como la manzana deshidratada, la histéresis ocurre principalmente en la zona de capa monomolecular de agua, como se observa en la figura 1.7 (Kapsalis, 1981). La histéresis parece ser reproducible y persistente en varias corridas de adsorción-desorción, especialmente a bajas temperaturas y en períodos de tiempo relativamente cortos (Benson y Richardson, 1955; Strasser, 1969). Sin embargo, a mayores temperaturas, éste puede no ser el caso, debido a que probablemente se desnaturalicen las proteínas. La eliminación de la histéresis en el segundo o subsecuente ciclo puede tener lugar por varias razones, como el cambio en la estructura cristalina cuando una nueva forma cristalina persiste en los ciclos siguientes, hinchamiento, y aumento de la elasticidad de las paredes de los capilares, resultando en la pérdida de la capacidad de retención de agua (Rao, 1939a, 1939b). Otro factor involucrado en la forma de la curva es la temperatura. Un aumento de temperatura decrece el contenido de humedad. Y, a medida que el contenido de agua disminuye, el calor de vaporización se incrementa. (Okos et al., 2006).

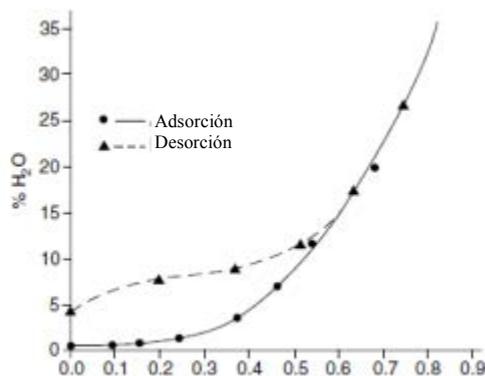


Figura 1.7. Isoterma de sorción de manzana

Además de los factores físicos en las isotermas de sorción, los factores químicos influyen en la actividad de agua. La formación de puentes de hidrógeno es uno de esos factores. También, la presencia de solutos disueltos afecta la actividad del agua. Las diferencias entre las soluciones electrolíticas y no electrolíticas, como así también la cantidad de iones cargados positivamente o negativamente, juegan un rol en el proceso de sorción.

La actividad de agua se relaciona con la reactividad química del agua en el alimento durante el secado y almacenamiento. La actividad de oxidación es posible únicamente a actividades acuosas mayores a 0,4 y la velocidad de inactivación de otros organismos requiere una actividad acuosa de 0,7 o menos. Algunas actividades enzimáticas pueden continuar a niveles tan bajos de actividad acuosa como 0,1-0,3, pero su velocidad de reacción decrece a menores  $a_w$  (Sokhansanj y Jayas, 2006).

## 1.3 MATERIALES Y MÉTODOS

### 1.3.1 Materiales

Naranja de la variedad *Valencia Midnight*, provistas por INTA Concordia, Calibre 70/75mm. El criterio de selección involucra las características visuales, uniformidad de color, diámetro de la fruta y ausencia de daño por crecimiento fúngico.

### 1.3.2 Determinaciones fisicoquímicas

#### 1.3.2.1 Contenido de humedad. (Método de deshidratación en estufa)

Para determinar el peso seco de la cáscara u otros tejidos se utilizó el método descrito por Ting y Rouseff (1986). En primer lugar se muele rápidamente el material en un molino de alimentos y se mezcla a fondo. Un mezclado satisfactorio del tejido base puede realizarse sin pérdida indebida por evaporación colocando la muestra en un jarro grande estrechamente cerrado o en un saco de polietileno. Se sacude rápidamente hasta mezclarlo. Se pesa una caja de Petri seca ( $M_1$ ), y se agrega una alícuota de alrededor 20 g ( $M_2$ ), se deshidrata en un fondo de aire a 90° C; primero por 5 - 6 horas sobre aire forzado y finalmente a 100° C por una 1 o 2 horas hasta peso constante. Por último, se coloca la caja de Petri en desecador hasta su enfriamiento, se pesa ( $M_3$ ) y se calcula el contenido de humedad.

$$\text{Humedad (B.S.)} = \frac{(M_2 - M_1) - (M_3 - M_1)}{(M_3 - M_1)} \quad (1.1)$$

#### 1.3.2.2 Sólidos insolubles en alcohol (S.I.A.). (Método de precipitación en alcohol, modificado).

La técnica utilizada es descrita por Ting y Rouseff (1986).

Reactivos: a) Etanol 95 %, b) Etanol 66 % y c) Acetona pura

Método:

- Aproximadamente 1 gramo de muestra ( $M_1$ ) se mezcla con 10 mL de alcohol 95 %.
- Mezclar y dejar reposar 15 minutos
- Centrifugar 10 minutos
- Pesar un disco de papel de filtro previamente deshidratado ( $M_2$ )
- Filtrar el sobrenadante sobre el papel de filtro
- Lavar el precipitado con 200 ml de alcohol 66 %
- Mezclar y dejar reposar 15 minutos
- Centrifugar 10 minutos
- Filtrar el sobrenadante sobre el mismo papel de filtro anterior
- Lavar el precipitado con 200 ml de alcohol 95 %
- Mezclar y dejar reposar 15 minutos

- Centrifugar 10 minutos
- Filtrar el sobrenadante sobre el mismo papel de filtro anterior
- Lavar el precipitado con acetona y volcar todo en el papel de filtro
- Colocar el papel de filtro con el precipitado en una cápsula de cenizas, secar a estufa a 100 °C hasta pesada constante (M<sub>3</sub>)

Calcular S.I.A.

$$S.I.A. = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \left[ \frac{g \text{ S.I.A.}}{g \text{ B.S.}} \right] \quad (1.2)$$

### 1.3.2.3 Determinación de Pectinaesterasa

Se utilizó el método descrito por Ting y Rouseff (1986). Pulverizar el residuo del S.I.A. de la cáscara por 3 minutos. Pesar 1-5 g del material que va a ser testeado y colocarlo en un vaso de 150 mL. Agregar 50 mL de 1% de sustrato de pectina en una solución 0,2M de ClNa (10 g pectina cítrica y 11,7 g de ClNa en 1 litro de agua).

Titular la muestra hasta pH 7,5 con 0,2N NaOH. A medida que la enzima desmetila el sustrato péctico, el ácido péctico es formado, bajando el pH. Agregar una solución 0,05N de NaOH desde una bureta para mantener la solución a pH 7,5 por 30 minutos. Registrar la cantidad de NaOH 0,05N consumidos durante este tiempo y calcular la actividad de pectinaesterasa (PE $\mu$ ) por gramo de muestra utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{PE\mu}{g} = \frac{ml \text{ NaOH} \times \text{Normalidad de NaOH}}{\text{Peso de la muestra} \times 30 \text{ minutos}} \quad (1.3)$$

La inactivación por calor de la enzima puede ser testeada por una modificación de este método. Luego de que la muestra es neutralizada, una solución débil de NaOH conteniendo el indicador de rojo de metilo es agregada. Si el color persiste, la enzima está inactivada.

## 1.3.3 Métodos

### 1.3.3.1 Preparación de la muestra

Todas las naranjas frescas fueron procesadas en el día. En primer lugar se lavan con agua potable. Luego se rallan superficialmente a fin de dañar el

flavedo y el albedo y de esta manera facilitar la entrada del solvente. Posteriormente se cortan a la mitad y el jugo es extraído con un extractor doméstico. Finalmente, la cáscara se corta con una cuchilla afilada en trozos uniformes de 0,5cm x 0,5cm aproximadamente.

### **1.3.3.2 Inactivación enzimática**

La inactivación enzimática se realizó por el método de vapor fluente. Para ello se utilizó un recipiente metálico con 1 litro de agua hirviendo, en la parte superior del mismo se dispuso una malla metálica donde se colocó la cáscara cortada en monocapa, luego se tapó la malla con un disco de acero inoxidable para minimizar las pérdidas de calor. Periódicamente se retiraron muestras a fin de realizar las medidas fisicoquímicas correspondientes, y con ello evaluar la inactivación de la pectinaesterasa. La muestra retirada se sometió inmediatamente a un enfriamiento rápido en agua potable a 5°C, a fin de detener la inactivación térmica.

### **1.3.3.3 Extracción de sólidos solubles**

La cáscara que fue inactivada enzimáticamente por quince 15 minutos se sometió a una extracción de sólidos solubles con agua potable durante 1 hora, con agitación constante. La proporción utilizada fue de 1 kg de cáscara por cada 3 kg de agua. La cáscara fue filtrada con un filtro tela.

### **1.3.3.4 Secado**

Las muestras inactivadas enzimáticamente y reducidas en contenido de sólidos solubles, fueron secadas en un secadero a bandejas a 60°C. El aire de entrada tenía una temperatura de 25°C y una humedad del 80%. La cáscara fue colocada en monocapa sobre las bandejas y las muestras eran retiradas periódicamente para evaluar la cinética del proceso. El procedimiento continuó hasta que la cáscara tuviera peso constante.

## 1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.4.1 Inactivación enzimática

A las muestras retiradas periódicamente del proceso de inactivación por vapor fluyente se les midió la actividad de pectinaesterasa, que expresa PE<sub>μ</sub> por gramo de muestra. En la tabla 1.4 se muestran los resultados obtenidos. Las muestras se analizaron por duplicado. A fin de linealizar la curva se calculó el logaritmo de la actividad enzimática.

Tiempo (minutos)	Actividad pectinaesterasa (PE <sub>μ</sub> por gramo de muestra)	Log actividad enzimática (LogAE)
0	0,0032	-2,4908
0	0,0050	-2,3023
2,5	0,0019	-2,7122
2,5	0,0013	-2,9031
5	0,0016	-2,7838
5	0,0008	-3,1249
7	0,0018	-2,7496
7	0,0009	-3,0531
10	0,0015	-2,8196
10	0,0006	-3,2403
12,5	0,0013	-2,8962
12,5	0,0007	-3,1367
15	0,0005	-3,3010
15	0,0004	-3,3665

Tabla 1.4: Actividad de pectinaesterasa en cáscara de naranja escaldada a diferentes tiempos de tratamiento

Se asume que la inactivación enzimática sigue una cinética de reacción de primer orden. Según Whitaker et al. (2003):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \quad (1.4)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción en min<sup>-1</sup>, C<sub>0</sub> es la concentración inicial de la enzima y C es la concentración a tiempo t. El tiempo de reducción decimal (D<sub>t</sub>) nos indica el tiempo necesario de tratamiento para reducir la concentración de la enzima en un ciclo logarítmico

$$D_t = \frac{\ln(10)}{k} \quad (1.5)$$

Por lo tanto sustituyendo la ecuación 1.5 en 1.4 podemos calcular el tiempo de reducción decimal de la siguiente manera:

$$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{t}{D_t} \quad (1.6)$$

Si descartamos los valores anómalos, nos quedamos con 9 puntos para obtener la curva de inactivación. Dicha curva se ilustra en la figura 1.8. El  $D_t$  calculado de esta manera es de 17 minutos.

LogAE

*Figura 1.8: Inactivación enzimática de la pectinaesterasa de la cáscara de naranja Valencia Midnight por el método de vapor fluyente. Intervalo de confianza 95%*

El análisis estadístico de los datos, generado por el GraphPad Prism 6.01, se observa en la tabla 1.5.

Best-fit values	
Slope	-0,05851 ± 0,006731
Y-intercept when X=0.0	-2,455 ± 0,06145
X-intercept when Y=0.0	-41,96
1/slope	-17,09
95% Confidence Intervals	
Slope	-0,07443 to -0,04259
Y-intercept when X=0.0	-2,600 to -2,309
X-intercept when Y=0.0	-60,43 to -31,35
Goodness of Fit	
R square	0,9152
Sy.x	0,1127
Is slope significantly non-zero?	
F	75,54
DFn, DFd	1,000, 7,000
P value	< 0,0001
Deviation from zero?	Significant
Data	
Number of X values	9
Maximum number of Y replicates	1
Total number of values	9
Number of missing values	0
Equation	<b>Y = -0,05851*X - 2,455</b>

Tabla 1.5: Análisis estadístico de los resultados de la inactivación enzimática

El ajuste es bueno ( $R^2 = 0,9152$ ) y la disminución de la concentración de la PE es significativa ( $p < 0,0001$ ).

De la curva se puede verificar que la inactivación de la PE sigue una cinética de primer orden. Esto es coincidente con los estudios de Ülgen y Özilgen (1991), Versteeg et al. (1980) y Kim et al., (1999). Sin embargo hay que tener en cuenta que los estudios previos se han realizado sobre la enzima purificada o bien sobre el jugo de la fruta. Cabe destacar que hasta la fecha no se había analizado la inactivación con vapor de agua de la enzima en la cáscara de la naranja.

Maffioly et.al. (2011) investigaron la inactivación enzimática de la PE de la cáscara de naranja con agua caliente, obteniendo valores superiores a 19 minutos de  $D_t$ . Asimismo, encontraron que la pérdida de S.I.A. en el proceso no justificaba el tratamiento con agua.

En el resto de la bibliografía se han encontrado valores muy por debajo de los 17 minutos del presente estudio. Esto se debe a que en trabajos previos se ha investigado la inactivación en jugo de naranja y no en cáscara, y que la

inactivación de jugo de naranja se hace por un medio de calentamiento mucho más efectivo que el vapor fluyente aquí aplicado (Ingallinera et al., 2005; Kuldiloke, 2002).

A fin de proseguir con las siguientes etapas, y teniendo en cuenta que durante el secado también se produce una inactivación enzimática, se decide adoptar como tiempo de inactivación 5 minutos, ya que en ese lapso se obtiene una disminución del 55% de la actividad de la enzima, y se logra un efecto texturizante de la cáscara; esto último se debe al daño generado por la exposición al vapor de la cáscara, y facilitará la incorporación del solvente a la matriz en las etapas posteriores. El color blanco, solicitado normalmente en el circuito comercial de la cáscara seca de citrus, se logró satisfactoriamente en las condiciones de trabajo de esta etapa.

#### 1.4.2 Secado

Al retirar las muestras de la estufa de secado fueron dejadas en reposo durante 5 minutos en un desecador a temperatura ambiente a fin de atemperarlas.

Los datos de humedad fueron obtenidos pesando las distintas muestras en una balanza AHESUS AS200S, y secando en una estufa FAC 8RAB.

Los  $a_w$  fueron medidos en un equipo AquaLab, Series 3 TE. Los resultados de dichas mediciones se exponen en la tabla 1.6.

Tiempo (min)	$a_w$	Humedad (b.s.)
0	0,99*	7,0067
30	0,9840	3,1035
60	0,9595	0,5877
75	0,9415	0,5062
90	0,481	0,0571
100	0,418	0,1037
110	0,184	0,0293
120	0,149	0,0201

Tabla 1.6. Humedades y  $a_w$  de la cáscara de naranja secada a 60°C con aire caliente (\* estimado)

Los datos experimentales de la curva de desorción fueron ajustados a los 12 modelos matemáticos que se detallan en la tabla 1.3. Para evaluar la

habilidad de cada modelo de ajustarse a los datos experimentales, se calculó el error estándar (SE), el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), la desviación estándar  $S_t$  y la varianza (SCE).

$$SE = \sqrt{\sum_{j=1}^N \frac{(y_{jcal} - y_{jexp})^2}{N - n_p}}$$

$$R^2 = \sqrt{\frac{S_t - SCE}{S_t}}$$

$$S_t = \sum_{j=1}^N (\bar{y} - y_{jexp})^2 \text{ siendo } \bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^N y_{jexp}}{N}$$

$$SCE = \sum_{j=1}^n (y_{jcal} - y_{jexp})^2$$

Donde N es la cantidad de datos,  $n_p$  es el número de parámetros,  $y_{jcal}$  e  $y_{jexp}$  son las humedades calculadas y experimentales respectivamente.

$$S_{y.x} = \sqrt{\frac{SE}{df}}$$

Siendo  $S_{y.x}$  la desviación estándar de los residuos y df los grados de libertad.

En las tablas del Anexo 1 se muestran los resultados de los ajustes para los distintos modelos planteados. Los modelos de GAB, White and Eiring y Halsey no convergieron.

El modelo que mejor ajusta es el de Peleg, ya que, según la tabla A.7, arroja un mejor  $R^2$  (0,9999) y un menor  $S_{y.x}$ . (0,02950).

La ecuación de la curva de desorción ajustada al modelo es:

$$X_e = 30,31. (a_w)^{154,2} + 0,5889. (a_w)^{2,496}$$

En la figura 1.9 se observan los puntos experimentales (puntos llenos) y la curva teórica calculada por la ecuación de Peleg (línea llena), esta posee una forma sigmoidea, o sea que es del tipo II de acuerdo a la clasificación de BET, los resultados son similares a los obtenidos por Bejar et al., (2012).

Xe

*Figura 1.9. Curva de desorción de la cáscara de naranja.*

Luego de que la cáscara se sometió al secado sufrió un fuerte encogimiento. Con 2 horas de secado se llegó al peso constante y a un  $a_w$  de 0,15 con lo que se asegura completamente su estabilidad en condiciones de almacenamiento adecuadas.

## **CAPÍTULO 2: EXTRACCIÓN ÁCIDA DE PECTINA DE NARANJA**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

Luego del acondicionamiento de la cáscara de naranja se continúa con el proceso de extracción de pectina. En el proceso industrial de extracción de pectina se emplea ácido clorhídrico o ácido sulfúrico (Kimball, 1999; Sinclair, 1961). Kurita et al. (2008) sugiere que con el empleo de ácido cítrico, durante el tratamiento de extracción, se obtienen pectinas de mayor peso molecular y mayor cantidad de azúcares. Por otro lado, el ácido cítrico es un aditivo seguro, natural y más saludable que los ácidos minerales que se utilizan comúnmente para la extracción comercial de pectinas (Yapo, 2009a, 2009b). El ácido cítrico es mejor no solo desde el punto de vista económico, sino también desde el punto de vista medioambiental (Canteri-Schemin et al., 2005; Klieman et al., 2009; Pinheiro et al., 2008).

La extracción de pectina de cáscara de naranja ha sido ampliamente estudiada (Liu et al., 2006; Kar y Arslan, 1999a, 1999b; Prabasari et al., 2011); sin embargo, no hay información acerca de su coeficiente de difusión, necesario para dimensionar la operación. El conocimiento del mecanismo y de las cinéticas de los procesos de extracción son necesarios para optimizar las condiciones del diseño del proceso (Petrović et al., 2012). El modelo matemático introducido por Crank (1975), basado en la segunda ley de Fick, se ha usado ampliamente para describir los procesos de difusión desde una fase sólida en estado no estacionario para varias geometrías de partículas.

El objetivo de este capítulo es estimar el coeficiente de difusión de la pectina de la cáscara de naranja durante el proceso de extracción y evaluar el ajuste del modelo matemático utilizado. Luego se procederá a optimizar un proceso completo de obtención de pectina.

### **2.2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

#### **2.2.1 Procesos de extracción de pectina**

En el método convencional la materia prima es suspendida en agua caliente con la cantidad apropiada de ácido. Luego de cierto tiempo, la solución resultante es separada por filtración de los sólidos no disueltos. La solución puede pasar opcionalmente por un intercambiador de iones, luego se concentra y finalmente se mezcla con alcohol para precipitar la pectina. El precipitado es

prensado para liberar el alcohol, que luego se purifica con más alcohol y finalmente se seca y muele (Seymour y Knox, 2002).

La extracción con agua caliente es el método más antiguo y sencillo para remover las pectinas de los tejidos vegetales, pero este procedimiento posee muchas desventajas. Primero, el agua disuelve otros componentes del tejido vegetal. Segundo, la extracción con agua caliente debe hacerse durante largos períodos de tiempo para lograr una remoción completa de las pectinas.

Existen varios agentes que pueden ser agregados para la extracción: ácidos, glicerol, oxalato de amonio, solución de sacarosa y polifosfatos. También se han utilizado compuestos alcalinos como hidróxido de sodio, carbonato de sodio e hidróxido de amonio, pero se debe tener en cuenta que mientras estos compuestos son adecuados para la extracción de pectinas, el medio alcalino desmetilará las mismas. Por esta razón los reactivos alcalinos no son adecuados para la extracción. (Kertesz, 1957)

El método usual de extracción consiste – como ya se ha mencionado – en una solución caliente y diluida de un ácido altamente disociado. Los parámetros que determinan la eficiencia de extracción son pH, temperatura y duración del proceso.

Un cuarto factor, la dilución, puede ser agregado pero con una importancia secundaria. Existe un amplio rango de pH en el cual las pectinas pueden ser extraídas satisfactoriamente. La idea dominante en la extracción, con fines de investigación, es prevenir cualquier grado de degradación e hidrólisis, como así también la desesterificación. El uso de ácido en el proceso de extracción otorga la ventaja de que reduce la proporción de hemi-celulosas en el extracto. (Abbaszadeh, 2009).

El ácido caliente solubiliza las pectinas dando períodos de digestión menores que si se hiciera en frío. Sin embargo el ácido caliente causa la degradación de las pectinas. Esta reacción es acelerada a temperaturas por encima de los 80°C. Por ello el rango de 60 a 90°C es el más utilizado (Kertesz, 1957). La relación de piel a agua es escogida de tal manera que la solución final contenga de 5 a 10 g/L de pectina (Seymour y Knox, 2002).

El proceso vuelve a la protopectina (precursor de la pectina que existe como tal en la planta viviente y, desde el punto de vista práctico, no es soluble en agua) en pectina soluble en agua. La modificación de protopectina a pectina

hidrosoluble no es bien comprendida en detalle, pero, al menos, involucra una hidrólisis molecular en algunas partes de la misma. En particular, el grado de esterificación puede ser controlado eligiendo las condiciones de extracción. Como las partes moleculares de las protopectinas difieren respecto a su velocidad de hidrólisis que son función del pH y la temperatura, se puede elegir la combinación adecuada de materia prima y condiciones para conseguir una pectina con funcionalidad específica. Algunas plantas son muy diferentes a los citrus con respecto a las condiciones de extracción que permiten llegar a un óptimo resultado. Por ejemplo, la pectina del Aloe Vera puede ser extraída con EDTA a pH 7-8,5, porque la protopectina de esta especie posee inherentemente un bajo grado de esterificación (Ni et al., 1999).

Realizada la extracción, los sólidos no disueltos son removidos en una serie de filtraciones, las cuales son difíciles de llevar a cabo debido a la alta viscosidad de la solución, por esta razón la concentración de pectina no debe exceder los 10 g/L. El material vegetal no disuelto es usado típicamente para la formulación de alimento balanceado. El extracto puede pasar, opcionalmente, por una columna de intercambio iónico para remover los iones  $Ca^{+2}$ , para que la pectina resultante sea más soluble. Luego, la solución puede ser concentrada por evaporación o por membrana, antes de que la pectina sea precipitada con alcohol (por ejemplo, 2-propanol). El precipitado es prensado y luego lavado con un volumen determinado de alcohol limpio. Finalmente, el precipitado es secado y molido para llegar a un polvo de tamaño de partícula controlada.

El alcohol usado para la precipitación es recuperado por destilación. La producción de pectina es generalmente un proceso de alto consumo energético ya que se utiliza evaporación, destilación y secado para la remoción de agua. Como se vio en el capítulo 1, además se necesita energía para el secado de la cáscara.

El proceso descrito anteriormente es referido industrialmente como “pectina sin estandarizar”. El producto terminado varía de partida a partida, ya que la materia prima es natural y polidispersa y muchas de sus propiedades pueden variar según distintos factores (grado de madurez, zona, etc.). Esto presenta un desafío para el productor, ya que los consumidores precisan una consistencia uniforme entre partidas diferentes. Sin embargo, esto hace a la

pectina un producto versátil, y los mayores productores han tomado la ventaja de la posibilidad de diferenciación creando productos catalogados para situaciones específicas (Seymour y Knox, 2002). En el presente estudio se obtienen pectinas sin estandarizar ya que el proceso está orientado a aplicarse en una zona donde el residuo de las industrias jugueras es un problema, y las pectinas obtenidas son para consumidores, tipo PyMES, que no tienen altos requerimientos con respecto a la estandarización de la pectina.

### **2.2.2 Métodos alternativos**

Varias técnicas alternativas han sido propuestas para la extracción de pectina. La utilización de microondas incrementa la extracción y reduce el tiempo (Wang et al., 2007). También ha sido propuesto un sistema de cultivo de células vegetales para producir pectinas de alto peso molecular (Kato, 2005). La extracción del bagazo de manzana usando un pre tratamiento de extrusión sobre la materia prima (Hwang et al., 1998), o un pulso ultrasónico en la solución ácida (Panchev et al., 1988) fueron propuestos para incrementar la producción y reducir el tiempo de proceso, sin una apreciable degradación de las pectinas extraídas. Los métodos de extracción flash usando microondas o inyección de vapor bajo presión (Kratchanova et al., 1994; Fishman et al., 2000, 2003), también han sido descritos y asociados con efectos favorables sobre la producción y la calidad de las pectinas extraídas.

### **2.2.3 Modelo matemático**

El proceso de extracción, en condiciones variables, fue analizado por el modelo de difusión propuesto por Crank (1975), el cual es derivado de la Segunda Ley de Fick.

El modelo predice los tiempos de operación, dependiendo de las variables del proceso, modelando el fenómeno de transferencia desde la fase sólida hasta el solvente. El modelo utilizado en este estudio está basado en las siguientes suposiciones: a) los materiales sólidos son considerados como una lámina plana con un espesor de  $2l$ ; b) el soluto está contenido homogéneamente en el sólido; c) hay un volumen limitado de solución; la concentración del soluto en el sólido decae a medida que el soluto ingresa a la solución; d) la concentración en la solución depende únicamente del tiempo, y

es determinada esencialmente por la condición de que la cantidad total en solución y en la lámina permanece constante a medida que la difusión avanza; e) el equilibrio termodinámico es establecido en la interface y; f) el sólido poroso es considerado como un medio pseudo-homogéneo. El fenómeno de transferencia es controlado por la difusión del soluto en el sólido (ésta es la etapa más lenta del proceso).

En este caso, la solución propuesta por Crank, es:

$$\eta = 1 - \sum_{\lambda=1}^{\lambda=\infty} E \frac{2E(1+E)}{1+E+E^2q_{\lambda}^2} \exp(-q_{\lambda}^2 F) \quad (2.1)$$

Donde  $\eta$  es el grado de avance, que es el soluto extraído sobre el soluto extraído a tiempo infinito, definido como:

$$\eta = \frac{n_l^e - n_l^i}{n_l^{\infty} - n_l^i} \quad (2.2)$$

donde  $n_l^i$ ,  $n_l^e$ ,  $n_l^{\infty}$  son las cantidades de soluto en la fase liviana (solución) al inicio, final y para tiempo infinito de contacto, respectivamente.

E es el factor de extracción:

$$E = \frac{n_l^{\infty}}{n_h^{\infty}} = \frac{m \cdot L}{P} = m \cdot R \quad (2.3)$$

Donde L es la fase liviana (solvente/extracto), P es la fase pesada (cáscara),  $n_h^{\infty}$  es la cantidad de soluto en la fase pesada a tiempo infinito de contacto, R es la relación másica entre solvente y soluto, y m la constante de equilibrio del sistema.

$q_{\lambda}$  son la raíces positivas diferentes de cero de:

$$\text{Tan } q_{\lambda} = -E q_{\lambda} \quad (2.4)$$

F, es el número de Fourier, un tiempo adimensional:

$$F = \frac{D \cdot t}{l^2} \quad (2.5)$$

Donde D es la difusividad del soluto en el sólido en  $m^2/s$ , t es el tiempo de contacto y l es la dimensión característica (semiespesor). Para extracciones relativamente completas  $F > 0,1$ , entonces puede ser usada la ecuación 2.1 con la primera raíz de la ecuación 2.4 sin mayores errores. La primera raíz es:

$$q_{\lambda} = E \cdot \frac{(E + 1)}{(2E + 1)} \pi \quad (2.6)$$

Reemplazando (2.6) en (2.1):

$$\eta = 1 - \frac{2E(2E + 1)^2}{(2E + 1)^2 + (E + 1)E^2\pi^2} \exp\left(-\frac{(2E + 1)^2\pi^2}{(2E + 1)^2} F\right) \quad (2.7)$$

Finalmente la ecuación 2.7 puede utilizarse para correlacionar los datos experimentales de las concentraciones de pectina en la solución, versus el tiempo de extracción. La concentración a tiempo infinito (un tiempo suficientemente grande como para llegar al equilibrio) permite calcular E. Luego los puntos intermedios (a partir de tiempos tales que  $F > 0.1$ ) permiten obtener el coeficiente de difusión del proceso de extracción. Ese coeficiente (que interviene en F) es el único parámetro desconocido en ecuación 2.7 y se adopta tal de minimizar la suma de los cuadrados mínimos de la discrepancia entre los valores experimentales de  $\eta$  y los calculados mediante ecuación 2.7.

#### 2.2.4 Factor de tamaño

El factor de tamaño es el volumen requerido por un extractor, por cada kilogramo de soluto transferido al solvente, que para el extractor se calcula mediante:

$$S_{jk} = \frac{P_{jk}}{B_k \rho_k} \quad (2.8)$$

donde  $S_{jk}$  es el factor de tamaño del extractor j cuando procesa al producto k,  $P_{jk}$  es la carga de sólidos que corresponde a ese extractor y  $B_k$  es el tamaño de la bachada de producto final, ambos se obtienen al resolver los balances para el producto k, y finalmente  $\rho_k$  es la densidad del lecho húmedo [kg de sólido /m<sup>3</sup> de lecho] (Montagna et al., 2000).

Aplicando dicha ecuación al problema en cuestión:

$$S_t = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{C + S}{S.I.A.E.Ex} \quad (2.9)$$

Donde:

$S_t$ : factor de tamaño (m<sup>3</sup> de lecho/kg de S.I.A.)

C: masa de cáscara (kg)

S: masa de solvente (kg)

$\rho$  = es la densidad de la mezcla ( $\text{kg/m}^3$ ).

S.I.A.<sup>t</sup><sub>E</sub> = concentración de sólidos insolubles en alcohol en el extracto al tiempo de medición (kg de S.I.A./kg de extracto)

Ex: Masa de extracto obtenido al final del proceso (kg)

## **2.4 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.4.1 Materiales**

Ver sección 1.3.1.

### **2.4.2 Determinaciones Fisicoquímicas**

#### **2.4.2.1 S.I.A.**

Ver sección 1.3.2.1.

#### **2.4.2.2 Humedad**

Ver sección 1.3.2.2.

#### **2.4.2.3 Viscosidad cinemática**

Los siguientes pasos hacen referencia al método del *Viscosímetro Cannon-Fenske* descrito en la figura 2.1.

1. Limpiar el viscosímetro utilizando un solvente orgánico, y secar con aire filtrado para remover las trazas finales de solvente. Periódicamente, las trazas de depósitos deben ser removidas con ácido.
2. Si hay alguna posibilidad de restos sólidos en la muestra líquida, filtrar la muestra con un filtro de vidrio sinterizado o un filtro de malla fina.
3. Para cargar la muestra en el viscosímetro, invertir el instrumento y aplicar succión al brazo del tubo L, sumergiendo el tubo N en la muestra líquida, y succionar el líquido hasta la marca G. Limpiar el brazo del tubo N, y girar el instrumento a su posición normal, vertical.
4. Colocar el viscosímetro en un soporte, e insertarlo en un baño a temperatura constante. Alinear el viscosímetro verticalmente en el baño.

5. Permitir que la muestra circule en el tubo capilar R hasta vaciar aproximadamente la mitad del bulbo A, deteniendo el menisco en el bulbo A colocando un tapón de goma en el tubo N.
6. Permitir que la muestra adquiera la temperatura del baño de 40°C por 10 minutos. Asegurarse de que el menisco en el bulbo A no alcance la línea E.
7. Remover el tapón de goma y permitir que el menisco viaje hacia arriba en el bulbo C, midiendo el tiempo de flujo del menisco desde la marca E hasta la marca F.
8. Calcular la viscosidad cinemática de la muestra multiplicando el tiempo de flujo en segundos por la constante del viscosímetro para el bulbo C. (0,01966 cSt/s, constante obtenida para agua a 40°C).



Figura 2.1: Viscosímetro Cannon-Fenske (flujo invertido) para líquidos opacos y transparentes

### 2.4.3 Métodos

#### 2.4.3.1 Método de extracción de pectina

El procedimiento de extracción se realizó de acuerdo al método de Canteri-Schemin et al. (2005), con algunas modificaciones. La pectina se

extrajo con una solución de ácido cítrico (Marca: Anedra, químicamente puro) de pH = 2,3 (medido con un pHmetro Boeco, modelo BT500), y se utilizó como solvente agua destilada.

El proceso se realizó en balones bajo reflujo con condensación a temperatura de ebullición. Los balones fueron calentados con mantos calefactores eléctricos.

La cáscara fue agregada al solvente frío y se variaron las proporciones cáscara/solvente. El tiempo 0 del procedimiento fue considerado cuando el solvente entró en ebullición. La agitación se logra por el propio movimiento del solvente debido al estado de ebullición.

Una vez finalizado el tiempo de proceso se separó el extracto de la cáscara agotada mediante un filtro de tela. El filtrado se realizó en caliente.

Las muestras para análisis se tomaron inmediatamente luego de realizar el filtrado debido a la baja estabilidad microbiológica que tenía el filtrado.

## **2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **2.5.1 Coeficiente de difusión y grado de avance**

Fueron analizadas 5 relaciones solvente-soluto  $R_s$ , a 6 tiempos de contacto diferentes para cada una, con 90 minutos de tiempo máximo. Este tiempo máximo fue obtenido gracias a una experiencia piloto donde se observó que por encima de los 90 minutos la cáscara sufre una gran degradación y se solubilizan otros componentes de la misma aparte de las pectinas, como las hemicelulosas.

En las tablas 2.1 y 2.2 se muestran los gramos de pectina, expresados como gramos de S.I.A., totales en el extracto y por mL de extracto, para cada relación solvente/soluto y tiempo de proceso. Como se observa a simple vista, existe una dispersión importante en los resultados obtenidos, esto se debe, seguramente, a que se trabajó con un producto natural de composición y tamaño de muestra variable. Se intentó minimizar esta variación trabajando con fruta de una misma procedencia (INTA) y homogeneizando manualmente el pool de cáscara seca.

Tiempo (min)\Rs	50	45	40	35	30
0	0	0	0	0	0
15	1,1100	1,9100	1,7205	4,7667	2,6392
30	2,0612	2,3838	2,3974	6,6701	3,5789
45	0,9972	2,5136	2,4034	6,5943	Sin datos
60	1,8583	2,9856	3,1475	6,5161	3,3456
75	2,5457	3,5632	2,6570	6,9526	6,4127
90	2,8453	3,6979	3,2591	8,0031	6,6518

Tabla 2.1: Gramos de S.I.A. totales en el extracto

Tiempo (min)\Rs	50	45	40	35	30
0	0	0	0	0	0
15	0,0019	0,0035	0,0031	0,0090	0,0052
30	0,0036	0,0042	0,0045	0,0123	0,0070
45	0,0017	0,0045	0,0043	0,0122	Sin datos
60	0,0032	0,0056	0,0059	0,0120	0,0069
75	0,0044	0,0066	0,0049	0,0126	0,0121
90	0,0050	0,0068	0,0060	0,0145	0,0130

Tabla 2.2: Gramos de S.I.A. por mL de extracto

Tiempo (min) \ Rs	50	45	40	35	30
0	0	0	0	0	0
15	0,3901	0,5165	0,5279	0,5956	0,3964
30	0,7244	0,6446	0,7356	0,8305	0,5381
45	0,3505	0,6797	0,7375	0,8196	Sin datos
60	0,6531	0,8074	0,9658	0,7947	0,5304
75	0,8947	0,9636	0,8153	0,8666	0,9641
90	1	1	1	1	1

Tabla 2.3: Grado de avance experimental

Por el método de cuadrados mínimos, y considerando que el coeficiente de difusión y  $m$  son parámetros del modelo y por lo tanto son independientes de  $R_s$ , y teniendo en cuenta que aunque el semiespesor de la cáscara deshidratada no es uniforme se pudo medir un promedio que es de 0,5 mm, el coeficiente de difusión calculado es de:

$$D = 3,29 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$$

Estos datos fueron comparados en la tabla 2.4 con los valores obtenidos anteriormente para sistemas similares (Hojnik et al., 2008; Škerget et al., 2010; Minkov et al., 1996; Herodež et al., 2003; Petrović et al., 2012). Dichos valores también fueron calculados con el modelo de Crank.

Compuesto	Coefficiente de difusión (m <sup>2</sup> /s)
Pectina de naranja, este trabajo	3,29. 10 <sup>-11</sup>
Pectina de manzana <sup>1</sup>	6,57. 10 <sup>-11</sup>
Tomillo <sup>2</sup>	5,32. 10 <sup>-12</sup>
Antioxidantes obtenidos de hojas de bálsamo por extracción convencional con etanol <sup>3</sup>	3,07. 10 <sup>-11</sup>
Luteína obtenida a partir de pétalos de flores de caléndula extraída con hexano <sup>4</sup>	0,580. 10 <sup>-12</sup>
Diésteres de luteína de <i>Tagetes Erecta</i> usando para la extracción CO <sub>2</sub> supercrítico y propano líquido <sup>5</sup>	4,05. 10 <sup>-12</sup>

Tabla 2.4: Coeficientes de difusión para algunos compuestos <sup>1</sup>Minkov et al., 1996; <sup>2</sup>Petrović et al., 2012; <sup>3</sup>Herodež et al., 2003; <sup>4</sup>Hojnik et al., 2008; <sup>5</sup>Škerget et al., 2010

Como se observa, el valor obtenido es del mismo orden de magnitud que aquellos encontrados en la bibliografía para compuestos similares.

Para evaluar la calidad del modelo se utilizaron dos parámetros, la varianza (Var) y el error medio relativo (EMR):

$$EMR_j = \sum_i \left| \frac{\eta_j^{exp} - \eta_j^{cal}}{\eta_j^{exp}} \right| \quad (2.10)$$

$$Var = \sum_i \frac{(\eta_j^{exp} - \eta_j^{cal})^2}{2} \quad (2.11)$$

En las tablas 2.5 a 2.9, se observan los errores calculados para cada uno de los tiempos de extracción y para cada una de las Rs.

Tiempo (horas)	$\eta_j^{cal}$	$\eta_j^{exp}$	Var	EMR
0,00	0	0	0	
0,25	0,4579	0,3901	0,0023	0,1738
0,50	0,6187	0,7244	0,0056	0,1460
0,75	0,7318	0,3505	0,0727	1,0880
1,00	0,8113	0,6531	0,0125	0,2422
1,25	0,8673	0,8947	0,0004	0,0306
1,50	0,9066	1,0000	0,0044	0,0934
		Σ	0,0978	0,2957

Tabla 2.5: Grados de avance experimentales y teóricos calculados con el modelo de Crank para Rs 50

Tiempo (horas)	$\eta_j^{cal}$	$\eta_j^{exp}$	Var	EMR
0,00	0	0	0	
0,25	0,4631	0,5165	0,0014	0,1034
0,50	0,6240	0,6446	0,0002	0,0320
0,75	0,7367	0,6797	0,0016	0,0838
1,00	0,8156	0,8074	0,0000	0,0102
1,25	0,8709	0,9636	0,0043	0,0962
1,50	0,9096	1,0000	0,0041	0,0904
		$\Sigma$	0,01168	0,0693

Tabla 2.6: Grados de avances experimentales y teóricos calculados con el modelo de Crank para Rs 45

Tiempo (horas)	$\eta_j^{cal}$	$\eta_j^{exp}$	Var	EMR
0,00	0	0	0	
0,25	0,4694	0,5279	0,0017	0,1109
0,50	0,6305	0,7356	0,0055	0,1429
0,75	0,7427	0,7375	0,0000	0,0071
1,00	0,8208	0,9658	0,0105	0,1501
1,25	0,8752	0,8153	0,0018	0,0735
1,50	0,9131	1,0000	0,0038	0,0869
		$\Sigma$	0,0233	0,0952

Tabla 2.7: Grados de avances experimentales y teóricos calculados con el modelo de Crank para Rs 40

Tiempo (horas)	$\eta_j^{cal}$	$\eta_j^{exp}$	Var	EMR
0,00	0	0	0	
0,25	0,4773	0,5956	0,0070	0,1987
0,50	0,6385	0,8305	0,0184	0,2311
0,75	0,7501	0,8196	0,0024	0,0849
1,00	0,8272	0,7947	0,0005	0,0409
1,25	0,8805	0,8666	0,0001	0,0160
1,50	0,9174	1,0000	0,0034	0,0826
		$\Sigma$	0,0319	0,1090

Tabla 2.8: Grados de avances experimentales y teóricos calculados con el modelo de Crank para Rs 35

Tiempo (horas)	$\eta_j^{cal}$	$\eta_j^{exp}$	Var	EMR
0,00	0	0	0	
0,25	0,4873	0,3964	0,0041	0,2294
0,50	0,6488	0,5381	0,0061	0,2055
0,75	0,8351	0,5304	0,0464	0,5744
1,00	0,8871	0,9641	0,0030	0,0799
1,25	0,9226	1,0000	0,0030	0,0774
		$\Sigma$	0,3509	0,1944

Tabla 2.9: Grados de avances experimentales y teóricos calculados con el modelo de Crank para Rs 30

En términos generales las sumatorias de las variancias y de los EMR arrojaron valores bajos, salvo para Rs 30 y Rs 50 donde existen algunos valores anómalos.

Como se observa en la figura 2.2, el modelo de Crank ajusta bien para todas las Rs. Debe aclararse que el primer tramo de las gráficas presentadas en Figura 2.2 es una recta (arbitrariamente dibujada) que conecta el origen con la zona en que comienza a haber puntos experimentales. Esta última zona (que es la de interés) es correctamente correlacionada por el modelo porque corresponde a tiempos de extracción tales que  $F > 0.1$  mientras que para tiempos menores no lo es: el límite de  $\eta$  dado por la expresión matemática en ecuación 2.7 cuando  $F$  tiende a cero, no es cero. Por eso se agrega ese tramo recto inicial, que describe en forma correcta el fenómeno físico: para tiempo de extracción cero, el material extraído es cero. Debe considerarse que la correlación se utilizará para optimizar el proceso y tiempos muy cortos de extracción están muy alejados del óptimo económico (la ecuación 2.7 será utilizada siempre en el rango de tiempos de extracción en que es válida).

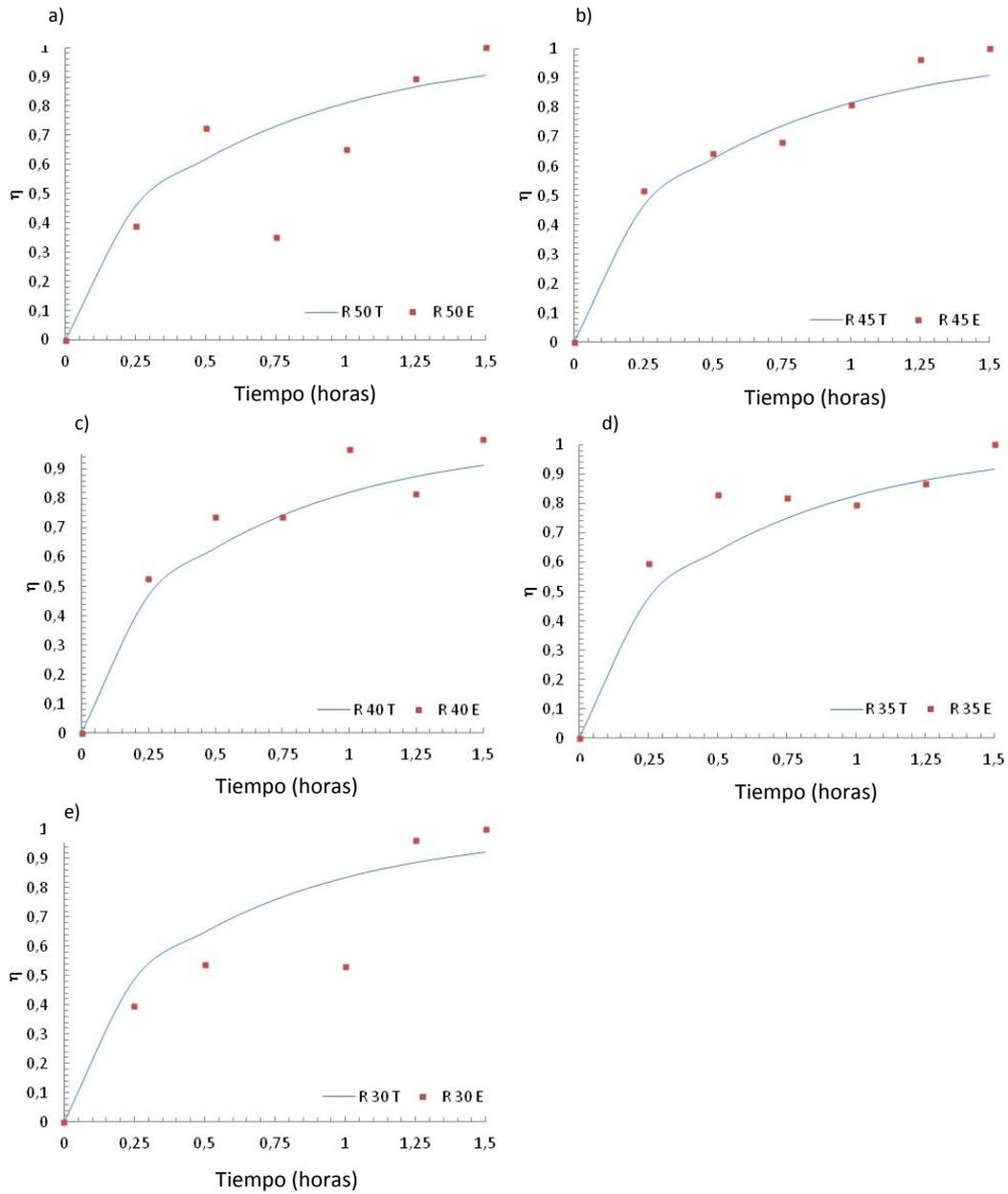


Figura 2.2. Gráfico de la función  $\eta$  versus el tiempo de extracción para las diferentes  $R_s$ . a)  $R_s=50$ ,  $Var(\eta)=0,097$ ; b)  $R_s=45$ ,  $Var(\eta)=0,011$ ; c)  $R_s=40$ ,  $Var(\eta)=0,023$ ; d)  $R_s=35$ ,  $Var(\eta)=0,031$  e)  $R_s=30$ ,  $Var(\eta)=0,35$  (T: Modelo de Crank; E: datos experimentales)

### 2.5.2 Factor de tamaño

Los factores calculados aplicando la ecuación 2.9, en  $m^3$  de reactor por kg de pectina obtenido se observan en la tabla 2.9.

Tiempo (min)	Rs 50	Rs 45	Rs 40	Rs 35	Rs 30
15	643,26	373,36	417,51	153,27	279,69
30	346,40	297,14	299,64	109,93	206,00
45	716,03	275,28	298,99	111,42	75,35
60	384,22	238,47	223,74	112,62	204,88
75	280,48	199,89	271,29	105,71	115,39
90	250,94	192,61	221,43	91,71	111,37

Tabla 2.10: Factores de tamaño para el proceso de extracción de pectina en función de las relaciones solvente sólido (Rs) y el tiempo de extracción

En términos generales se observa de la tabla 2.10 que a medida que aumentamos el tiempo de extracción y disminuimos la relación solvente / cáscara (Rs), el factor de tamaño disminuye. El tamaño del extractor óptimo, para una velocidad de producción dada, se obtendrá por minimización del costo total. Esto es así porque hay dos efectos contrapuestos, por ejemplo al aumentar el tiempo de extracción se reduce el factor de tamaño pero se debe aumentar el tamaño de las bachadas para satisfacer esa velocidad de producción.

### 2.5.3 Viscosidad

Los datos de viscosidad fueron medidos a 40°C y se detallan en la tabla 2.11. En la figura 2.3, se observan dichos datos ilustrados.

Tiempo (min)	Rs 50	Rs 45	Rs 40	Rs 35	Rs 30
15	1,52	2,81	2,13	4,76	5,30
30	2,21	3,01	3,08	5,08	5,48
45	2,23	3,25	3,32	5,63	6,27
60	2,47	3,46	3,46	5,06	6,21
75	2,46	3,56	3,25	4,38	5,64
90	2,50	3,15	3,43	4,48	5,56
Desviación estándar	0.09	0,081	0,137	0,044	0.045

Tabla 2.11. Valores de viscosidad (cSt) dinámica para los extractos obtenidos de la etapa de extracción de pectina.

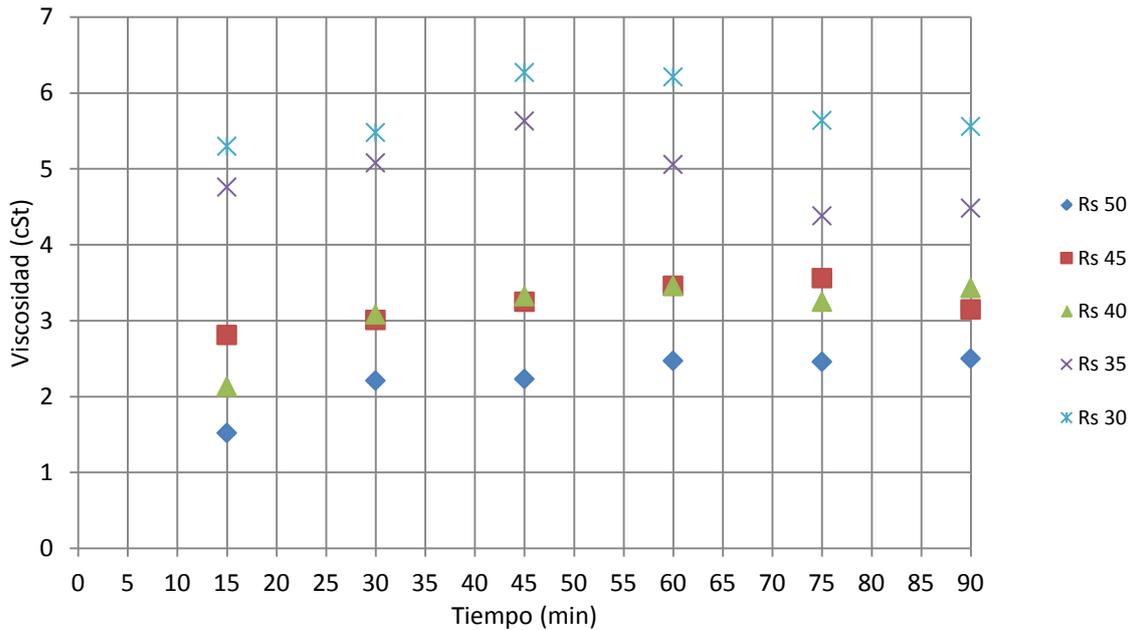


Figura 2.3: Viscosidad dinámica versus tiempo de extracción para las distintas Rs del proceso de extracción

El comportamiento, en términos generales, es el mismo para todas las Rs. A medida que aumenta el tiempo de extracción, y consecuentemente la concentración de pectina en solución, la viscosidad aumenta. Sin embargo, llegados los 60 minutos de proceso, la viscosidad se mantiene o comienza a bajar (en la mayoría de los casos). Esto estaría indicando una hidrólisis térmica generada por las condiciones de proceso, coincidente con lo estudiado en profundidad por Diaz et al. (2007) y Krall y McFeeters (1998).

Debido a que la hidrólisis disminuye la calidad de la pectina obtenida, se toma como tiempo máximo de proceso 60 minutos.

## 2.5.4 Optimización del proceso de extracción

### 2.5.4.1 Generalidades

La optimización de un proceso consiste, básicamente, en estudiar cada una de las etapas que lo componen y determinar el valor de las variables que se pueden manipular a fin de obtener el mejor beneficio económico y un producto de calidad.

En cada etapa de desarrollo de un proceso se busca optimizar dos tipos de variables de decisión. Hay una categoría de ellas que podríamos calificar de variables si-no, por ejemplo, que solvente utilizar, si puede extraerse a

temperatura ambiente o es necesario calentar, si la pureza deseada requiere operaciones adicionales y cuáles operaciones son las más adecuadas, etc.

Este tipo de problemas generalmente obtiene respuestas que también son si-no por la característica cualitativa que tienen: un solvente debe descartarse porque disuelve componentes no deseados, puede adoptarse temperatura ambiente porque los rendimientos son buenos, etc. Este tipo de decisiones pueden adoptarse en la escala de laboratorio y no requieren afinar el diseño de lo que sería la escala de producción: habilitan o descartan alternativas de producción.

El segundo tipo de variables de decisión es de carácter cuantitativo, por ejemplo hasta donde avanzar en los tiempos de extracción, qué relaciones de solvente a sólido utilizar, hasta dónde llevar los rendimientos mediante mayor tiempo de contacto. Estas variables establecen relaciones de compromiso entre diferentes componentes del costo del futuro proceso de producción. Por ejemplo mayores relaciones de solvente a sólido incrementan el rendimiento del soluto extraído por kilogramo de materia prima, a expensas de un mayor costo de solvente. Mayores tiempos de contacto también aumentan el rendimiento, esta vez a expensas de requerir equipamiento de mayor tamaño (para la misma velocidad de producción), etc.

El valor óptimo (o al menos valores razonables) de estas variables no puede ser determinado sin considerar la escala de producción (considerando sus costos). Lo que se desarrolla en éstas últimas secciones, es un modelo simplificado que cumple con la condición de ser lo suficientemente simple tal de requerir una cantidad de información mínima, disponible con las experiencias de laboratorio. El tipo de modelo es en el que la bibliografía de diseño de procesos se conoce con el nombre de modelo posinomial: a diferencia de los polinomios, los monomios son positivos (de allí el nombre) y no se impone a los exponentes que sean números enteros. Este tipo de modelo es apropiado porque garantiza la unicidad de solución del problema de optimización (Grossmann y Sargent, 1979), lo que en la práctica conduce a que pueda utilizarse cualquier software comercial, sin problemas de convergencia o inicialización. En la actualidad este modelo sigue siendo de interés debido a la cantidad de problemas reales que permite modelar (Cheng et al., 2002, 2004; El Bakry et al., 1996; Kim, 2004; Lasdon, 2001) y se emplea habitualmente

para realizar dimensionamiento, programación de tareas, estimación de recursos, etc.

Lo que se hace con estos modelos es optimizar todas aquellas variables de interés económico para la planta. La optimización de las variables operativas del proceso ha sido estudiada por Salomone et al. (1992). Deben optimizarse en un lazo externo: asignando un conjunto de valores a estas variables es posible representar al proceso con expresiones posinomiales, luego se resuelve el programa de optimización posinomial con lo que se genera un valor para la función objetivo, y así se cierra el lazo.

El proceso de extracción de pectina de naranja a optimizar se encuentra diagramado en la figura 2.4. Para optimizar dicho proceso se analizará, en las secciones siguientes, cada una de las etapas.

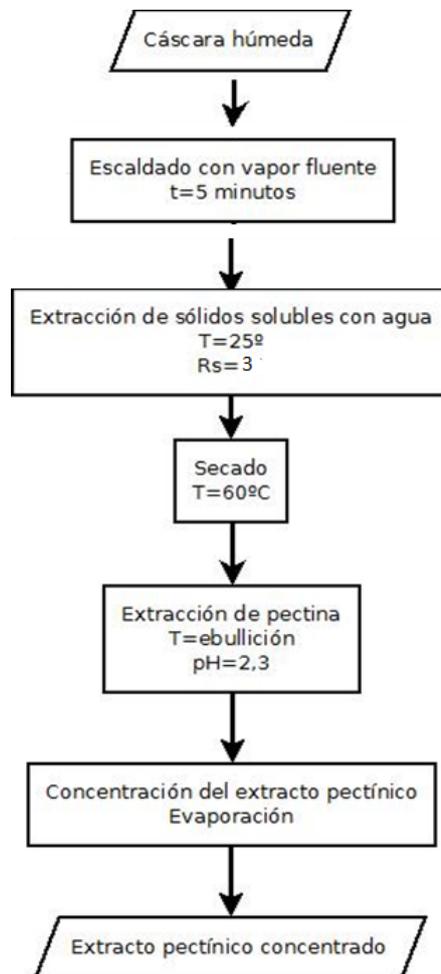


Figura 2.4. Proceso de extracción de pectina a optimizar

La cosecha de naranja, en la región de Entre Ríos, Argentina, se produce durante 6 meses al año, y el proceso de producción de pectina aquí planteado requiere de cáscara fresca, por lo tanto solo se recibirá cáscara 6

meses al año. El flujo de materia prima considerado es de 48 Tn/día. Durante los 6 meses en que se recibe materia prima, se seca completamente la cáscara, la mitad se procesa inmediatamente y la otra mitad se almacena. De esta manera se asegura que la planta funcione todo el año.

La cáscara de naranja es un residuo que las industrias jugueras, que actualmente pagan para que sea tratado o descartado adecuadamente, por lo tanto la materia prima del proceso que se estudia aquí no tiene costo, por el contrario, genera un ingreso de 10 U\$S por cada tonelada incorporada a la planta.

En función de lo desarrollado en este capítulo, las variables de proceso que se pueden manipular son 2, la relación agua/cáscara y el grado de avance del proceso de extracción (directamente relacionado con el tiempo de extracción).

Para anualizar el costo, se utiliza un factor llamado internacionalmente capital charge factor, que está compuesto por la suma de dos costos:

- Amortización: generalmente 0,2 (amortizando en 5 años)
- Mantenimiento: usualmente 0,125 (incluye los costos anuales de repuestos, juntas, reposición de membranas dañadas, instrumental, etc. y se estima como un 12,5% del costo de inversión inicial en equipamiento).

Por lo tanto el capital charge factor es de 0,325.

## 2.5.4.2 Cálculo de cada una de las etapas

### 2.5.4.2.1 Escaldado

Teniendo en cuenta que se alimenta a la planta con 48 toneladas diarias de cáscara, y considerando 16 horas de trabajo por jornada en época de cosecha, el escaldador continuo es alimentado con:

$$m_{\text{escaldador}} = \frac{48 \frac{\text{Tn}}{\text{día}}}{16 \frac{\text{h}}{\text{día}}} \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{Tn}} = 3000 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

No habiendo en bibliografía ecuaciones propuestas para calcular el costo de un escaldador en función de su capacidad, debe adoptarse uno de catálogo. Se adopta un escaldador a cinta continuo cuyo costo es de 30.000 U\$S (valor de mercado actualizado a mayo de 2014). Los datos técnicos del equipo que ofrece el fabricante (Zhejiang Sanshon Machinery Manufacturing

Co., Ltd.) son: Alimentación 3000kg/h de materia prima, 1000kg/h de vapor y 2500 kg/h de agua. Los costos de dichos insumos son calculados en la sección 2.5.4.4.

Por lo tanto el valor del equipo anualizado es:

$$\text{Costo del escaldador} = 30.000 \text{ U}\$S \cdot 0,325 \text{ año}^{-1}$$

$$\text{Costo del escaldador} = 9750 \text{ U}\$S/\text{año}$$

#### 2.5.4.2.2 Lixiviación

El lavado de la cáscara se realiza en tanques agitados con una relación agua/cáscara = 3, durante una hora a temperatura ambiente.

Para el cálculo del costo se utilizó la ecuación propuesta por Douglas (1988):

$$\text{Costo del reactor instalado U}\$S = \left( \frac{M\&S}{280} \right) 101,9D^{1,066}H^{0,802}(2,18 + F_c) \quad (2.12)$$

Donde:

D: diámetro del reactor, ft

H: altura del reactor, ft

$F_c = F_m \cdot F_p$ , factores relacionados con el material de construcción (m) y la presión de trabajo (p).

M&S es el índice Marshall & Swift publicado periódicamente por la revista Chemical Engineering, que permite actualizar por inflación las estimaciones de costos en la industria química.

El costo instalado del equipo, incluye el costo de compra, instalación y accesorios del equipo.

Generalmente se adopta un diámetro del recipiente mayor o igual a la altura del tanque. El volumen del reactor, considerado como un cilindro es:

$$V = D^2 \cdot H \cdot \frac{\pi}{4} \quad (2.13)$$

Haciendo la altura H igual al diámetro D, y llamándolas X:

$$V = X^3 \cdot \frac{\pi}{4} \quad (2.14)$$

El volumen del extractor será igual a la suma del volumen ocupado por la cáscara húmeda más el volumen ocupado por el agua. Si la densidad de la cáscara húmeda es de 0,80 g/mL, y el proceso de extracción de azúcares se realiza en una hora, entonces el volumen total es de:

$$V = \frac{3000 \frac{\text{kg cáscara}}{\text{h}} \cdot 1 \text{ h}}{0,80 \frac{\text{kg cáscara}}{\text{L}}} + 3000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 1 \text{ h} \cdot 3 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg cáscara}} \cdot 1 \frac{\text{l agua}}{\text{kg agua}} = 12750 \text{ L}$$

$$\Rightarrow V = 450,26 \text{ ft}^3$$

$$\Rightarrow \text{aplicando la ec. 2.14} \quad X = \sqrt[3]{450,26 \text{ ft}^3 \cdot \frac{4}{\pi}} = 7,66 \text{ ft}$$

$\Rightarrow$  aplicando la ec. 2.12

$$\text{Costo instalado del reactor U\$s} = \left( \frac{M\&S}{280} \right) 101,9 \cdot 7,66 \text{ ft}^{1,066} \cdot 7,66 \text{ ft}^{0,802} \cdot (2,18 + F_c)$$

Donde: M&S January 2014 Chemical = 1581, y  $F_c = 1$

Por lo tanto el costo es de 82057 U\$S. Para eliminar los tiempos muertos del proceso, y acoplar esta etapa batch a una producción semicontinua se adoptan 2 reactores de dicho tamaño (la suma de los tiempos de carga, descarga y limpieza, igual al tiempo de extracción), por lo tanto el costo es  $82057 \cdot 2 \text{ U\$S} = 164114 \text{ U\$S}$  y multiplicando por el capital charge factor resultan 53337 U\$S/año.

#### 2.5.4.2.3 Secado

Al igual que con el escaldador, no se dispone de una ecuación predictiva para calcular el costo de un secadero a bandejas, sin embargo hay muchos equipos comerciales, el valor del equipo adoptado (Zhejiang Sanshon Machinery Manufacturing Co., Ltd.) que satisface los requerimientos del proceso tiene un costo aproximado de U\$S 50.000 (mayo de 2014), lo que arroja 16.250 U\$S anuales. A fin de acoplar esta etapa batch al proceso continuo se colocará una tolva entre el lixiviador y el secadero (este pulmón de material desacopla el tiempo de descarga del extractor del de carga del secadero).

Por un balance de masa sencillo, y sabiendo que la humedad de entrada del producto es del 82% y a la salida es del 2,8%, la masa de cáscara seca que se produce por hora es de 556 kg/hora.

Luego del secado las corrientes se dividen en 2, una mitad para almacenamiento y la otra mitad para procesarse.

#### 2.5.4.2.4 Extracción de pectina

El extractor se alimenta con 278 kg/h (556/2 kg/h). El procedimiento de cálculo es el mismo que el utilizado para calcular el tamaño del reactor para lavar la cáscara, con la única diferencia que se desprecia el término del volumen que ocupa la cáscara, ya que es muy bajo en comparación al volumen que ocupa la solución acuosa de ácido cítrico.

$R_s$  es la variable solvente/cáscara a utilizar y es una de las variables de optimización del proceso.

Se considera que el proceso dura como máximo 1 hora.

$$V = 278 \frac{\text{kg cáscara}}{\text{h}} \cdot 1 \text{ h} \cdot R_s \frac{\text{kg solvente}}{\text{kg cáscara}} \cdot 1 \frac{\text{l solvente}}{\text{kg solvente}} \cdot 0,03531 \frac{\text{ft}^3}{\text{l}} = 9,82 \text{ft}^3 \cdot R_s$$

$$\Rightarrow \text{aplicando la ec. 2.14} \quad X = \sqrt[3]{(9,82 \text{ft}^3 \cdot R_s) \cdot \frac{4}{\pi}}$$

$\Rightarrow$  aplicando la ec. 2.12

$$\begin{aligned} & \text{Costo del equipo instalado [U\$s]} \\ = & \left( \frac{M\&S}{280} \right) 101,9 \cdot \left( \sqrt[3]{(9,82 \text{ft}^3 \cdot R_s) \cdot \frac{4}{\pi}} \right)^{1,066} \cdot \left( \sqrt[3]{(9,82 \text{ft}^3 \cdot R_s) \cdot \frac{4}{\pi}} \right)^{0,802} \cdot (2,18 + F_c) \quad (2.15) \end{aligned}$$

Donde: M&S January 2014 Chemical = 1581, y  $F_c = 1$

El resultado se multiplica por 0,325 ya que el costo debe ser anualizado luego:

$$\begin{aligned} & \text{Costo del equipo instalado, U\$s} \\ = & \left( \left( \frac{M\&S}{280} \right) 101,9 \cdot \left( \sqrt[3]{(9,82 \text{ft}^3 \cdot R_s) \cdot \frac{4}{\pi}} \right)^{1,066} \cdot \left( \sqrt[3]{(9,82 \text{ft}^3 \cdot R_s) \cdot \frac{4}{\pi}} \right)^{0,802} \cdot (2,18 + F_c) \right) \cdot 0,325 \quad (2.12) \end{aligned}$$

El filtrado para separar la cáscara del extracto está incluido en la operación de los extractores, ya que poseen un fondo falso destinado para este procedimiento.

### 2.5.4.2.5 Evaporación

De esta etapa se obtiene el producto terminado. Dicho producto es un concentrado de pectina líquido que será comercializado regionalmente para abastecer a las PyMES que lo utilicen como aditivo (por ejemplo, una fábrica de mermeladas). Tomando el peor de los casos, se ingresa al evaporador con una concentración de 0,00496 g de pectina por mL de extracto (0,45%, dato experimental) y se debe salir por lo menos con una concentración de 4%, para que tenga valor comercial. El evaporador debe ser, necesariamente, de superficie rascada por las altas viscosidades que se generan a esas concentraciones.

El agua a evaporar se puede obtener por el siguiente balance de masa:

$$Agua = \left( 278,1 \cdot Rs - \frac{w_{lo}}{0,04} \right) \frac{kg}{h}$$

Consideraciones:

- $w_{lo}$ : es la cantidad total de pectina en el extracto
- La densidad del extracto que sale del proceso de extracción es aproximadamente 1
- 278,1 litros son 9,82 ft<sup>3</sup>

El calor de evaporación se calcula como:

$$Q_{evap} = Agua \cdot 540 \frac{kcal}{h}$$

$$Q_{evap} = \left( 278,1 kg \cdot Rs - \frac{w_{lo}}{0,04} \right) \cdot 540 \frac{kcal}{h}$$

$$Q_{evap} = (150174 \cdot Rs - 13500 \cdot w_{lo}) \frac{kcal}{h}$$

En consecuencia la masa de vapor necesaria para el proceso es de:

$$m_{vapor} = \frac{(150174 \cdot Rs - 13500 \cdot w_{lo}) \frac{kcal}{h}}{517,3 \frac{kcal}{kg}} = (257,6 \cdot Rs - 26,1 \cdot w_{lo}) \frac{kg}{h}$$

Como:

$$Q_{cond} = Q_{evap}$$

Entonces la masa del agua de enfriamiento es:

$$m_{ae} = \frac{Q_{cond}}{1 \frac{kcal}{L \cdot ^\circ C} \cdot (50 - 30)^\circ C} = (7508,7.Rs - 675.w_{lo}) \frac{kg}{h}$$

En los balances más adelante “Agua” es el agua a evaporar, el calor a aportar en el evaporador es  $Q_{evap} = \text{Agua} \times \text{Calor de vaporización del agua}$  (550 kcal/kg a presión atmosférica). Para el consumo de vapor se adopta el mismo  $Q_{evap}$ , pero el Calor de vaporización de agua a 3 atm (vapor de baja presión = 517,3 kcal/kg)

$Q_{cond} = Q_{evap}$ . El consumo de agua de enfriamiento  $Q_{ae}$  (L/h) en el condensador es  $m_{ae}/(1kcal/L^\circ C \cdot (50-30)^\circ C)$  limitando a 50 °C por depósito de sarro en cañerías y considerando agua de enfriamiento a 30°C en verano (temperatura de bulbo húmedo correspondiente a una zona con veranos cálidos).

Siguiendo a Douglas, en una primera aproximación el área de cada intercambiador se puede estimar mediante un coeficiente U global medio:

$$A [m^2] = \frac{\Delta H [kcal/h]}{U \left[ \frac{kcal}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C} \right] \Delta T_{ml} [^\circ C]}$$

$$A_{evap} [m^2] = \frac{(150174.Rs - 13500.w_{lo}) [kcal / h]}{600 \left[ \frac{kcal}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C} \right] \frac{(132.9 - 90) - (132.9 - 100)}{\ln \frac{132.9 - 90}{132.9 - 100}} [^\circ C]} = (6,64.Rs - 0,59.w_{lo}) m^2$$

$$A_{cond} [m^2] = \frac{(150174.Rs - 13500.w_{lo}) [kcal / h]}{730 \left[ \frac{kcal}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C} \right] \frac{(100 - 30) - (50 - 25)}{\ln \frac{100 - 30}{50 - 25}} [^\circ C]} = (4,94.Rs - 0,44.w_{lo}) m^2$$

$$A_{total} [m^2] = (11,58.Rs - 1,03.w_{lo}) m^2$$

Suposiciones tenidas en cuenta:

- Temperatura de entrada del extracto al evaporador = 90°C, como el extracto hierve a 100°C en la etapa anterior, podemos suponer que se han perdido por lo menos 10°C desde el extractor al evaporador
- Temperatura del vapor a 3 atm: 132.9°C (McCabe y Smith, 1968)

- Temperatura del agua del condensador: 30°C
- Temperatura del extracto concentrado: 100°C
- Temperatura del extracto concentrado a la salida del condensador: 50°C
- Temperatura de salida del agua del condensador: 50°C
- Para el condensador, que es un intercambiador común de carcasa y tubos,  $U = 730 \text{ kcal / h m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$
- Para el evaporador de película descendente agitada hasta 10000 centipoises (McCabe y Smith, 1968),  $U = 600 \text{ kcal / h m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

La ecuación de Douglas para estimar el costo del equipo instalado es:

$$\text{Costo Equipo Instalado, US\$} = \left( \frac{M\&S}{280} \right) 101,3 \cdot A^{0,65} (2,29 + F_c) \quad (2.17)$$

Donde: A es el área de de cada intercambiador y  $F_c = (F_d + F_p) \cdot F_m$

Para el evaporador y el condensador los coeficientes son iguales:

- $F_d$ , es un factor de diseño, y vale 0,80, considerando tubos fijos
- $F_p$ , es el factor de presión, y vale 0,00, porque el vapor está a 3 kg/cm<sup>2</sup>
- $F_m$ , es el factor de material de construcción, vale 2,81 porque el material considerado es acero inoxidable / acero al carbono (SS/AC)
- M&S January 2014 Chemical = 1581

Reemplazando en la ecuación de Douglas y aplicando el capital charge factor el costo total del intercambiador sería de:

$$\text{Costo del evaporador} = (8684 \cdot R_s - 1801 \cdot w_{lo}) \cdot 0,325 \text{ US\$ / año}$$

#### 2.5.4.2.6 Costo de la mano de obra

Durante todo el año se trabaja en extracción y evaporación, por lo tanto se consideró oportuno emplear a 2 operarios en cada una de esas etapas.

En secado se precisan 2 operarios más, pero sólo trabajarán 6 meses al año.

Por lo tanto se propone utilizar 5 empleados mensualmente durante todo el año. Teniendo en cuenta un sueldo promedio de \$6000 + cargas sociales (50% del sueldo), se arriba a:  $\$9000 \cdot 5 \cdot 13 = \$540000$  anuales (US\$ 58.500).

#### 2.5.4.2.7 Costo del solvente

El kilo de ácido cítrico cuesta 1,8 U\$\$, sabiendo que se ocupan 768 g de ácido cítrico para obtener 100 litros de solución a pH = 2,3 (valor exacto estimado a partir de la constante de disociación del ácido), la relación final sería:

$$\begin{aligned}
 & \text{Costo ácido cítrico} \\
 = & 278,2 \frac{\text{kg cáscara}}{\text{h}} \cdot R_m \frac{\text{kg solvente}}{\text{kg cáscara}} \cdot \frac{0,768 \text{ kg ác. cítr}}{100 \text{ kg solvente}} \cdot 1,8 \frac{\text{U}\$}{\text{kg. ác. cítr}} \cdot 1600 \frac{\text{h}}{\text{año}} \\
 & \text{Costo ácido cítrico} = 6153,34 \cdot R_s \frac{\text{U}\$}{\text{año}}
 \end{aligned}$$

En el proceso aquí planteado el solvente no se recupera, ya que queda como parte del producto terminado.

#### 2.5.4.3 Insumos

A diferencia del capital, mano de obra y otras expensas, los precios de los insumos (electricidad, vapor, refrigerantes, etc.) no se correlacionan de manera sencilla con los índices inflacionarios, debido a que los costos básicos de energía varían erráticamente, independiente del capital y la mano de obra. En esencia, el precio de la utilidad está asociado a dos variables separadas - inflación y costo de energía -. Para reflejar esta doble dependencia, se utiliza una ecuación de dos factores, como la siguiente (Ulrich y Vasudevan, 2006):

$$C_{S,u} = a(CE\ PCI) + b(C_{S,f}) \quad (2.18)$$

Donde:

$C_{S,u}$  es el precio de la utilidad

a y b son coeficientes de los costos de los insumos

$C_{S,f}$  es el precio del combustible en U\$\$/GJ (GJ, gigaJoule; 1 m<sup>3</sup> gas = 0,038 GJ ; a junio de 2013 es de 0,207 U\$\$/m<sup>3</sup> (ADIGAS, 2013) = 5,44U\$\$/GJ)

CE PCI (CE Plant Cost Index) es el parámetro de inflación utilizado en U.S. (similar al M&S, Marshall and Swift), cuyo valor final para marzo 2014 es de 571.5.

Los valores de los coeficientes a y b para cada una de las utilidades utilizadas en el presente estudio se muestran en la tabla 2.12.

Insumo	a	b
Aire seco	$4,5 \times 10^{-5} q^{-0,3} (\ln p)$ $0,1 < q < 100 \text{ Nm}^3/\text{s}$	$9 \times 10^{-4} (\ln p)$ $2 < p < 35 \text{ bara}$
Electricidad U\$\$/kWh	$1,3 \times 10^{-4}$	0,01
Vapor U\$\$/kg	$2,3 \times 10^{-5} m_s^{-0,9}$ $0,06 < m_s < 40 \text{ kg/s}$	$0,0034 \times p^{0,05}$ $1 < p < 46 \text{ barg}$
Agua de refrigeración U\$\$/m <sup>3</sup>	$0,00007 + 2,5 \times 10^{-5} q^{-1}$ $0,01 < q < 10 \text{ m}^3/\text{s}$	0,003
Agua desmineralizada	$0,005 + 2 \times 10^{-4} q^{-0,6}$ $0,001 < q < 10 \text{ m}^3/\text{s}$	0,04
Agua natural (para enfriar en el escaldador)	$1,0 \times 10^{-4} + 3 \times 10^{-6} q^{-0,6}$ $0,01 < q < 10 \text{ m}^3/\text{s}$	0,02

Tabla 2.12: Coeficientes para la ecuación 2.18, para estimar los costos de insumos

#### 2.5.4.3.1 Vapor

El vapor se utiliza para calentar la masa de agua en el tanque extractor de 25°C a 100°C; si bien las experiencias son a ebullición, el consumo de energía más importante es para alcanzar la temperatura del proceso y no el cambio de fase del solvente, por lo tanto para el cálculo de la masa de vapor necesaria solo se considera el calor sensible que absorbe el solvente y no el calor latente:

$$MV \cdot \lambda = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

La masa de solvente será siempre  $m = \text{Rs.}2778 \text{ kg/h}$ .

El  $C_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg}^\circ\text{C})$  ya que las características físicas del solvente son muy similares a las del agua

$$\lambda = 525,7 \text{ kcal/kg}$$

Por lo tanto la masa de vapor es igual a  $393,33 \text{ Rs kg/h}$ .

Suponiendo que la temperatura ambiente es de 25°C y el tanque posee poca pérdida de calor la masa de vapor necesaria para mantener la temperatura es mínima.

Por otro lado se necesita vapor para concentrar en el evaporador. En los balances de masa y energía del evaporador, se utiliza como base de cálculo el calor que debe ceder el vapor a  $3 \text{ kg/cm}^2$  (2,94 bar) en el evaporador:

$$Q_{evap} = (150174 \cdot \text{Rs} - 13500 \cdot w_{lo}) \frac{\text{kcal}}{h} = MV \cdot \lambda$$

Donde MV, es la masa de vapor

$$\text{Si } \lambda = \frac{517,3kcal}{kg} \Rightarrow MV = (290,3 \cdot Rs - 26,09 \cdot w_{lo}) \frac{kg}{h} \quad (2.14)$$

#### 2.5.4.3.2 Energía eléctrica

La energía eléctrica se emplea para agitar los extractores, para la cinta del escaldador y para el bombeo de los fluidos.

Para agitar los extractores se dimensiona con las correlaciones de Número de Potencia en función del Reynolds que ofrece Maloney (2008), lo cual da aproximadamente para este caso (agua con las cáscaras, agitación suave) del orden de 0.5 kW por m<sup>3</sup> de extractor. Tomando ese dato la potencia eléctrica necesaria para la agitación es Rs.0,5 kW (ya que el volumen del extractor es aproximadamente 1m<sup>3</sup> x Rs).

Según Maloney (2008) la potencia eléctrica necesaria para mantener la cinta en movimiento, con esa carga es de 0,1 HP/10 ft de recorrido. Se adopta entonces un motor de 0,17 HP y calcula el consumo para una potencia de 0,13 kW.

#### 2.5.4.4 Resumen de costos e insumos

En la tabla 2.13 se enumeran los distintos costos e insumos del proceso de extracción propuesto.

Concepto	Costo	Insumos
Materia prima	$48\text{tn/día} * (-100)\$/\text{tn} * 7\text{días} * 20\text{semanas} = -67.200 \text{ U\$S}$ (negativo debido a que es un beneficio)	
Escaldador (uso 6 meses)	9725 U\\$S/año	Vapor: 1000 kg/h Agua: 2500 kg/h Electricidad: 0,13 KW
Lixiviador (uso 6 meses)	53307 U\\$S/año	Agua: $3000 * 3 \text{ kg/h}$
Secadero (uso 6 meses)	16250 U\\$S/año	
Extracción	Ver ecuación 2.16	Vapor: 393,33. Rs kg/h Solvente: 6153,34.Rs U\\$S/año Agua: 278,2.Rs kg/h Electricidad: Rs. 0,5KW
Evaporador	$(8684. R_s - 1801. w_{10}).0,325 \text{ U\$S/año}$	Vapor: ecuación 2.19
Operarios	54.000 U\\$S/año	

Tabla 2.13: Resumen de los costos e insumos del proceso propuesto

### 2.5.4.5 Optimización con un Solver

Una vez calculados los costos de capital e insumos para cada una de las etapas, se puede determinar el valor óptimo de  $R_s$  y de  $\eta$  para maximizar el beneficio. El beneficio se obtiene por diferencia entre el valor del producto vendido en un año, y la suma de los costos de capital e insumos, para un año. El precio de venta considerado es de 20 U\\$s por kilogramo de pectina en el extracto. El beneficio se maximizó utilizando el módulo de Solver que provee el programa Excel (Microsoft Corp. 2013). Como restricción se colocó, en función de los resultados experimentales de la viscosidad en los extractos pectínicos, que el tiempo de extracción sea como máximo 1 hora. El esquema utilizado en el presente estudio se corresponde al de una etapa. Teniendo en cuenta algunas consideraciones, con los resultados obtenidos, se puede estimar el óptimo para un proceso de extracción de dos etapas con flujos cruzados. Por lo tanto las optimizaciones para cada uno de estos esquemas se tratarán en secciones separadas.

#### 2.5.4.5.1 Optimización del proceso con extracción en una sola etapa batch

El esquema de extracción en una etapa se ilustra en la figura 2.5.

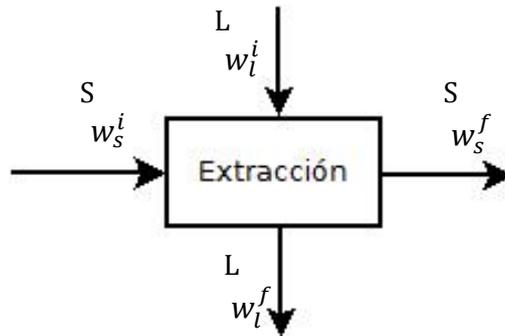


Figura 2.5: Esquema de extracción de pectina en una sola etapa ( $w_b$ ,  $w_s$ , cantidad de pectina en la fase líquida y fase sólida respectivamente)

A continuación se enumeran los balances de materia que se tuvieron en cuenta para realizar la optimización. Sabiendo que:

S [kg]: cáscara de naranja en el extractor

L [kg]: solvente en el extractor  $L = S.R_s$

Sabiendo que la concentración de la cáscara en pectina en base seca promedio es de 20%

$$w_s^i = 278.0,2 \text{ kg pectina}$$

$$w_l \text{ pectina en el solvente } w_l^i = 0 \text{ kg}$$

m: constante de equilibrio = 0,11387

E: factor de extracción,  $E = m.R_s$

Difusividad pectina en el sólido =  $3.29.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

l: semiespesor = 0,5mm

$T_e$ = tiempo de extracción en segundos, despejando de la ecuación 2.7:

$$T_e = \frac{l^2 \cdot (2E + 1)^2}{D(E + 1)^2 \pi^2} \cdot \ln \left( \frac{2E(2E + 1)^2}{[(2E + 1)^2 + (E + 1)E^2 \pi^2](1 - \eta)} \right)$$

Tiempo para cargar el solvente: 45 minutos (estimado)

Tiempo para descargar el tanque: 1 h (estimado, ya que se cuenta el filtrado)

Las cantidades de pectina finales (netas), función del grado de avance son:

$$w_l^f = \left(1 - \frac{\eta}{E + 1}\right) w_l^i + \left(\frac{\eta E}{E + 1}\right) w_s^i$$

$$w_s^f = \left(1 - \frac{\eta E}{E + 1}\right) w_s^i + \left(\frac{\eta}{E + 1}\right) w_l^i$$

Donde los supraíndices i y f indican estados iniciales y finales del proceso respectivamente, y los subíndices l y s, indican la fase líquida y sólida (cáscara) del sistema respectivamente.

En la tabla 2.14 se presentan los resultados que arroja el Solver para los valores óptimos de  $R_s$  y  $\eta$ :

Valores óptimos	$R_s$	5,23
	$\eta$	0,953
	Tiempo de extracción (segundos)	3600
Insumos	Solvente	32210 U\$\$
	Costo del vapor para el extractor y el evaporador	285961 U\$\$
Equipos	Extractor	8044 U\$\$
	Evaporador	5759 U\$\$
	Costo de Capital anualizado	93086 U\$\$
Ganancia	Beneficio	205115 U\$\$
	Ventas	633721U\$\$

Tabla 2.14: resultados de la optimización con Solver para una extracción en una sola etapa

El valor de  $R_s$  óptimo es bastante menor al trabajado experimentalmente en el presente estudio. Esto se debe a que a medida que aumenta  $R_s$ , si bien aumenta un poco la cantidad de pectina extraída a iguales tiempos de extracción, aumentan mucho el tamaño del extractor y evaporador y el costo para evaporar el agua que estamos incorporando al proceso. El grado de avance óptimo obtenido es cercano a 1 y está sobre la cota de 1 hora impuesta al tiempo de extracción. En los otros ítems de la tabla se enumeran costos que se ven directamente influenciados por  $R_s$  y  $\eta$ .

Para observar más claramente cómo influye la variación de  $R_s$  y  $\eta$  en el beneficio y el costo se ilustra en las figuras 2.5 a 2.9 la sensibilidad de las respuestas fijando en las tres primeras el  $\eta$  óptimo y en las restantes el  $R_s$  óptimo.

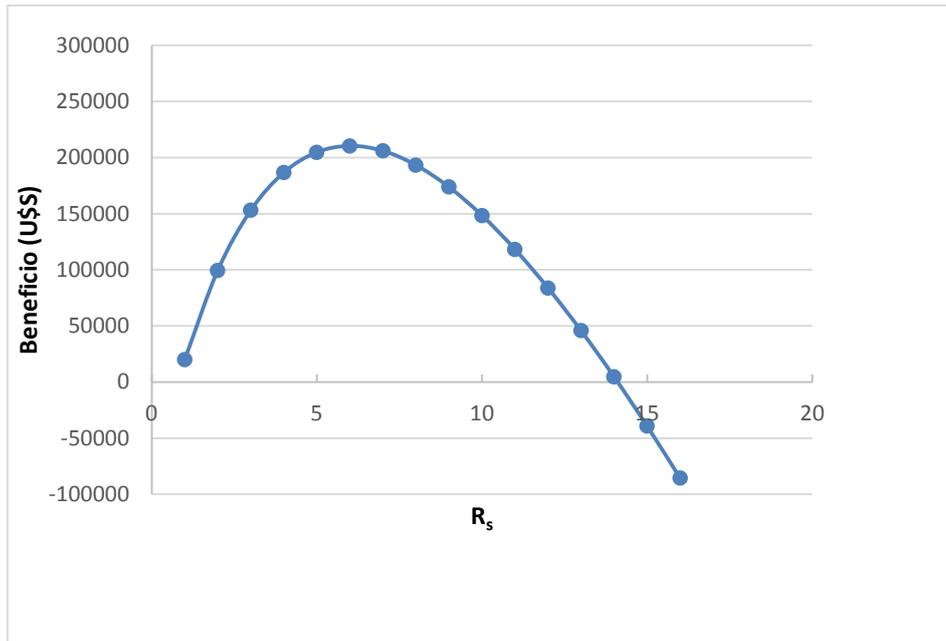


Figura 2.6. Influencia de  $R_s$  sobre el beneficio para el grado de avance óptimo

Como se observa en la figura 2.6, el beneficio se comporta como una función polinómica de segundo orden. El máximo beneficio se produce para aproximadamente  $R_s = 6$ ; superando dicho valor el beneficio vuelve a disminuir llegando a valores de beneficios negativos debido a que los costos, fundamentalmente los de evaporación, aumentan demasiado. Esto se observa con mayor claridad en la figura 2.7.

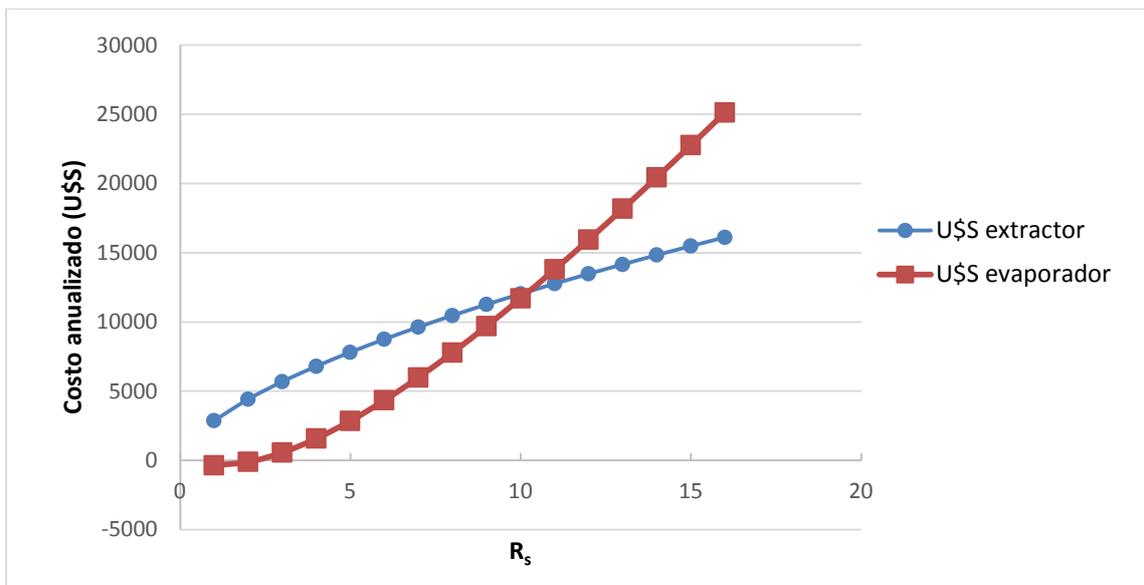


Figura 2.7. Influencia de  $R_s$  sobre costo anualizado del extractor y del evaporador para el grado de avance óptimo

Por definición, un aumento de  $R_s$  implica un mayor agregado de solvente, lo que conlleva a un extractor de mayor tamaño y una mayor área en el equipo de evaporación, lo que incrementa el costo de los mismos. Comparativamente, a medida que aumenta  $R_s$ , el costo del evaporador aumenta más rápido que el costo del extractor. Esto también se observa en las distintas ecuaciones de modelización utilizadas. Es interesante destacar que para  $R_s = 1$  el costo de evaporación es 0, ya que a dicha relación solvente cáscara se obtienen concentraciones superiores a las requeridas por el producto terminado.

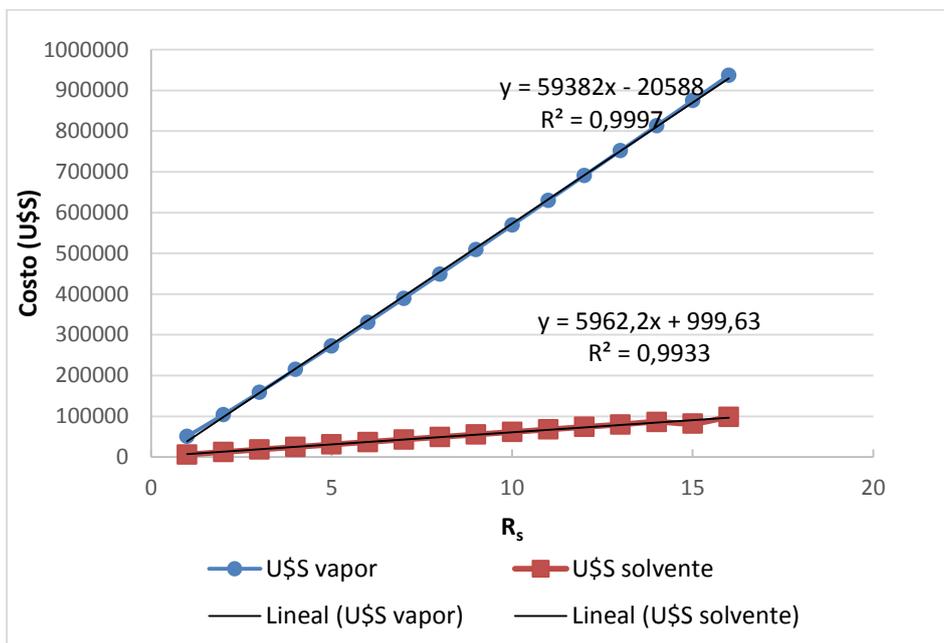


Figura 2.8. Influencia de  $R_s$  sobre el costo del vapor total y el costo del solvente para el grado de avance óptimo

En la Figura 2.8, se observa que un aumento de  $R_s$  genera un incremento lineal importante en el costo del vapor de calefacción y uno moderado en el costo del solvente. El costo en vapor crece debido a que al aumentar la masa de solvente es mayor el volumen a calentar en el extractor y a evaporar luego para concentrar el extracto y llegar a la concentración deseada. Comparativamente, el costo en vapor es el más importante, el costo en solvente es fundamentalmente para reponer el ácido cítrico.

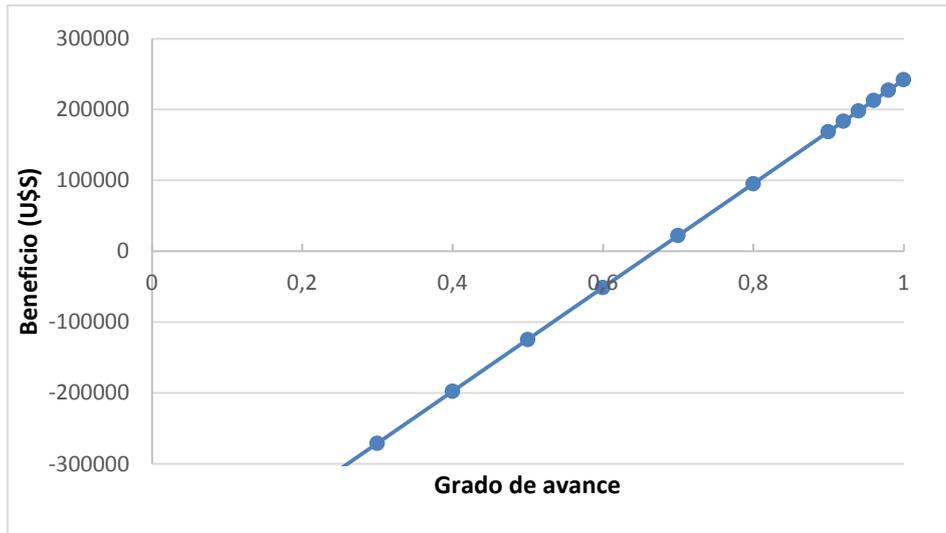


Figura 2.9. Influencia del grado de avance sobre el beneficio para el  $R_s$  óptimo

En la Figura 2.9, se observa que un aumento del grado de avance influye positivamente en el beneficio (aumenta en forma lineal la pectina extraída), teniendo un máximo en el extremo  $\eta = 1$ . El Solver da un valor óptimo de 0,95. La Figura 2.9 presenta el rango completo de  $\eta$  desde 0 hasta 1, pero es de destacar que para valores de  $\eta$  menores a 0,5 el modelo de Crank arroja tiempos menores a 0 (el modelo es válido solo para números de Fourier mayores a 0,1 que corresponde, para este esquema, aproximadamente a  $\eta$  mayores a 0,5).

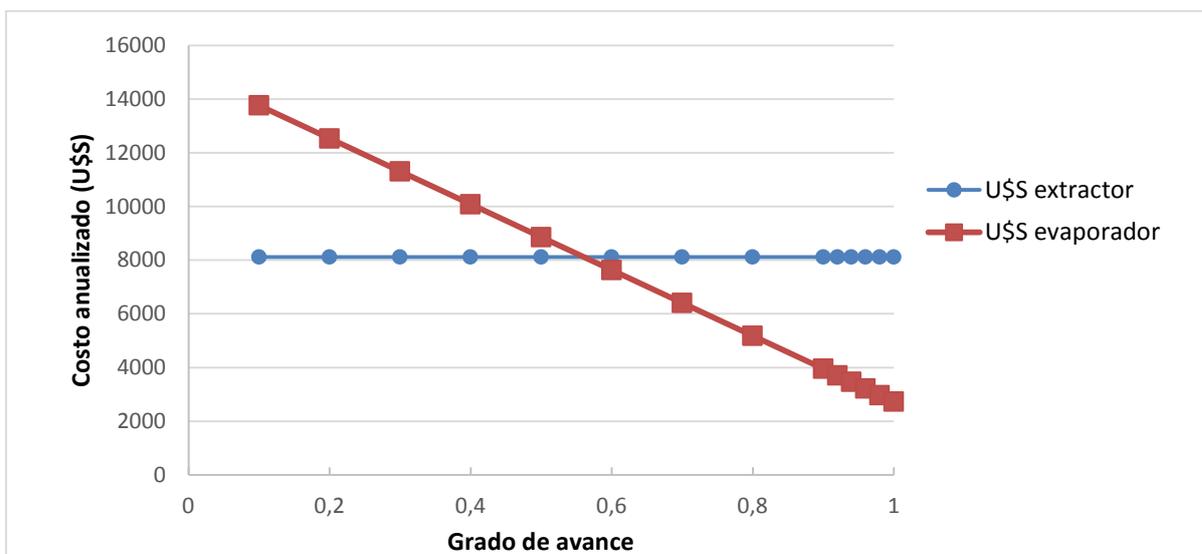


Figura 2.10. Influencia del grado de avance sobre costo anualizado del extractor y del evaporador para el  $R_s$  óptimo

Si se fija el valor de  $R_s$  quedan fijados el costo del extractor, el vapor de calefacción para el extractor y el costo del solvente. El aumento de  $\eta$ , como se observa en la figura 2.10, disminuye el costo del evaporador, ya que las concentraciones de pectina en el extracto aumentan, la cantidad de solvente a evaporar disminuye y por lo tanto el área necesaria en el equipo para llegar a la concentración deseada es menor. Esta influencia se repite cuando graficamos el costo del vapor en función de  $\eta$  (figura 2.11).

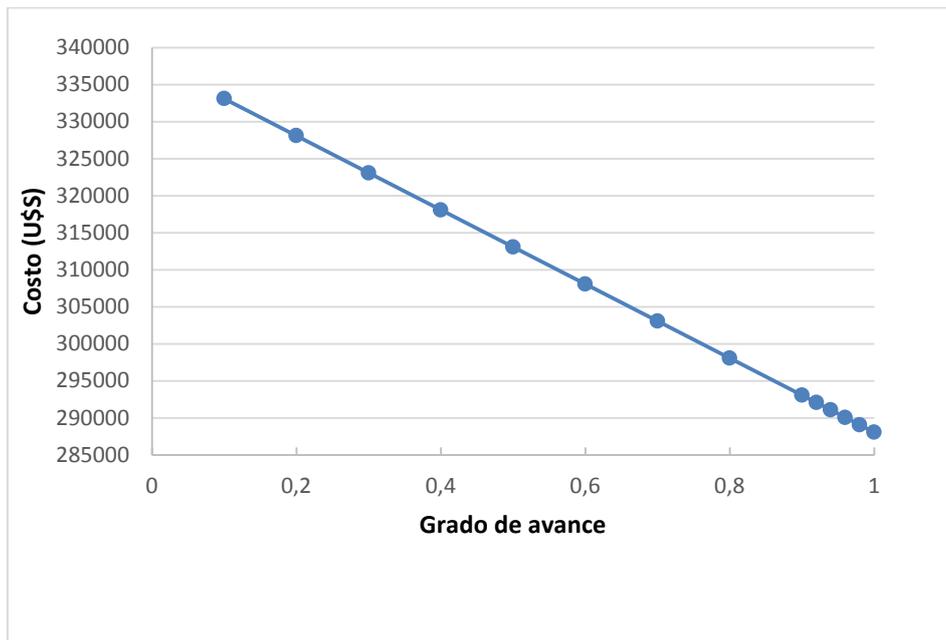


Figura 2.11. Influencia del grado de avance sobre el costo del vapor total y el costo del solvente para el  $R_s$  óptimo

#### 2.5.4.6.2 Optimización del proceso con la extracción en dos etapas con flujos cruzados

El esquema del proceso optimizado se observa en la figura 2.12.

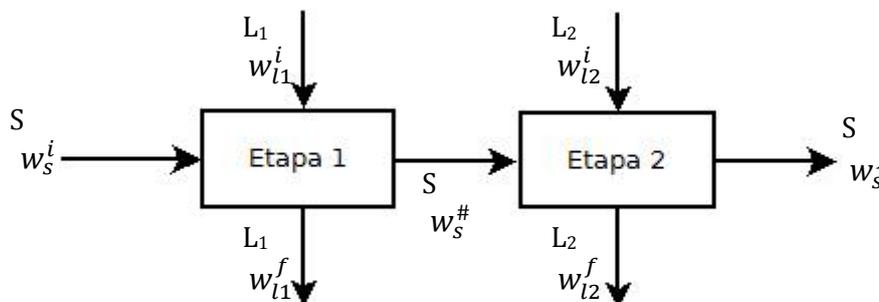


Figura 2.12: Esquema de extracción de pectina dos etapas flujo cruzado ( $w_s$ ,  $w_b$ , cantidad de pectina en la fase sólida y fase líquida respectivamente)

Se supone que en ambas etapas el coeficiente de difusión se mantiene constante. También se pone como condición que el grado de avance para la etapa 1 es igual al de la etapa 2, en consecuencia los factores de extracción serán iguales, y los tiempos de extracción también: esto permitirá cronogramar adecuadamente la operación de la extracción con más de una etapa. Las cantidades de pectina en cada una de las corrientes intervinientes se deducen por balances de materia:

$$w_{l1}^f = \left(1 - \frac{\eta}{E + 1}\right) w_{l1}^i + \left(\frac{\eta E}{E + 1}\right) w_s^i$$

$$w_s^\# = \left(1 - \frac{\eta E}{E + 1}\right) w_s^i + \left(\frac{\eta}{E + 1}\right) w_{l1}^i$$

$$w_s^f = \left(1 - \frac{\eta E}{E + 1}\right) w_s^\# + \left(\frac{\eta}{E + 1}\right) w_{l2}^i$$

$$w_{l2}^f = \left(1 - \frac{\eta}{E + 1}\right) w_{l2}^i + \left(\frac{\eta E}{E + 1}\right) w_s^\#$$

El superíndice # corresponde al sólido que se encuentra entre las etapas 1 y 2.

Este cambio de esquema implica la modificación de algunas ecuaciones de costo.

Para calcular el costo del extractor simplemente se multiplica el costo por dos ya que ahora se utilizarán dos extractores.

Para el calcular el costo del evaporador, al utilizar el doble de solvente la cantidad de líquido a evaporar se duplica, pero la cantidad de pectina en el extracto también aumenta, por lo tanto, tomando la ecuación 2.17 de base, el costo del equipo será:

$$\text{Costo del evaporador} = (8684 . R_s . 2 - 1801 . (w_{l01} + w_{l02})).0,325 \text{ U}\$/\text{año}$$

El costo del solvente directamente se duplica, y el vapor de calefacción necesario para los extractores será:

$$\text{Masa vapor extractor} = 393,33 . R_s . 2 \text{ kg/h}$$

Y el vapor necesario para el evaporador será:

$$MV = (290,3 . R_s . 2 - 26,09 . (w_{l01} + w_{l02})) \frac{kg}{h}$$

En la tabla 2.15 se detallan los resultados de la optimización para la extracción en 2 etapas de flujo cruzado.

Valores óptimos	Rs	3,02
	$\eta$	0,97
	Tiempo de extracción (segundos)	3600
Insumos	Solvente	37211 U\$S
	Costo del vapor para el extractor y el evaporador	326850 U\$S
Equipos	Extractor	11732 U\$S
	Evaporador	65292 U\$S
	Costo de Capital anualizado	178395 U\$S
Ganancia	Beneficio	218677 U\$S
	Ventas	779012 U\$S

Tabla 2.15: resultados de la optimización con Solver para una extracción en dos etapas flujo cruzado

Nuevamente el valor de Rs óptimo es bastante menor al trabajado experimentalmente en el presente estudio. El grado de avance óptimo obtenido es alto, cercano a 1. Si bien las ventas son un 13% mayores que las obtenidas haciendo la extracción en una etapa, el beneficio obtenido sólo es un 10% mayor, esto se debe a los mayores costos de inversión en equipos y costos de insumos. Análogamente como se describió en la sección anterior se analizará cómo influye la variación de Rs y  $\eta$  en el beneficio y el costo a través de los gráficos de sensibilidad de respuestas, los cuales se detallan en las figuras 2.13 a 2.19.

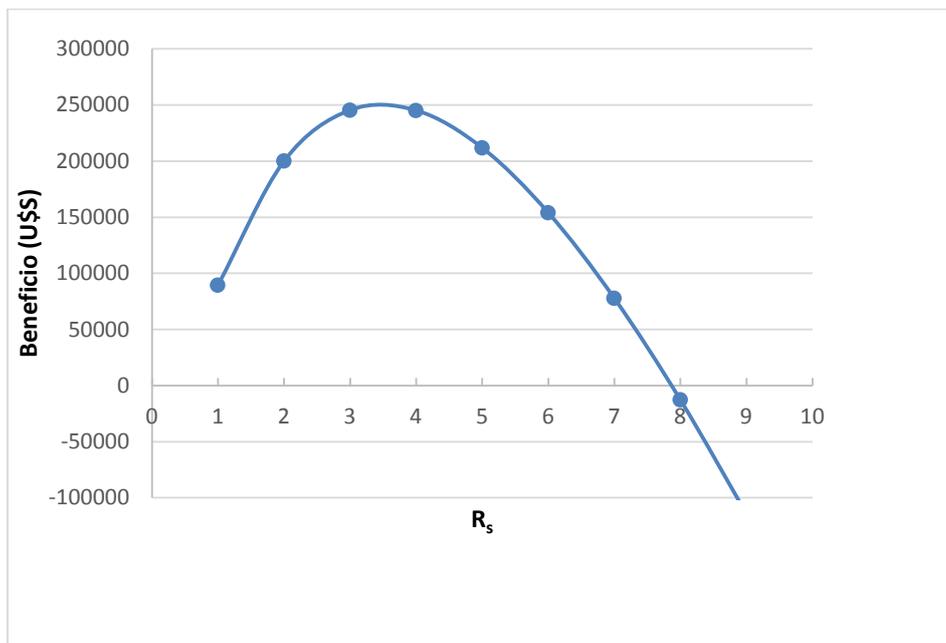


Figura 2.13. Influencia de Rs sobre el beneficio para el grado de avance óptimo

Como se observa en la figura 2.13 el máximo beneficio se produce entre  $R_s = 3$  y  $R_s = 4$ . Superando el valor de  $R_s = 8$  el beneficio adquiere valores negativos debido a que los costos, fundamentalmente los de evaporación, aumentan demasiado. Esto se observa con mayor claridad en la figura 2.14.

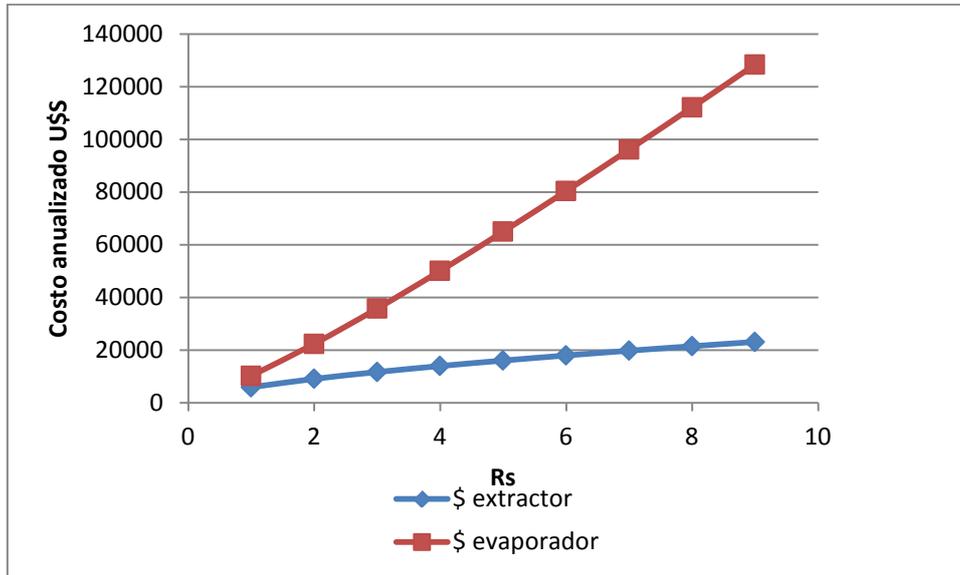


Figura 2.14. Influencia de  $R_s$  sobre costo anualizado del extractor y del evaporador para el grado de avance óptimo

Nuevamente a medida que aumente  $R_s$ , el costo del evaporador aumenta más rápido que el costo del extractor.

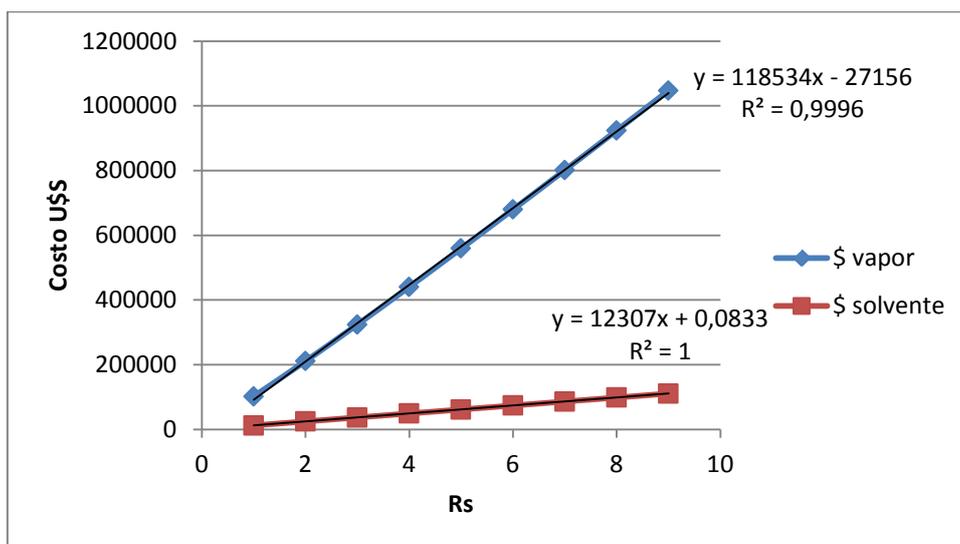


Figura 2.15. Influencia de  $R_s$  sobre el costo del vapor total y el costo del solvente para el grado de avance óptimo

En la Figura 2.15, se observa que un aumento de  $R_s$  genera un rápido incremento en el costo del vapor de calefacción que alimenta al proceso y un aumento moderado en el costo del solvente, al igual que en el proceso de una sola etapa.

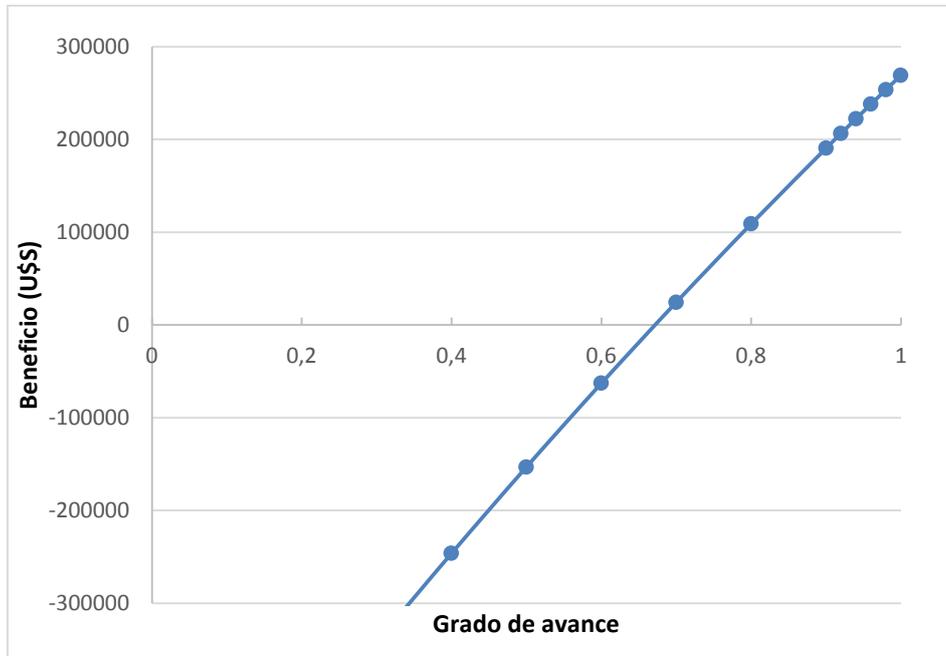


Figura 2.16. Influencia del grado de avance sobre el beneficio para el  $R_s$  óptimo

En la figura 2.16, se observa que un aumento del grado de avance influye positivamente en el beneficio (aumenta linealmente la pectina extraída), teniendo un máximo para el extremo  $\eta = 1$ . El Solver arroja un valor óptimo de 0,97. Nuevamente, el modelo de Crank arroja valores negativos para tiempos de proceso correspondientes a  $\eta$  menores a 0,6.

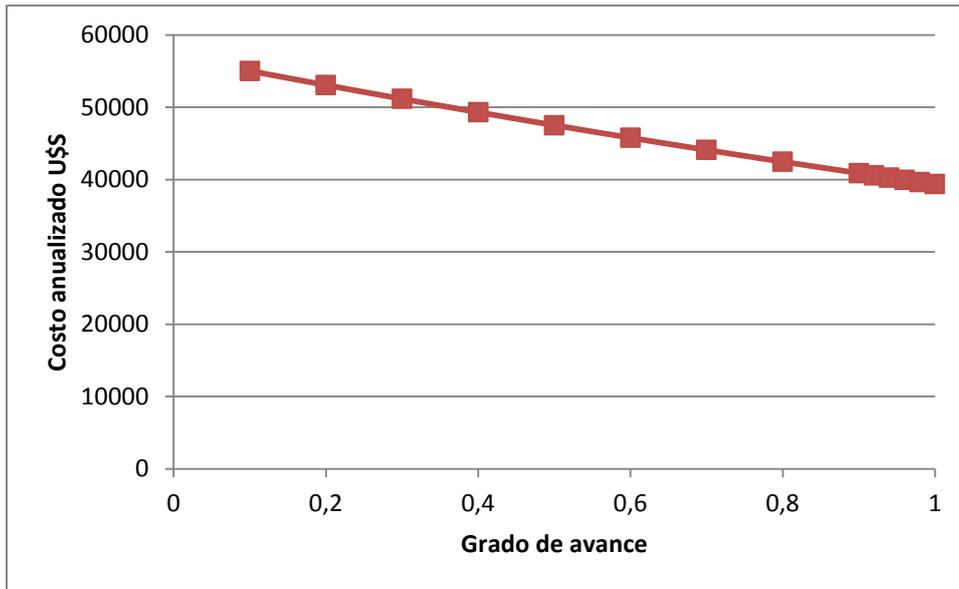


Figura 2.17. Influencia del grado de avance sobre costo anualizado del evaporador para el  $R_s$  óptimo

Al igual que en el proceso de una sola etapa, y como se observa en las figuras 2.17 y 2.18, a medida que aumenta  $\eta$  disminuye el costo del evaporador y del vapor de calefacción consumido en el proceso.

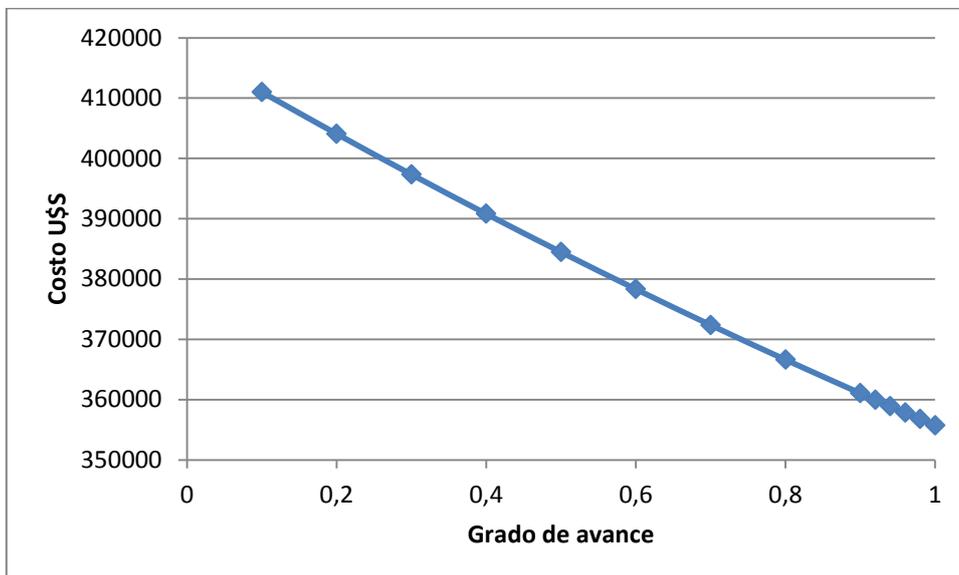


Figura 2.18. Influencia del grado de avance sobre el costo del vapor total para el  $R_s$  óptimo

## **CAPÍTULO 3: ULTRAFILTRACIÓN DEL EXTRACTO PECTÍNICO DE NARANJA**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

Las técnicas de filtración por membrana han sido utilizadas en las industrias agroalimentarias y biotecnológicas desde hace ya algunos años. El mercado total, excluyendo las aplicaciones médicas, es de un tamaño de 8 a 9 billones de Euros mundialmente y sigue creciendo fuertemente, con un crecimiento anual promedio de 8-9%. Aunque el mercado más grande de membranas está relacionado con el tratamiento de agua residuales, incluida la desalinización, las industrias agroalimentarias y biotecnológicas (excluyendo la farmacéutica) son mercados importantes con un volumen mundial de 800-850 millones de Euros y 220-240 millones de Euros, respectivamente (Lipnizki, 2010).

Las tecnologías claves en estos mercados son la microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), ambas comparten el 30-35% del mercado cada una, mientras que la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (RO) combinadas comparten el 25-30% del mercado. El éxito de la tecnología de membrana en la industria agroalimentaria y bioquímica puede ser directamente relacionado con algunas ventajas fundamentales que tienen los procesos de membrana sobre los procesos de separación convencionales:

- Operación a baja o moderada temperatura, dando un tratamiento suave al producto
- Uso de un mecanismo de separación único y altamente selectivo
- Fácil instalación debido al diseño modular
- Bajo consumo de energía comparado con los evaporadores y condensadores

Uno de los aspectos más desafiantes a la hora de utilizar los procesos de membranas en este tipo de industrias es el control de ensuciamiento, "fouling" en inglés, de las mismas. Dependiendo de la aplicación, las membranas tienden a ensuciarse más o menos severamente. El ensuciamiento se observa como una reducción de la capacidad de la planta a medida que avanza el tiempo. Una manera de reducirlo es realizando limpieza de las membranas a intervalos regulares. En estas industrias un intervalo de 24 horas

es común luego de completar un batch. Los intervalos de limpieza pueden estar integrados en la operación de la planta, por ejemplo teniendo algunas partes de la planta en modo de producción mientras otras están en modo de limpieza. Sin embargo, si la operación de la planta está optimizada se puede reducir el ensuciamiento, y en consecuencia, la necesidad de limpieza. La operación bajo este flujo crítico –el flujo donde no ocurre el ensuciamiento- es un recurso para maximizar los intervalos de tiempo entre las limpiezas.

Sin embargo, este recurso está relacionado comúnmente con bajos flujos y bajas presiones y causa un impacto negativo en el tamaño de la planta y en los costos de inversión. Alternativamente, la operación en régimen turbulento minimiza el efecto de polarización de concentraciones y por lo tanto reduce el ensuciamiento. Esta alternativa, por otro lado, está asociada a altos costos de operación ya que incrementa la caída de presión a lo largo del módulo comparado con la operación en régimen laminar.

En el presente capítulo se estudiará el comportamiento del extracto pectínico en la ultrafiltración del mismo para pre-concentrarlo antes de que ingrese a la etapa de evaporación convencional.

## **3.2 ANTECEDENTES**

### **3.2.1 Generalidades**

El proceso de ultrafiltración (UF) emplea la presión como fuerza impulsora, cuyo valor va desde 0,2 a 1 MPa para permear solventes líquidos (principalmente agua) y pequeños solutos a través de las membranas. Las membranas de UF poseen rangos de retención de 5 a 500 KDa, y pueden retener solutos como coloides, grandes moléculas y nanopartículas. Las membranas de UF retienen solutos más pequeños que las membranas de microfiltración (MF) y mayores que los de ósmosis inversa. La mayoría de las operaciones comerciales son efectuadas con un flujo de filtrado tangencial (TFF), sin embargo en soluciones diluidas como ocurre en potabilización de agua en pequeña escala, el fluido circula como en una filtración normal (NFF).

La primera aplicación comercial de la UF a gran escala fue para el reciclado de pintura, seguida por la recuperación de la proteína láctea a mediados de 1970. Las aplicaciones pueden ser descritas como clarificación de un producto permeado (por ejemplo, en purificación de agua), concentración de

un producto retenido (por ejemplo, pintura, lácteos), o purificación de solutos (por ejemplo, separación de virus/proteína). Las aplicaciones de UF pueden operar a baja temperatura y son de bajo costo operativo, particularmente en lo que se refiere al reuso de las membranas (Lutz, 2010).

### 3.2.2 Las membranas de UF y los módulos

Las membranas de UF consisten primariamente de estructuras poliméricas (polietersulfonas, celulosa regenerada, polisulfona, poliamida, poliacrilonitrilo, o varios fluoropolímeros) formados por el moldeo inmersión en una red o un moldeo compuesto en una membrana de MF. Los polímeros hidrofóbicos son modificados superficialmente y reducen el ensuciamiento, la pérdida de producto e incrementan el flujo (Cabasso, 1980). Algunas membranas inorgánicas de UF (aluminio, vidrio, y zirconio) están disponibles pero solo son útiles en aplicaciones corrosivas, debido a su alto costo. Las propiedades físicoquímicas relevantes en los materiales de las membranas se muestran en la tabla 3.1. La compatibilidad química es crítica a la hora de seleccionar una membrana.

Material	Ventajas	Desventajas
Polietersulfonas (PES)	Resistencia a la temperatura, Cl <sub>2</sub> , pH, fácil fabricación	Hidrofóbica
Celulosa regenerada	Hidrofílica, ensuciamiento bajo	Sensible a la temperatura, pH, Cl <sub>2</sub> , ataque microbiano
Poliamidas		Sensible al Cl <sub>2</sub> , ataque microbiano
Polifluoruro de vinilideno (PVDF)	Resistencia a la temperatura, Cl <sub>2</sub> , fácil fabricación	Hidrofóbica, el recubrimiento es sensible a altos pH
Inorgánica	Resistencia a la temperatura, Cl <sub>2</sub> , pH, altas presiones, solventes, larga vida útil	Costosa, altas velocidades de flujo cruzado, frágil

Tabla 3.1: Propiedades de las membranas de ultrafiltración

Las membranas de UF son generalmente descritas utilizando el logaritmo normal de la distribución del tamaño del poro (Zydney et al., 1994). Estas distribuciones pueden ser medidas con microscopía electrónica, porosimetría, o un test de retención de solutos. A las membranas de UF se les asigna un peso molecular nominal límite (nominal molecular weight limit, NMWL) o peso nominal molecular de corte (nominal molecular weight cutoff, NMWCO), en relación a su habilidad para retener un soluto de un peso molecular determinado. Esto es conveniente para el testeo y para la selección,

pero la retención de soluto está basada en las dimensiones efectivas del soluto y no en su peso molecular. Los solutos no esféricos se orientan en la corriente de manera tal que el mayor eje sea paralelo a los poros. Las cadenas lineales de dextrano y el ADN muestran un pasaje mayor que las proteínas globulares del mismo peso molecular. El radio efectivo del soluto puede incrementarse más de 4 veces debido a la carga superficial (Pujar y Zydney, 1998).

Los rangos no están estandarizados entre los vendedores y dependen del soluto seleccionado (por ejemplo, proteínas, dextrano en un buffer particular) y el nivel de retención para el soluto seleccionado (por ejemplo, 90%). La retención también es afectada por el ensuciamiento debido a la adsorción de componentes y los solutos polarizados en la superficie de la membrana (ver sección 3.2.8 para una discusión más amplia de este tema). Una regla sencilla para seleccionar la membrana consiste en que el NMWL debe ser el 0,2-0,3 del MW del soluto que debe ser retenido por la membrana.

El flujo de solvente por las membranas es descrito por su permeabilidad normalizada, o sea, la razón entre el flujo y la presión transmembrana promedio corregida a 25°C utilizando la viscosidad del solvente. Los poros cilíndricos y paralelos del mismo diámetro producen una permeabilidad  $L_M$  de:

$$L_M = \frac{J}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\mu L} \quad (3.1)$$

Donde  $J$  es el flujo (flujo volumétrico por unidad de área de membrana),  $\Delta P$  es la diferencia de presión transmembrana,  $r$  es el radio del poro,  $\varepsilon$  es la porosidad de la membrana,  $\mu$  la viscosidad del fluido, y  $L$  es el espesor de la membrana.

La figura 3.1 muestra las permeabilidades del agua y el tamaño de poro para algunas familias de membranas. Las membranas más ajustadas con bajos NMWL proveen una alta retención y poseen una baja permeabilidad al solvente

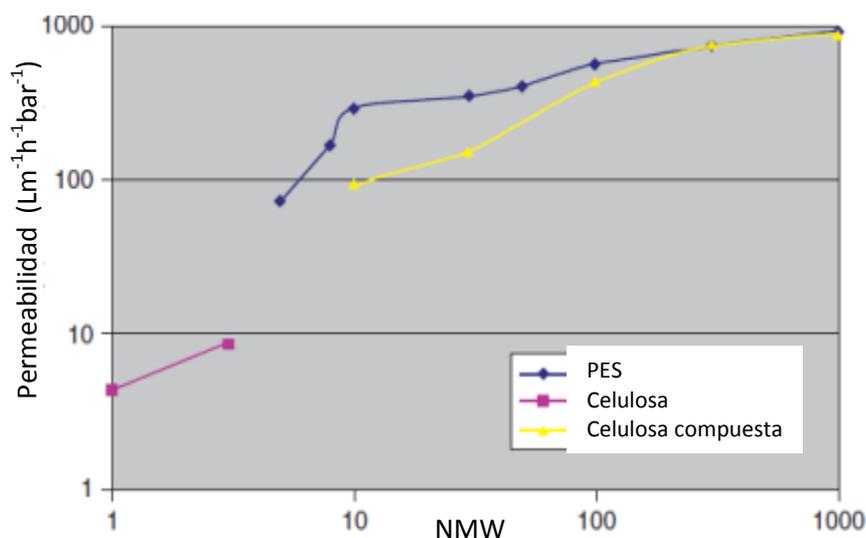


Figura 3.1: Permeabilidad de diferentes membranas

Las membranas de UF son comúnmente empaquetadas en cassettes, espirales, fibras huecas, tubos y láminas planas para su operación comercial. Las propiedades de performance del módulo que interesan son: robustez, hermeticidad, distribución de flujo, bajas caídas de presión, altas TFF, bajos volúmenes muertos y alta recuperación del producto. La importancia de estos atributos varía considerablemente según las aplicaciones.

### 3.2.3 Fundamentos de UF

La UF es operada típicamente en TFF como se muestra en la figura 3.2, donde la membrana es representada por la región sombreada en forma de cruces. La TFF involucra el pasaje de un permeado fluido a través de la membrana (con un vector de flujo perpendicular o normal a la membrana) y un fluido que pasa sobre la superficie de la membrana (con un vector de flujo tangente a la superficie de la membrana).

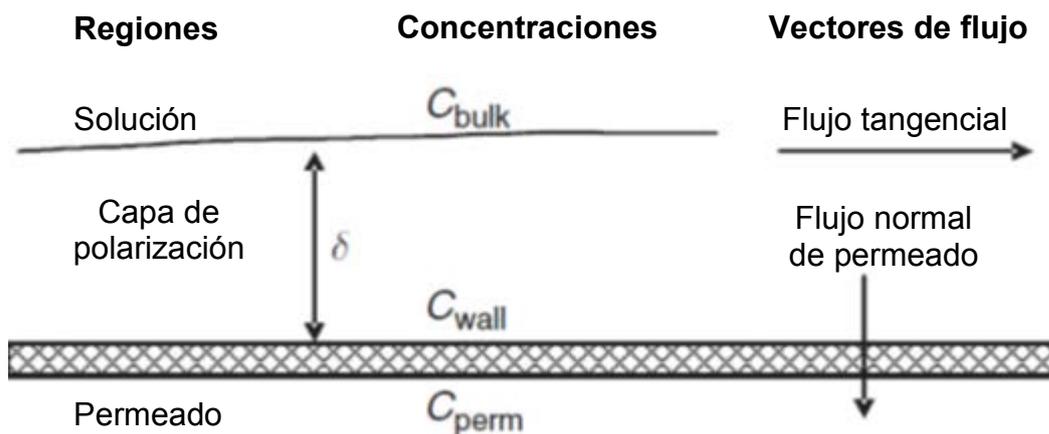


Figura 3.2: Filtrado con flujo tangencial ( $C_{bulk}$ : concentración de la solución,  $C_{wall}$ : concentración en la capa de polarización,  $C_{perm}$ : concentración de permeado,  $\delta$ : espesor de la capa de polarización)

### 3.2.4 Polarización superficial

Los solutos arrastrados por el flujo de permeado normal y retenidos por la membrana, se acumulan en la superficie de la misma, formando una región de alta concentración llamada capa límite de polarización. Mientras que esta región a veces es llamada como capa de gel, se debe ser cuidadoso para distinguir los solutos polarizados que son mantenidos reversiblemente y las capas enlazadas de ensuciamiento que están depositadas en la membrana. Un estado estable es alcanzado relativamente rápido cuando la difusión browniana ayuda al soluto retenido a migrar fuera de la superficie de la membrana, mientras el flujo tangencial convectivo acarrea los solutos a lo largo de la superficie de la membrana y el flujo convectivo normal arrastra los solutos hacia la membrana. El transporte de vuelta que lleva a la operación a un estado estable le da a la TFF una gran capacidad. La elevada concentración en la superficie de la membrana es llamada  $C_{wall}$  (como la visualizan Vilker et al., 1981 y McDonough et al., 1995).

La convección tangencial permite derivar un balance de masa para un único soluto en una dimensión (1D), obteniendo así la ecuación de polarización (Brian, 1966):

$$C_{wall} - C_{perm} = (C_{bulk} - C_{perm}) \left( \frac{J}{k} \right) \quad (3.2)$$

Donde  $k$  se define como el coeficiente de transferencia de masa (es la razón de la difusividad Browniana al espesor  $\delta$  de la capa límite) y  $J$  es el flujo volumétrico por unidad de área.

El coeficiente de transferencia de masa  $k$  y el espesor de la capa límite son dependientes del flujo tangencial. Para altas velocidades de flujo de permeado, la concentración del soluto completamente retenido sobre la membrana puede exceder de manera significativa hasta 100 veces la concentración en el seno del flujo tangencial. Esto puede impactar en el ensuciamiento de la membrana.

### 3.2.5 Retención

El pasaje intrínseco por la membrana o coeficiente “de tamiz” (sieving) se define como  $S_i = (C_{perm}/C_{wall})$ , mientras que la retención de la membrana o rechazo se define como  $R_i = 1 - S_i$ . El pasaje intrínseco es inherente a la membrana y al soluto, mientras que el pasaje de soluto observado  $S_0 = (C_{perm}/C_{bulk})$  varía con la polarización. La ecuación 3.2 puede ser reordenada para demostrar que el pasaje de soluto observado depende del pasaje intrínseco y de la polarización:

$$S_0 = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{S_i} - 1\right)^{\left(-\frac{J}{k}\right)}} \quad (3.3)$$

El pasaje intrínseco y el observado son similares a bajos flujos de permeado; para altos flujos, la concentración sobre la membrana puede incrementarse significativamente como resultado de la polarización. Esto causa que el pasaje observado se incremente y alcance el 100%, más allá del valor del pasaje intrínseco.

Para sistemas multicomponentes, las interacciones de van der Waals ocurren en la capa de polarización y no en los poros de la membrana. La presencia de grandes solutos que polarizan sobre la superficie de la membrana disminuirá la concentración sobre la pared de los solutos más pequeños y disminuirá su pasaje.

### 3.2.6 Flujo

Un modelo empírico de flujo de gel para los solutos retenidos puede ser obtenido de la ecuación 3.2 haciendo  $C_{perm} = 0$  y colocando  $C_g$  (o concentración de gel) igual a  $C_{wall}$  para obtener la ecuación:

$$J = k \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_{bulk}}\right) \quad (3.4)$$

El modelo de gel indica que el flujo es independiente de las presiones aplicadas a través de la membrana o de la permeabilidad de la membrana. La figura 3.3 muestra que la ecuación 3.4 puede dar un buen ajuste a los datos que se encuentran en un determinado rango pero no correlaciona para bajas concentraciones donde el flujo es determinado por la permeabilidad de la membrana. Más allá del nombre de gel, los solutos a la concentración de  $C_g$  obtenidos de las gráficas no corresponden literalmente a una fase separada en forma de gel. El coeficiente de transferencia de masa  $k$  depende de la velocidad de flujo tangencial y del tipo de soluto. Tanto el coeficiente de transferencia y la concentración de gel se incrementan con la temperatura.

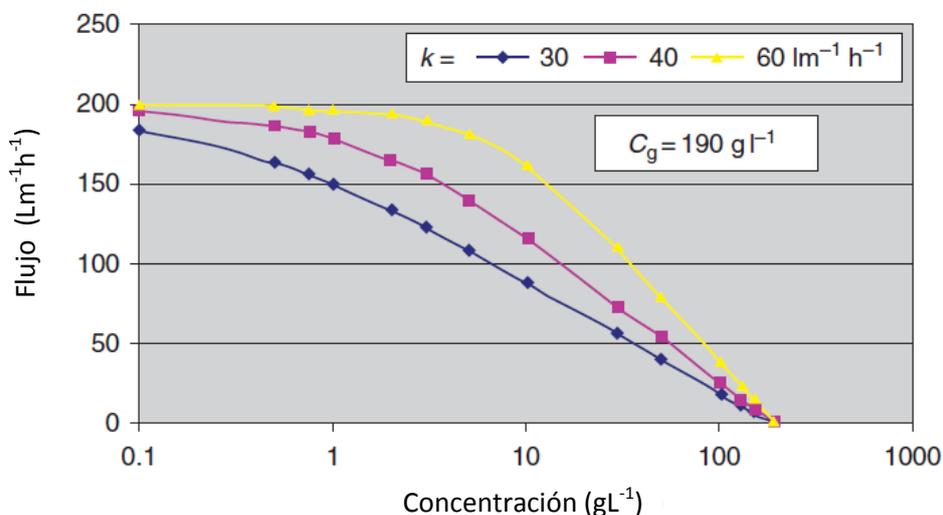


Figura 3.3: Flujo vs concentración

La figura 3.4 muestra las curvas típicas de flujos versus la TMP (diferencia de presión transmembrana) para un módulo donde la presión de alimentación varía a lo largo del canal de alimentación

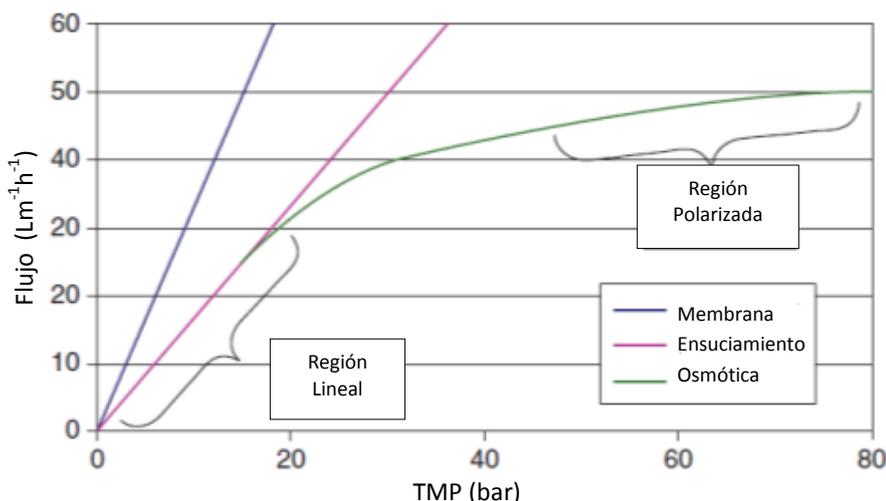


Figura 3.4: Flujo vs Presión transmembrana (TMP)

El comportamiento de una membrana sucia (fouled) en un líquido con solutos demuestra una sección de bajo flujo / bajo TMP, llamada región lineal que es dependiente de la TMP pero independiente del flujo cruzado y de la concentración de la alimentación. Esta zona puede aparecer porque la membrana está sucia, o bien, si la membrana está limpia y la permeabilidad es baja. Una sección de alto flujo / alto TMP es llamada zona de polarización. La región de polarización es donde el modelo de gel puede ser aplicado y es donde el flujo es independiente de la TMP pero dependiente del flujo cruzado y la concentración en la alimentación. Es extremadamente contraintuitivo que el flujo sea independiente de las diferencias de presiones a través de la membrana pero que sea dependiente del flujo (como resultado de las diferencias de presiones) paralelo a la superficie de la membrana. Este peculiar resultado es la consecuencia de la polarización superficial ( $C_{wall} > C_{bulk}$ ). Entre la zona lineal y la región controlada por polarización se encuentra un cambio de pendiente de la curva de flujo.

### 3.2.7 Coeficientes de transferencia másica

Los coeficientes de transferencia de masa para un soluto y un solvente newtoniano en varios módulos y regímenes de flujo pueden ser correlacionados por la ecuación 3.5, cuyas constantes se encuentran en la tabla 3.2:

$$Sh = aRe^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^e \quad (3.5)$$

Donde  $Sh$  es el número de Sherwood,  $Re$  es el número de Reynolds,  $Sc$  es el número de Schmidt y  $d_h$  es el diámetro hidráulico.

Geometría	Flujo	a	b	c	e	Fuente
Tubo	Laminar	1,62	0,33	0,33	0,33	Leveque, (1928)
Rendija	Laminar	1,86	0,33	0,33	0,33	Leveque, (1928)
	Turbulento	0,023	0,80	0,33	-	Gekas y Hallstrom, (1987)
	Turbulento	0,023	0,875	0,25	-	Deissler, (1961)
Espaciado	-	0,664	0,50	0,33	0,50	DaCosta et al., (1994)
Célula agitada	Laminar	0,23	0,567	0,33	-	Smith et al., (1968)
Rotacional	Laminar	0,75	0,50	0,33	0,42	Holeschovsky y Cooney, (1991)

Tabla 3.2: Correlaciones de transferencia de masa

La ecuación 3.4 indica que el flujo depende del coeficiente de transferencia de masa. El incremento de dicho coeficiente puede ser logrado: 1) incrementando el esfuerzo de corte sobre la superficie de la membrana aumentando la velocidad del flujo tangencial, menor altura de canales, o moviendo mecánicamente la membrana a través de giros o vibración; 2) alterando la geometría del canal de alimentación para incrementar el mezclado turbulento en la dirección normal utilizando pantallas o canales curvos para introducir vórtices tipo Dean o Taylor; 3) introduciendo flujos pulsantes en el canal de alimentación, o inyecciones periódicas de burbujas de gas; 4) generando fuerzas centrífugas, gravitacionales o electromagnéticas para aumentar el transporte en la capa límite fuera de la membrana; 5) introduciendo grandes partículas en la alimentación que interrumpen la capa límite y causan una difusión de corte inducida; y 6) invirtiendo periódicamente la circulación del permeado (back flushing). Estos métodos alteran lo mostrado en la figura 3.4, pero se puede definir un coeficiente de transferencia de masa promedio.

### 3.2.8 Ensuciamiento

El ensuciamiento se refiere a la reducción en la permeabilidad del solvente puro causada por el soluto cuando se adsorbe o queda atrapado en la membrana. Se revierte limpiando, pero no cuando se invierte la dirección del flujo de permeado o cambiando las condiciones de operación hidráulicas como la polarización. Como se observa en la figura 3.4, el ensuciamiento puede mover el cambio de pendiente a grandes presiones. Para ensuciamientos extremos, puede llegar el caso de tener que operar en la región lineal donde la

permeabilidad “fouled” domina el flujo. El ensuciamiento puede ser progresivo y causar una declinación continua en el flujo durante el tiempo. El ensuciamiento puede cambiar las propiedades de retención de la membrana.

La química de la membrana y los tratamientos superficiales están diseñados para minimizar las fuerzas intermoleculares que gobiernan la adsorción haciendo que la superficie sea muy hidrofílica en las aplicaciones donde el agua es el solvente. Se puede operar por encima del flujo crítico donde la capa de polarización sigue creciendo porque los solutos se dirigen por convección más rápidamente a la membrana que lo que retornan al seno de la solución. Para soluciones pegajosas, esta capa de polarización puede formar una torta de ensuciamiento que no es reversible cambiando las condiciones de operación.

Estos mecanismos sugieren de que se podría alterar la química de la membrana y de la solución para reducir la adsorción, usando un poro de membrana más pequeño para prevenir que el soluto quede atrapado, y trabajar a condiciones menores a las de polarización (por ejemplo, bajos TMP, soluciones más diluidas, y mayores coeficientes de transferencia de masa) para reducir la torta.

### **3.2.9 Operación en un solo paso**

La configuración de un solo paso es utilizada para sistemas NFF (sin retenido) o diluciones con módulos de TFF que funcionan en modo NFF. La concentración de los componentes cambia en el canal de retenido. Para corrientes no diluidas, un solo paso a través del módulo puede llegar a ser insuficiente tanto para generar el flujo de permeado deseado o el retenido concentrado.

### **3.2.10 La ultrafiltración y la concentración de pectina**

En el caso de la pectina de manzana, la pectina extraída es pasada por un filtro prensa y luego es clarificada por enzimas antes de ser concentrada y purificada por ultrafiltración y diafiltración respectivamente. La pectina de manzana es concentrada desde aproximadamente 1% hasta 3-6% TS, lo que corresponde a una reducción de volumen de 3 a 6 veces. Además, esta etapa remueve los azúcares y sales de la pectina de manzana y se alcanza un cierto

grado de decoloración. La pectina de manzana es secada por un spray y molida antes de ser blanqueada con azúcar o dextrosa para estandarizar su poder gelificante. Además, es posible aplicar ósmosis inversa en el permeado de la ultrafiltración para poder separar agua pura de esta corriente, la cual puede ser reciclada al proceso, y a la corriente del retenido, la cual puede ser tratada por UF. La UF divide el retenido de la ósmosis inversa en un subproducto coloreado del lado del retenido y una corriente de permeado que contiene fructosa y glucosa, la cual puede ser purificada y concentrada por evaporación.

En nuestro caso, luego de la extracción, la pectina cítrica es clarificada en un decantador o un separador de alta velocidad (una centrífuga) antes de ser concentrada y purificada por UF. La pectina cítrica es concentrada desde 0.7-1% hasta 3-4% TS combinada con una reducción en las impurezas de bajo peso molecular como las sales. El concentrado de pectina cítrica puede ser precipitado con alcohol para remover otras impurezas y producir pectinas de alto peso molecular, o bien puede ser desesterificada por la adición de amonio para producir pectinas de bajo peso molecular. En el paso final, la pectina cítrica es secada por spray, molida y blanqueada, de manera similar a la pectina de manzana. Además, en la producción de pectina cítrica, se puede recuperar el agua del permeado de UF por purificación usando RO (Lipnizki, 2010).

### **3.3 MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.3.1 Materiales**

Ver sección 1.3.1.

#### **3.3.2 Determinaciones fisicoquímicas**

##### **3.3.2.1 S.I.A.**

Ver sección 1.3.2.1.

##### **3.3.2.2 Humedad**

Ver sección 1.3.2.2.

### 3.3.2 Métodos

#### 3.3.2.1 Método de extracción de pectina

Ver sección 2.4.3.1.

#### 3.3.2.2 Método de concentración por ultrafiltración

El equipo utilizado para realizar los ensayos de ultrafiltración fue la unidad P-28, fabricada por la empresa Celfa.

El equipo P-28 es una unidad pequeña de laboratorio diseñada para testear discos de membrana o cartuchos de fibra hueca. Dependiendo de la membrana testada, la unidad puede efectuar microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa o pervaporación (con diferentes presiones de operación).

La unidad permite trabajar a presiones de hasta 40 bares, velocidades de flujo de 0,1-6 m/s sobre la membrana y temperaturas de 0-90 °C.

##### Especificaciones del equipo

Membranas:

- Discos de membrana de 75 mm de diámetro

##### Rango de presión en el lado del retenido

- Entre 1 y 8 bares con una válvula reguladora sobre el reciclo del retenido al recipiente de carga (la bomba impulsora aguas arriba de la celda de filtración, y la válvula aguas abajo antes de retornar al recipiente de carga), o desde 8 hasta 40 bares conectando el recipiente a un cilindro de nitrógeno.

##### Rango de temperatura

- 0-90 °C con agua de un baño termostático externo, que se recircula por un encamisado del recipiente de carga.

##### Velocidad de flujo del retenido

- 0.1-6 m/s con control de velocidad regulando las rpm de la bomba de engranaje que recircula la corriente del retenido.

##### Volumen de alimentación

- Máximo 500 mL (volumen del recipiente de carga).

A fin de mantener la temperatura constante se utilizó un baño termostático marca Haake, TYP: 001-4200/19400534/13. La temperatura se mantuvo en 30 °C, cercana a la ambiental, ya que en este estudio se pretende evaluar el proceso de UF sin control de regulación de temperatura en el proceso industrial.

Las membranas utilizadas, distribuidas por la firma SINTORGAN, son marca Omega, de 76 mm de diámetro y un tamaño de corte de 10K (P/N OM010076). Son membranas de polietersulfona, que proveen altos flujos de permeado y tienen baja afinidad con proteínas comparadas con las membranas de celulosa regenerada. Esto permite reducir los tiempos de procesamiento y altas recuperaciones. Estas membranas pueden ser lavadas y reusadas, para ello se siguieron las recomendaciones del fabricante que consisten en aplicar una solución de 200 ppm de hipoclorito de sodio.

Dichas membranas proveen, según el fabricante, un flujo de agua pura de 0,7-1,9 mL/min/cm<sup>2</sup> a 3,7 bar y un flujo de soluto de 0,2-0,32 mL/min/cm<sup>2</sup> a 3,7 bar (medido para albumina en una solución buffer salina al 0,2% a 25°C). El rango de temperatura de trabajo para estas membranas es de 0 a 40 °C.

A fin de verificar la resistencia de la membrana  $R_m$ , se ensayó con agua pura a diferentes presiones.

Luego el equipo anteriormente descripto fue alimentado con 4 extractos pectínicos, obtenidos con la técnica detallada en la sección 2.4.1.3, de concentraciones 0,11, 0,053, 0,022 y 0,013 g S.I.A./g extracto. El proceso se realizó a una temperatura constante de 30°C y se midieron los flujos de permeado para el intervalo de presiones desde 1 hasta 5 bar. Las medidas de flujo fueron tomadas cronometrando 10 segundos y pesando el permeado obtenido.

Para evaluar la eficiencia de separación de la membrana se analizó el S.I.A. del permeado.

Finalmente, con el objetivo de evaluar el ensuciamiento se volvió a realizar la curva de calibrado con agua pura para verificar la existencia o no de este fenómeno.

### 3.4 RESULTADOS

#### 3.4.1 Concentración por UF del extracto pectínico

La curva experimental de flujo de agua versus presiones transmembrana se presenta en la figura 3.5.

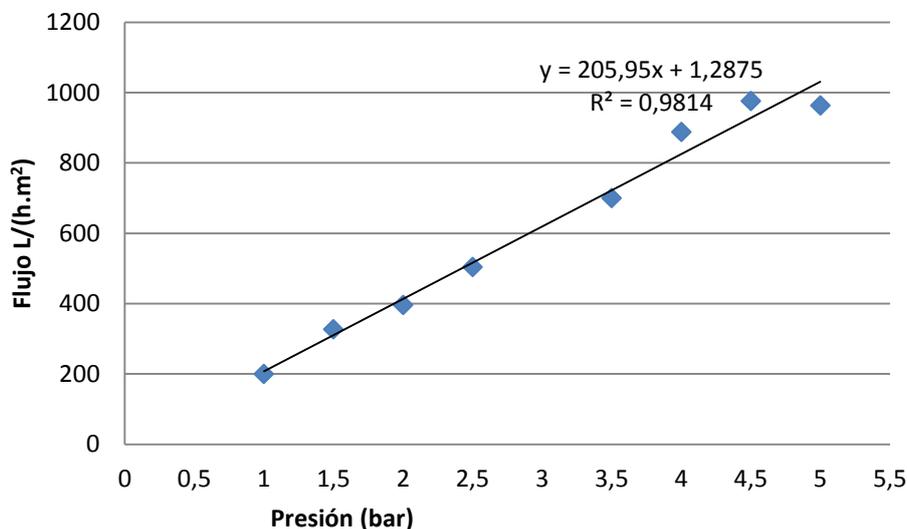


Figura 3.5: Flujo de agua a 30 °C en función de la presión transmembrana.

Como era de esperar el flujo varía linealmente con la presión transmembrana. Utilizando la ecuación del modelo de resistencia que publica Cheryan (1998):

$$J_{inst} = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (3.6)$$

Donde:

$J_{inst}$ : es el flujo instantáneo

$R_m$ : Resistencia intrínseca de la membrana

Es de destacar que  $R_m$  ya incluye la viscosidad del fluido.  $R_m$  es un parámetro útil para modelar el proceso, para evaluar la efectividad de la operación de limpieza y para verificar la estabilidad de la membrana a lo largo del tiempo. De la pendiente de la curva resulta entonces que  $R_m = 0,48 \text{ kPa/LMH}$ , valor similar al obtenido por Nabetani et al. (1990).

La variación de flujo durante la ultrafiltración de las soluciones de pectina se presenta en la figura 3.6. Si bien se intentó evaluar el rango completo de presiones 1-5 bar para todas las concentraciones, esto sólo se logró para las concentraciones más diluidas (0,013 y 0,022 g S.I.A. / g extracto). Para la solución de 0,053 g S.I.A. / g extracto se pudo tomar un primer valor recién a

los 2 bar de presión transmembrana, que fue la presión mínima a la que se observó flujo del permeado, y se logró una presión final máxima de 4,5 bar ya que a presiones mayores el manómetro del equipo no se mantenía estable. Para la solución más concentrada de 0,11 g S.I.A. / g extracto ocurrió algo parecido pero con una presión inicial para observar flujo de permeado de 2,5 bar y una presión final de 4 bar. Es claro que se obtienen mayores flujos de permeado a menores concentraciones de pectina. Para las dos soluciones más diluidas se observa el típico comportamiento de una curva de ultrafiltración, con una primera zona donde el flujo varía linealmente con la presión transmembrana y una segunda zona más plana, donde el efecto de polarización de concentraciones ya es apreciable. Para las dos soluciones más concentradas, el flujo se mantiene casi constante con la presión, lo que estaría indicando que el fenómeno difusivo ya controla totalmente el proceso. La concentración de 0,11 g S.I.A. / g de extracto (11%) es claramente mayor que la concentración de gel obtenida por Pritchard et al. (1995) para pectina, y esto explicaría porque no hay región lineal para esta concentración.

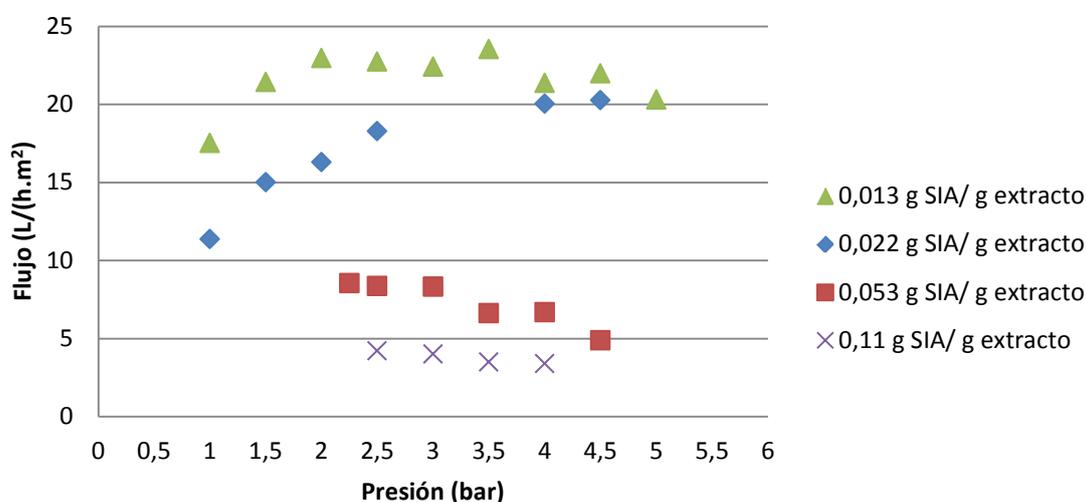


Figura 3.6. Variación del flujo de permeado con la presión transmembrana para diferentes concentraciones de pectina en la alimentación.

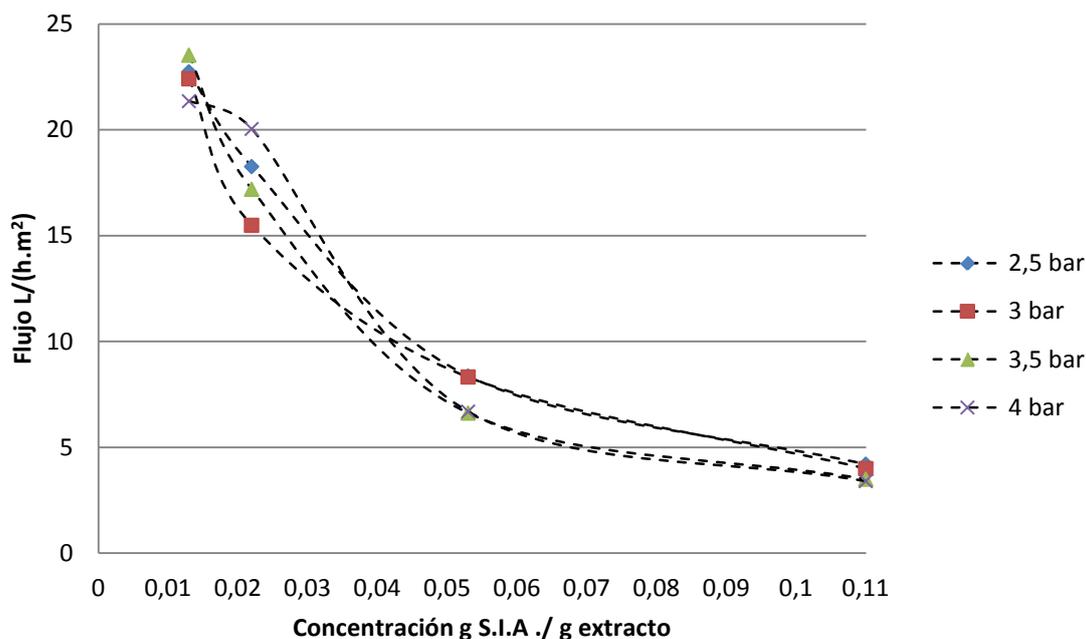


Figura 3.7: Variación del flujo de permeado con la concentración de pectina en la alimentación.

En la figura 3.7 se ilustra la variación del flujo de permeado con la concentración de pectina de la alimentación para diferentes presiones, por encima de 2 bar (cuando ya domina el efecto difusivo). El comportamiento es similar para las 4 presiones evaluadas y el flujo de permeado disminuye exponencialmente con la concentración de pectina en la alimentación. Las curvas coinciden debido a que la presión ya no ejerce un efecto significativo sobre el flujo.

Una conclusión importante desde el punto de vista económico es que la presión transmembrana a adoptar para el proceso industrial no debe superar 2,5 bar porque presiones mayores requieren mayores costos de instalación y operación, sin beneficio en acelerar el proceso.

Otra información importante que aporta la figura analizada es que, debido a que la concentración de alimentación no varía prácticamente durante las experiencias (la pequeña cantidad de permeado obtenido no alcanza a alterar la concentración del retenido), la figura 3.7 puede también tomarse como el flujo de permeado vs concentración instantánea en el retenido, en una ultrafiltración batch (en que esa concentración varía con el tiempo).

Al permeado se le analizó el S.I.A. en todos los ensayos, y en ninguno de ellos arrojó un valor medible, por lo tanto la pectina no pasa a través de la membrana utilizada, y el coeficiente de rechazo es igual a 1.

Luego de cada medición se procedió al lavado de la membrana con una solución de hipoclorito de sodio siguiendo las recomendaciones del fabricante, y posteriormente se volvió a realizar la curva con agua pura para determinar la resistencia de la membrana, resultando una recuperación completa en la permeabilidad de la misma.

Los flujos obtenidos en el presente estudio que varían desde 3,4 L/h/m<sup>2</sup> para 0,11 g S.I.A. / g extracto a 4 bar hasta 22,7 L/h/m<sup>2</sup> para 0,013 g S.I.A. / g extracto a 2,5 bar, se acercan a los obtenidos por otros autores, como se observa en la tabla 3.3.

Alimentación	Concentración de pectina	Presión Transmembrana	Flujo L/h/m <sup>2</sup>	Membrana
De la Torre et al., (2009)	0,2 %	0,02 bar	17	Membrana hidrofílica PES
Sulaiman et al., (2001)	0,05%	2 bar	15	Membrana polietersulfonada
Sulaiman et al., (2001)	0,25%	2 bar	5	Membrana polietersulfonada
Stechina, (2005)	21 %	7,6 bar	19,11	Membrana polietersulfonada

Tabla 3.3: Flujos de permeado en la ultrafiltración de pectina publicados en la bibliografía.

### 3.4.2 Optimización del proceso de extracción de pectina de naranja incluyendo la ultrafiltración del extracto

#### 3.4.2.1 Generalidades

A fines de evaluar si la pre concentración por ultrafiltración optimizaría un proceso industrial de producción de pectina de naranja, se incluirá esta operación con el conocimiento experimental generado en este capítulo.

Las etapas de acondicionamiento de materia prima y extracción se mantienen igual que en el capítulo 2. Las diferencias con el proceso planteado oportunamente surgen desde ese punto en adelante, ya que se incorpora la ultrafiltración como método para pre concentrar el extracto antes de ingresar al evaporador.

Como el costo de inversión de este proceso es mayor al incorporar el equipo de UF, se especificará una mayor concentración final en el evaporador a fin de secar el producto obtenido en un secadero spray, para obtener una pectina en polvo que posee mayor valor agregado que el concentrado que se consideró en el capítulo 2. El precio de venta asignado es de 30 U\$S el kilogramo de pectina en polvo. Si bien el concentrado es un producto que no requiere una disolución para utilizarlo en una formulación, requiere frío para asegurar su estabilidad, en cambio la pectina en polvo es completamente estable si el ambiente se mantiene seco, aunque su disolución es más compleja y será analizada oportunamente en el capítulo 4.

### 3.4.2.2 Ultrafiltración

Se trabajará a 2,5 bar de presión ya que se verificó experimentalmente que a esta presión comienza la región controlada por polarización y se tomará como ecuación de variación de flujo con la concentración la obtenida para dicha presión:

$$J_{\text{permeado}} = 0,4573x^{-0,923}$$

donde x es la concentración de pectina medida en g S.I.A. / g extracto.

Para evaluar el costo de la ultrafiltración se debe obtener el área de membrana, ésta se calcula a partir de:

$$A_m m^2 = \frac{\text{Caudal de permeado } \frac{kg}{h}}{\text{Flujo de permeado promedio } \frac{kg}{h \cdot m^2}}$$

El costo en dólares se calculó según la ley de potencia reportada por Montagna et al. (2000):

$$C (U\$S) = 2900.0,85 \cdot A_m$$

Esta ecuación incluye el costo de inversión en las membranas propiamente dichas, más el conjunto de equipos para alojarlas y operar la instalación: carcasas, cañerías, bombas, tanques, instrumentación, etc.

El caudal de permeado se calcula como:

$$\text{Caudal de permeado } \frac{kg}{h} = \text{Caudal de alimentación } \frac{kg}{h} - \text{Caudal de concentrado } \frac{kg}{h}$$

$$\text{Caudal de permeado} = 278 \cdot R_s - \frac{278 \cdot R_s}{FC}$$

Donde FC es el factor de concentración, y es la razón entre la masa de alimentación y la masa de concentrado.

El flujo de permeado promedio se puede calcular a través de la ecuación de Cheryan (1998):

$$J_p = J_f + \frac{2}{3} \cdot (J_i - J_f)$$

Donde  $J_p$ ,  $J_f$  y  $J_i$  son los flujos promedio, final e inicial respectivamente. Dichos flujos están en función de la concentración de pectina en las diferentes corrientes, por lo tanto aquí utilizaremos la ecuación de flujo obtenida experimentalmente haciendo:

Para calcular  $J_f$  se utiliza:

$$\frac{g \text{ SIA}}{g \text{ concentrado}} = \frac{w_{lo}}{278 \cdot R_s} \cdot FC$$

Para calcular  $J_i$  se utiliza:

$$\frac{g \text{ SIA}}{g \text{ extracto}} = \frac{w_{lo}}{278 \cdot R_s}$$

$w_{lo}$  es la cantidad de pectina total en el extracto obtenido en la etapa de extracción, que depende del coeficiente de difusión hallado experimentalmente y del tiempo de extracción.

Según Lipnizki (2010), industrialmente se utiliza un factor de concentración máximo de 6. Por lo tanto asignaremos dicho valor como cota superior, pero lo dejaremos como una variable de proceso a optimizar.

Para acoplar la etapa de UF batch, a un proceso de producción continuo se utilizarán dos equipos de UF en paralelo. Y para minimizar el ensuciamiento se aplicarán algunas de las técnicas que recomienda la bibliografía que incluyen backflushing (circular permeado hacia el retenido por poco tiempo), apagar la bomba y volverla a encender y principalmente, asegurar flujo turbulento, como así también se realizarán los lavados periódicos de los equipos.

### 3.4.2.3 Evaporación

Para calcular el costo de evaporación, que incluye tanto el vapor a utilizar como el costo anualizado del equipamiento, utilizaremos el mismo esquema de cálculo que en el capítulo 2, con los siguientes cambios: el producto a la entrada del evaporador posee la concentración con la que sale del equipo de ultrafiltración, por lo tanto depende del FC de la UF, el  $w_{lo}$  y el  $R_s$  del proceso de extracción. Según Stechina (2005), la concentración de entrada al secadero spray debe ser de por lo menos el 40% para obtener un polvo de calidad, luego se impondrá dicho valor como concentración de salida.

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \text{Caudal de concentrado} &= \frac{278 \cdot R_s}{FC} \\ \text{Agua a evaporar} &= \frac{278 \cdot R_s}{FC} - \frac{w_{lo}}{0,4} \\ Q_{evap} &= \text{Agua a evaporar} \times 540 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \\ \text{Consumo de vapor} &= \frac{Q_{evap}}{517,3 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}} \end{aligned}$$

Para calcular las áreas del evaporador y condensador tendremos en cuenta que el concentrado de UF entra a 30 °C. El resto de las temperaturas responde a las mismas consideraciones aplicadas oportunamente en el capítulo 2.

$$\begin{aligned} A[m^2] &= \frac{\Delta H[\text{kcal/hr}]}{U \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right] \Delta T_{ml} [^\circ\text{C}]} \\ A_{evap}[m^2] &= \frac{Q_{evap} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{hr}} \right]}{600 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right] \frac{(132,9 - 30) - (132,9 - 100)}{\ln \frac{132,9 - 30}{132,9 - 100}} [^\circ\text{C}]} \\ A_{cond}[m^2] &= \frac{Q_{evap}[\text{kcal/hr}]}{730 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right] \frac{(100 - 25) - (45 - 25)}{\ln \frac{100 - 25}{45 - 25}} [^\circ\text{C}]} \end{aligned}$$

Los costos de inversión se calculan con la ecuación de Douglas 2.17.

#### 3.4.2.4 Secado spray

La cantidad de agua a eliminar en el spray es el total de la misma que se encuentra en el producto a la salida del evaporador, por lo tanto, a través de un sencillo balance de masa se obtiene que:

$$\text{Agua a evaporar en spray} = \frac{w_{lo}}{0,4} - w_{lo}$$

Para calcular el costo del equipo aplicamos la ecuación de Couper et al., (2012).

$$\text{Costo del spray U\$S} = F \cdot \exp(0,8403 + 0,8526(\ln X)) - 0,0229(\ln X)^2$$

$$30 < X < 3000 \frac{lb}{h} \text{ evaporación}$$

Donde X son las libras / h de agua evaporada. Donde F es 1 por el material del equipo (acero inoxidable).

El resultado se afecta por un factor de 0,375 a fin de anualizar el costo.

#### 3.4.2.5 Costo de la mano de obra

Además de los 5 empleados que trabajan diariamente en las etapas preexistentes, debemos incorporar 2 más para operar el equipo de UF y el del secadero spray, por lo tanto el costo de este ítem asciende a 81900 U\$S.

#### 3.4.2.6 Vapor

El único costo de los insumos que ha cambiado es el del vapor, debido a que la concentración final del producto a la salida del evaporador es mayor, por lo tanto se aplicará nuevamente la ecuación 2.19 donde se calcula la masa de vapor en la ecuación de Ulrich y Vasudevan (2006); los factores de la ecuación se mantienen constantes.

#### 3.4.2.7 Electricidad

Además de la energía calculada en la sección 2.5.4.3.2, debemos evaluar si el consumo de la bomba del proceso de UF es significativo. En la figura 3.8 se esquematiza el flujo de las diferentes corrientes en el equipo de UF.

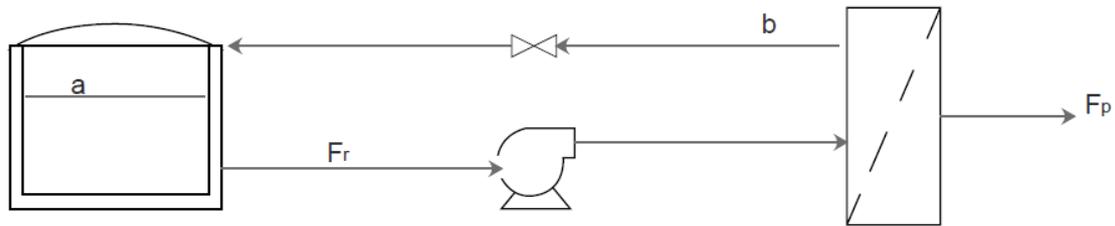


Figura 3.8: Corrientes intervinientes en el proceso de UF

$F_r$  es el caudal del reciclo (flujo de retenido), dicho reciclo es necesario para llegar a la concentración deseada del retenido. Se adopta este flujo en 10 veces el  $F_p$  (flujo de permeado promedio) a fin de generar turbulencia. Ambos flujos son máscicos en kg / s.  $P_a$  es el  $\Delta P$  en el módulo y es de 0,5 atm, y  $P_b$  es el  $\Delta P$  transmembrana y es de 2,5 atm.

Por lo tanto:

$$P_a - P_b = 0,5 \text{ atm} + 2,5 \text{ atm} = 3 \text{ atm} \cdot 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} = 304 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

La velocidad del fluido en a es  $V_a = 0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  y la velocidad en b es  $V_b = 3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  que es la velocidad usual de líquidos en cañerías.

La altura a es  $Z_a = 0 \text{ m}$  y la altura b es  $Z_b = 2 \text{ m}$ .

Por Bernoulli, la potencia que debe aportar la bomba es:

$$W_p = \frac{P_b - P_a}{\rho} + \frac{v_b^2 - v_a^2}{2} + (Z_b - Z_a) \cdot g$$

donde  $g$  es la aceleración de la gravedad  $9,8 \text{ m/s}^2$ .

Reemplazando por los valores correspondientes:

$$W_p = 304 \cdot 10^3 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}^2} \cdot \frac{1}{10^3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} + 4,5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} + 2\text{m} \cdot 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$W_p = 328,5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

Por lo tanto la potencia de la bomba es:

$$P_p = \frac{W_p}{0,6} \cdot \dot{m} = 547 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot \dot{m}$$

siendo 0,6 la eficiencia mecánica de la bomba y  $\dot{m}$  el caudal máscico que debe bombear la bomba en kg / s.

Si tomamos un flujo promedio de cáscara que entra al extractor de 278 kg / h, y un  $R_s$  de 10, el caudal promedio de extracto en kg / h es:

$$Q_{extr} = 278 \frac{kg \text{ cáscara}}{h} \cdot R_s \frac{kg \text{ agua}}{kg \text{ cáscara}} = 2780 \text{ kg / h}$$

Tomando una reducción de volumen en la UF de 5, el caudal de permeado (promedio) es  $0,8 \cdot Q_{extr}$ , por lo tanto

$$\dot{m} = 0,8 \times 2780 \frac{kg}{h} \times \frac{1}{3600} \frac{h}{s} = 0,62 \frac{kg}{s}$$

Por lo tanto la potencia de la bomba es:

$$P_p = 547 \frac{m^2}{s^2} \times 0,62 \frac{kg}{s} = 339,4 \text{ W} = 0,339 \text{ kW}$$

Considerando 8000 horas por año de operación, y un costo de 0,129 U\$/kWh calculado a partir de la ecuación 2.18, el costo de la energía eléctrica consumida por el equipo de UF es:

$$\text{Costo energía eléctrica UF} = 0,339 \text{ kW} \cdot 8000 \frac{h}{\text{año}} \cdot 0,129 \frac{\text{U\$}}{\text{KW} \cdot h} = 350 \text{ U\$}$$

Se puede afirmar entonces, que el costo de la energía eléctrica consumida por la bomba de la etapa de UF es despreciable respecto a los otros costos considerados en el proceso.

### 3.4.2.8 Optimización con un solver

Una vez calculados los costos de capital e insumos para cada una de las etapas, se puede determinar el valor óptimo de  $R_s$ ,  $\eta$ , tiempo de extracción y factor de concentración de UF para maximizar el beneficio. Aparte de las restricciones utilizadas en el capítulo 2, se agrega la restricción al factor de concentración de que posea un valor máximo de 6.

Análogamente al capítulo 2, se evaluarán los esquemas de extracción en una sola etapa y en dos etapas con flujos cruzados.

#### 3.4.2.8.1 Optimización del proceso con la extracción en una sola etapa (batch)

El esquema de la extracción es el indicado en la figura 2.4, y los balances de masa utilizados se encuentran en la sección 2.5.4.5.1.

En la tabla 3.4 se observan los resultados que arroja el Solver para los valores óptimos de  $R_s$ ,  $\eta$  y FC:

Valores óptimos	$R_s$	8,58
	$\eta$	0,92
	Factor de concentración	6
	Tiempo de extracción (segundos)	3600
Insumos	Solvente	52854 U\$\$
	Costo del vapor para el extractor y el evaporador	348329 U\$\$
Equipos	Extractor	12630 U\$\$
	Evaporador	19181 U\$\$
	UF	166074 U\$\$
	Spray	36201 U\$\$
	Costo de Capital anualizado	335464 U\$\$
Ganancia	Beneficio	433975 U\$\$
	Ventas	1218058 U\$\$

Tabla 3.4: Resultados de la optimización con Solver para una extracción en una sola etapa (los costos reportados son anuales)

Si se compara la tabla 3.4 con la tabla 2.13, se observa claramente que el beneficio es mucho mayor:

- Las ventas son más altas porque el precio de venta de la pectina es mayor, debido a que la pectina que se obtiene de este proceso es mucho más estable que la líquida y solamente requiere un envase que la mantenga protegida de la humedad.
- El aumento en las ventas permite al proceso utilizar mayores relaciones solvente/cáscara, obteniendo así mayores cantidades de pectina, por lo tanto hay un aumento en el costo de solvente, vapor y de los equipos de extracción y evaporación.

El grado de avance óptimo es cercano al obtenido en el capítulo 2 y también está sobre la cota superior impuesta al tiempo de extracción.

En las figuras 3.8 y 3.9 se ilustra la sensibilidad de las distintas respuestas al fijar el grado de avance y  $R_s$  óptimos, a fin de evaluar cómo impacta el factor de concentración de la UF en el beneficio y en los costos.

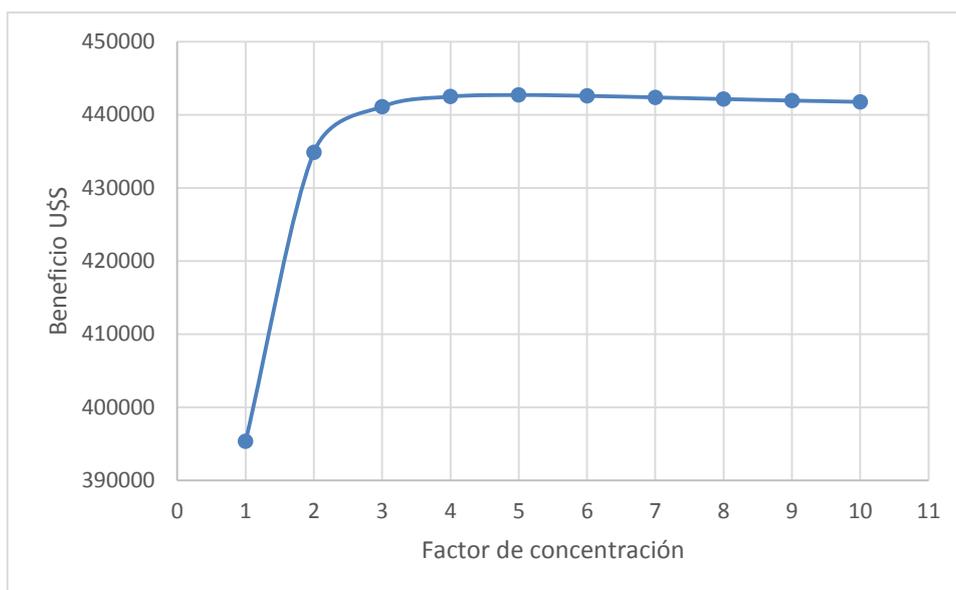


Figura 3.8: Variación del beneficio con el factor de concentración de la UF para  $R_s$  y  $\eta$  óptimos.

En la figura 3.8 se observa claramente que un aumento en el FC implica un aumento de la ganancia, teniendo un óptimo en  $FC = 4,95$  y que si se sigue aumentando más allá del valor óptimo, el FC no incide significativamente en el beneficio.

Este aumento se comprende si se observa la figura 3.9. Un aumento de FC implica una disminución notable en los costos de evaporación, tanto por el equipo como por el vapor de calefacción consumido.

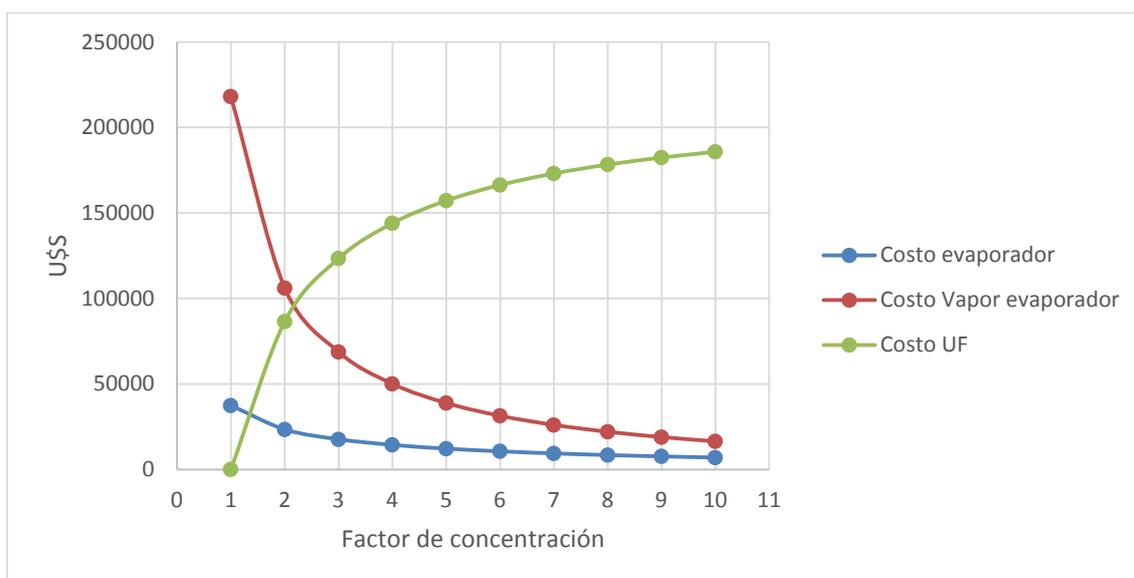


Figura 3.9: Variación de los costos del evaporador, del vapor del evaporador y de la UF con el factor de concentración de la UF para  $R_s$  y  $\eta$  óptimos.

### 3.4.2.8.2 Optimización del proceso con la extracción en dos etapas con flujos cruzados

En esta sección se evaluará el impacto de la UF cuando la extracción se realiza según el esquema de la figura 2.12. Los balances de la sección 2.5.4.6.1 son aplicables aquí también.

Nuevamente, se duplican la cantidad de solvente y el número de extractores (con el incremento de costos asociados).

Los costos relacionados con el evaporador se calculan a partir de la modificación del agua a evaporar:

$$\text{Agua a evaporar} = \frac{278 \cdot R_s \cdot 2}{FC} - \frac{w_{l1}^f + w_{l2}^f}{0,4}$$

El costo del solvente directamente se duplica al duplicarse  $R_s$ .

Teniendo en cuenta estas modificaciones, en la tabla 3.5 se observan los resultados que arroja el Solver para los valores óptimos de  $R_s$ ,  $\eta$  y  $FC$ .

Valores óptimos	$R_s$	8,19
	$\eta$	0,92
	Factor de concentración	6
	Tiempo de extracción (segundos)	3600
Insumos	Solvente	100885 U\$S
	Costo del vapor para el extractor y el evaporador	667783 U\$S
Equipos	Extractor	24537 U\$S
	Evaporador	30124 U\$S
	UF	240938 U\$S
	Spray	49064 U\$S
	Costo de Capital anualizado	446036 U\$S
Ganancia	Beneficio	459925 U\$S
	Ventas	1727155 U\$S

Tabla 3.5: Resultados de la optimización con Solver para una extracción en dos etapas con flujos cruzados

El cambio de esquema solo logró aumentar nuevamente en 10% el beneficio. Esto se debe a que, básicamente, hubo costos que aumentaron significativamente. Los valores óptimos de las variables de diseño no mostraron grandes variaciones. En las figuras 3.10 y 3.11 se puede observar como impacta el  $FC$  en el beneficio y los costos.

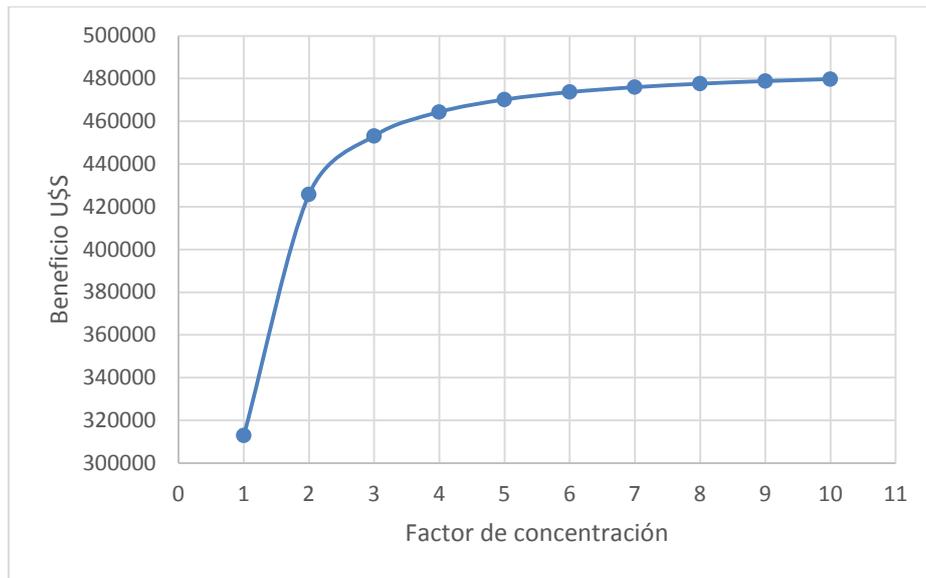


Figura 3.10: Variación del beneficio con el factor de concentración de la UF para  $R_s$  y  $\eta$  óptimos.

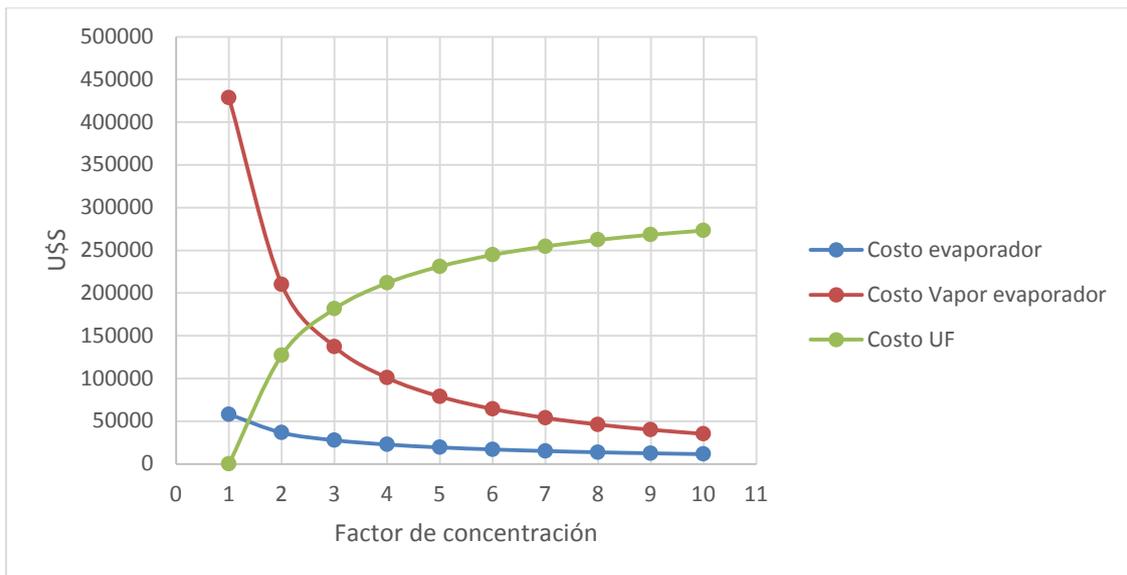


Figura 3.11: Variación de los costos del evaporador, del vapor consumido en el evaporador y de la UF con el factor de concentración de la UF para  $R_s$  y  $\eta$  óptimos.

El impacto es análogo al ilustrado en la sección anterior. Nuevamente el FC obtenido en la UF mejora la economía del proceso disminuyendo el costo del evaporador y del vapor consumido en el evaporador.

## **CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS GELES FORMULADOS CON PECTINA DE CÁSCARA DE NARANJA**

### **4.1 INTRODUCCIÓN**

Como bien se ha aclarado anteriormente, la pectina es un heteropolisacárido que se encuentra en las paredes celulares de las plantas, y es conocido por sus propiedades gelificantes y aplicaciones en la industria farmacéutica. El poder de la pectina radica en que puede revolucionar la estructura de una solución para generar una red gelificada, como así también que es de origen natural y posee numerosas propiedades saludables, lo que ha resultado en el aumento del uso para la formulación de geles comestibles. En efecto, la combinación de características como: origen vegetal, funcionalidad, seguridad a altas concentraciones, disponibilidad comercial para una amplia variedad de productos, y su facilidad de producción y aplicación son algunas de las ventajas de las pectinas sobre otros agentes gelificantes (May, 1997; Holm et al., 2009; Arlttoft et al., 2008; Ramírez et al., 2007). La propiedad de gel de un producto comestible puede ser beneficiosa de muchas maneras. Algunos ejemplos típicos pueden ser tan simples como el placer anticipado y la sensación de relajamiento de un postre gelificado con textura suave (Bourne, (2002)), por el otro lado los geles poseen aplicaciones técnicas para facilitar la ingesta de drogas amargas (Fukui, 2007), o la liberación in situ de drogas para aplicaciones farmacéuticas específicas (Itoh et al., 2007). Para la industria alimenticia, las pectinas han sido usadas en una gran variedad de productos que incluyen bebidas, confituras, panadería, lácteos y productos cárnicos.

Recordemos que la molécula central de la pectina es una cadena lineal de ácido  $\alpha(1,4)$ -D-galacturónico interrumpida ocasionalmente por residuos de (1,2)-L-ramnosa. Las pectinas pueden ser divididas en dos grupos estructurales: pectinas de alto metoxilo (HMP's) con un grado de esterificación (DE) (o metoxilación/metilación, DM), de más del 50%, y pectinas de bajo metoxilo (LMP's) con un DE menor al 50%. Algunos grupos carboxilos del ácido galacturónico pueden ser sustituidos con grupos amidados. Esta clase de pectinas son llamadas pectinas de bajo metoxilo amidadas (ALMP's) y son caracterizadas por su grado de amidación (DA). Los factores intrínsecos como DE y DA (Matia-Merino et al., 2004), grado de polimerización (DP) o longitud de

cadena, y patrones de metoxilación son parámetros claves que afectan el comportamiento de las pectinas. Además, factores extrínsecos como concentración de pectina y calcio, pH, temperatura, sólidos solubles totales, y diferentes tipos de azúcares, iones metálicos, afectan significativamente las características de un gel basado en pectina. Muchas interacciones pueden ser anticipadas cuando las moléculas de pectina son utilizadas en la formulación de producto con otras moléculas como carbohidratos, y proteínas. HMP's, LMP's y ALMP's tienen diferentes mecanismos de gelificación. Según Yeoh et al. (2008), la naranja posee pectinas de bajo metoxilo.

A fin de evaluar la calidad de pectina obtenida en el proceso de extracción aplicado en la presente tesis, resulta necesario describir la calidad de las mismas, para ello se analizarán las propiedades texturales de los geles obtenidos formulados con pectina.

## **4.2 ANTECEDENTES**

### **4.2.1 Mecanismo de gelificación de las pectinas de bajo metoxilo**

El mecanismo de gelificación de las LMP's depende del número y secuencia de grupos carboxilos consecutivos y de la concentración de calcio. Los primeros requerimientos son intrínsecos a la pectina e incluyen no solo el patrón de distribución de grupos carboxilos libres en el dominio del homogalacturano, sino que también la frecuencia y distribución de ramnosa, grupos acetilos, grupos amidados y el peso molecular de la pectina. El segundo requerimiento es extrínseco a la pectina e involucra la concentración de calcio, el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Axelos y Thibault, 1991).

### **4.2.2 Consideraciones estructurales**

La teoría de gelificación de las HMP's no es válida para las LMP's, aunque las características de los geles son gobernadas por un número de propiedades macromoleculares idénticas, por ejemplo, composición, tamaño y conformación, inherente en el polímero. Además, la gelificación de las LMP's es considerada como la formación de un reticulado continuo, similar a las HMP's, pero con puentes iónicos de calcio entre dos grupos carboxilos pertenecientes a dos cadenas diferentes y cercanas.

### 4.2.3 Mecanismo y estructura de las zonas de unión

La elucidación del mecanismo de la gelificación de las LMP's recae principalmente en el bien conocido modelo de la caja de huevo (fig 4.1). El mecanismo involucra zonas de unión creadas por la asociación ordenada de galacturanos, donde las secuencias específicas de los monómeros del ácido galacturónico en cadenas paralelas o adyacentes son unidos intermolecularmente a través de uniones electrostáticas e iónicas de los grupos carboxilos (fig 4.1). Es aceptado generalmente que las uniones consisten en dímeros en simetría helicoidal  $2_1$ . Los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilos, el anillo de oxígeno, y el puente de átomos de oxígeno de la componente azucarada participan en el proceso de unión con sus pares de electrones libres. La vida de la unión depende de la fuerza de los enlaces electrostáticos. La presencia de grupos metilados en la cadena principal limita la presencia de las zonas de unión que llevan a la formación del gel.

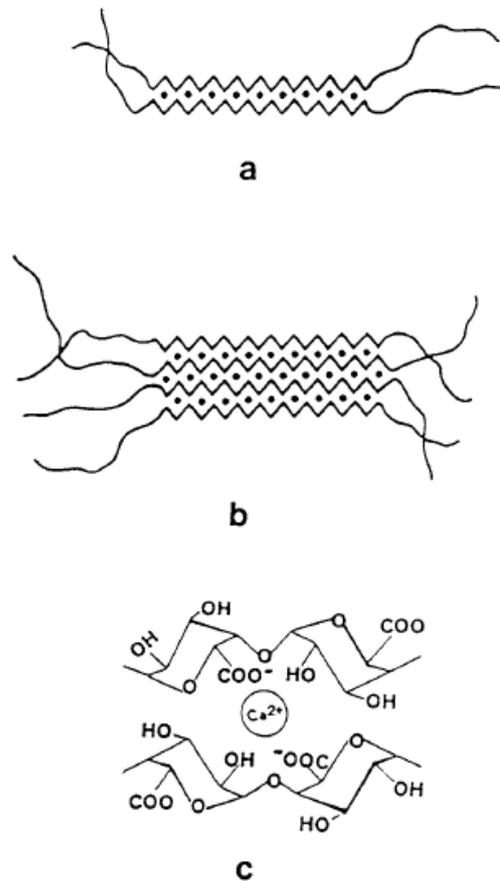


Figura 4.1: Representación esquemática de los puentes de calcio entre las secuencias de ácido poligalacturónico: a) dímero "caja de huevos"; b) agregado de dímeros; c) una cavidad de "caja de huevos"

A modo ilustrativo, en la figura 2.2 se comparan los mecanismos de gelificación de las LMP's y las HMP's, donde se observa la importancia del pH en las HMP's, donde la estructura de gel se forma gracias a los puentes de hidrógeno.

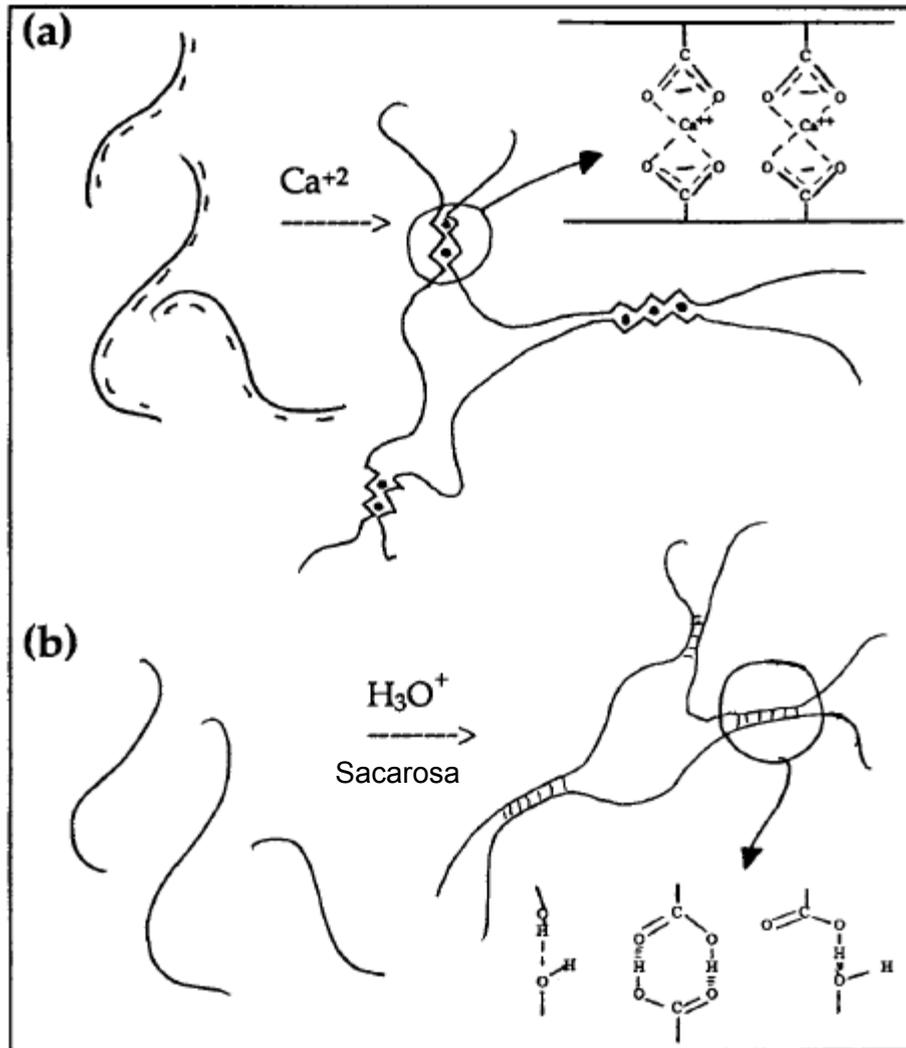


Figura 4.2: mecanismos de gelificación de pectinas a) Pectinas de bajo metoxilo en presencia de  $Ca^{+2}$ , b) pectinas de alto metoxilo en medio ácido

#### 4.2.4 Parámetros en la gelificación de pectinas de bajo metoxilo

En la tabla 4.1 se enumeran los parámetros que deben ser tenidos en cuenta en la gelificación con pectinas de bajo metoxilo.

Tipo de parámetro	Parámetro
Intrínsecos	Peso molecular
	Distribución de carga
	Ramnosa
	Grupos acetilo
	Grupos amidados
Extrínsecos	Selectividad iónica
	Efecto combinado calcio-pectina
	pH
	Fuerza iónica
	Temperatura
	Concentración de sólidos solubles

Tabla 4.1: Parámetros en la gelificación de pectinas de bajo metoxilo

#### 4.2.4.1 El efecto combinado de la concentración de Calcio-Pectina

La influencia combinada de las concentraciones de calcio y pectina, a pH 7, en la gelificación de LMP's (DM, 28%) se ilustra en el diagrama de fase de la figura 4.3, en donde  $R = 2(\text{Ca}^{2+})/(\text{COO}^-)$ . En el gráfico de R versus C, se divide la concentración de pectina en tres zonas (Axelos y Thibault, 1991). La zona de sol corresponde a la condición particular debajo de  $R_2$ , en donde la gelificación no está inducida para concentraciones de pectina de 0 - 10 g/L. La concentración de calcio no induce la gelificación si la concentración de pectina es debajo de la crítica  $C_0 = 1$  g/L. Este umbral de gelificación  $C_0$  está muy cerca de la concentración del umbral de superposición, denominada  $C^*$ , que denota la transición del régimen diluido al semidiluido. Arriba de  $R_1$  y entre  $C_0$  y 10 g/L de pectina, la mezcla puede existir en un sol, un gel o un equilibrio sol-gel. Arriba de  $R_2$  y para concentraciones mayores a  $C_0$ , el gel es susceptible a sinéresis. A altos valores de R y concentraciones cercanas a  $C_0$ , las dos curvas de equilibrio caen en una sola, en esta región del diagrama de fase, la gelificación no ocurre, pero la agregación de pectina ocurre seguida de una precipitación. De esta manera, un diagrama de fase posee mucha utilidad práctica, para llegar a la concentración de los ingredientes y reactivos necesarios para obtener un gel de LMP bien definido.

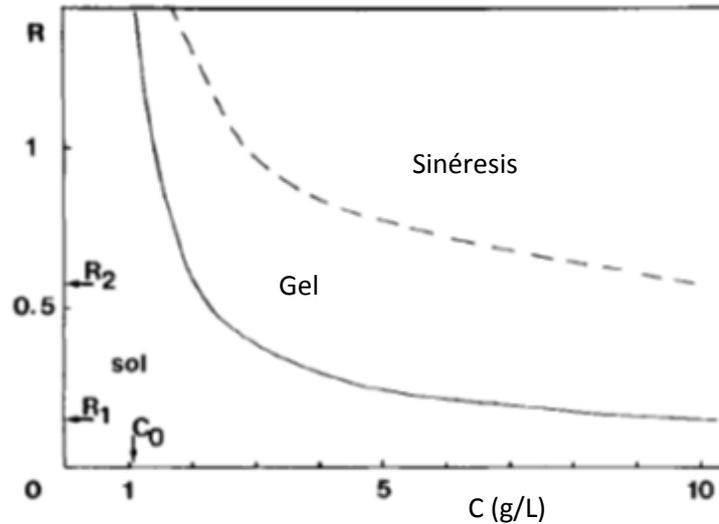


Figura 4.3: Diagrama de fase de una solución de pectina de 28% DM (sin azúcar agregada) en 0,05M NaCl, a pH 7 y 20°C.  $R = 2(Ca^{+2})/(COO^-)$ ;  $C$ , concentración de pectina (gramos/litro)

#### 4.2.4.2 El efecto del contenido de sólidos solubles

Generalmente cuando se agregan los sólidos solubles, se observa un incremento en la temperatura de gelificación y en la fuerza de gel y además, la sinéresis se reduce (Axelos y Thibault, 1991). Los efectos combinados del pH y la cantidad de azúcares promueven la gelificación a menores niveles de calcio. En efecto, más allá del decrecimiento del número de secuencias de grupos carboxilos disponibles para la unión con calcio, la gelificación se incrementa debido al efecto específico de los azúcares en la actividad de agua y los efectos hidrofóbicos.

#### 4.2.4.3 El estudio de las propiedades mecánicas de los geles de pectina

Los equipos que miden las características reológicas de geles pueden darnos información importante para:

- El layout del proceso tecnológico
- Determinar la calidad de la materia prima y de productos estandarizados, o
- La determinación de datos específicos para investigación y desarrollo

En 1959 el comité de pectina americano finalizó varios años de estudios, lo que resultó en el SAG test para determinar el grado de fuerza de pectinas (Baker et al., 1959). Este test se basa en la medición del SAG, que es la altura que decrece el gel de pectina debido a la acción de la gravedad.

El ridgelímetro es el equipo más usado para estandarizar HMP's para uso comercial (Cox y Higby, 1944). Es un test de SAG empírico de un punto, no destructivo.

Mas allá de su excelente reproducibilidad y su fácil manejo, el método posee una desventaja, sólo toma en cuenta las propiedades elásticas de los geles. Pero Mitchell (1980) señaló, que la fuerza de rotura de un gel puede no estar relacionada al modulo elástico del gel, por lo tanto las medidas basadas en la fuerza de gel no estarán en el mismo orden que en un SAG test. La razón para este comportamiento se debe al peso molecular de las pectinas. El módulo elástico permanecerá constante cuando se alcanza un cierto peso molecular, mientras que la fuerza de ruptura seguirá incrementándose. Por lo tanto las medidas en grados SAG no son un criterio suficiente de calidad. (Endress et al., 1996).

Los analizadores de textura, en cambio, fueron específicamente diseñados para examinar la textura de alimentos. Son multifuncionales, y otorgan valores de fuerza de gel y penetración, como así también curvas de penetración. La probeta es presionada sobre o en la muestra con una velocidad y una distancia preseleccionada.

Con los analizadores de textura se puede efectuar el análisis de perfil de textura (TPA). Consiste en una doble penetración que tiene como objetivo imitar la acción de masticado de los dientes y provee una curva de fuerza-deformación que se requiere para la evaluación de algunos parámetros texturales. Es esencialmente una compresión uniaxial. Emplea una celda cilíndrica que se mueve a una velocidad constante en una maquina universal de ensayos y la compresión se realiza en dos pasos simulando los dos primeros mordiscos durante la masticación del alimento. Los dos pasos de compresión se pueden separar por un tiempo de espera opcional. El tiempo total es calculado considerando la velocidad de compresión, la deformación y el tiempo de espera. El análisis de la relación esfuerzo-deformación se utiliza para calcular una variedad de parámetros empíricos que se cree están relacionados con la textura sensorial de los alimentos.

Normalmente, seis características de textura son determinadas en un TPA típico.

Las características de textura son:

- Dureza
- Cohesividad
- Adhesividad
- Elasticidad
- Gomosidad
- Masticabilidad

## **4.3 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.3.1 Materiales**

#### **4.3.1.1 Extracto pectínico**

Obtenido por la técnica descrita en 2.4.3.1, con las siguientes condiciones operativas:

- $R_s = 5$
- Tiempo de extracción = 60 minutos

### **4.3.2 Determinaciones fisicoquímicas**

#### **4.3.2.1 Peso equivalente**

Se utilizó la técnica de Ranganna (1986) modificada. El peso equivalente es utilizado para calcular el grado de esterificación de la pectina. Se determina por titulación con hidróxido de sodio hasta pH 7.5 utilizando rojo fenol como indicador.

#### Reactivos

1. Etanol 96%
- 2 Solución 0,1 N de hidróxido de sodio
3. Indicador rojo fenol: moler 0,1 g de polvo seco en un mortero con 28,2 mL de 0,01 M NaOH. Diluir hasta 250 mL con agua destilada.
4. Agua destilada libre de dióxido de carbono: Hervir agua destilada por 15 minutos. Dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Proteger del dióxido de carbono ambiental.

#### Procedimiento

Pesar 0,5 g de sustancia péctica en un erlenmeyer. Humedecer con 5 mL de etanol. Agregar 1 g de cloruro de sodio para que el punto final sea más claro. Agregar 100 mL de agua destilada libre de dióxido de carbono y 6 gotas de rojo fenol. Asegurarse de que toda la sustancia péctica sea disuelta. Titular suavemente (para evitar posible desesterificación) con 0,1N NaOH hasta que el color del indicador cambie (pH 7.5); el cambio de color debería persistir por al menos 30 segundos.

La solución neutralizada puede ser usada para la determinación de metoxilos.

#### Cálculo

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{Peso de la muestra} \times 1000}{\text{ml de álcali} \times \text{Normalidad del álcali}}$$

#### **4.3.2.2 Contenido de metoxilo**

El contenido de metoxilo se determina por saponificación de la pectina y la titulación de los grupos carboxilos liberados según la técnica de Ranganna (1986).

#### Reactivos

1. Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0,25N y 0,1N
2. Solución estandarizada de ácido clorhídrico 0,25N

#### Procedimiento

Para neutralizar la solución titulada para el peso equivalente, conteniendo 0,5 g de sustancia péctica, agregar 25 mL de hidróxido de sodio 0,25 N, agitar, y dejar reposar por 30 minutos a temperatura ambiente en el erlenmeyer tapado. Agregar 25 mL de HCl 0,25 N (o una cantidad equivalente a la base añadida) y titular con NaOH 0,1N hasta el mismo punto final que antes.

Calcular los equivalentes de NaOH totales y restarles los equivalentes gastados para neutralizar los grupos carboxílicos sin metilar a fin determinar el grado de metoxilación.

### **4.3.3 Métodos**

#### **4.3.3.1 Extracción de pectina**

Ver sección 2.4.3.1.

#### **4.3.3.2 Precipitación con alcohol**

Se utilizó la técnica de Ranganna (1986) modificada. Se mezcló el extracto con 3 volúmenes de etanol. Se agitó por 3 minutos y se dejó descansar por 1 hora. Luego se separó el precipitado con filtro tela y se secó hasta peso constante en una estufa de vacío (AHR 8601) a una temperatura de 45°C. Luego se molió en un molino (Control Química S.A., Modelo MC-1). La muestra fue envasada en frascos de vidrio almacenados en un desecador.

#### **4.3.3.3 Preparación de geles**

Se utilizó la técnica de Ranganna (1986) modificada con las observaciones de la técnica de Hoefler (1991).

#### Reactivos

1. Solución de citrato de sodio dihidratado al 6% en agua
2. Solución de ácido cítrico: Disolver 60 g de ácido cítrico en agua y llevar a 100 mL
3. Solución de cloruro de calcio dihidratado

#### Procedimiento

Medir 425 mL de agua en un vaso de precipitados previamente tarado. Agregar 10 mL de solución de citrato de sodio y la solución de ácido cítrico. Calentar la mezcla hasta 80°C con agitación constante. Mezclar la pectina de bajo metoxilo con 30 g de azúcar y colocar en el vaso. Cuando la mezcla esté caliente agregar 25 mL de la solución de cloruro de calcio. Luego colocar la mezcla en los envases correspondientes donde se realizarán las mediciones de textura. Almacenar a 24-26°C por 18-24 horas bien tapados.

Como se observa en la técnica, se deja variable la cantidad de pectina y de cloruro de calcio a agregar ya que son los parámetros que se desea evaluar.

Los grados Brix siempre van a quedar fijos alrededor del 35% (los utilizados normalmente en una formulación de bajas calorías).

#### 4.3.3.4 Obtención del TPA

La técnica utilizada es la planteada por Rascón-Chú et al. (2009). Los geles fueron formados en vasos de vidrio de 6 mL, y el TPA fue obtenido con un analizador de textura TA.XT2i (RHEO Stable Micro Systems, figura 4.4). Los geles fueron deformados con una compresión a velocidad constante de 1 mm/s hasta una distancia de 3 mm desde la superficie del gel utilizando una punta cilíndrica de 20 mm de diámetro y una fuerza trigger de 5g.



Figura 4.4: analizador de textura TA.XT2i

#### 4.3.3.5 Análisis estadístico

Para generar las distintas formulaciones se tuvo en cuenta la curva de requerimientos de calcio para pectina de bajo metoxilo planteada por Hoeffler (1991), que se ilustra en la figura 4.5.

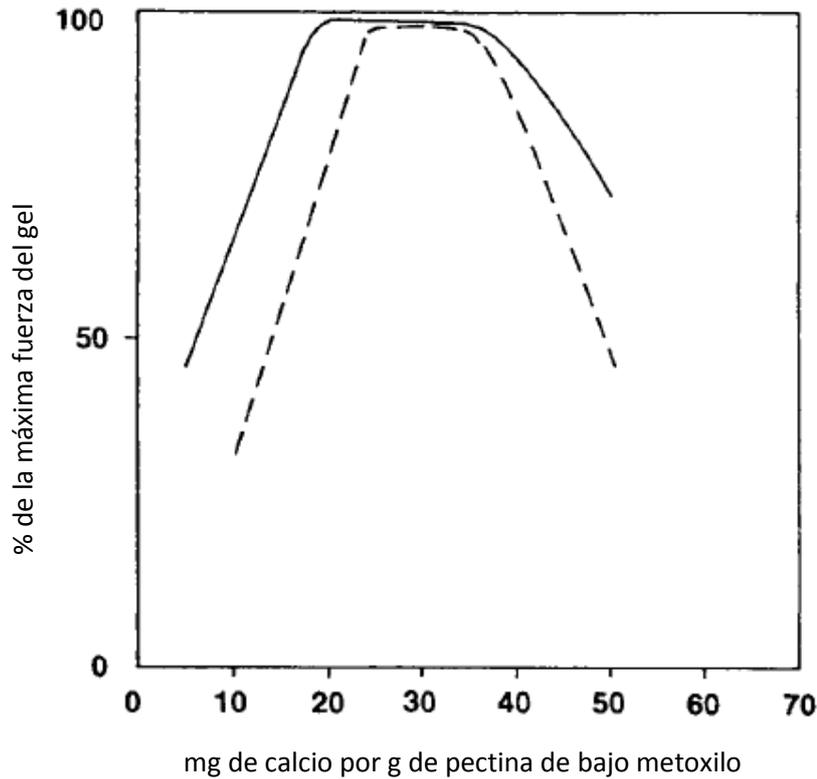


Figura 4.5: Requerimientos de calcio para pectinas de bajo metoxilo amidadas (\_\_\_\_) y pectinas de bajo metoxilo convencionales (-----)

El diseño estadístico utilizado se detalla en la tabla 4.2.

Concentración de calcio [mg/L]	Concentración de pectina [% p/p]				
	2	2,5	3	3,5	4
20	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
25	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5
30	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
35	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5
40	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5
45	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5

Tabla 4.2: Diseño estadístico de las experiencias de gelificación

Lo que arroja un total de 30 formulaciones diferentes. Todas las muestras fueron ensayadas por triplicado con un coeficiente de variación menor al 10%.

#### 4.4 RESULTADOS

Luego de realizar la técnica analítica por quintuplicado para determinar grado de metoxilación, se obtuvo que la pectina extraída posee un grado de metoxilación de 32,5%, lo que coincide con lo esperado, la pectina de naranja es de bajo

metoxilo (LMP). Por lo tanto resulta coherente preparar los geles con agregado de calcio.

Una vez preparados los geles según la técnica descrita anteriormente, se dejaron reposar por 24 horas a temperatura ambiente (24-28°C). Luego de ese tiempo no se observó una sinéresis apreciable (pérdida de líquido).

En la tabla 4.3, se muestran los resultados de los TPAs que arrojó el texturómetro para las distintas formulaciones de geles. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (25-28°C).

Cod	Dureza (g)	Adhesividad	Cohesividad	Elasticidad	Gomosidad	Masticabilidad
1.1	38,00	-294	0,30	0,80	8,00	1,2
1.2	38,27	-295	0,32	0,82	8,20	1,1
1.3	52,97	-293	0,39	0,79	8,00	1,0
1.4	56,91	-264	0,35	0,80	8,30	1,4
1.5	57,82	-270	0,42	0,85	8,25	1,3
2.1	58,20	-268	0,38	0,15	8,20	1,3
2.2	59,04	-270	0,37	0,81	8,10	1,4
2.3	79,09	-285	0,37	0,85	8,15	1,3
2.4	84,54	-292	0,38	0,84	8,05	1,2
2.5	89,35	-300	0,41	0,85	8,08	1,5
3.1	80,05	-270	0,38	0,85	8,20	1,5
3.2	87,40	-265	0,42	0,88	8,40	1,3
3.3	93,04	-274	0,37	0,83	8,10	1,4
3.4	102,50	-286	0,40	0,89	8,35	1,5
3.5	123,20	-295	0,41	0,86	8,45	1,4
4.1	78,40	-280	0,39	0,84	8,25	1,3
4.2	84,23	-282	0,41	0,84	8,30	1,4
4.3	90,10	-289	0,39	0,82	8,31	1,5
4.4	100,30	-265	0,42	0,87	8,40	1,5
4.5	119,32	-270	0,40	0,89	8,50	1,4
5.1	49,20	-265	0,43	0,75	8,60	1,4
5.2	54,45	-246	0,35	0,81	8,90	1,2
5.3	60,15	-285	0,41	0,76	8,40	1,3
5.4	63,50	-289	0,38	0,74	8,65	1,2
5.5	70,00	-295	0,40	0,83	8,60	1,1
6.1	43,60	-290	0,35	0,69	8,80	1,2
6.2	50,80	-295	0,40	0,72	8,90	1,3
6.3	53,50	-301	0,39	0,76	8,53	1,2
6.4	56,00	-273	0,43	0,74	8,64	1,2
6.5	58,14	-270	0,45	0,76	8,70	1,1

Tabla 4.3: Resultados del TPA de los geles de pectina

La dureza es el único parámetro que muestra diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las diversas formulaciones de gel; los demás parámetros muestran diferencias no significativas ( $p > 0,05$ ). Los valores se encuentran dentro del orden encontrado por Rascón-Chu et al. (2009), quienes obtuvieron un TPA de geles de pectina de manzana al 3%. Las durezas aquí encontradas son un poco mayores que las de Rascón-Chu, sin embargo el resto de los parámetros se acercan bastante a los obtenidos por ellos. Por otro lado, Urias-orona et al. (2012), determinaron valores de dureza de geles de pectina de manzana al 3%, muy similares a los obtenidos en el presente estudio.

Para analizar con mayor claridad la influencia de los parámetros concentración de pectina y calcio en la dureza de los geles, se graficó una superficie de respuesta, figura 4.6, y una superficie de contorno, fig 4.7, con el software Octave 3.8.2.

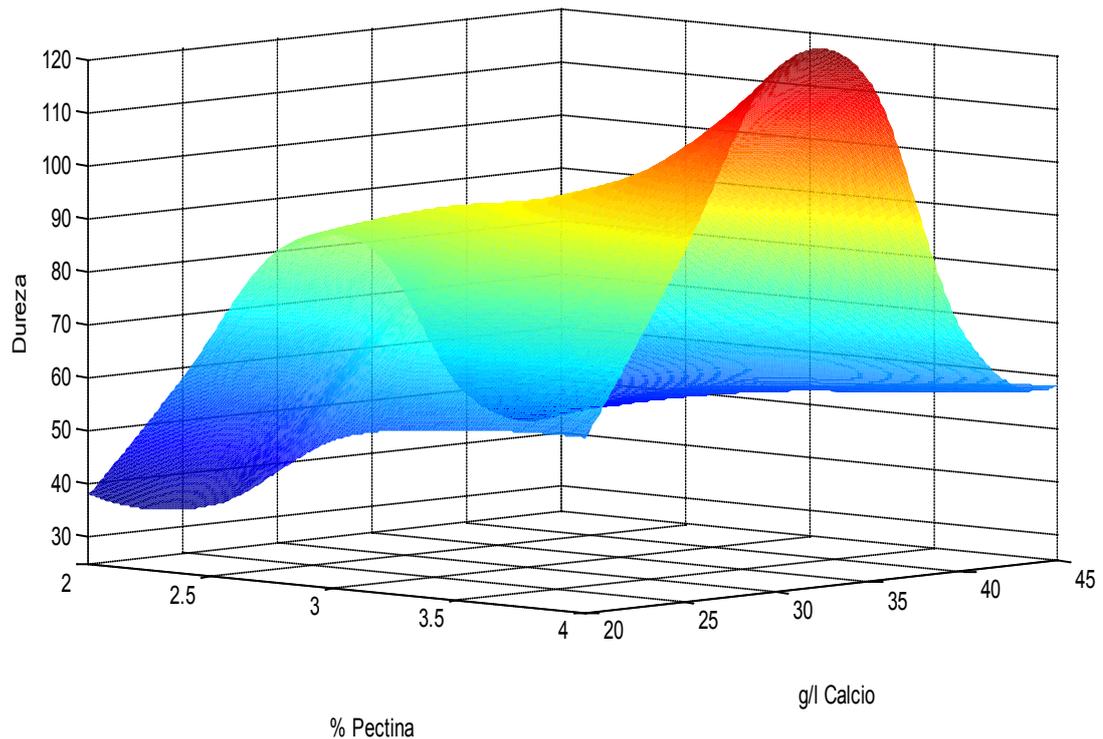


Figura 4.6: Superficie de respuesta para Dureza en función de la concentración de Calcio (g/L) y % de pectina.

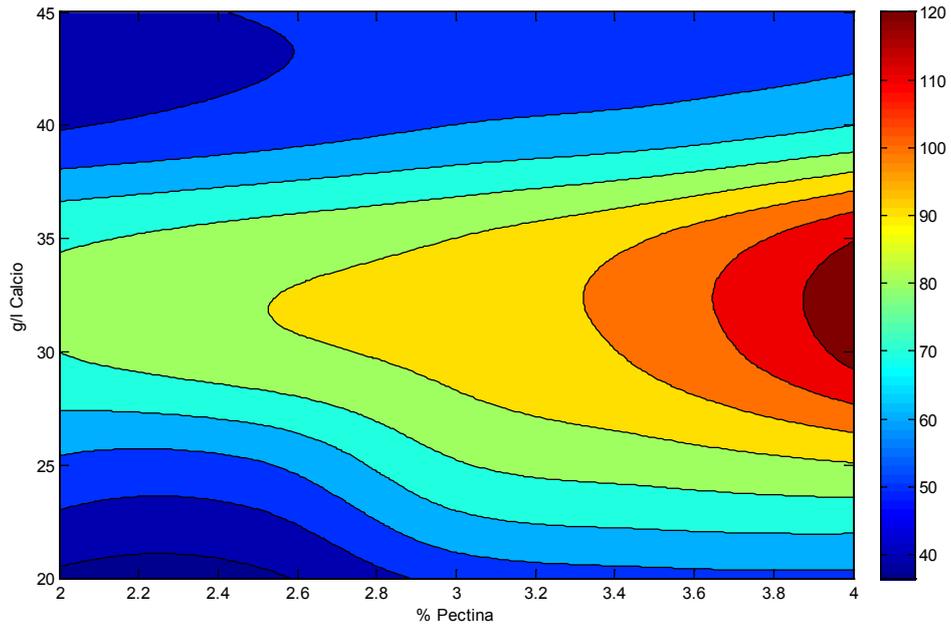


Figura 4.7: Superficie de contorno para Dureza en función de la concentración de Calcio (g/L) y % de pectina.

Las respuestas obtenidas coinciden con lo esperado. Existe una región donde se obtiene el máximo de dureza que corresponde al intervalo 30-35 mg/L de calcio. Naturalmente a medida que aumentamos la concentración de pectina y mantenemos fija la concentración de calcio, la dureza del gel aumenta. La formulación óptima depende directamente del uso que se le va a dar al gel en la industria.

## CONCLUSIONES

En primer lugar, la cáscara obtenida a partir de fruta fresca y normalizada, en calibre y grado de maduración, por INTA, fue utilizada satisfactoriamente para evaluar un proceso de extracción de pectina.

A partir del estudio de la cinética de inactivación enzimática de la cáscara, con vapor fluente, se determinó que el tiempo de reducción decimal,  $D_t$ , es de 17 minutos, valor en extremo importante, ya que en la bibliografía consultada no se ha encontrado un estudio de inactivación de pectinaesterasa en cáscara de naranja. Se adoptó, para el proceso global, un tiempo de inactivación de 5 minutos, a fin de inactivar un 55% de la enzima, y lograr un efecto texturizante que facilite la solubilización de las pectinas.

El estudio de la cinética de secado de la cáscara realizado a 60°C, en un secadero a bandejas, permitió obtener la isoterma de desorción. Dicha isoterma ajusta bien al modelo de Peleg, con un  $R^2 = 0,9999$  y una desviación estándar  $S_{y.x} = 0,02950$ , la ecuación resultante es:

$$X_e = 30,31 \cdot (a_w)^{2,371} + 0,02851 \cdot (a_w)^{0,3459}$$

Con dos horas de este tratamiento de deshidratación/secado se logró un  $a_w$  de 0,15, asegurando la estabilidad de la cáscara, siempre almacenándola en condiciones adecuadas.

A escala de laboratorio, se estudió un proceso de extracción con ácido cítrico pH = 2,3 a temperatura de ebullición. El coeficiente de difusión obtenido es de  $3,29 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$ , valor acorde a estudios previos para este tipo de solutos. Con el coeficiente de difusión resuelto se evaluó el ajuste del modelo de Crank para láminas infinitas en medios agitados. El ajuste fue muy bueno para la mayoría de las relaciones solvente/cáscara.

Por otro lado, el análisis del factor de tamaño, expresado en  $m^3$  de reactor por kg de pectina obtenida, ha permitido inferir, en primera instancia, que a medida que se aumenta el tiempo de extracción y se disminuye la relación solvente/cáscara, el tamaño del reactor es menor. El análisis de las viscosidades dinámicas de los extractos obtenidos bajo todas las condiciones estudiadas reflejó que un tiempo mayor a 60 minutos implica una

despolimerización de la cadena de pectina, ya que dichas viscosidades comienzan a bajar luego de la hora de proceso.

Posteriormente, y a partir de las conclusiones del párrafo anterior, se propusieron dos esquemas de procesos completos de obtención de concentrado pectínico en forma líquida a ser optimizados. El primer esquema implica una extracción de pectina en una sola etapa, similar al ensayado en el laboratorio y el segundo implica una extracción en dos etapas en flujo cruzado. Luego del cálculo de cada una de las etapas se resolvió que el segundo proceso planteado es más rentable que el primero, siendo los valores óptimos de  $R_s = 3,28$ , un  $\eta=0,974$  y un tiempo de extracción de 1 hora. Con estas condiciones se obtiene un beneficio de 249285 U\$S anuales, un 28% mayor al logrado con el proceso en una etapa.

A fin de optimizar la etapa de concentración del extracto pectínico se evaluó la ultrafiltración del extracto con membranas de polietersulfona. Se comprobó que luego de cada ensayo, realizando el protocolo de limpieza correspondiente, las membranas recuperaron la permeabilidad original, lo que ha permitido deducir que el ensuciamiento es bajo, aunque a escala industrial deberían aplicarse algunas de las técnicas preventivas descritas en la bibliografía. Una conclusión importante desde el punto de vista económico es que la presión transmembrana a adoptar para el proceso industrial no debe superar 2,5 bar porque presiones mayores requieren mayores costos de instalación y operación, sin que aporte mayores beneficios acelerar el proceso. La membrana seleccionada respondió bien al proceso ya que en el permeado no se encontró pectina, por lo tanto el coeficiente de rechazo es igual a 1. El estudio de los flujos de permeado ha permitido obtener las ecuaciones de flujo necesarias para optimizar las etapas y lograr un factor de concentración.

Nuevamente se optimizaron los dos esquemas de proceso planteados anteriormente incorporando la UF como etapa de preconcentración, y agregando un secadero spray (teórico) para llegar a una pectina en polvo, la cual posee mayor valor agregado, y justifica la incorporación del equipo de UF. De los dos esquemas, la extracción en dos etapas con flujos cruzados resulta el más rentable, con un  $R_s$  óptimo de 8,41, un  $\eta$  de 0,92, un tiempo de extracción de una hora y un factor de concentración de 6. El beneficio obtenido es de 473668 U\$S, sólo un 7% mayor al esquema de una sola etapa. La

diferencia entre ambos esquemas no es tan notoria debido a que el agregado de etapas implica un aumento en la cantidad de solvente que se debe evaporar para llegar al producto deseado, incrementando, de esta manera, los costos del proceso. A partir de estos resultados, se concluye que la UF es una etapa necesaria para aumentar la economía del proceso propuesto.

En lo que respecta a las propiedades de la pectina obtenida por el proceso de extracción presentado, ha resultado una pectina de 32,5% de grado de metoxilo, lo cual implica que puede ser usada en la formulación de productos dietéticos (con bajo agregado de azúcar). A partir de un diseño estadístico, se evaluó la influencia de la concentración de calcio y de pectina en las propiedades mecánicas de los geles. Los resultados obtenidos permiten concluir que existe un rango de concentración de calcio donde se logran los geles más rígidos (30-35 mg/L), por encima o por debajo de dicho rango la rigidez cae notoriamente. El rango de concentraciones de pectina estudiado en esta tesis fue desde el 2% hasta el 4%, y en todos los casos se ha logrado la formación de geles. Como era previsible, a medida que se utilizó mayor concentración de pectina la dureza del gel aumentó.

Finalmente, se puede concluir que en la presente tesis se ha estudiado un proceso a escala de laboratorio para la obtención de pectina de cáscara de naranja, y por medio de varias optimizaciones se logró determinar las variables de un proceso industrial sencillo.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Abbaszadeh A. H. (2009). Pectin and galacturonic acid from citrus wastes. Thesis of University of Boras.
- ADIGAS, Asociación de distribuidores de gas. (2013). [http://www.adigas.com.ar/pdf/datosdelsector/precios\\_internacionales/Informe\\_Junio\\_2013.pdf](http://www.adigas.com.ar/pdf/datosdelsector/precios_internacionales/Informe_Junio_2013.pdf). Último acceso: Enero 2014.
- Alemzadeh I. (2010). A study on plant polymer: Pectin production and modification. *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications* 23(2), 107–114.
- Arltoft D., Madsen F. y Ipsen R. (2008). Relating the microstructure of pectin and carrageenan in dairy desserts to rheological and sensory characteristics. *Food Hydrocolloids* 22, 4, 660–673.
- ASAE (2002). ASAE Standards, 40th ed. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan.
- Axelos M. A. V. y Thibault J. – F. (1991). The chemistry of Low-Methoxyl pectin gelation. En: Walter Reginald H. The Chemistry and Technology of Pectin. Academic Press, Inc.
- Baker G. L., Barron E. R., Boyles P. R., Bristow J. J. R., Buck R. E., Campbell H. A., Gilbert P., Harper L. K., Joseph G. H., Kaufman C. W., Kertesz Z. I., Lataillade L., Leo H. T., Maclay W. D., Meschter E. E., Mottern H. H., Nelson J., Olliver M., Owens H. S., Reeves R., Rooker W. A., Scardino W., Shockey H., Walde W. L., Webb R., Willaman J. J., Williams P. y Woodmansee C. W. (1959). Pectin standardization - Final report of the IFT committee. *Food Technology* 13, 496-500.
- Bejar A. K., Mihoubi N. B. y Kechaou N. (2012). Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry* 132, 1728–1735.
- Benson S.W. y Richardson R.L. (1955). A study of hysteresis in sorption of polar gases by native and denatured proteins. *Journal of the American Chemical Society* 70, 2585-2590.
- Berardini N., Knödler M., Schieber A. y Carle, R. (2005). Utilization of mango peels as a source of pectin and polyphenolics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6(4–1), 442–452.

- Bourne M. C. (2002). Texture, viscosity, and food. En: Food texture and viscosity: concept and measurement, pags. 1–32, Academic Press, San Diego, Calif, USA, 2nd edition.
- Braddock R. J. y Kesterson J. W. (1974). Stabilization of carotenoids in dried citrus flavedo. *Journal of Food Science* 39, 4, 712–714
- Brennan J.G. (1994). Food dehydration a dictionary and guide. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge.
- Brian P. L. T. (1966). Mass transport in reverse osmosis. En: Desalination by reverse osmosis. Merten U. (Ed.). MIT Press: Cambridge, MA, pags. 161–292.
- Brunauer S., Emmett P. H. y Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Society*, 62, 1723–1732.
- Cabasso I. (1980). Practical aspects in the development of a polymer matrix for ultrafiltration. En: Ultrafiltration Membranes and Applications; Cooper, A. R. (Ed.). Plenum: New York; pags. 57–78.
- Canteri-Schemin M. H., Fertoni H. C. R., Waszczynskyj N. y Wosiacki G. (2005). Extraction of pectin from apple pomace. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 48, 259-266.
- Castañeda T., Isgleas V., Jenko C., Lesa C., Maffioly R., Oliva L. y Stechina D. (2009). Influencia del tipo de acondicionamiento y grado de deshidratación final en las características organolépticas de cáscara de naranja escurrida. *XII CYTAL*. 2-16 ISBN 978-987-22165-3-5.
- Castillo M. D., Martínez E. J., González H. H. L., Pacin A. M. y Resnik S. L. (2003). Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering* 60, 343–348.
- Charm S. E. (1963). The Fundamentals of Food Engineering. AVI Publ. Co., Inc., Westport, CT.
- Chen C. (2000). Rapid model to determinate the sorption isotherms of peanuts. *Journal of Agricultural Engineering Research* 75(2), 401-408.
- Cheng H., Fang S. - C. y Lavery J. E. (2002). Univariate cubic L1 splines a geometric programming approach, *Math. Methods Oper. Res.* 56 (2), 197-229.

- Cheng H., Fang S. - C. y Lavery J. E. (2004). An efficient algorithm for generating univariate cubic L1 splines, *Computational Optimization and Applications* 29 (2), 219-253.
- Cheryan M. (1998). Ultrafiltration and microfiltration Handbook. CRC Press.
- Chirife J. e Iglesias H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part I. A review. *Journal of Food Technology*, 13, 159–174.
- Chung D. S. y Pfoest H. B. (1967). Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Part II. *Transaction of the ASAE*, 10(4), 549–551.
- Couper J. R., Penney R. W., Fair J. R. y Walas S. M. (2012). Chemical Process Equipment. Selection and Design. Third Edition. Elsevier.
- Cox R.E. y Higby R. H. (1944). A better way to determine the jellying power of pectins. *Food Industry* 16, 441-442 y 505-507.
- Crandall P. G., Braddock R. J. y Rouse A. H. (1978a). Effect of drying on pectin made from lime and lemon pomace. *Journal of Food Science* 43(76), 1680–1682.
- Crandall P. G., Braddock R. J. y Rouse A. H. (1978b). Determining the yield and quality of pectin from fresh peel and pectin pomace. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 91, 109–111.
- Crank J. (1975). The mathematics of diffusion. Oxford: Oxford University Press, pags. 44-68.
- D'Amico E. (2005). Cargill acquires citrico's worldwide pectin business. *Chemical Week* 167(19), 39.
- DaCosta A. R., Fane A. G. y Wiley D. E. (1994). Spacer characteristics and pressure drop modeling in spacer filled channels for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 87, 79-98.
- De la Torre T., Harff M., Lesjean B., Drews A. y Kraume K. (2009). Characterization of polysaccharide fouling of an ultrafiltration membrane using model solutions. *Desalination and Water Treatment* 8, 17-23.
- Deissler R. (1961). Advances in heat and mass transfer. Harnett J. P. (Ed.). McGraw-Hill: New York.
- Diaz J. V., Anthon G. E. y Barrett D. M. (2007). Nonenzymatic degradation of citrus pectin and pectate during prolonged heating: effects of pH,

- temperature, and degree of methyl esterification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 5131 – 5136.
- Douglas J. M. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill Book Company, pags. 568-577.
- El-Bakry A. S., Tapia R. A., Tsuchiya T. y Zhang Y. (1996). On the formulation and theory of the Newton interior point method for nonlinear programming, *Journal of Optimization Theory and Applications* 89(3), 507-541.
- El-Nawawi S. A. y Heikal Y. A. (1995a). Factors affecting the production of low-ester pectin gels. *Carbohydrate Polymers* 26, 189–193.
- El-Nawawi S. A. y Heikal Y. A. (1995b). Production of a low ester pectin by de-esterification of high ester citrus pectin. *Carbohydrate Polymers* 27, 191–195.
- Endress H.-U., Döschl-Volle C. y Dengler K. (1996). Rheological Methods to Characterize Pectins in Solutions and Gels. En: *Pectins and Pectinases. Proceedings of an International Symposium*. Visser J., Voragen A. G. J. (Ed.). Wageningen, The Netherlands.
- Federcitrus (2012). La industria cítrica argentina. <http://www.federcitrus.org.ar/noticias/upload/informes/Act%20Citricola%2012.pdf> f. Último acceso en 03/04/13.
- Fishman M. L., Chau H. K., Hoagland P. y Ayyad K. (2000). Characterization on pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure, *Carbohydrate Research* 323 (1-4), 126-138.
- Fishman M. L., Walker P. N., Chau H. K. y Hotchkiss A. T. (2003). Flash extraction of pectin from orange albedo by steam injection. *Biomacromolecules* 4(4), 880-889.
- Fissore E., Ponce N., De Escalada Pla M., Stortz C., Rojas A. y Gerschenson L. (2010). Characterization of acid-extracted pectin-enriched products obtained from red beet (*Beta vulgaris L. var. conditiva*) and butternut (*Cucurbita moschata* Duch ex Poiret). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 3793-3800.
- Fukui A. (2007). Bitterness-masking particulate jelly beverage. US Patent 20070231367.

- García-Pérez J. V., Cárcel J. A., Clemente G. y Mulet A. (2008). Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT* 41, 18–25.
- Gekas V. y Hallstrom B. (1987). Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. *Journal of Membrane Science* 30, 153-161.
- Grossmann I. E. y Sargent R. W. H. (1979). Optimum Design of Multipurpose Chemical Plants. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 18 (2), 343-348
- Hadfield K. A. y Bennett A. B. (1998). Polygalacturonases: many genes in search of a function. *Plant Physiology* 117, 337–343.
- Halsey G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics* 16(10), 931–937.
- Herodež Š. S., Hadolin M., Škerget M. y Knez Ž. (2003). Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry* 80, 275–282.
- Hoefler A. C. (1991). Other pectin food products. En: The chemistry and technology of pectin. Walter Reginald H. (Ed.). Academic Press, Inc.
- Hojnik M., Škerget M. y Knez Ž. (2008). Extraction of lutein from Marigold flower petals Experimental kinetics and modeling. *LWT - Food Science and Technology* 41, 2008-2016.
- Holeschovsky U. B. y Cooney C. L. (1991). Quantitative description of ultrafiltration in a rotating filtration device. *AIChEJ.* 37, 1219-1226.
- Holm K., Wendin K. y Hermansson A. M. (2009). Sweetness and texture perception in mixed pectin gels with 30% sugar and a designed rheology. *LWT - Food Science and Technology* 42, 3, 788–795.
- Hwang J. K., Kim C. J. y Kim C. T. (1998). Extrusion of apple pomace facilitates pectin extraction, *Journal of Food Science* 63(5), 841-844.
- Iglesias H. A. y Chirife J. (1981). An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 14, 111–117.
- Ingallinera B., Barbagallo R. N., Spagna G., Palmeri R. y Todaro A. (2005). Effects of thermal treatments on pectinesterase activity determined in blood oranges juices. *Enzyme and Microbial Technology* 36, 258–263.

- Itoh K., Hirayama T. y Takahashi A. (2007). In situ gelling pectin formulations for oral drug delivery at high gastric pH. *International Journal of Pharmaceutics* 335 (1-2), 90–96.
- Kapsalis J. G. (1981). Moisture sorption hysteresis. En: Water activity: influences on food quality. Rockland, L.B. and Stewart, G.E. (Eds.). Academic Press. New York.
- Kar F. y Arslan N. (1999a). Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, l-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. *Carbohydrate Polymers* 40, 285–291.
- Kar F. y Arslan N. (1999b). Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydrate Polymers* 40, 277–284
- Kato Y. (2005). Pectin originating in plant cell. Patent PCT/JP2005/002706.
- Kaymak-Ertekin F. y Sultanoğlu M. (2001). Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering* 47, 225–231.
- Kertesz Z. I. (1957). Preparation and determination of pectic substances. En: Methods in enzymology. Vol. 3. Colowick S.P. y Kaplan N.O. (Eds.). Pags. 27-30. Academic Press, New York, USA.
- Kim H. B., Tadin, C. C. y Singh R. K. (1999). Effect of different pasteurization conditions on enzyme of orange juice in pilot scale experiments. *Journal of food Process Engineering* 22(5), 395–403.
- Kim J. (2004). Error reduction techniques in geometric programming based mixed-mode circuit design optimization. MS Thesis, UCLA.
- Kimball J. (1999). Procesado de cítricos. ACRIBIA (Ed.), Zaragoza, España.
- Kinsella J. E. y Fox P. F. (1986). Water sorption by proteins: milk and whey proteins. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 24 (2), 91-139.
- Klieman E., Simas K. N., Amante E. R., Prudêncio E. S., Teófilo R. F. y Ferreira M. M. C. (2009). Optimization of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology* 44, 476-483.
- Krall S. M. y McFeeters R. F. (1998). Pectin hydrolysis: effect of temperature, degree of methylation, pH, and calcium on hydrolysis rates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 1311-1315.

- Kratchanova M., Panchev I., Pavlova E. y Shtereva L. (1994). Extraction of pectin from fruit materials pretreated in an electromagnetic-field of super high-frequency, *Carbohydrate Polymers* 25(3), 141-144.
- Kuldiloke J. (2002). Effect of ultrasound, temperature and pressure treatments on enzyme activity and quality indicators of fruit and vegetable juices. Tesis de doctorado. Technical University of Berlin.
- Kurita O., Takayuki F. y Yamazaki E. (2008). Characterization of the pectin extracted from citrus peel in presence of citric acid. *Carbohydrate Polymers* 74, 725-730.
- Ladaniya M. (2008). Citrus fruit. Biology, technology, and evaluation. Elsevier.
- Lang C. y Dörnenburg H. (2000). Perspectives in the biological function and the technological application of polygalacturonases. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, 366–375.
- Lasdon L. (2001). Nonlinear and geometric programming. Current status. *Annals of Operations Research* 105, 99-197
- Lee Y. S. y Wiley R. C. (1970). Measurement and characterization of pectinesterase in apple fruits. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 95, 465-468.
- Leveque M. D. (1928). Les lois de la transmission de chaleur by convection. *Annales des mines* 13, 201-299.
- Liang R. H., Chen J., Liu W., Liu C. M., Yu W., Yuan M. y Zhou X. Q. (2012). Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. *Carbohydrate Polymers* 87(1), 76–83.
- Lipnizki F. (2010). Basic Aspects and Applications of Membrane Processes in Agro-Food and Bulk Biotech Industries. En: Comprehensive membrane science and engineering. Drioli Enrico y Giorno Lidietta (Eds.). Elsevier.
- Liu Y., Shi J. y Langrish T. A. G. (2006). Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chemical Engineering Journal* 120, 203–209.
- Lutz H. (2010). Ultrafiltration and microfiltration. En: (2010). Comprehensive membrane science and engineering. Drioli E. y Giorno L. (Eds.). Elsevier.

- MacDonnell L. R., Jansen E. F. y Lineweaver H. (1945). The properties of orange pectinesterase. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 6, 389-401.
- Maffioly R., Iribarren O., Pauletti M., Lesa C., Oliva L., Cives H. y Stechina D. (2011). Acondicionamiento de cáscara de naranja para extracción de pectina. *XIII CYTAL*. Póster 3-68.
- Maloney J. O. (2008). Perry's chemical engineer handbook. 8th Edition. Mcgraw Hill Companies. DOI: 10.1036/0071511245.
- Martí N., Lorente J., Valero M., Ibarz A. y Saura D. (2014). Recovery and Use of By-Products from Fruit Juice Production. En: Juice processing. Quality, Safety and Value-Added Opportunities. Falguera V.; Ibarz A. (Eds.) CRC Press.
- Martí, N. (2004). Calidad y rendimientos de extracción de zumos cítricos mediterráneos. Tesis de doctorado. Universidad Miguel Hernández de Elche, Elche, Alicante, España.
- Matia-Merino L., Lau K. y Dickinson E. (2004). Effects of low methoxyl amidated pectin and ionic calcium on rheology and microstructure of acid-induced sodium caseinate gels. *Food Hydrocolloids* 18, 2, 271–281.
- May C. D. (1997). Pectins. En: Thickening and Gelling Agents for Food. Imeson A. (Ed.). Blackie, London, UK, pags. 231–261.
- May C. D. (1990). Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers* 12, 79-99.
- McCabe W. L. y Smith J. C. (1968). Operaciones Básicas de Ingeniería Química. Ed. Reverte, Barcelona, pag. 473.
- McDonough R. M., Bauser H., Stroh N. y Grauschopf U. (1995). Experimental in situ measurement of concentration polarisation during ultra- and micro-filtration of bovine serum albumin and Dextran Blue solutions. *Journal of Membrane Science* 104, 51 – 63.
- Minkov S., Minchev A. y Paev K. (1996) Modelling of the hydrolysis and extraction of apple pectin. *Journal of Food Engineering* 29, 107-113.
- Mitchell J. R. (1980). The rheology of gels. *Journal of texture studies*, 11, 315-337.

- Molgaard A., Kauppinen S. y Larsen S. (2000). Rhamnogalacturonan acetylsterase elucidates the structure and function of a new family of hydrolases. *Struct Folding Design* 8, 373–383.
- Montagna J. M., Vecchiotti A. R. e Iribarren O. A. (2000). Optimal design of protein production plants with time and size factor process models. *Biotechnology Progress* 16, 228-237.
- Nabetani H., Nakajima M., Watanabe A., Nakao S. y Kimura S. (1990). Effects of osmotic pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumin. *AIChE Journal* 36(6), 907–915.
- Nakagawa H., Yanagawa Y. y Takehana H. (1970). Studies on the pectolytic enzyme. Part V. Some properties of the purified tomato pectinesterase. *Agricultural and Biological Chemistry* 34, 998-1003.
- Nath N. y Ranganna S. (1977). Time-temperature relationship for thermal inactivation of pectinesterase in mandarin orange (*Citrus reticulata* Blanco) juice. *Journal of Food Technology* 12, 411-419.
- Ni Y., Yates K. M. y Zarzycki, R. (1999). Aloe pectins. *US patent* 5,929,051.
- Norsker M., Jensen M. y Adler-Nissen J. (2000). Enzymatic gelation of sugar beet pectin in food products. *Food Hydrocolloids* 14(3): 237–243.
- Okos M. R., Campanella O., Narsimhan G., Singh R. K., y Weitnauer A. C. (2006). Food dehydration. En: Handbook of Food Engineering, Second Edition. Dennis R. H., Daryl B. L. (Eds.).CRC Press.
- Oosterveld A., Beldman G. y Voragen A. G. J. (2000), Oxidative cross-linking of pectic polysaccharides from sugar beet pulp, *Carbohydrate Research*, 328, 199-207
- Oswin C. R. (1946). The kinetics of package life. III. The isotherms. *Journal of Chemical Industry*, 65, 419–423.
- Panchev I., Kirchev N. y Kratchanov C. (1988). Improving pectin technology. II. Extraction using ultrasonic treatment. *International Journal of Food Science & Technology* 23, 337-341.
- Peleg M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16, 21–37.

- Perera C. O. y Perera A. D. (2005). Enzymes as functional ingredients. En: Handbook of food science, technology and engineering. Hui Y. H. (Ed.). CRC Press.
- Petersen T. N., Kauppinen S. y Larsen S. (1997). The crystal structure of rhamnogalacturonase A from *Aspergillus aculeatus*: a right-handed parallel beta helix. *Structure* 5, 533–544.
- Petrović S. S., Jasna I., Stoja M. y Žižović I. (2012) Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes. *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (6), 799–813.
- Pickersgill R., Smith D., Worboys K. y Jenkins J. (1998). Crystal structure of polygalacturonase from *Erwinia carotovora* ssp. *carotovora*. *The Journal of Biological Chemistry* 273, 24660–24664.
- Pickersgill R. W. y Jenkins J. A. (1999). Crystal structures of polygalacturonase and pectin methylesterase. En: Recent Advances in Carbohydrate Bioengineering. HJ Gilbert, GJ Davies, B Henrissat, B Svensson (Eds.). Cambridge: Royal Society of Chemistry, pags.144–149.
- Piñera R. M., Vicente I., Núñez J.M. y Figueroa C. (1996). Evaluación de dos métodos de extracción para la extracción de pectina a partir de residuos del procesamiento de la Lima Persa. *Alimentaria* 3, 28–34.
- Pinheiro E. R., Silva I. M. D. A., Gonzaga L. V., Amante E. R. Teófilo, R. F. y Ferreira M. M. C. (2008). Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. *Bioresource Technology* 99, 5561-5566.
- Pollard, A. y Kieser, M. E. (1951). The pectase activity of apples. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2, 30-36.
- Prabasari I., Filomena Pettolino F., Ming-Long Liao M. L. y Bacic, A. (2011). Pectic polysaccharides from mature orange (*Citrus sinensis*) fruit albedo cell walls: Sequential extraction and chemical characterization. *Carbohydrate Polymers* 84, 484–494.
- Pritchard M., Howell J. A. y Field R. W. (1995). The ultrafiltration of viscous fluids. *Journal of Membrane Science* 102, 223–235.

- Pujar, N. S. y Zydney, A. L. (1998). Electrostatic effects on protein partitioning in size-exclusion chromatography and membrane ultrafiltration. *Journal of Chromatography A* 796, 229–238.
- Ramírez J. A., Rodríguez N. R., Uresti R. M., Velazquez G. y Vázquez M. (2007). Fiber-rich functional fish food from striped mullet (*Mugil cephalus*) using amidated low methoxyl pectin. *Food Hydrocolloids* 21, 4, 527–536.
- Ranganna S. (2008) Handbook of analysis and quality control for fruit and vegetable. Tata McGraw-Hill.
- Rao K. S. (1939a). Hysteresis in the sorption of water on rice. *Current Science* 8, 256-257.
- Rao K. S. (1939b). Drift of hysteresis loop in sorption. *Current Science* 8, 546-548.
- Rascón-Chu A., Martínez-López A. L., Carvajal-Millán E., Ponce de León-Renova N. E., Márquez- Escalante J. A. y Romo-Chacón A. (2009). Pectin from low quality 'Golden Delicious' apples: composition and gelling capability. *Food Chemistry* 116, 101–103
- Ros J. M., Schols, H. A. y Voragen, A. G. J. (1995). Extraction, characterisation, and enzymatic degradation of lemon peel pectins. *Carbohydrate Research* 282: 271–284.
- Rouilly A., Jorda J. y Rigal L. (2006). Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusión process. *Carbohydrate Polymer* 66, 81–87
- Rouse A. H. y Crandall P. G. (1976). Nitric acid extraction of pectin from citrus peel. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 89, 166–168.
- Rouse A. H. y Crandall, P. G. (1979). Pectin content of lime and lemon peel as extracted by nitric acid. *Journal of Food Science* 43, 72–75.
- Sajjanantakul T. y Pitifer L. A. (1991). Pectinesterase. En: The chemistry and technology of pectin. Walter Reginald H. (Ed.). Academic Press, Inc.
- Salomone H. E., Iribarren O. A. (1992). Posynomial modeling of batch plants. A procedure to include process decision variables. *Computers Chemical Engineering*, 16 (3), 179-184.
- Savary B. J., Hotchkiss A. T., Fishman M. L., Cameron R. G. y Shatters R. G. (2003). Development of a Valencia orange pectin methylesterase for

- generating novel pectin products. En: Pectins and Pectinases. Proceedings of an International Symposium. Visser J., Voragen A. G. J. (Ed.). Wageningen, The Netherlands.
- Searle-van Leeuwen M. J. F., Vincken J-P., Schipper D., Voragen A. G. J. y Beldman G. (1996). Acetyl esterases of *Aspergillus niger*: purification and mode of action on pectins. En: Pectins and pectinases. Proceedings of an International Symposium. Visser J., Voragen A. G. J. (Ed.). Wageningen, The Netherlands.
- Seymour G. B. y Knox P. J. (2002). Pectins and their manipulations. Blackwell Publishing.
- Sinclair W. B. (1961). The Orange. Its Biochemistry and Physiology. The Regents of the University of California.
- Škerget M., Bezjak M., Makovšek K. y Knez Ž. (2010) Extraction of lutein diesters from *Tagetes Erecta* using supercritical CO<sub>2</sub> and liquid propane. *Acta Chimica Slovenica* 57, 60–65.
- Smith K. A., Colton C. K., Merrill E. W. y Evans L. B. (1968). Convective transport in a batch dialyzer: determination of the true membrane permeability from a single measurement. *AIChE Symposium Series* 64 (84), 45-58.
- Smith S. E. (1947). Sorptions of wheat vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society* 69, 646–651.
- Sokhansanj S. y Jayas D. S. (2006). Drying of Foodstuffs. En: Handbook of industrial Drying, Third Edition. Mujumdar Arun (Ed.). CRC Press.
- Sokhansanj S. y Wood H. C. (1991). Simulation of thermal and disinfestation characteristics of a bale dryer. *Drying Technology. An International Journal* 9(3), 643–656.
- Sokhansanj S., Wood H. C. y Venkatesan V. S. (1990). Simulation of thermal disinfestation of hay in rotary drum dryers. *Transactions of the ASAE* 33 (5), 1647–1651.
- Stechina D. (2005). Estudios de obtención de pectina aplicando procesos de membrana. Tesis de maestría. UNL.
- Strasser J. (1969). Detection of quality changes in freeze-dried beef by measurement of the sorption isobar hysteresis. *Journal of Food Science* 34, 18-21.

- Sulaiman M. Z., Sulaiman N. M. y Shamel M. (2001). Ultrafiltration studies on solutions of pectin, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit. *Chemical Engineering Journal* 84, 557–563
- The Copenhagen Pectin Factory (1998). Pectin. Industrial oriented booklets.
- Ting S.V. y Rouseff Russell L. (1986). Citrus fruits and their products. Marcel Dekker, Inc.
- Tucker G. A., Simons H y Errington N. (1999). Transgenic tomato technology: enzymatic modification of pectin pastes. *Biotechnology & Genetic Engineering Reviews* 16, 293–307.
- Ülgen N. y Özilgen M. (1991). Kinetic compensation relations for ascorbic acid degradation and pectinesterase inactivation during orange juice pasteurization. *Journal of Science of Food and Agriculture* 57, 93–100.
- Ulrich G. D. y Vasudevan P. T. (Abril 2006). How to estimate utility costs. *Chemical Engineering*, pags. 66-69.
- Urias-Orona V., Rascyn-Chu A., Lizardi J., Carvajal-Millán E., Gardea A. e Islas A. R. (2012). Extraction, composition, and functional properties of pectin from chickpea husk. En: Food Science: Research and Technology. Haghi, A. K. (Ed.). Apple Academic Press.
- Van den Berg C. (1984) Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the G.A.B. model of sorption. En: Engineering and Foods, Vol. 1. McKenna BM (Ed.). New York, United States: Elsevier applied science publishers, pags. 311-320.
- Van Santen Y., Benen J. A. E., Schröter K-H, Kalk K. H., Armand S., Visser J. y Dijkstra B. W. (1999). Crystal structure of endopolygalacturonase II from *Aspergillus niger* and identification of active site residues by site directed mutagenesis. *The Journal of Biological Chemistry* 274, 30474–30480.
- Versteeg C., Rombouts F. M., Spaansen C. H. y Pilnik, W. (1980). Thermostability and orange juice cloud-destabilizing properties of multiple pectinesterases from orange. *Journal of Food Science* 45, 969-972.
- Vilker V. L., Colton C. K., Smith K. A. (1981). Concentration polarization in protein ultrafiltration. *AICHE. Journal* 27, 632-637.

- Vitali J., Schick B., Kester H. C. M., Visser J. y Jurnak F. (1998). The three-dimensional structure of *Aspergillus niger* pectin lyase B at 1.7-Å resolution. *Plant Physiology* 116, 69–80.
- Wang S., Chen F., Wu J., Wang Z., Liao X. y Hu X. (2007). Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 78, 693–700.
- Whitaker J. R., Voragen A. G. J. y Wong D. W. S. (2003). Handbook of Food Enzymology. Marcel Dekker.
- Wolf M., Walker J. E. y Kapsalis J. G. (1972). Water vapor sorption hysteresis in dehydrated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 20, 1073–1079.
- Yapo, B. M. (2009a). Pineapple and banana pectins comprise fewer homogalacturonan building blocks with a smaller degree of polymerization as compared with yellow passion fruit and lemon pectins: Implication for gelling properties. *Biomacromolecules* 10(4), 717–721.
- Yapo, B. M. (2009b). Biochemical characteristics and gelling capacity of pectin from yellow passion fruit rind as affected by acid extractant nature. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 57(4), 1572–1578.
- Yeoh S., Shi J. y Langrish T. (2008). Comparison between different techniques for water based extraction of pectins from orange peels. *Desalination* 218, 229–237
- Yoder M. D. y Jurnak F. (1995). The refined three dimensional structure of pectate lyase C from *Erwinia chrysanthemi* at 2.2 Å resolution—implications for an enzymatic mechanism. *Plant Physiology* 107, 349–364
- Zydney A. L., Aimar P., Meireles M., Pimbley J. M. y Belfort G. (1994). Use of the log-normal probability density function to analyze membrane pore size distribution: functional forms and discrepancies *Journal of Membrane Science* 91, 293–298.

## ANEXO I

Tablas de resultados estadísticos para cada uno de los modelos analizados para la curva de desorción de cáscara de naranja

IGLESIAS AND CHIRIFE	
Best-fit values	
A	-0,2561
B	0,06648
Std. Error	
A	0,2509
B	0,005907
95% Confidence Intervals	
A	-0,8700 to 0,3578
B	0,05202 to 0,08093
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	6
R square	0,9548
Absolute Sum of Squares	1,948
Sy.x	0,5697
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.1: Análisis estadístico para el modelo de Iglesias y Chirife

OSWIN MODIFIED	
Best-fit values	Ambiguous
A	~ 0,001106
B	~ -1,844e-005
C	-1,746
Std. Error	
A	~ 3,388e+007
B	~ 564740
C	0,08089
95% Confidence Intervals	
A	(Very wide)
B	(Very wide)
C	-1,954 to -1,538
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	5
R square	0,9991
Absolute Sum of Squares	0,04012
Sy.x	0,08958
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.2: Análisis estadístico para el modelo Oswin modified

ADAM AND SHOVE	Ambiguous
Best-fit values	
A	0,8107
B	~ -10,00
C	-15,57
D	18,41
Std. Error	
A	2,071
B	~
C	29,85
D	32,80
95% Confidence Intervals	
A	-4,938 to 6,560
B	(Very wide)
C	-98,45 to 67,31
D	-72,64 to 109,5
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	4
R square	0,4767
Absolute Sum of Squares	22,53
Sy.x	2,373
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.3: Análisis estadístico para el modelo de Adam y Shove

CAURIE	Ambiguous
Best-fit values	
A	~ -126,6
B	~ 129,9
Std. Error	
A	~ 15,70
B	~ 15,88
95% Confidence Intervals	
A	(Very wide)
B	(Very wide)
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	6
R square	0,9888
Absolute Sum of Squares	0,4802
Sy.x	0,2829
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.4: Análisis estadístico para el modelo de Curie

SMITH	
Best-fit values	
A	-0,7155
B	1,048
Std. Error	
A	0,9101
B	0,3396
95% Confidence Intervals	
A	-2,942 to 1,511
B	0,2173 to 1,879
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	6
R square	0,6136
Absolute Sum of Squares	16,64
Sy.x	1,665
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.5: Análisis estadístico para el modelo de Smith

CHUNG AND PFOST	
Best-fit values	
A	1,148
B	53,59
Std. Error	
A	0,4035
B	48,96
95% Confidence Intervals	
A	0,1602 to 2,135
B	-66,21 to 173,4
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	6
R square	0,5741
Absolute Sum of Squares	18,34
Sy.x	1,748
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.6: Análisis estadístico para el modelo de Chung y Pfofost

PELEG	
Best-fit values	
A	30,31
B	154,2
C	0,5889
D	2,496
Std. Error	
A	0,7298
B	2,371
C	0,02851
D	0,3459
95% Confidence Intervals	
A	28,28 to 32,34
B	147,7 to 160,8
C	0,5098 to 0,6680
D	1,536 to 3,456
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	4
R square	<b>0,9999</b>
Absolute Sum of Squares	0,003482
Sy.x	0,02950
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.7: Análisis estadístico para el modelo de Peleg

BET MODIFIED	
Best-fit values	
A	0,03054
B	1,006
Std. Error	
A	0,002144
B	0,0003323
95% Confidence Intervals	
A	0,02529 to 0,03579
B	1,005 to 1,007
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	6
R square	0,9974
Absolute Sum of Squares	0,1106
Sy.x	0,1358
Number of points	
Analyzed	8

Tabla A.8: Análisis estadístico para el modelo de BET modificado

OSWIN	
Best-fit values	
a	0,003039
b	1,685
Std. Error	
a	0,0007423
b	0,05417
95% Confidence Intervals	
a	0,001223 to 0,004856
b	1,552 to 1,817
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	6
R square	0,9988
Absolute Sum of Squares	0,05073
Sy.x	0,09195
Number of points	
Analyzed	8

*Tabla A.9: Análisis estadístico para el modelo de Oswin*