



Concentración de extracto pectínico de limón aplicando ultrafiltración

Concentration of lemon pectin extract by ultrafiltration

Damián Stechina^{1,*}, Miguel Pauletti³, Claudia Lesa¹, Rodolfo Hugo Maffioly¹,
Nicolas Bogdanoff⁴ y Oscar Iribarren²

¹ Facultad de Ciencias de la Alimentación - U.N.E.R. - Monseñor Tavella 1450 - 3200 Concordia, Entre Ríos, República Argentina

² CONICET-INGAR - Avellaneda 3657 - 3000 Santa Fe, República Argentina

³ ITA - U.N.L. - Santiago del Estero 2829 - 3000 Santa Fe, República Argentina

⁴ CIDCA - Facultad de Cs. Exactas (UNLP) 47 y 116 (1900) La Plata, Bs. Aires.

Recibido 01 diciembre 2011; aceptado 23 marzo 2012

Resumen

La producción anual de limón en Argentina es aproximadamente de 900 mil t. El 75 % de la misma se deriva a industrialización, básicamente destinado a la obtención de jugo pasteurizado concentrado. Como el 40 - 45 % de la fruta cítrica está formada por cáscara y semilla tenemos como residuo del limón 360 mil t anuales. La cáscara del limón contiene alrededor del 30% (B.S.) de sustancias pépticas que tienen relevante valor comercial por sus propiedades gelificantes y espesantes en una amplia variedad de productos alimenticios, farmacológicos y cosmetológicos. Los procesos de membrana tienen múltiples aplicaciones en la elaboración de alimentos. En este trabajo se analiza la influencia de las variables operativas de ultrafiltración en el flujo de permeado instantáneo (F_p) y el requerimiento energético en la concentración de extracto pectínico obtenido de cáscara de limón. Se trabajó con un módulo de laboratorio DDS, modelo LAB 20-772 provisto de membranas de material sintético cuyo poder de corte es 9 kDa, lo que da una resistencia intrínseca de membrana (R_m) de $3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la caída de F_p motivado por la presencia de la resistencia debido a la polarización, la influencia de las variables operativas en el F_p y brindan la información necesaria para estimar el requerimiento energético en función del caudal de alimentación, a temperatura constante, el cual puede compararse con el incremento de concentración de pectina en la corriente del retenido respecto a la concentración del extracto inicial.

Palabras clave: Pectina, Limón, Concentración, Ultrafiltración.

Abstract

Current annual lemon production in Argentina is about 900 thousand t. 75% is used industrially to obtain pasteurized juice concentrate. Since 40 - 45 % of citrus fruit content is peel and seeds, the annual lemon residue yield is 360 thousand t. Lemon peel contains about 30% (B.S.) of peptic substances with an important commercial value due to its gelling and thickening properties for food, chemical, pharmacological and cosmetic products. Membrane processes have many applications in food manufacture. The objective of this study is to analyze the influence of ultrafiltration operating variables on instant permeate flow (F_p) and on the energy requirement for pectin extract concentration from lemon peel. A DDS lab module was used, lab 20-772 model with synthetic material membranes, 9 kDa, shear force, the intrinsic membrane resistance (R_m) being $3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$. Results show that F_p decrease caused by polarization induced resistance occurrence and the influence of operating variables on F_p offer relevant data to estimate the energy requirement in relation to feeding flow at constant temperature, which may be compared to pectin concentration increase in the retained flow in relation to initial extract concentration.

Keywords: Pectin, Lemon, Concentration, Ultrafiltration.

* Autor para correspondencia

Email: damianeliseo@yahoo.com.ar (D. Stechina)

1. Introducción

El proceso convencional de obtención de pectina cítrica involucra etapas de acondicionamiento de cáscara (lavado, trozado, inactivación enzimática, extracción de sólidos solubles con agua fría), extracción de pectina y concentración de extracto por evaporación a presión reducida, precipitación del concentrado con alcohol o acetona, filtración y deshidratación del precipitado (Bravermann, 1952; El-Nawawi y Heikal, 1996; McCready y McComb, 1952; Mesbali *et al.*, 2005; Pilgrim *et al.*, 1991 y Sinclair, 1984). El consumo de precipitantes orgánicos, la necesidad de su recuperación y extremas condiciones de trabajo para evitar poluciones ambientales llevan a buscar procesos alternativos que puedan ser optimizados para la obtención de este producto.

Los procesos de membrana se han desarrollado con éxito para proveer alternativas tecnológicas en la concentración de sistemas líquidos o el desarrollo de nuevos productos (Hwang y Kammermeyer, 1975; Lakshminarayanaiah, 1984; Marchetti, 1994; Núñez, 1992 y Palacio - Martínez, 1998), como la obtención de agua potable, concentración de leche o suero de quesería por osmosis inversa, concentrados por ultrafiltración de proteínas de suero de quesería (Castro y Gerla, 2005), de plasma bovino; o simplemente actualizar procedimientos de elaboración de productos alimenticios, como por ejemplo elaboración continua de yogur o quesos, clarificación continua de jugos, entre otros, aplicando ultrafiltración (Alvarez, 1996; Venier y Stechina, 1986 y Cheryan, 1986)

En la obtención de pectina cítrica se propuso un cambio tecnológico que introduce la concentración por ultrafiltración de extracto pectínico (Moresi y Sebastian, 2008; Neggaz *et al.*, 2007; Sulaiman *et al.*, 2001 y Yapo *et al.*, 2007), posterior deshidratación del concentrado y formación y evaluación reológica de geles (Stechina, 2005).

La aplicación de los procesos de membrana en la obtención de pectina induce a un cambio sustancial de equipamiento respecto al procedimiento tradicional, al mismo tiempo que elimina el uso de precipitantes orgánicos altamente nocivos, y conduce a un sistema elaboración más limpio, ya que los efluentes que se puedan obtener son acondicionables para su reutilización. Una extracción de sólidos solubles muy intensa deja una matriz sólida con escaso contenido de azúcares, aceites esenciales y cenizas, por lo que el permeado de ultrafiltración en la concentración de pectina se reutiliza previo ajuste de pH o acidez.

En otro orden de cosas, es importante tener presente que las pectinas son sumamente sensibles a degradaciones químicas, que pueden ocurrir incluso durante su procesamiento. En consecuencia, las variables operativas que permiten optimizar el proceso de ultrafiltración, como temperatura, presión transmembrana y velocidad de alimentación, son importantes también para garantizar la calidad del producto obtenido; y se requiere evaluar la influencia de estas variables en el flujo de permeado, estimar la variación de la pérdida de carga total con el caudal de alimentación y calcular el requerimiento energético a temperatura constante, para distintos caudales de alimentación y presiones de trabajo para avanzar en la optimización y modelización del proceso.

2. Material y Métodos

Materia Prima

Se trabajó con extracto pectínico, cuya concentración es 0.004168 g de pectina/g de muestra, obtenido en laboratorio por extracción ácida de cáscara de limón acondicionada y deshidratada (con 0.217 g de pectina/g de cáscara y 0.072 g de agua/g de cáscara), según el método descrito por Stechina *et al.* (2006).

Determinaciones analíticas

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

- ✓ Peso específico (Método picnométrico).
- ✓ Viscosidad (Método viscosimétrico (Brookfield con spindle serie LV), a temperatura constante).
- ✓ Sólidos insolubles en alcohol (S.I.A.) (Método de precipitación en alcohol).

Equipo experimental

El proceso de ultrafiltración se llevó a cabo con un módulo de laboratorio, tipo plano DDS de 1.032 m², modelo LAB 20 – 072, provisto de membranas de polisulfona, y poder de corte de 9 kDa. Este equipo tiene un tanque de recirculación de concentrado /permeado de 15 L de capacidad, manómetros en la línea de alimentación y salida de concentrado, bomba de desplazamiento positivo, variador de caudal de alimentación y válvula de ajuste de caudal de retenido. Adicionalmente se instaló un generador externo de agua caliente en un depósito de 30 L eléctrico y un intercambiador de calor con recirculación por bombeo centrífugo a un serpentín ubicado en el tanque con el propósito de termostatar la muestra.

Actividad experimental

La ecuación de Darcy permitió conocer la influencia de las variables operativas (temperatura, presión transmembrana y velocidad de circulación de fluido) en el flujo de permeado instantáneo:

$$F_p = \Delta P \div (\eta * (R_M + R_p)) \quad \text{Ec. 1}$$

donde:

F_p: Flujo de permeado instantáneo [L/(h*m²)].

ΔP: Valor medio de las presiones de alimentación y concentrado, ya que del lado del permeado la presión es la atmosférica [(P₁+P₂)/2] (bar).

η: Viscosidad del permeado (cp)

R_M: Resistencia intrínseca de membrana (m⁻¹)

R_p: Resistencia debido a la polarización (m⁻¹)

Todas las experiencias se realizaron con recirculación total de retenido y permeado, y el intervalo de las variables operativas

(caudal de alimentación: 294 a 468 kg/h, temperatura: 40°C a 60°C y presión transmembrana: 3.90 a 5.40 bar) se seleccionaron conforme a los resultados obtenidos por Stechina (2005). Cada experiencia tiene una duración de sesenta minutos para obtener la siguiente información:

- Intensidad en la disminución inicial en el flujo de permeado motivada por la presencia de la resistencia debido a la polarización. En este caso se determina F_p y ΔP cada cinco minutos durante los primeros treinta minutos de trabajo.
- A los sesenta minutos se registran los valores de F_p y ΔP para evaluar la estabilización de procesamiento y estimar la influencia en los mismos de caudal de alimentación y temperatura.

Después de cada experiencia se higienizó todo el equipo a los efectos de recuperar el valor de R_M como único parámetro de resistencia al comienzo de la siguiente actividad y se determinó el valor de permeabilidad de membrana con agua acondicionada.

3. Resultados y discusión

Influencia de la presión en el flujo de permeado

Se fijó un caudal de recirculación de 372 kg/h para evaluar la variación del F_p con el tiempo a 40 °C y distintas presiones (Figura 1).

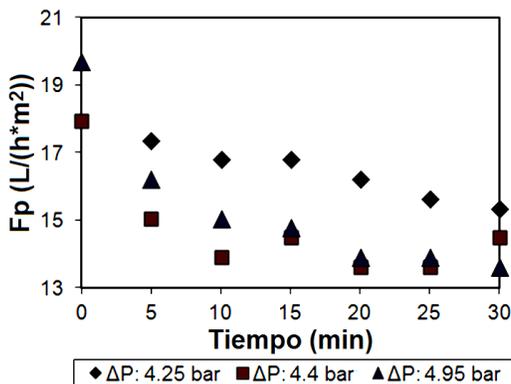


Figura 1. Variación del flujo de permeado con el tiempo a distintas presiones (Caudal: 372 kg/h – Temperatura: 40 °C).

En ella se puede apreciar la disminución del F_p en los primeros instantes de trabajo debido a la presencia de R_p . La máxima variación se produjo a 4.95 bar pasando de 19.69 $L/(h \cdot m^2)$ a 13.61 $L/(h \cdot m^2)$, presumiblemente debido al incremento de la R_p a la presión de trabajo señalada.

En la Figura 2 se visualiza la influencia de ΔP en F_p a los sesenta minutos de recirculación y a dos temperaturas distintas. A presiones mayores a 4.5 bar, el F_p se incrementa con la variación de ΔP en forma prácticamente lineal, y para cada valor de presión la respuesta es mayor a 50 °C que a 40 °C. En este caso el F_p está gobernado por ΔP (Ec. 1)

También se aprecia que el F_p máximo a 50 °C es de 24 $L/(h \cdot m^2)$ cuando ΔP es de 4.95 bar, en tanto que la concentración de S.I.A. en el extracto fue de 0.00393 g/g y en el concentrado de 0.00921 g/g, representando el punto con mayor incremento en la concentración de S.I.A.

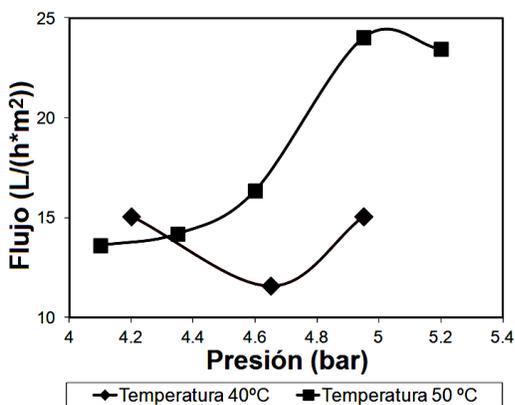


Figura 2. Variación del flujo de permeado de extracto pectínico con la temperatura y la presión (Caudal: 382 kg/h).

Mayores incrementos de presión no conducen a un aumento en el F_p . La concentración de macromoléculas en la superficie de la membrana llegó a su valor de saturación ocasionando la presencia real de una capa de gel. En este caso el F_p está controlado por el coeficiente de transferencia de materia y posteriores incrementos de presión no provocarán aumentos en F_p .

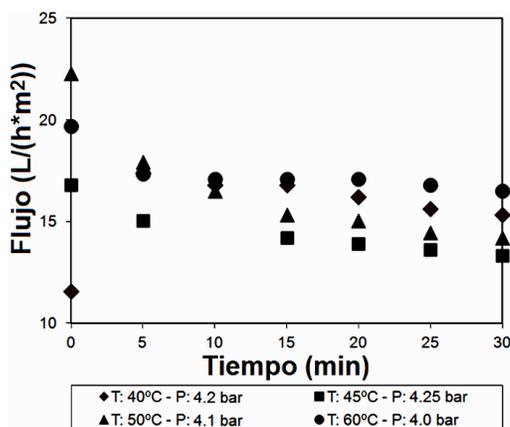


Figura 3. Variación del flujo de permeado con el tiempo a distintas presiones y temperaturas (Caudal: 382 kg/h).

Influencia de la temperatura en el flujo de permeado

Se fijó un caudal de recirculación de 382 kg/h para evaluar la variación del F_p con el tiempo a distintas temperaturas presiones (Figura 3). Si bien, como en caso recientemente analizado, el F_p disminuye en los primeros instantes de trabajo, el aumento de temperatura provoca un incremento en F_p , inicial y de estabilización, debido a una disminución de viscosidad del permeado (Ec. 1), a 40 °C: η es de 0.9 cp y a 50 °C: η es 0.75 cp, que se corresponde con la variación de la permeabilidad intrínseca de la membrana con la temperatura (Figura 4). A 60 °C y con presión transmembrana de 4 bar, el F_p alcanza, después de una hora de recirculación, 17 $L/(h \cdot m^2)$.

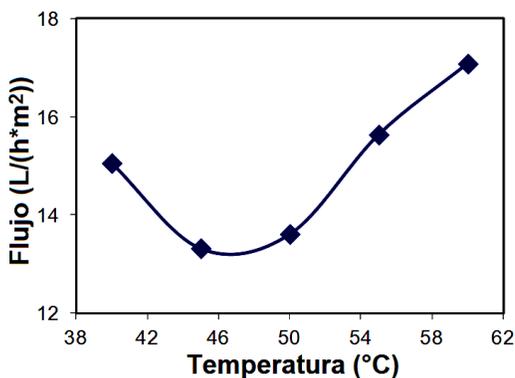


Figura 4. Variación de F_p con la temperatura (Caudal: 382 kg/h).

Influencia del caudal de recirculación en el flujo de permeado

A temperatura de 50 °C se evaluó la variación de F_p con el tiempo a distintos caudales y presiones (Figura 5). A mayores caudales se incrementa F_p alcanzando inicialmente a 25.19 L/(h·m²) cuando el caudal es de 468 kg/h. Si bien cuando el caudal de alimentación es mayor, el número de Reynolds es alto y el flujo tiende a ser turbulento, lo que ocasiona una relativa disminución de R_p , también debemos señalar que los valores tomados como R_M al comienzo de cada experiencia tuvieron pequeñas diferencias y esto pudo haber generado algunas fluctuaciones en los resultados de R_p . La experiencia realizada a 382 kg/h de caudal de recirculación tuvo inicialmente menor permeabilidad intrínseca (L_p), con 0.0165 m/(h·bar), lo que significa mayor valor registrable de R_M . En contraposición el mayor valor de L_p resultó ser de 0.0579 m/(h·bar) para 294 kg/h de caudal.

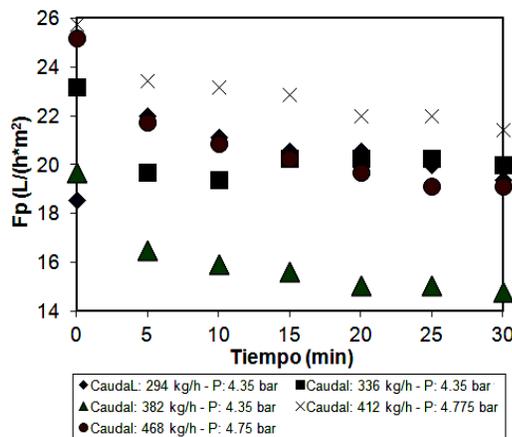


Figura 5. Variación del flujo de permeado con el tiempo distintos caudales y presiones (Temperatura: 50 °C).

Cálculo del requerimiento energético

El consumo energético para distintos caudales de recirculación, usando la ecuación planteada por Alvarez (1996) y Cheryan (1986), es:

$$E = (P_s - P_e) \times Q \div (F_p \times A) \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

E: Energía (kW.h/m³)

$P_s - P_e$: Caída de Presión en el módulo (Pa)

Q: Caudal de alimentación (m³/s)

F_p : Flujo de permeado instantáneo (m³/(m².h)

A: Área de membrana (m²).

La variación de la energía se visualiza en la Figura 6 y la pérdida de carga en la Figura 7, ambos en función del caudal de alimentación. Todas las experiencias para calcular requerimiento energético se realizaron a 50 °C, la presión transmembrana fluctuó de 4.55 bar (caudal de 294 kg/h) a 5.4 bar (caudal de 382 kg/h) y con estas variaciones en los parámetros se nota claramente que el gradiente de concentración en S.I.A. durante la recirculación disminuye a medida que aumenta el requerimiento energético, pasado de 0.007873 g S.I.A./g de solución cuando el caudal es de 294 kg/h a 0.000241 g S.I.A./g solución cuando el caudal es de 468 kg/h.

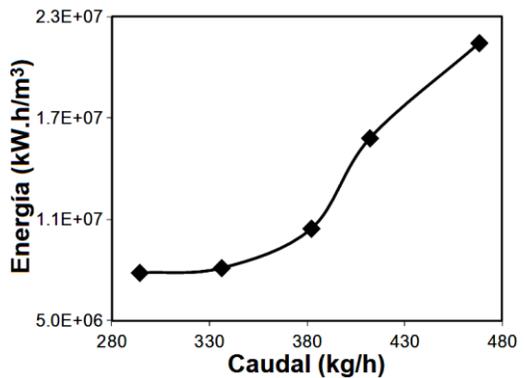


Figura 6. Consumo energético en función del caudal.

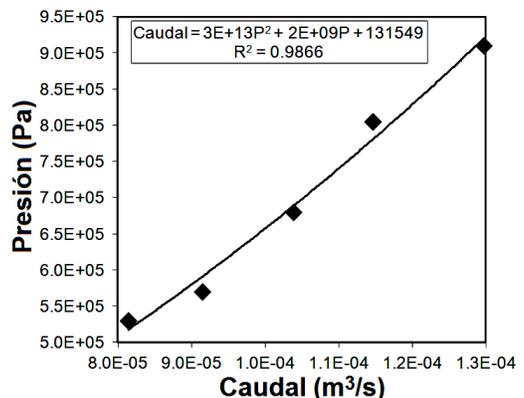


Figura 7. Variación de la pérdida de carga con el caudal.

Para los mismos valores de los parámetros F_p aumenta de 19.11 L/(h*m²) para 294 L/h de caudal hasta 24.3 L/(h*m²) para 382 L/h de caudal. A mayores caudales el valor de F_p disminuye hasta 19 L/(h*m²) para 468 L/h de caudal.

4. Conclusiones

Los procesos de membrana se pueden incorporar perfectamente como tecnología aplicable a la obtención de pectina a partir de cáscara de fruta cítrica. Entre las conclusiones más relevantes podemos señalar:

- La disminución máxima del F_p para cualquiera de las tres variables operativas (presión, temperatura y caudal de alimentación) no supera el 25 % del valor inicial, durante los treinta primeros minutos de procesamiento.
- Un incremento en el caudal de alimentación provoca un aumento en el F_p , concordante con los datos bibliográficos que señalan que en flujo turbulento se reduce la resistencia debido a la polarización en la superficie de la membrana.
- Se puede obtener clara información respecto al valor de presión máxima controla el F_p , y a partir de qué presión el rendimiento está controlado por la transferencia de materia (ΔP : 5.2 bar, a T: 50°C y caudal de alimentación de 382 kg/h).
- La temperatura influye directamente en la variación del F_p . Por lo tanto, la limitante en esta variable estaría dada por la estabilidad térmica del producto.
- Con respecto al requerimiento energético, además de su influencia directa con el caudal de alimentación, también la relación de concentración de pectina en la corriente de concentrado, respecto de la corriente de alimentación, varía en el mismo sentido, donde se visualiza que un excesivo requerimiento energético derivado de un mayor caudal de alimentación no siempre implica mayor concentración de pectina.

Agradecimientos

Este trabajo se concretó gracias al apoyo financiero de la SICTFRH del la U.N.E.R. al proyecto de investigación PID 8030. A las Autoridades de I.N.T.I.-C.T.I.L., quienes facilitaron en préstamo el equipo de ultrafiltración LAB DDS 20 para la realización de las actividades experimentales. Al Dr. José Costa Sansaloni, de la Universidad Politécnica de Valencia, por asesoramiento técnico y a Lic. Alicia Noceti y Trad. Guillermina Chabrilón por asesoramiento en traducción.

Referencias bibliográficas

- Alvarez, P.V. 1996. Clarificación y concentración de zumo de manzana mediante microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo - España.
- Braverman, J.B.S. 1952. Los Agrios y sus Derivados. Aguilar S. A. de Ediciones. Madrid
- Castro, B.N.; Gerla, P.E. 2005. Hollow fiber and spiral cheese whey ultrafiltration: minimizing controlling resistances. *Journal of Food Engineering* 69: 495-502.
- Cheryan, M. 1986. *Ultrafiltration Handbook*. Technomic, Publishing Co. Inc. Pennsylvania.
- El-nawawi, S.A.; Heikal, Y.A. 1996. Production of Pectin Pomace and Recovery of Leach Liquids from Orange Peel. *Journal of Food Engineering* 28: 341-347.
- Hwang, T.S.; Kammermeyer, K. 1975. *Membranes in Separations*. Wiley-Interscience Publications, John Wiley and Sons, New York.
- Lakshminarayanaiah, N. 1984. *Equations of Membranes Biophysics*. Academic Press. New York.
- Marchetti, J. L. 1994. Optimum cycle time in Semi-Batch ultrafiltration systems. *Chem. Eng. Comm.* 129: 217-225.
- McCready, R.M.; McComb, E.A. 1952. Extraction and Determination of Total Pectin Materials in Fruits. *Analytical Chemistry* 24(12): 1986-1988.
- Mesbali, G.; Jamalain, J.; Farahnaky, A. 2005. A comparative study on functional properties of beet and Citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids* 19: 731-739.
- Moresi, M.; Sebastian, I. 2008. Pectin recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module. *Journal of Membrane Science* 322: 349-359.
- Neggaz, Y.; Lopez-Vargas, M.; Ould-Dris, A.; Riera, F.; Alvarez, R. 2007. A combination of serial resistances and concentration polarization models along the membrane in ultrafiltrations of pectin and albumin solutions. *Separation and Purification Technology* 54: 18-27.
- Núñez, L.A. 1992. Caracterización de membranas sintéticas de ultrafiltración fabricadas en el laboratorio para aplicaciones alimentarias. Tesis doctoral – Universidad Politécnica de Valencia. España.
- Palacio-Martinez, L. 1998. Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Tesis doctoral – Universidad de Valladolid. España.
- Pilgrim, G.W.; Walter, R.H.; Oakenfull, D.G. 1991. Chapter 2: Jams, Jellies, and Preserves. In *The chemistry and Technology of Pectins*. Reginald H. Walter. Academic Press, Inc.

- Sinclair, W.B. 1984. The biochemistry and Physiology of The Lemon and other citrus Fruits. Division of Agriculture and Natural Resources. University of California.
- Stechina, D. 2005. Estudios de obtención de pectina aplicando procesos de membrana. Tesis de Magíster. U.N.L. Argentina.
- Stechina D.; Iribarren, O.; Pauletti, M.; Maffioly, R.; Bogdanoff, N. 2006. Optimización de Variables aplicables a la Extracción de Pectina. Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Córdoba, Argentina.
- Sulaiman, M.Z.; Sulaiman, N.M.; 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.
- Venier, A.; Stechina, D. 1986. Tecnología de membranas en la industria alimentaria. Curso - Seminario sobre concentración de alimentos líquidos. Secretaría de Ciencia y Técnica.
- Yapo, B.M.; Wathélet, B.; Paquot, M. 2007. Comparison of alcohol precipitation and membrane filtration effects on sugar beet pulp pectin chemical features and surface properties. Food Hydrocolloids 21: 245-255.

