**Obtención de pectinas a partir de un subproducto del procesamiento de cítricos de naranja.**

**Victoria Ambrogio1, Florencia Piovano1, Vanina A. Guntero1,2, Cristián A. Ferretti2, Pedro M. Mancini2, María N. Kneeteman2.**

**1. Grupo “Productos Naturales”, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Francisco. Av. de la Universidad 501, San Francisco.**

**2. Laboratorio Fester, Instituto de Química Aplicada del Litoral (FIQ – UNL – CONICET). Santiago del Estero 2829, Santa Fe.** **mkneeteman@fiq.unl.edu.ar.**

**Resumen**

En el presente trabajo se investigó la obtención de pectina mediante un proceso de hidrólisis ácida asistida por microondas con objeto de valorizar las cáscaras de naranja que se obtienen como subproducto del procesamiento de cítricos de naranja. Para analizar cómo influyen diferentes variables en el rendimiento de pectina se confeccionó un diseño experimental de 3 factores y 2 niveles, dando un valor de 16 experiencias a realizar. De las mismas, se observó que el mayor rendimiento de pectina se obtuvo en condiciones de 6 min, 55ºC y 0,02 mg/ml, siendo éste del 25,09%. El resultado del presente trabajo destaca que las cáscaras de naranja son una buena fuente de pectinas y tienen el potencial de convertirse en materia prima de diversas industrias.

**Palabras clave:** pectina, hidrólisis asistida por microondas, cáscaras de naranja, diseño experimental.

Presentación: Oral ( ) Póster (x)

1. **Introducción**

La citricultura en Argentina es una de las actividades frutícolas más importantes. De la producción total de cítricos, el 35% está representado por la variedad de naranja(Larocca, 1995). Las cáscaras de naranja representan alrededor del 45% del volumen total del cítrico, dando como consecuencia, cantidades significativas de cáscara de naranja que están disponibles como subproductos(Yeoh, *et al.*, 2008). Las cáscaras de naranja son reconocidas como una buena fuente de pectina(Rodsamran & Sothornvit, 2019), por lo tanto, la conversión de la cáscara de la naranja en un producto valioso como la pectina ofrece un gran margen de utilización y reduce la contaminación ambiental(Prakash Maran *et al.*, 2013).

La pectina es un carbohidrato complejo y se encuentra en la pared celular de las plantas. Corresponde a un polímero del ácido α-galacturónico con un número variable de grupos éster metílico(Su et al., 2019). Dicho polisacárido interesa porque se utiliza en la industria alimenticia, como aditivo de gelatinización, espesante y emulsionante. Por ello, el uso de un método de extracción adecuado es importante durante la producción de pectina para obtener un buen rendimiento y que se conserven sus propiedades (Kratchanova *et al.*, 2004). Para la extracción convencional de pectina, es necesario el uso de grandes cantidades de solventes a temperaturas superiores a 60 °C durante periodos de tiempo que pueden llegar hasta 6 h. Esto representa un elevado consumo de energía, contraponiéndose a la tendencia industrial actual de utilizar métodos energéticamente más eficientes. El uso de energía puede reducirse sustancialmente, aplicándose un calentamiento homogéneo por radiación, mediante un proceso asistido por microondas(Franco Zegada, 2015).

Por lo tanto, el objetivo principal de este estudio fue realizar un diseño experimental aplicado a un proceso de hidrólisis ácida asistida por microondas para obtener pectinas a partir de la cáscara de naranja e investigar el efecto de las variables del proceso sobre el rendimiento de pectinas.

1. **Materiales y métodos**

*Materia prima*

Se recolectaron cáscaras de naranja de residuos domésticos, se cortaron y secaron en estufa a 60°C hasta pesada constante. Luego se molieron en un molinillo Delver modelo MPD 1011 A hasta obtener un polvo. El contenido de humedad de la muestra en polvo se determinó por gravimetría dando un valor del 16%.

*Extracción de pectinas*

La extracción de pectinas de cáscaras de naranja se realizó mediante una hidrólisis ácida asistida por microondas en un microondas Anton Paar 300, a 600 rpm, 850 W de potencia y empleando ácido cítrico como solvente. La elección de utilizar un ácido orgánico en lugar de un ácido mineral se fundamentó en que este último provoca la pérdida de algunos compuestos volátiles y tiene un impacto ambiental negativo(Rodsamran & Sothornvit, 2019). Respecto a los pasos seguidos en la obtención de pectinas, éstos se muestran en la Figura 1.



**Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de extracción de pectinas**

*Diseño experimental y análisis estadístico*

Se aplicó un análisis ANOVA, con un diseño factorial de 3 factores y 2 niveles. Como factores a estudiar se seleccionó: el tiempo, la temperatura y relación sólido:líquido. Las temperaturas generalmente aplicadas para la extracción de pectina varían entre 40ºC y 100ºC, por lo que se eligió para este estudio temperaturas de 55°C y 65°C. La relación sólido:líquido se seleccionó de acuerdo con la capacidad volumétrica de las celdas de extracción, que varía entre 6 ml y 20 ml, siendo las elegidas de 0,02 g/ml y 0,04 g/ml. Mientras que el tiempo se eligió en base a estudios previos que indican que con tiempos inferiores a 15 min se obtienen pectinas(Franco Zegada, 2015), siendo los evaluados de 3 min y 6 min. De esta manera, el diseño factorial quedó planteado para 3 factores, 2 niveles, aleatorizado, sin bloques, sin incluir puntos centrales, con un nivel de significancia de 0,05 y 2 réplicas. En total se realizaron 16 ensayos, los cuales se muestran en la Tabla 1. La variable respuesta analizada fue el rendimiento de pectina.

**Tabla 1. Diseño experimental**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| N° de ensayo | Tiempo (min) | Temperatura (°C) | Relación  sólido-líquido (mg/ml) |
| 1 | 6 | 65 | 0,02 |
| 2 | 3 | 65 | 0,02 |
| 3 | 3 | 55 | 0,04 |
| 4 | 6 | 55 | 0,04 |
| 5 | 6 | 65 | 0,04 |
| 6 | 3 | 65 | 0,04 |
| 7 | 6 | 55 | 0,02 |
| 8 | 3 | 55 | 0,02 |
| 9 | 6 | 65 | 0,02 |
| 10 | 3 | 65 | 0,04 |
| 11 | 3 | 55 | 0,02 |
| 12 | 3 | 65 | 0,02 |
| 13 | 3 | 55 | 0,04 |
| 14 | 6 | 55 | 0,02 |
| 15 | 6 | 65 | 0,04 |
| 16 | 6 | 55 | 0,04 |

*Determinación del rendimiento de pectina*

El rendimiento de pectina obtenido se calculó mediante la ecuación (1):

(1)

Donde m0 corresponde a la masa de pectina (g), y m corresponde a la masa de cáscara de naranja (g).

*Determinación del grado de esterificación*

El grado de esterificación se determinó para la muestra que presentó el mayor rendimiento de pectinas mediante una técnica volumétrica(Chittasupho *et al.*, 2013). Para ello, 0,15 g de pectina seca se transfirió a un Erlenmeyer y se humedeció con alcohol etílico. Luego se añadió 30 ml de agua destilada y se agitó hasta que la muestra estuvo completamente hidratada. Una vez hidratada, se le adicionaron unas gotas de fenoftaleína y se valoró con hidróxido de sodio 0,1N. El volumen de hidróxido de sodio utilizado para alcanzar el punto equivalente se registró como V1. Posteriormente se agregó 2 ml de hidróxido de sodio 0,1N, mediante agitación vigorosa y se dejó reposar durante 10 min. Seguido se le adicionó 2 ml de ácido clorhídrico 0,5N y se agitó hasta desaparición del color rosa. Se añadió fenoftaleína y se valoró de nuevo la muestra de pectina, registrando el volumen de hidróxido de sodio utilizado como V2. El grado de esterificación se calculó mediante la ecuación (2).

1. **Resultados y Discusión**

Los resultados del rendimiento de pectinas obtenidos en diferentes condiciones se muestran en la Figura 2. Tal como se observa las condiciones óptimas para alcanzar el mayor rendimiento de pectina se obtuvo en la corrida 14, siendo éstas de un tiempo de 6 min, temperatura de 55ºC y relación sólido:líquido de 0,02 mg/ml.



**Figura 2. Rendimiento de pectina**

Por otro lado, para conocer el efecto de las variables estudiadas en el rendimiento de pectinas, se plantearon dos hipótesis, como hipótesis nula (H0): el factor experimental no influye sobre la variable respuesta, y como hipótesis alternativa (Hi): el factor experimental influye sobre la variable respuesta. En base a los resultados obtenidos se determinó la aceptación o no de la hipótesis nula de cada factor sobre la variable respuesta, con un nivel de confianza del 95% (Tabla 2).

**Tabla 2. Prueba de hipótesis para la determinación de los parámetros óptimos del proceso.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Factor Experimental | Valor *P* | Aceptación o rechazo de la hipótesis |
| Tiempo | 0,026 | Se rechaza |
| Temperatura | 0,493 | No se rechaza |
| Relación  sólido-líquido | 0,456 | No se rechaza |
| Tiempo/Temperatura | 0,275 | No se rechaza |
| Tiempo/relación sólido-líquido | 0,624 | No se rechaza |
| Temperatura/relación sólido-líquido | 0,028 | Se rechaza |

En función al análisis ANOVA, la temperatura y la relación sólido:líquido no generan un incremento significativo en el rendimiento de pectinas, dentro de los rangos de variación establecidos, mientras que el tiempo si influye significativamente. Por otro lado, de los valores   
*P* obtenidos para los factores tiempo/temperatura, tiempo/relación sólido:líquido y temperatura/relación sólido:líquido se observa que los dos primeros no generan un incremento significativo en el rendimiento de pectinas, mientras que los factores temperatura/relación sólido:líquido influyen significativamente.

Por otro lado, se determinó el grado de esterificación de la pectina obtenida en el ensayo N° 14, ya que con este se obtuvo el mayor rendimiento, alcanzando un valor del 54,13%. Esto indica que corresponde a una pectina de alto metoxilo(Franco Zegada, 2015).

1. **Conclusiones**

Los resultados obtenidos demuestran que el proceso de hidrólisis ácida asistida por microondas es una técnica alternativa que permite obtener pectinas a partir del residuo de cáscara de naranja. Del análisis del diseño experimental propuesto se puede concluir que el tiempo es un factor que influye significativamente en el rendimiento de pectina. Además la pectina obtenida se caracteriza por ser de alto metoxilo, lo cual es especialmente atractiva para diversas industrias.

1. **Referencias**

Chittasupho, C., Jaturanpinyo, M., & Mangmool, S. (2013). Pectin nanoparticle enhances cytotoxicity of methotrexate against hepG2 cells. *Drug Delivery*, *20*(1), 1–9. https://doi.org/10.3109/10717544.2012.739214

Franco Zegada, V. Y. (2015). Pectin Extraction From Orange Peels Waste By Microwave Assisted Acid Hydrolysis (MWAH). *Invetsigación y Desarrollo*, *15*(1), 65–76.

Kratchanova, M., Pavlova, E., & Panchev, I. (2004). The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymers*, *56*, 181–185. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.01.009

Larocca, L. (1995). *La citricultura en Argentina*.

Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2013). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydrate Polymers*, *97*, 703–709. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.052

Rodsamran, P., & Sothornvit, R. (2019). Microwave heating extraction of pectin from lime peel: Characterization and properties compared with the conventional heating method. *Food Chemistry*, *278*, 364–372. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.067

Su, D. L., Li, P. J., Quek, S. Y., Huang, Z. Q., Yuan, Y. J., Li, G. Y., & Shan, Y. (2019). Efficient extraction and characterization of pectin from orange peel by a combined surfactant and microwave assisted process. *Food Chemistry*, *286*, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.200

Yeoh, S., Shi, J., & Langrish, T. A. G. (2008). Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination*, *218*(1–3), 229–237. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.018