

Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja

Abrangente processo de avaliação para a obtenção de óleos essenciais e pectina de casca de laranja

Integral evaluation process for obtaining pectin and essential oil from orange peel

Ivonne Cerón–Salazar¹, Carlos Cardona–Alzate²

Recepción: 20-nov-2009/Modificación: 23-sep-2010/Aceptación: 01-oct-2010

Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

En este trabajo se presentó la extracción de aceite esencial y pectina a partir de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) como un proceso integral. Se realizó el proceso de extracción utilizando un simulador comercial adaptándose al proceso real. Se realizaron pruebas experimentales con un kilogramo de cáscara de naranja procesado a las mismas condiciones de la simulación con el fin de comparar los rendimientos obtenidos, logrando una concordancia aceptable. Posteriormente se escaló el proceso a una tonelada. Como resultado no solo se demuestran las ventajas del proceso integral, sino también la posibilidad de su implementación a nivel industrial. Se concluye además que las técnicas de simulación son una herramienta poderosa que permite minimizar tiempo, costos y experimentación en el diseño de procesos como los de extracción de aceite esencial y pectina.

¹ Magíster en Ingeniería - Ingeniería Química, ixcerons@unal.edu.co, estudiante de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Manizales–Colombia.

² Doctor en Ingeniería Química, Magíster en Ingeniería Química de Síntesis orgánica, ccardonaal@unal.edu.co, profesor asociado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Manizales–Colombia.

Palabras claves: Cáscara de naranja, aceite esencial, pectina, simulación, rendimiento de extracción.

Resumo

Neste artigo apresentamos a extração de óleos essenciais e pectina de casca de laranja (*Citrus sinensis*) como um processo integral. Foi realizada a extração com adaptação simulador comercial para o processo real. Os ensaios experimentais foram realizados com um kg de casca de laranja processado nas mesmas condições de simulação para comparar a produtividade, alcançar um acordo aceitável. Mais tarde, o processo foi dimensionado para uma tonelada. Como resultado, não só mostra as vantagens de todo o processo, mas também a possibilidade de sua aplicação a nível industrial. Ele também conclui que as técnicas de simulação são uma poderosa ferramenta que reduz custos, tempo e experimentação no design de processos tais como a extração de óleos essenciais e pectina.

Palavras chaves: Casca de laranja, óleos essenciais, pectina, simulação, rendimento de extração.

Abstract

In this paper, an alternative for essential oil and pectin extraction from orange peel (*Citrus sinensis*) as an integral process was presented. The extraction units were simulated using commercial simulator software for real process conditions. Experimental tests were carried out with a kilogram of orange peel with the same conditions used in of the simulation with the aim of comparing the experimental and calculated yields. Subsequently, the process was scaled to 1000 kg. Advantages of the integrated process and its possibilities of implementation at industrial level were showed. Moreover, it was concluded that simulation techniques are powerful tools that allows minimizing time, costs and experimentation in the design of processes such as essential oil extraction and pectin extraction.

Key words: Orange peel, essential oil, pectin, simulation, extraction.

1 Introducción

La producción Colombiana de cítricos se compone en un 71 % de naranjas, 15 % de mandarinas, 12 % de lima ácida, y el 2 % de toronja, el tangelo y otros [1]. Las principales variedades de naranja son la “común”, “valencia” y “tangelo”, esta última muy reducida por motivos fitosanitarios, siendo las dos

primeras, las variedades que más se comercializan en fresco dentro del mercado nacional. La naranja que es destinada como insumo para la agroindustria es utilizada para la producción de jugos principalmente, cuyo proceso conlleva una generación considerable de desechos como cáscaras, pulpa y semillas, que se han vuelto una carga sustancial para el medio ambiente. Estos desechos pueden ser empleados para obtener otros productos como aceites esenciales y pectinas, buscando incrementar su “valor agregado” con el proceso de agroindustrialización y al mismo tiempo de disminuir el impacto ambiental que estos producen. La pectina y el aceite esencial se encuentran en gran proporción en la cáscara de naranja, tal como se reporta en la tabla 1, [2, 3].

Tabla 1: Composición fisicoquímica aproximada de la cáscara de naranja

Parámetro	Valor
Sólidos Solubles (°Brix)	7,1 ± 1,2
pH	3,93 ± 0,03
Total de acidez (g de ácido cítrico/100 mL)	0,29 ± 0,03
Índice de formol	34 ± 2,4
Humedad %	85,9 ± 1,6
Grasa % (DM)	1,55 ± 0,17
Ceniza % (DM)	3,29 ± 0,19
Proteína % (DM)	6,16 ± 0,23
Carbohidratos % (DM)	89,0 ± 1,1
Fibra soluble % (DM)	
Azúcares Neutrales	3,8 ± 0,3
Ácido urónico	7,1 ± 0,9
Lignina	3,2 ± 0,4
Pectina % (DM)	17 ± 5

DM, materia seca

El aceite esencial de naranja es un antidepresivo, sedante, los aromaterapeutas creen que este aroma ayuda a mejorar la comunicación y es muy efectivo en contra de la celulitis, porque ayuda a activar la circulación [4]. Se utiliza en la industria de fármacos y como cosméticos porque limpia y revive la piel opaca, ayudando la eliminación de excesos de fluidos y toxinas, también es usado por sus propiedades germicidas, antioxidantes y anticancerígenas en la producción de fármacos [5]. Las pectinas, son compuestos importantes de la pared celular de las plantas que actúan como material fortalecedor de la

pared celulósica. La pectina es un polímero con cadenas de 300 a 1000 unidades de α -ácido galacturónico, con un número variado de grupos de metilester y tienen aplicación en la industria de alimentos por sus propiedades espesantes, estabilizantes y gelificantes para la fabricación de néctares, mermeladas y confituras. En la producción de jugos naturales aumenta la estabilidad de la turbidez y viscosidad de productos a base de tomate [6]. Las pectinas se clasifican según su grado de esterificación como de alto o bajo metoxilo. Las primeras son aquellas en las que aparecen metilados más del 50 % de los grupos carboxílicos, forman geles con soluciones ricas en azúcar (60-70 %) y con un pH entre 2,8-3,5. Las pectinas de bajo metoxilo se encuentran con menos del 50 % de los grupos carboxilo metilados y los geles se forman por entrecruzamiento de los iones de calcio y no tienen una dependencia fuerte del azúcar pero si de la temperatura, la formación del gel se da en un pH de 3,1-3,5. Se usan pectinas poco metoxiladas en la elaboración de frutas enlatadas para aumentar firmeza y peso de la fruta [7]. Por su poder emulsificante la pectina forma buenas emulsiones con aceites comestibles para la fabricación de mayonesas helados y aceites esenciales empleados en la producción de diversos sabores [8].

El aceite esencial de naranja se encuentra principalmente en sacos de forma ovalada en el flavedo o en la porción anaranjada de la cáscara y actúa como una barrera tóxica natural para muchos microorganismos e insectos. La recuperación del aceite se efectúa generalmente por métodos mecánicos “presión en frío de la cáscara”, sin embargo también se realiza el proceso de extracción del aceite por medio de hidrodestilación (HD), destilación con vapor (VD), hidrodestilación asistida por microondas (MWHd), extracción con solvente (SE) y extracción con fluidos supercríticos (CO₂) (SFE). La calidad del aceite depende de factores que influyen sobre la composición como las condiciones geobotánicas del medio (clima, altitud, tipo de suelo, cantidad de lluvias, etcétera.), edad de la planta y estado fenológico, método de cultivo (uso de fertilizantes, abono, pesticidas, otros químicos, etcétera.), época de recolección, modo de manejo y almacenamiento del material vegetal (fresco, seco, fermentado, etcétera.) y método de obtención del aceite (destilación, maceración, prensado, extracción con solventes, extracción con fluidos supercríticos, etcétera.) [9]. El proceso industrial para la obtención de pectina incluye la extracción a partir del material vegetal, purificación del extracto líquido, concentración de la pectina a partir del extracto líquido y secado [10]. El método

convencional de extracción de pectinas toma aproximadamente dos horas obteniendo buenos rendimientos de pectina, sin embargo la pectina puede sufrir una degradación térmica debido al largo periodo de calentamiento directo [11]. Para el proceso de extracción, se utiliza como solvente etanol, HCl, metanol, cloroformo, ácido cítrico y agua [12]. Las sustancias pectínicas tienen normalmente poca solubilidad en los solventes orgánicos. Se recomienda utilizar solventes poco tóxicos ya que las pectinas son utilizadas como insumos de la industria de alimentos [13].

En este trabajo se propone la integración de los procesos de extracción de aceite esencial y pectina a partir de la cáscara de naranja, utilizando la herramienta de simulación Aspen Plus y comparando los resultados con un proceso experimental a escala de laboratorio (sobre la base de un kilogramo de cáscara procesada) realizado a las mismas condiciones simuladas y analizadas desde el punto de vista de rendimientos. El diseño del proceso por medio de la simulación, se basa en principios termodinámicos y juega un papel fundamental en la síntesis de procesos ya que permite reducir drásticamente el trabajo experimental y definir la posterior aplicación a un escalamiento.

2 Antecedentes

La agroindustrialización de la naranja se concentra principalmente en la producción de jugos. Durante este proceso, entre el 23 y 40 % en peso de la fruta [14] se obtiene como desecho principal, generando un problema ambiental en la disposición de los mismos. Una parte de estos desechos de cáscaras son utilizados como alimento animal, sin embargo las cáscaras de naranja tienen compuestos como los aceites esenciales y las pectinas que pueden ser aprovechados para generar un mayor valor agregado al proceso.

La extracción de aceites esenciales de cítricos ha sido estudiada por varios autores [3, 15]. Ferhat [3], extrae aceite esencial a partir de cáscara de naranja comparando los rendimientos de los procesos de hidrodestilación y la destilación asistida por microonda (MAD), obteniendo una mayor fracción de compuestos oxigenados mediante este último método, además de obtener un menor daño estructural del material vegetal. Blanco et al. [15], realizaron un estudio comparativo de los aceites esenciales extraídos por destilación con vapor y presión en frío de las cáscaras y hojas de los cítricos colombianos, mediante análisis de cromatografía de gases de alta resolución usando

un detector selectivo de masas, concluyendo en que no existe una diferencia cuantitativa ni cualitativa en la composición entre los aceites esenciales de las cáscaras de los cítricos obtenidos por los dos métodos.

La obtención de pectina a partir de cáscaras de naranja ha sido estudiada por Fishman [16], realizando una extracción ácida al albedo de la naranja mediante una inyección de vapor a baja presión (15 psi), obteniendo pectinas de alto metoxilo. Mesbahi [17], realizó un estudio comparativo de las pectinas de cítricos y de la remolacha en sistemas alimenticios con el fin de optimizar la extracción de las mismas y búsqueda de posibles nuevos usos. Liu y Yeoh [11, 18], estudiaron la extracción de pectina a partir de la cáscara de naranja a diferentes relaciones de solvente, pH y diferentes técnicas de extracción usando agua, obteniendo mayor cantidad de pectina mediante el método Soxhlet que mediante extracción con microonda.

En el presente artículo se propone a la comunidad científica y académica la alternativa de realizar el aprovechamiento de los residuos de la agroindustrialización de la naranja variedad Valencia, con el fin de generar un manejo integral del fruto en cuanto a la extracción de pectinas y aceites esenciales, debido a que anteriormente la bibliografía reporta que estos procesos han sido estudiados sólo de manera separada.

3 Metodología

La producción de aceite esencial a partir de la cáscara de naranja puede describirse como un proceso compuesto de cinco etapas principales: acondicionamiento de la materia prima, extracción del aceite, separación, deshidratación y filtración [8]. El proceso de destilación con vapor para la obtención de aceite esencial, provee buenos rendimientos [15] en comparación con el proceso de presión en frío, el cual es generalmente usado para la extracción de aceite esencial de cítricos. En cuanto a la producción de pectina puede describirse como un proceso compuesto de diez etapas principales: acondicionamiento de la materia prima, extracción del aceite, escaldado, extracción de la pectina, prensado, concentración, precipitación, purificación, secado y molienda [7].

El proceso de producción de aceite esencial y pectina a partir de la cáscara de naranja presentado en este trabajo, se realizó mediante la integración de los procesos antes descritos [7, 8] en los cuales se presentan las condiciones de

operación con altos rendimientos. El procedimiento seguido se presenta en la figura 1.

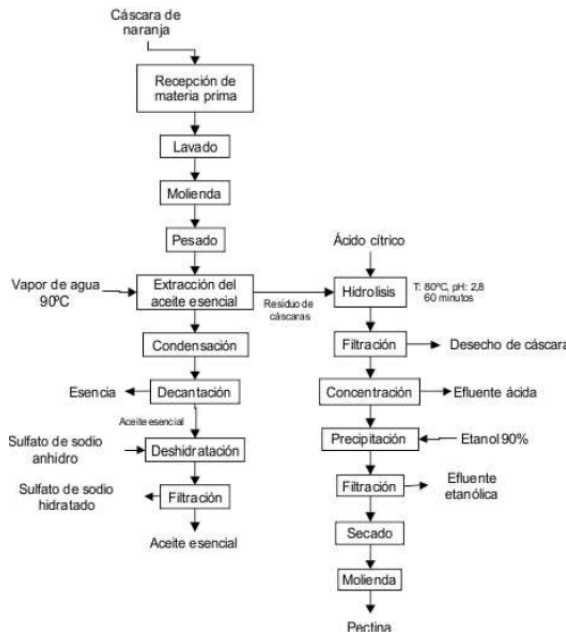


Figura 1: Esquema del proceso de obtención de aceite esencial y pectinas a partir de cáscaras de naranja

3.1 Procedimiento de la simulación

Los balances de materia para los procesos de extracción de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja se basaron en los datos reportados por Aya [8] y Valencia [7]. La simulación del esquema de producción de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja, se realizó usando el software de procesos Aspen Plus versión 11.1 (Aspen Technologies, Inc., EUA), el cual es un simulador secuencial modular, que permite una estrategia orientada a ecuaciones. Se empleó el modelo termodinámico UNIFAC DORTMUND. Inicialmente, se identificó la topología del proceso, para esto fue necesario, definir las unidades de operación y las corrientes de proceso que fluyen entre ellas, igualmente se seleccionó los modelos de unidades de

operación de la librería de Aspen de acuerdo a la tecnología a utilizar. Posteriormente se especificaron los componentes químicos del proceso, además se ingresaron las propiedades de los componentes que no se encuentran en la base de datos. Para esto se utilizó la opción “user define” que presenta el simulador. Los componentes tenidos en cuenta para la simulación comprenden los provenientes de la materia prima e insumos: limoneno, mircenol, α -pineno, β -pineno, γ -terpinoleno, octanal, decanal, nerol, geraniol, agua, ácido galacturónico, etanol, ácido cítrico, cenizas, proteínas. Las propiedades físicas fueron calculadas a partir de métodos propuestos por Marrero et al., [19] y Yash [20]. Se especificaron los caudales de flujo y las condiciones termodinámicas de las corrientes de alimentación al proceso, y se inició de una manera secuencial a especificar las condiciones de operación para las unidades del diagrama de flujo el proceso. A medida, que cada unidad se encontraba bien especificada, se prosiguió al siguiente bloque hasta finalizar la simulación y obtener los resultados deseados.

La capacidad de la planta de extracción de aceite esencial y pectina simulada inicialmente fue de 1 kg/h de cáscara y se realizó a las mismas condiciones establecidas a nivel experimental. Para la simulación de las áreas de separación se empleó el módulo DSTWU, el cual utiliza un método aproximado basado en las ecuaciones y correlaciones Winn-Underwood-Gilliland incorporado a Aspen Plus, el cual proporcionó una estimación inicial del número mínimo de etapas teóricas, de la relación de reflujo, la localización de la etapa de alimentación y la distribución de los componentes. El cálculo riguroso de las condiciones de operación en las columnas de destilación se desarrolló con el módulo RadFrac basado en el método de equilibrio inside-out que utiliza las ecuaciones MESH, el cual implica la solución simultánea de las ecuaciones de balances de masa (M), de equilibrio de fases (E), las expresiones para la sumatoria de las composiciones (S) y las ecuaciones de balance de calor (H) para todos los componentes en todas las etapas de la columna de destilación.

Con el fin de demostrar la posibilidad técnica del proceso se realizó la simulación con 1000 kg de cáscara de naranja, de manera preliminar se evaluaron las técnicas de ingeniería de procesos y de esta manera se conoció las connotaciones energéticas que tendría a nivel productivo.

3.2 Material vegetal

Para la extracción de aceite esencial y pectina se utilizaron cáscara de naranja fresca variedad valencia obtenidas en la ciudad de Manizales (Caldas, Colombia), después de realizarse el proceso de extracción de jugo.

3.3 Proceso de extracción de aceite esencial y pectinas

En la figura 1 se muestra el esquema de obtención de aceite esencial y pectinas a partir de cáscaras de naranja. Las cáscaras son sometidas a un lavado después de la extracción del jugo, seguida de una reducción de tamaño de 4 cm^2 aproximadamente [15]. Estas no pueden ser almacenadas ya que presentarían pérdida de compuestos importantes del aceite esencial, además que perderían consistencia por acción enzimática, afectando la calidad y rendimiento de la pectina. Por lo tanto debe ser ingresada al proceso directamente después de la extracción del jugo. Diferentes ensayos realizados por Aya [8], determinaron que la principal variable que interviene en el proceso de destilación con vapor saturado de baja presión es el factor empaque, ya que determina el rendimiento del proceso y la calidad del aceite obtenido.

Un factor de empaque pequeño puede producir un descenso en el rendimiento de la destilación. En cuanto a la calidad del aceite, no se ve afectada puesto que los problemas de solubilidad disminuyen notablemente en la destilación con vapor. Mientras que un factor de empaque grande produce exceso de condensación de vapor, aumentando la solubilidad de algunos compuestos del aceite, disminuyendo la calidad de este, además de producir problemas de rendimiento de extracción por la formación de canales en el lecho. El valor más apropiado para el factor de empaque es de 408 kg de cáscara por metro cúbico de empaque, ofreciendo buenos rendimientos globales [8].

En el proceso de extracción del aceite, las cáscaras fueron empacadas en una malla de manera que se obtuviera el factor de empaque deseado. El proceso de diseño fue similar al de una torre de destilación de columna empacada en un proceso por lotes. El vapor de destilación fue llevado a una temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar que el aceite esencial sufra un proceso de degradación térmica. De la destilación se obtuvo una emulsión de agua y aceite que se separa por decantación simple, la cual se llevo a cabo en

forma continua durante la destilación, el aceite se recogió en frascos de color ámbar para evitar la posible descomposición del aceite por efecto de la luz. El aceite esencial obtenido fue deshidratado adicionando sulfato de sodio anhidro aproximadamente 3 gramos por cada 10 mL de aceite, el tiempo de contacto con agitación permanente entre el aceite y el sulfato fue aproximadamente 20 a 30 minutos [8]. Finalmente se filtró para separar las partículas de sulfato de sodio y se caracterizó.

Las cáscaras obtenidas después de la extracción del aceite esencial fueron sometidas al proceso de extracción de pectinas. Inicialmente se realizó la hidrólisis de la cáscara con agua acidulada. El pH se mantuvo a 2,8, el tiempo de hidrólisis fue de 60 minutos y la concentración de hexametáfosfato de sodio fue de 0,7% por peso de cáscara. La hidrólisis se llevo a cabo a una temperatura constante de 80 °C, con una relación de cáscara húmeda: agua de 1:2 porque con una cantidad menor la extracción podría ser insuficiente y con una cantidad mayor la solución extraída podría ser muy diluida influyendo en costos y tiempo de proceso en la concentración [7]. La mezcla obtenida fue filtrada para separar el extracto líquido de los sólidos gruesos (cáscaras), y concentrada hasta obtener una reducción de 1/3 de volumen del extracto líquido en un evaporador a vacío, teniendo en cuenta que la temperatura no superará los 40 °C para no influir en la degradación térmica de la pectina. Al extracto concentrado se le adicionó un volumen doble de etanol al 95% con el fin de precipitar la pectina. Finalmente se separó la fase etanólica y acidificada. La pectina obtenida fue decantada, prensada y secada a una temperatura de 40 °C en un secador de bandejas por un tiempo de aproximado de 15 horas. Finalmente la pectina fue molida y almacenada.

3.4 Análisis instrumental

3.4.1 Análisis GC-MS El análisis de las muestras de aceites esenciales se llevó a cabo por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6850 serie II, equipado con un detector iónico de masas, un inyector automático de 8 muestras, una columna capilar HP-INNOWAX (30 m x 0,25 ID), utilizando helio como gas de arrastre. Después de asegurarse que las muestras de los aceites estuvieran deshidratadas, se tomaron muestras de 10 μL que se disolvieron en 1,5 mL de hexano grado cromatográfico que luego fueron inyectadas en el equipo, para analizar el contenido de compuestos terpenicos

y compuestos oxigenados. La temperatura del inyector fue de 300 °C con una relación Split 70:1, el gas de arrastre utilizado fue helio grado 5,0 con un flujo constante de 1,2 mL/min y la temperatura de la columna se programó en el horno de la siguiente manera: iniciando a 50 °C que se mantuvo por 2 min, a continuación se subió hasta 85 °C con una rampa de 7 °C/min una vez se alcanzada esta temperatura se mantuvo por 5 min, para un aumento de temperatura de 10 °C/min hasta 130 °C que se mantuvo por 5 min, luego con una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 200 °C que se mantuvo por 3 min, para finalmente subir hasta 250 °C, a una tasa de 10 °C/min manteniéndose por 3 min para asegurar la remoción de cualquier componente de la columna. La temperatura del detector de masas fue de 300 °C. La identificación de cada componente del perfil de los aceites esenciales se realizó mediante comparación de los espectros de masas de los componentes eluidos de la columna cromatográfico con los espectros de masas de la Librería Wiley y Nist98.

3.4.2 Porcentaje de ácido anhidro-galacturónico Se empleó la técnica descrita por Mc Comb y McCready [21]. El método se basa en la medida de la absorbancia a 520 nm de una solución de color rosado, el cual se desarrolla en presencia de ácido sulfúrico, carbazol y el galacturónico desesterificado. El método elegido para la determinación del contenido de los grupos éster metoxilo es una adaptación del método de saponificación de Hinton, presentado por Schultz [22], ya que este es rápido, exacto y no requiere equipo ni reactantes especiales.

4 Resultados y Discusión

4.1 Simulación

Teniendo en cuenta las condiciones realizadas a nivel experimental, la base de cálculo para el desarrollo de simulación fue 1 kg/h. El flujo másico, junto con las composiciones de la cáscara de naranja permitió simular el proceso integrado de producción de aceite esencial y pectina. El diagrama de flujo simulado se presenta en la figura 2 y contó con la línea de reciclo de la solución acuosa obtenida después de la separación de aceite y la línea de extracción de aceite esencial, igualmente se recicló el etanol obtenido después de la etapa de recuperación del alcohol con el fin de disminuir la cantidad utilizada en la

etapa de precipitación de la pectina. El esquema propuesto permitió la producción de aceite esencial de alta pureza y pectina, que fueron verificados por la concentración de contaminantes presentes en las líneas correspondientes, los principales datos del proceso de la simulación son presentados en la tabla 2.

En el esquema simulado se obtuvo una producción de 11,14 mL de aceite esencial y 35 g de pectina a partir de la cáscara fresca con un contenido de humedad del 80 % en peso. En el área de extracción de aceite se obtiene los residuos sólidos “Desechos cáscaras de naranja”, que son llevados a la extracción de pectinas mediante el desarrollo del proceso de hidrólisis ácida. Para esto se emplea 0,027 g de ácido cítrico. Después de realizar la hidrólisis se obtiene una corriente de desechos “Desechos cáscara de naranja”, que contiene 3,08 % y 22,38 % p/p en base seca del aceite y pectina no extraídos en el proceso, respectivamente.

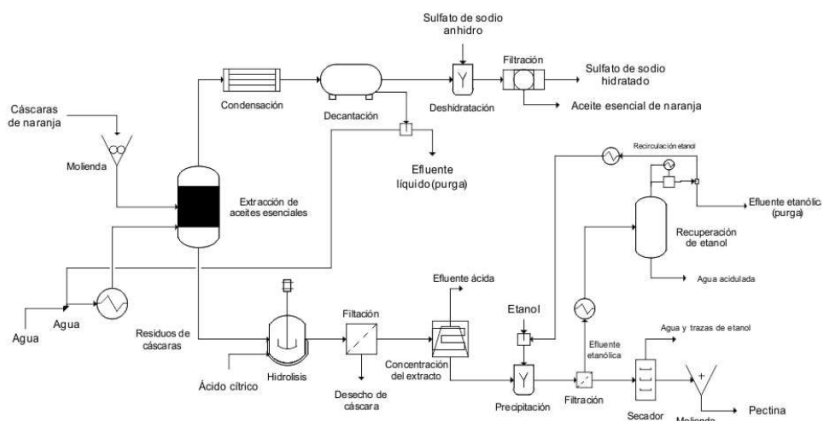


Figura 2: Diagrama de flujo del proceso simulado de obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de cáscaras de naranja

El proceso de separación consta de dos etapas, la primera fue la purificación y deshidratación del aceite esencial, esta área consta de un extractor donde el vapor de agua a 90 °C arrastró el aceite esencial. Este fue condensado antes de pasar al decantador donde se separó la fase acuosa del aceite esencial. Finalmente, fue deshidratado con sulfato de sodio anhidro obteniendo 11,14 L/h de aceite esencial. La corriente acuosa proveniente del decantador

fue recirculada hacia el extractor con una relación de divisor del 90 %, para recuperar la fracción de aceite disuelta en agua. De la corriente recirculada se obtuvo una corriente de purga “Efluente líquido (purga)”, la cual contiene 0,05 % de aceite esencial.

La segunda etapa de separación en el proceso simulado fue la encargada de la purificación y secado de la pectina. En la etapa de precipitación fueron necesarios 0,52 L/h de etanol, el 90 % del etanol utilizado fue recuperado en un evaporador de una etapa y recirculado al proceso con el fin de disminuir la cantidad de etanol fresco requerido. El proceso de secado se llevó a cabo en un horno donde se eliminó el agua y trazas de etanol, obteniéndose finalmente 61,72 % de pectina en una corriente de 0,035 kg/h.

El rendimiento alcanzado en la simulación fue de 60,03 % para el aceite esencial y 49,95 % para la pectina, con base al contenido inicial de cada uno en la cáscara de naranja.

Tabla 2: Principales corrientes y composiciones obtenidas en la simulación del proceso de extracción de aceite esencial y pectina a partir de 1 kg de cáscara de naranja

	Cáscara de naranja	Aceite esencial	Pectina	Desechos cáscara de naranja	Efluente líquida (purga)
Temperatura (°C)	25	25	55,16	41,6	86,58
Presión (bar)	1	0,77	0,76	0,8	0,77
Flujo de másico (kg/h)	1	$9,42E - 3$	0,035	0,275	0,126
PORCENTAJE EN PESO					
Aceite Esencial	1,57	100	0,01	1,73	0,05
Limoneno	1,50	95,5	$9,02E - 3$	1,65	$4,74E - 2$
Mirceno	$2,14E - 2$	1,50	$1,29E - 4$	$2,36E - 2$	$1,24E - 4$
β -pineno	$7,17E - 3$	$4,69E - 1$	$4,32E - 5$	$7,89E - 3$	$3,68E - 4$
α -pineno	$5,36E - 3$	$3,69E - 1$	$3,23E - 5$	$5,90E - 3$	$1,36E - 4$
Terpinoleno	$3,55E - 3$	$2,52E - 1$	$2,14E - 5$	$3,90E - 3$	$3,07E - 5$
γ -terpinoleno	$4,48E - 4$	$3,14E - 2$	$2,70E - 6$	$4,93E - 4$	$7,29E - 6$
Octanal	$8,48E - 3$	$4,53E - 1$	$5,11E - 5$	$9,33E - 3$	$1,22E - 3$
Decanal	$3,07E - 3$	$1,80E - 1$	$1,85E - 5$	$3,38E - 3$	$2,91E - 4$
Dodecanal	$4,11E - 4$	$2,68E - 2$	$2,48E - 6$	$4,52E - 4$	$2,20E - 5$
Undecanal	$3,74E - 4$	$2,32E - 2$	$2,25E - 6$	$4,11E - 4$	$2,90E - 5$
Nonanol	$4,86E - 4$	$1,60E - 2$	$2,93E - 6$	$5,34E - 4$	$1,44E - 4$
Linanol	$1,83E - 2$	1,06	$1,10E - 4$	$2,02E - 2$	$1,84E - 3$
Octanol	$8,59E - 4$	$2,45E - 2$	$5,18E - 6$	$9,45E - 4$	$2,89E - 4$
Nonanal	$3,36E - 4$	$1,91E - 2$	$2,03E - 6$	$3,70E - 4$	$3,93E - 5$
Nerol	$5,60E - 4$	$3,55E - 2$	$3,38E - 6$	$6,17E - 4$	$3,81E - 5$
Geraniol	$2,62E - 4$	$1,08E - 2$	$1,58E - 6$	$2,88E - 4$	$6,19E - 5$
Sabina	$8,75E - 4$	$6,25E - 2$	$5,27E - 6$	$9,63E - 4$	$4,23E - 6$
Pectina	6,15	-	61,72	12,53	-
Agua	79,91	-	0,80	43,99	99,95
Grasa	$9,90E - 4$	-	$7,88E - 4$	$1,29E - 3$	$2,00E - 4$
Proteína	$3,94E - 3$	-	0,01	$1,29E - 3$	$1,88E - 3$
Ácido ascórbico	$1,04E - 5$	-	-	$1,70E - 5$	$4,97E - 6$
Ácido cítrico	-	-	1,63	5,50	-
Fibra	10	-	30,13	28,53	-
Ceniza	2,37	-	5,71	7,72	-

4.2 Experimental

4.2.1 Extracción de aceite esencial Para el proceso de extracción aceite esencial y pectinas se utilizó un (1) kilogramo de cáscaras de naranja fresca con una humedad del 80 % p/p. La extracción de aceite esencial se realizó por medio de destilación con vapor, tal como se describe en la sección 3.3. Los rendimientos obtenidos fueron de 10 mL/kg de cáscara fresca. El tiempo de extracción de aceite esencial con vapor con agua fue de 4,5 horas. Al aceite esencial extraído se le realizó pruebas fisicoquímicas las cuales se reportan en la tabla 3.

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas del aceite esencial de naranja

Índice de refracción	$1,458 \pm 0,12$
Gravedad específica g/mL	$0,843 \pm 0,1$
pH	$4,3 \pm 0,01$

4.2.2 Composición del aceite esencial de cáscara de naranja El análisis cromatográfico del aceite esencial, permitió observar los componentes presentes y su abundancia relativa en el aceite. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Cantidad relativa (%) e identificación de los compuestos volátiles, aislados de las cáscaras de naranja por destilación con vapor

Tiempo de retención	Nombre Compuesto	Cantidad relativa %
5,212	α -Pinoeno	0,532
7,187	β -felandreno	0,492
8,109	β -mirceno	1,753
9,238	D-Limoneno	90,967
10,794	γ - terpinoleno	1,649
12,564	Octanal	0,199
18,030	Decanal	0,230
19,197	Linalol	1,267
19,534	Octanol	0,532
Compuestos no identificados		2,379

Los compuestos mayoritarios del aceite esencial corresponden a los mono-

terpenos, es decir unidades terpenicas de 10 carbonos (C-10), y los sesquiterpenos, unidades terpenicas de 15 carbonos (C-15) no oxigenados, tal como se observa en la tabla 4, donde los monoterpenos limoneno, β - mirceno, α -pineno, γ -terpinoleno son los más representativos, contribuyendo al 97,621 del total del aceite. En este punto es importante resaltar que la técnica de extracción con vapor de agua obtiene un porcentaje relativo alto de monoterpenos los cuales causan la rápida degradación del aceite, siendo necesario evaluar otros procesos de extracción donde se obtengan sustancias volátiles de mayor peso molecular, es decir aceites ricos en sustancias con más de 15 carbonos en su molécula.

4.2.3 Extracción de pectinas Para el proceso de extracción de pectinas, se utilizó las cáscaras de naranja provenientes del proceso de extracción de aceite esencial. La extracción de la pectina se realizó como se describe en la sección 3.3. Los rendimientos obtenidos fueron del 49,7% en relación a la pectina teórica presente en la cáscara, reportada por Espachs-Barroso et al. [2] (ver Tabla 1). El tiempo de extracción fue aproximadamente de 38 horas. A la pectina extraída se le realizaron pruebas fisicoquímicas, identificando el contenido de ceniza, humedad, ácido anhidrogalacturónico, contenido de metoxil ester y grado de esterificación las cuales se reportan en la tabla 5.

Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas de la pectina obtenida de cáscaras de naranja

Ceniza (%)	$3,80 \pm 0,01$
Humedad (%)	$5,60 \pm 0,03$
Ácido anhidrogalacturónico (%)	$37,11 \pm 0,10$
Contenido de metoxil ester (%)	$1,80 \pm 0,20$
Grado de esterificación	$72,43 \pm 0,15$

Según el grado de esterificación encontrado, la pectina extraída puede clasificar como de alto metoxilo, esto quiere decir que la cantidad de pectina requerida para obtener un gel de determinada consistencia está en relación inversa a la concentración de azúcar de la masa a gelificar. A una mayor cantidad de azúcar corresponde una menor cantidad de líquidos o sea una menor densidad de la estructura para retenerla y por lo tanto menos pectina.

Tabla 6: Comparación de rendimientos obtenidos en simulación - procedimiento experimental

Rendimientos	Simulación	Procedimiento experimental	Otros trabajos
Rendimiento de aceite esencial (%)	60,03	54	53 [3]
Rendimiento de pectina (%)	49,95	49,7	31 [11]

En la tabla 6, se presentan los rendimientos obtenidos por medio de la simulación y el procedimiento experimental. Los rendimientos son con base a la cantidad de aceite esencial y pectina en la cáscara de naranja alimentada, los cuales fueron reportados en la literatura [2, 3] (Ver tabla 1).

Se puede observar en la tabla 6, que los rendimientos obtenidos siguen la misma tendencia. Por lo tanto, la herramienta de simulación permitió realizar la evaluación del proceso en la etapa de diseño, permitiendo comparar de manera eficiente diferentes etapas, acercando los conceptos y decisiones lo más posible a la realidad.

4.2.4 Simulación del proceso integral a nivel productivo El proceso simulado, constó de las etapas ilustradas en la figura 2, siguiendo las mismas condiciones descritas en la sección 3.1 y 3.2. La capacidad de la planta de producción de aceites esenciales y pectinas usada fue de 1000 kg/h. Las principales corrientes obtenidas se presentan en la tabla 7.

Tabla 7: Principales corrientes y composiciones obtenidas en la simulación del proceso de extracción de aceite esencial y pectina a partir de 1000 kg de cáscara de naranja

	Cáscara de naranja	Aceite esencial	Pectina	Desechos cáscara de naranja	Efluente líquida (purga)
Temperatura (°C)	25	25	56	42	89
Presión (bar)	1	0,8	0,79	0,92	0,8
Flujo de másico (kg/h)	1000	8,22	40,14	445,69	340,54
PORCENTAJE EN PESO					
Aceite esencial	1,57	100	0,02	1,31	0,05
Limoneno	1,50	94,94	0,02	1,26	0,05
Mirceno	$2,14E-2$	1,69	$1,68E-4$	$1,36E-2$	$1,26E-4$
β -pineno	$7,17E-3$	0,52	$6,50E-5$	$5,27E-3$	$4,07E-4$
α -pineno	$5,36E-3$	0,41	$4,50E-5$	$3,65E-3$	$1,51E-4$
Terpinoleno	$3,55E-3$	0,28	$2,82E-5$	$2,29E-3$	$3,47E-5$
γ -terpinoleno	$4,48E-4$	$3,53E-2$	$3,66E-6$	$2,96E-4$	$8,19E-6$
Octanal	$8,48E-3$	0,49	$9,68E-5$	$7,85E-3$	$1,32E-3$
Decanal	$3,07E-3$	0,20	$3,05E-5$	$2,47E-3$	$3,27E-4$
Dodecanal	$4,11E-4$	$2,97E-2$	$3,76E-6$	$3,04E-4$	$2,46E-5$
Undecanal	$3,74E-4$	$2,55E-2$	$3,65E-6$	$2,96E-4$	$3,22E-5$
Nonanol	$4,86E-4$	$1,70E-2$	$7,14E-6$	$5,79E-4$	$1,53E-4$
Linanol	$1,83E-2$	1,19	$1,84E-4$	$1,49E-2$	$2,03E-3$
Octanol	$8,59E-4$	$2,50E-2$	$1,36E-5$	$1,10E-3$	$2,95E-4$
Nonanal	$3,36E-4$	$2,12E-2$	$3,52E-6$	$2,85E-4$	$4,40E-5$
Nerol	$5,60E-4$	$3,99E-2$	$5,17E-6$	$4,19E-4$	$4,30E-5$
Geraniol	$2,62E-4$	$1,14E-2$	$3,55E-6$	$2,88E-4$	$6,48E-5$
Sabina	$8,75E-4$	$7,16E-2$	$6,65E-6$	$5,39E-4$	$4,81E-6$
Pectina	6,15	-	65,07	7,94	-
Agua	79,91	-	0,90	65,46	99,95
Grasa	$9,90E-4$	-	$1,49E-3$	$1,15E-3$	$1,95E-4$
Proteína	$3,94E-3$	-	0,03	$1,46E-3$	$1,51E-3$
Ácido ascórbico	$1,04E-5$	-	$2,24E-6$	$2,01E-5$	$3,99E-6$
Ácido cítrico	-	-	1,98	3,09	-
Fibra	10	-	24,91	17,95	-
Ceniza	2,37	-	7,08	4,25	-

En la tabla 8, se presenta la comparación de los requerimientos de servicios a nivel de laboratorio (1 kg de cáscara) y a nivel productivo (1000 kg de cáscara), obtenidos a partir de los resultados de las simulaciones.

Tabla 8: Requerimientos de servicios por kilogramo de cáscara fresca procesada obtenidos de los resultados de las simulaciones

Servicio	Nivel de laboratorio 1 kg de cáscara fresca	Nivel de productivo 1000 kg de cáscara fresca
Calentamiento(kJ/kg)	284,66	236,27
Enfriamiento (kJ/kg)	353,19	293,15
Energía eléctrica (kW/kg)	$3,5E - 3$	$2,9E - 3$

El requerimiento de energía total para calentamiento (vapor de caldera de baja presión) se debió principalmente (71 %) a la etapa de extracción del aceite por la necesidad de suministrar energía para la obtención del vapor de arrastre. En cuanto a las necesidades de enfriamiento, la etapa que requirió mayor flujo de agua para este fin fue el proceso de condensación de la representada en la disminución de los requerimientos energéticos por cada kilogramo de cáscara de naranja fresca procesada. En este sentido al procesar 1000 kg/h de cáscara se logra reducciones en los servicios de alrededor del 17 % por cada kilogramo.

5 Conclusiones

El proceso integrado de extracción de aceites esenciales y pectinas, presenta como ventaja la disminución en equipos en las etapas de recepción de materia prima, lavado, molienda, pesado y extracción de aceite. Ya que estas operaciones son las mismas en ambos procesos y se requieren solo una vez. El proceso planteado se puede implementar en la producción de jugos, con lo cual se lograría un aprovechamiento integral del fruto. Además, el uso de las cáscaras de naranja como materia prima evita que estas sean dispuestas como desechos y por ende contribuiría a la disminución de impacto ambiental.

Los rendimientos de aceite esencial y pectina obtenidos mediante simulación y el proceso experimental, trabajados a condiciones similares, son semejantes por lo que se puede concluir que las técnicas de simulación se adaptan a la realidad del proceso, proporcionando bases para un posterior diseño de

tallado del mismo y su optimización. El aceite esencial de naranja tiene una fracción considerable de compuestos de alto peso molecular como el linalol, decanal y octanal, responsables del olor y sabor característico de este producto, permitiendo obtener aceites esenciales de buena calidad mediante la extracción con arrastre de vapor. Las pectinas obtenidas se pudieron clasificar de acuerdo a su contenido de metoxilo como de alto contenido de éste. Los altos contenidos de humedad y cenizas reportados para las pectinas se deben principalmente a la alta higroscopicidad de la pectina y a la difícil eliminación del hexametáfosfato de sodio empleado en la extracción.

El procedimiento planteado, permite diseñar a futuro un proceso que puede ser aplicado al aprovechamiento de los residuos agroindustriales provenientes del procesamiento de naranjas y finalmente su aprovechamiento integral.

Referencias

- [1] Espinal Carlos. *La Cadena de cítricos en Colombia, una mirada global de su estructura y dinámica*, <http://www.agrocadenas.gov.co>, Marzo 2005. Referenciado en 66
- [2] Alexandre Espachs-Barroso, Robert C. Soliva-Fortuny and Olga Martín-Belloso. *A natural clouding agent from orange peels obtained using polygalacturonase and cellulase*, Food Chemistry, ISSN 0308-8146, **92**(1), 55-61 (2005). Referenciado en 67, 80, 81
- [3] Mohamed A. Ferhat, Brahim Y. Meklati, Jacqueline Smadja and Farid Chemat. *An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel*, Journal of Chromatography A, ISSN 0021-9673, **11**(12), 121-126 (2006). Referenciado en 67, 69, 81
- [4] Joseph F. Fowler. *Occupational dermatology*, Current Problems in Dermatology, ISSN 1040-0486, **10**(6), 211-244 (1998). Referenciado en 67
- [5] Julia Lawless. *The Illustrated Encyclopedia Of Essential Oils*, ISBN 1-85-230-721-8. Element Books, London, 1995. Referenciado en 67
- [6] William G. T. Willats, J. Paul Knox and Jørn Dalgaard Mikkelsen. *Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel*, Trends in Food Science and Technology, ISSN 0924-2244, **17**(3), 97-104 (2006). Referenciado en 68
- [7] Maira Valencia. *Determinación del tratamiento mas optimo para la extracción de pectina a partir de la cáscara de maracuyá mediante el uso de ácido clorhídrico*

- y hexametáfosfato de sodio y su aplicación en la elaboración de mermeladas, *Universidad de Caldas*, (2001). Referenciado en 68, 70, 71, 74
- [8] Luis Enrique Aya. *Factibilidad Técnica de la extracción de aceite esencial de cáscara de limón*, Santa fe de Bogota D. C., *Universidad Nacional de Colombia*, (1992). Referenciado en 68, 70, 71, 73, 74
- [9] Catherine Argyropoulou, Dimitra Daferera, Petros A. Tarantilis, Costas Fasseas and Moschos Polissiou. *Chemical composition of the essential oil from leaves of *Lippia citriodora* H.B.K. (Verbenaceae) at two developmental stages*, *Biochemical Systematics and Ecology*, ISSN 0305–1978, **35**(12), 831-837 (2007). Referenciado en 68
- [10] Yuan-Chuen Wang, Yueh-Chueh Chuang and Hsing-Wen Hsu. *The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan*, *Food Chemistry*, ISSN 0308–8146, **106**(1), 277-284 (2008). Referenciado en 68
- [11] S. Yeoh, J. Shi and T. A. G. Langrish. *Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels*, *Desalination*, ISSN 0011–9164, **218**(1-3), 229-237 (2008). Referenciado en 69, 70, 81
- [12] S. A. El-Nawawi and Y. A. Heikal. *Production of pectin pomace and recovery of leach liquids from orange peel*, *Journal of Food Engineering*, ISSN 0260–8774, **28**(3-4), 341-347 (1995). Referenciado en 69
- [13] Katherine M. Phillips. *The chemistry and technology of pectin*, *Journal of Food Composition and Analysis*, ISSN 0889–1575, **5**(4), 329-329 (1992). Referenciado en 69
- [14] Marina Marulanda P. *Comminuted de naranja variedad Valencia base para bebidas refrescantes*, Manizales, *Universidad Nacional de Colombia*, (2001). Referenciado en 69
- [15] C. Blanco Tirado, E. E. Stashenko, M. Y. Combariza and J. R. Martinez. *Comparative study of Colombian citrus oils by high-resolution gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry*, *Journal of Chromatography A*, ISSN 0021–9673, **697**(1-2), 501-513 (1995). Referenciado en 69, 70, 73
- [16] Marshall L. Fishman, Paul N. Walker, Hoa K. Chau and Arland T. Hotchkiss. *Flash Extraction of Pectin from Orange Albedo by Steam Injection*, *Biomacromolecules*, ISSN 1526–4602, **4**(4) 880-889 (2003). Referenciado en 70
- [17] Gholamreza Mesbahi, Jalal Jamalian and Asgar Farahnaky. *A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems*, *Food Hydrocolloids*, ISSN 0268–005X, **19**(4), 731-738 (2005). Referenciado en 70

- [18] Y. Liu, J. Shi and T. A. G. Langrish. *Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels*, Chemical Engineering Journal, ISSN 1385–8947, **120**(3), 203-209 (2006). Referenciado en 70
- [19] Jorge Marrero and Rafiqul Gani. *Group-contribution based estimation of pure component properties*, Fluid Phase Equilibria, ISSN 0378–3812, **183-184** 183-208 (2001). Referenciado en 72
- [20] Nannoolal Yash, Rarey Jürgen and Ramjugernath Deresh. *Estimation of pure component properties Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions*, Fluid Phase Equilibria, ISSN 0378–3812, **269** 117-133 (2008). Referenciado en 72
- [21] Mc Comb and Cready R.M. *Colorimetric determination of pectin substances*, Analytical Chemistry, ISSN 1520–6882, **24**(10), 1630-1632 (1952). Referenciado en 75
- [22] Thomas H. Schultz, *Determination of the degree of esterification of pectin. Determination of ester methoxyl content of pectin by saponification and titration. Determination of the anhidrogalacturonic acid content by decarboxylation and titration of the liberated carbon dioxide Albany, California., Department of Agriculture, (2001). Referenciado en 75*