

## **Influencia del Secado sobre la Captación de Agua de Pectina Extraída a partir del *Citrus x Aurantifolia Swingle***

Cecilia Grunauer E, M.Sc Fabiola Cornejo Z  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción  
Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)  
Campús Gustavo Galindo Km 30.5 vía Perimetral, Apartado 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador  
maskcalavera@hotmail.com, fcornejo@espol.edu.ec

### **Resumen**

*En el presente estudio se analizó el efecto de la temperatura durante la etapa de secado de la pectina y su resultado sobre la capacidad de gelificación. Esta investigación busca evitar la disociación de los grupos metilester del ácido poligalacturónico y establece una temperatura óptima en la cual la pectina sufra una menor pérdida de su calidad lo que permitirá que la molécula de pectina permanezca más esterificada, incrementando su gelificación.*

*Para esta investigación se empleó limones de variedad Sutil de nombre científico *Citrus Aurantifolia Swingle*. La fruta fue inicialmente caracterizada, determinando el índice de madurez óptimo. Posteriormente, se dispuso de las partes blancas del cítrico las cuales corresponden al albedo, septum y el eje a las cuales se les extrajo la pectina mediante hidrólisis ácida y coagulación con alcohol etílico de 98°. Subsiguientemente, se sometió la muestra a un proceso de secado empleando dos temperaturas a 50 y 70°C. A cada uno se les determinó el contenido de ácido galacturónico, grado de metoxilación y la capacidad de hinchamiento. También se realizaron isotermas de absorción, cálculo de la monocapa y curvas de secado. Finalmente se realizó un ensayo de viscosidad de las muestras de pectina en una base de mermelada con 65°Brix y pH 2.5*

**Palabras Claves:** *Pectina, limas, limón sutil, citrus aurantifolia swingle, isotermas, gelling, metoxilo.*

### **Abstract**

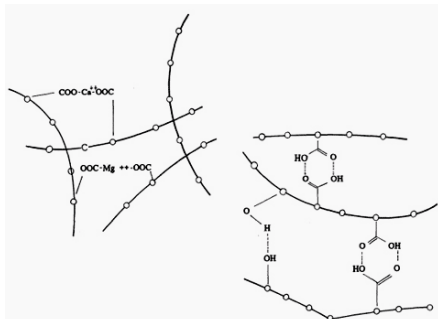
*The present study analyzed the effect of temperature during the drying of the pectin and its result over the gelling. This research seeks to prevent the separation of the metilester's groups of polygalacturonic acid and provides an optimum temperature at which the pectin suffered a minor loss of quality which allows the molecule keeps more esterified, increasing their gelling capacity.*

*For this research were used limes which scientific name is *Citrus Aurantifolia Swingle*. The fruit was initially characterized determining the optimal level of maturity. Subsequently, the pectin was extracted by acid hydrolysis and coagulation with ethyl alcohol of 98°, a the white parts of the lime these are named albedo, septum and the axis. Subsequently, the sample was subjected to a drying process using two temperatures at 50 and 70 °C. Each sample was determined the content of galacturonic acid, methoxyl degree and swelling capacity. Drying curves and sorption isotherms were elaborated to establish the monolayer. Finally, a viscosity essay was conducted using a jam base with 65 ° Brix and pH 2.5*

**Word keys:** *Pectin, lime, citrus aurantifolia Swingle, Sorption isotherms, effect of drying, gelling ,methoxyl.*

## 1. Introducción

La pectina es un polisacárido de gran peso molecular proveniente de las partes blancas o albedo de los frutos cítricos. La pectina se clasifica según el contenido de metoxilos llamado grado de esterificación (GE) definido como el número de residuos de ácido D-galacturónico esterificado o metoxilados (COOCH<sub>3</sub>) por el grupo metilo. Esta se clasifica en pectina de alto metoxilo que poseen un GE superior al 50%, gelifican en pH ácido de 2.0 a 4.5, en presencia de sólidos solubles (60-65%); y las pectinas de bajo metoxilo que necesitan iones calcio y un pH de 2.8 a 6.5 para gelificar poseen un GE menor al 45% .



**Figura 1.** Estructura y formación del gel de pectina: (izq.) pectina de bajo metoxilo. (der.) Pectina de alto metoxilo

En esta investigación se establece el método de extracción de la pectina a partir del cítrico que pertenece a la familia de las limas cuyo nombre científico es *Citrus Aurantifolia Swingle*, pero en el Ecuador es más conocido como limón de variedad *Sutil*. En el Ecuador este fruto se lo destina netamente para consumo interno, aprovechado como aderezo, para encurtir el tradicional ceviche, limonadas o para tratamientos en medicina natural. Paradójicamente, su empleo industrial está muy poco explotado.

Como resultado de la extracción, se obtiene una pectina húmeda en forma de gel. Partiendo de una pectina húmeda recién extraída, se pretende analizar su estructura así como su capacidad de formación del gel y si se ve afectada al ser sometida a un proceso de secado.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Caracterización del fruto

Para la caracterización de las limas se les realiza ensayos de acidez total, sólidos totales (°Brix) con los cuales se determinó el índice de madurez esta

relación determina el balance del sabor entre el dulzor y la acidez ( $I = SST/Acidez$ ) (8); este índice aumenta con la maduración del fruto; las limas deben de ser lo más inmaduras posibles.

### 2.2 Extracción de Pectina

Para iniciar el proceso se seleccionan los limones más verdes pertenecientes a la variedad *Sutil*, luego se procede a lavar y separar manualmente la corteza verde, pulpa y semillas de los limones, previamente pesadas. La corteza blanca (albedo y Septum) de los frutos son pesados y lavados; luego son triturados en un triturador de cocina, recuperándose inmediatamente la cáscara desmenuzada. La corteza triturada se coloca en un recipiente con agua en relación de 1:3 a una temperatura entre 95°C durante 15 min.; con el propósito de inactivar las enzimas pectinesterasas que hidrolizan los grupos estermetílicos, formando metanol y por ende, pectinas de menor metoxilo. Inactivando, también, la poligalacturonasa, que rompe los enlaces glucosídicos entre moléculas galacturónicas, despolimerizando la cadena a fracciones más cortas y, finalmente, llegando al monómero del ácido galacturónico. Se enfría rápidamente y se filtra a fin de retener los sólidos,.

A la fase sólida se le efectúa varios lavados con agua caliente a una temperatura entre 40-60°C, hasta reducir el contenido de sólidos solubles mediante la determinación de los grados Brix. Enseguida se prensa manualmente, reteniendo el sólido. A partir del sólido retenido se extrae la pectina, en presencia de ácidos en caliente, para disociar la protopectina a pectina soluble. Para este procedimiento se utiliza el ácido clorhídrico en solución 6N con el cual se prepara agua acidulada ajustando el pH a 2.2, donde se adiciona al sólido retenido. La relación agua acidulada-corteza es 4:1. Se calienta la mezcla a una temperatura de 95°C durante 40 min. Seguidamente se filtra, empleando un lienzo, recogiendo el líquido y enfriándolo hasta 32°C, colocar en un recipiente de vidrio alto y dejar sedimentar. Separar el filtrado del sedimento. Mezclar en relación 2:1, filtrado-alcohol de 98° o alcohol potable. Recoger el coágulo formado mediante filtrado.

### 2.3 Secado de la Pectina

Con la pectina en forma de gel obtenida de la extracción enunciada en el procedimiento anterior, se determinará su humedad inicial y se colocará la muestra para la construcción de la isoterma de desorción. El resto de la pectina en gel debe

someterse al proceso de secado empleando dos temperaturas una baja 50°C y una alta 70°C e inmediatamente se coloca la muestra en recipientes previamente preparados para la construcción de las isotermas. Con el resto de la muestra seca proveniente de los secados, se tritura, se almacena en recipientes herméticos de vidrio para evitar que el producto capte humedad. Posteriormente se les determina la capacidad de hinchamiento, viscosidad, grado de metoxilación, ácido galacturónico.

**2.3.1 Determinación de Grupos Metoxílicos.:** Se transfiere 5.00 gramos de pectina a un vaso de precipitación adecuado y revolver por 10 minutos con una mezcla de 5 ml de Acido Clorhídrico y 100 ml de alcohol al 60 por ciento. Transferir a un embudo de Buchner (30-60ml), y lavar con seis porciones de 15 ml de la solución de ácido clorhídrico y el alcohol al 60%. Finalmente, lavar con 20 ml de alcohol, secar por 1 hora a 105°F (40.5°C), enfriar, y pesar. Transferir exactamente un décimo del total del peso neto de la muestra seca (representando 500 mg del la muestra original no lavada) a una fiola de 250 ml y mezclar con 2 ml de alcohol. Adicionar 100 ml agua libre de dióxido de carbono, insertar el tapón, y agitar hasta que la pectina este completamente disuelta. Adicione 5 gotas del indicador fenolftaleína, titule con Hidróxido de Sodio 0.5N, y registre como titulación inicial. Adicione 20.0 ml de Hidróxido de Sodio 0.5N, inserte el tapón y agite vigorosamente, deje reposar durante 15 minutos. Adicione 20.0 ml de Acido Clorhídrico 0.5N y agite bien sin tapón hasta que el color rosa desaparezca. Adicione fenolftaleína, y titule con Hidróxido de sodio 0.5N, hasta que un ligero color rosa persista después de una agitación vigorosa, registre este valor como titulación de saponificación. Cada mililitro de hidróxido de sodio 0.5N consumido en la titulación de Saponificación es equivalente a 15.22mg de  $-OCH_3$  [7]

**2.3.2 Determinación de Acido Galacturónico:** Cada mililitro consumido de hidróxido de sodio 0.5N, en la titulación de la determinación de grupos metoxilo, es equivalente a 97.07 mg de  $C_6H_{10}O_7$ . [7]

**2.3.3 Capacidad de hinchamiento:** Colocar la protopectina en una probeta de 10 ml de capacidad de manera tal de completar 1 ml de volumen de sólido y registrando su peso. Luego se agrega un exceso de buffer citrato 20 mM (pH 2.0) y se determina el volumen del sólido luego de 24 Horas de incubación a 25°C en reposo. La CH se

determina con la siguiente fórmula

$$CH = [V_f (ml) - V_o (ml)] / \text{peso de la muestra (g)}$$

**2.3.4 Viscosidad:** Se prepara 500 ml de jarabe de sacarosa a 65 Brix a pH 2.5. Esta solución se somete al calor para la disolución de los azúcares y se adiciona 2 gramos de pectina esperar 10 minutos bajo agitación., luego dejar enfriar por 24 horas para que gelifique. Posteriormente se le determina la viscosidad a la muestra empleando el viscosímetro rotacional Brookfield, empleando el rotor número 6.

### 3. Análisis de Resultados

De los ensayos realizados se pudieron obtener los siguientes resultados.

**Tabla. 1:** Caracterización del limón sutil en estado verde inmaduro

Análisis	Resultados
Acidez Titulable % ácido cítrico	0.0789
Sólidos Totales °Brix	5
Ph	2.44
Índice de Madurez	63.37

Se observa en la tabla 1 que los limones analizados poseen una madurez intermedia 63.37, faltando un 36.36% para que el limón termine su etapa de maduración. Mostrando que para la extracción de pectinas estos deben ser cosechados con un menor índice de madurez

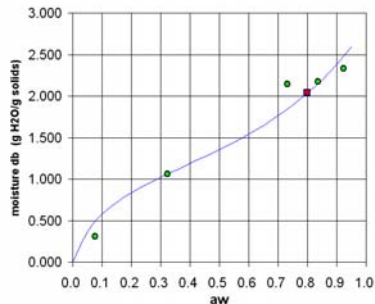
**Tabla 2:** Rendimientos de la pectina extraída frente a diferentes etapas de extracción de pectina

Rendimiento	
Pectina líquida vs pectina en gel	78.53%
Gel vs pectina seca	3.00%
Pectina seca versus cáscaras blancas del limón	6.14%
Pectina total con respecto al total de limón	2.30%

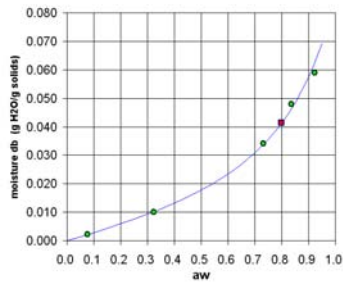
En la tabla 2, se muestran los resultados obtenidos de los diferentes rendimientos de la pectina extraída. En general de un limón el 2.3% lo constituye la pectina. Su rendimiento de secado es realmente bajo cuando pasa de gel a pectina seca, con un 3% aproximadamente

### 3.1 Isotermas de absorción

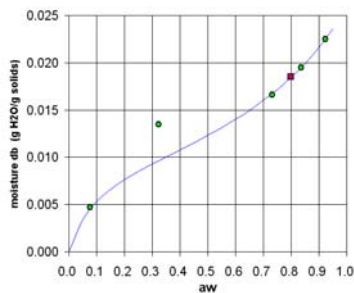
Las isotermas son necesarias para el cálculo de la monocapa; esta indica el contenido de agua ligada a la pectina y la estabilidad de la misma. Por esta razón se realiza las isotermas de absorción (a partir de una muestra seca a 50°C y 70°C) y desorción de una muestra húmeda en estado de gel, utilizando el Software Water Analyser [6]; Se construye la isoterma, el software ajusta la isoterma al modelo de GAB y calcula la monocapa, para cada isoterma, empleando la ecuación de BET. [5]. Las figuras 2, 3 y 4 muestran las isotermas de actividad de agua (aw) versus humedad en base seca (moisture db) de las muestras analizadas y los valores de la monocapa respectivos, obtenidos por el modelo de BET.



**Figura 2:** Isoterma de la pectina en gel a 32°C  
Monocapa: 1.036 gH<sub>2</sub>O/gSS



**Figura 3:** Isoterma de pectina seca a 50°C  
Monocapa: 0.0130 gH<sub>2</sub>O/gSS



**Figura 4:** Isoterma de pectina seca a 70°C  
Monocapa: 0.0094 gH<sub>2</sub>O/gSS

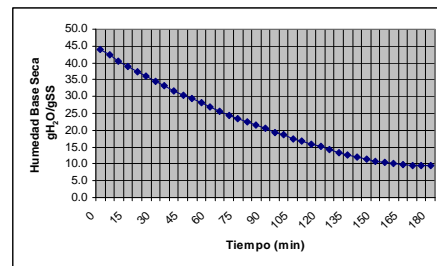
Comparando los resultados, la muestra expuesta a un secado a 50°C, posee un valor de monocapa superior que la de 70°C. Esto indica, que la muestra seca a menor temperatura posee mayor cantidad de agua ligada a la estructura de la pectina que la de 70°C, la muestra con mayor contenido de agua va a ser mas estable a la transferencia de masa de agua del producto con respecto al ambiente, la muestra con menor contenido de agua va a captar humedad del ambiente hasta llegar al equilibrio; pero esta última debido al proceso de secado donde se evaporó el agua ligada no va a poseer la misma cantidad de metoxilos que la muestra de 50°C es decir su porción metoxílica será menor.

**Tabla 3:** Monocapa obtenida por el modelo de GAB y su actividad de agua correspondiente

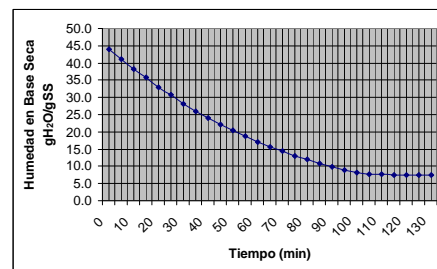
TEMPERATURAS	MONOCAPA gH <sub>2</sub> O/g SS	Aw de la Monocapa
Pectina en gel	1.0344	0.31
Seca a 50°C	0.0194	0.51
Seca a 70°C	0.0094	0.3

### 3.2 Curvas de Secado

Las muestras de pectina inician con una humedad de 97.78% y un 2.22% de sólidos totales, la humedad calculada en base seca 44 gH<sub>2</sub>O/gSS. Después de secar la pectina a 50°C por un tiempo de 3 horas se llega a una humedad de 9.5 gH<sub>2</sub>O/gSS; mientras que a 70°C por 2 horas se llega a una humedad final de 7.5 gH<sub>2</sub>O/gSS



**Figura 5:** Curvas de secado: humedad versus tiempo a 50°C



**Figura 6:** Curvas de secado: humedad versus tiempo a 70°C

### 3.3 Grado de Esterificación

De los ensayos de metoxilación se comprueba que la pectina sometida a mayores temperaturas (70°C) tiene un mayor decrecimiento de los grupos metoxílicos que aquella que fue secada a 50°C.

Durante la aplicación de calor en el secado del gel de pectina, va a existir una hidrólisis ácida favorecida por el pH (3) del gel y la temperatura aplicada. A mayor temperatura, la degradación va a ir en aumento. De los ensayos de metoxilación se comprueba que la pectina sometida a mayores temperaturas (70°C) tiene un mayor decrecimiento de los grupos metoxílicos, que aquella que fue secada a 50°C. Lo que se corrobora con los resultados obtenidos de la prueba de viscosidad que indica una mayor gelificación en muestra de pectina sometida a menores temperaturas de secado.

**Tabla 4.:** Efecto del calor externo aplicado sobre la muestras, donde se analiza contenido de metoxilo y ácido galacturónico

Aplicación de calor	Muestras	Ac. Galacturónico		Metoxilos	
		Mg	%	Mg	%
Directo	50°C	262.1	64.5	7.8	19.1
	70°C	281.5	69.0	4.7	11.4
Baño térmico 5 min.	50°C	-	41.1	-	66.2
	70°C	-	43.0	-	46.6
No se aplica	Pectina Comprada	184.4	61.0	3.1	10.3

### 3.3 Capacidad de Hinchamiento

En la capacidad de hinchamiento se observa un aumento significativo en la muestra de 70°C, registrándose valores inferiores para la muestra de 50°C, aproximadamente existe un aumento proporcional del 1.2% de una muestra con respecto a la otra.

**Tabla 5:** Capacidad de hinchamiento de las muestras secadas a 50°C y 70°C.

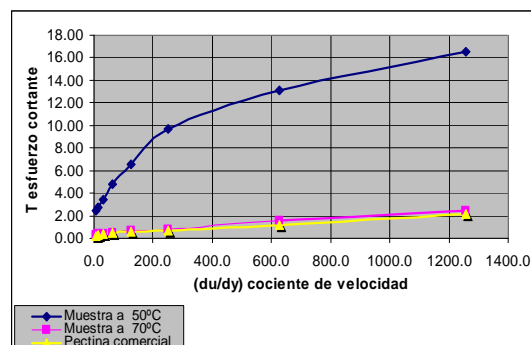
Muestras	Capacidad de Hinchamiento
50°C	5.1
70°C	6.1

Al observar y comparar los resultados de las tablas 3 y 5 se aprecia que el aumento de la capacidad de hinchamiento de la muestra de 70°C,

esta dada por la poca cantidad agua restante contenida en su monocapa, indicando mayor captación de agua que su contraparte la muestra de 50°C la cual contiene mas agua en su monocapa. Por esto su hinchamiento es mayor.

### 3.4 Viscosidad

En la figura 7 se observa claramente que la muestra de 50°C posee una viscosidad muy superior a sus contrapartes, lo que indica que esta muestra genera una mayor resistencia al giro del rotor del viscosímetro, se muestra en la tabla que tanto la muestra elaborada a 70°C y la comprada comercialmente poseen una gelificación muy similar entre ellas



**Figura.7:** Esfuerzo cortante vs. el gradiente de velocidad de las diferentes muestras de Pectina

Analizando los resultados del grado de metoxilación, se obtuvo que existe una mayor proporción de metoxilos en la muestra de 50°C que en la de 70°C. Comparando estos resultados con los obtenidos de las pruebas de viscosidad, se ratifica que el metoxilo es el encargado de la gelificación, mientras que el ácido galacturónico aumenta el tamaño de molecular de la pectina

**Tabla 6.:** Viscosidades pertenecientes a la pectina de 50°C, 70°C y pectina comercial datos obtenidos del viscosímetro rotacional Brookfield, rotor # 6

VISCOSIDAD (Centipoise)		
50°C	70°C	pectina comprada
1789.9	181.3	176.4

## 4. Conclusiones

Todas las partes blancas del limón contienen pectina, un 37.4% de materia aprovechable para su

obtención sin contar con los hollejos los cuales también poseen pectina pero en una menor proporción.

Con un índice de madurez menor que el 50% se obtiene una mayor acidez cítrica y menor proporción de sólidos totales lo que mejora el contenido y calidad de las pectinas a extraer debido a que a menor cantidad de sólidos totales existe mas almidones y por tanto este indica que las reacciones de maduración por parte de la enzima polimetil-esterasa no esta en su velocidad máxima de activación.

A medida que la esterificación de la molécula aumenta también aumenta su insolubilidad, para que esta se solubilize es necesaria la presencia de factores externos como el calor para causar una hidrólisis de los esteres metílicos y lograr solubilizar la molécula en el medio.

El 2.3% del peso del un limón de tamaño grande lo constituye la pectina extraída calculada en base seca.

La temperatura es un factor que va a afectar el grado de esterificación de la pectina, reduciendo su contenido de metoxilos. A mayor temperatura durante el secado, va a producirse una mayor degradación causada por la hidrólisis de los enlaces como consecuencia una separación del grupo oxidrilo del agua que esta unido al metoxilo que al separarse este se une con el hidrógeno del medio formando agua que se evapora.

La mayor o menor presencia de agua ligada en la pectina parece influir de algún modo en la presencia de los grupos metoxilo; mostrando que al existir una mayor cantidad de agua ligada al metoxilo, este va a estar mas estable impidiendo que sean eliminados fácilmente. Mientras que con una menor cantidad agua ligada al metoxilo este se desestabiliza siendo fácilmente destruido, reduciendo su proporción en la molécula lo que ocasiona una posterior pérdida de gelificación.

El agua ligada al grupo metoxilo de la pectina va a generar mas puentes de hidrógeno, necesarios para formar mas uniones con otras moléculas logrando una gelificación fuerte.

## 5. Bibliografía.

[1] BADUI, SALVADOR, *Química de los Alimentos*. Editorial Alambra Mexicana, México DF, México.

- [2] FENNEMA. OWEN, *Química de los Alimentos*. Segunda Edición. Editorial Acribia, Zaragoza, España. Pág.102-106, 141-143
- [3] GEANKOPOLIS, C, *Procesos de Transporte y operaciones unitarias*, Tercera Edición, Editorial CECSA, México, 1998, Pág. 585-601
- [4] KIRK R. S R. SAWYER. HEGAN, *Composición y análisis de alimentos de Pearson*, Segunda Edición, Editorial CECSA, México, 2004
- [5] LABUZA, THEODORE P, *Moisture sorption: practical aspects of isotherms measurement and use*. Published by the association of Cereal Chemists St Paul, Minnesota.
- [6] LABUZA, THEODORE P, *Water Analyser series. Webbtech*. University of Minnesota 2008
- [7] NACIONAL FORMULARY USA 25 - *United States Pharmacology*, Edición 30 mayo 1, 2007. Pág. 2869
- [8] PEARSON D. *Técnicas de Laboratorio para el Análisis de Alimentos*. Editorial Acribia, Zaragoza, España, 1981
- [9] REINOSO, BENJAMÍN. OLLAGUE, VICENTE. *Extracción y análisis Experimental de la Pectina de las Cáscaras del Limón, Naranja, Toronja*. (Tesis, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil 1976