

ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA EN RESIDUOS DE EXTRACCIÓN DE JUGO DE NARANJA

SORPTION ISOTHERMS OF WATER IN ORANGE JUICE EXTRACTION RESIDUES

ISOTERMAS DE SORÇÃO DA ÁGUA EM RESÍDUOS DE EXTRAÇÃO DE SUCO DE LARANJA

MÓNICA OMAÑA¹, FARID CORTES², CESAR ISÁZA³, ANA GARCÍA⁴

PALABRAS CLAVE:

Citropulpa, isotermas de sorción, proyecto COST 90, ecuación de Smith.

KEYWORDS:

Citrus pulp, isotherms of sorption, project COST 90, equation Smith.

PALAVRAS CHAVES:

Citripolpa, isotérmica de , projeto Cost 90, equação Smith.

RESUMEN

Los residuos de extracción de jugo de naranja, tales como, hollejos, cáscaras y semillas, son conocidos como citropulpa, su uso puede generar dos grandes impactos, ser una fuente potencial de materia prima en la industria de alimentos concentrados para animales; y reducir el problema generado al ambiente, con el uso innecesario de los rellenos sanitarios. El propósito de este trabajo es obtener experimentalmente la isoterma de sorción de agua en la citropulpa, a una temperatura de trabajo de 20 °C en un amplio rango de actividad de agua (0,33 -0,97) a partir de dos productores de jugo de naranja, denominados Túnez y Pomelo. El proceso utilizado para determinar las curvas isotérmicas de sorción, es el método recomendado por el Proyecto COST 90, el cual consistió en colocar una cantidad de muestra conocida en un recipiente hermético con una humedad relativa determinada, hasta que su peso no varíe o alcance el equilibrio. Además se realizó un ajuste con el modelo propuesto por Smith obteniéndose errores medios de 8.56 % y 7.57 % para Túnez y Pomelo, respectivamente.

Recibido para evaluación: Diciembre 19 de 2009. **Aprobado para publicación:** Marzo 18 de 2010

1. Ingeniero Agroindustrial. Grupo de energía y termodinámica. Facultad de Ingeniería Agroindustrial. Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín, Circular 1 No. 70 – 01, Colombia.
2. I.Q, Ms.C, Ph.D. Grupo de Investigación Política y Gestión Tecnológica. Facultad de Ingeniería. Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín, Circular 1 No. 70 – 01, Colombia.
3. I.M, Ph.D. Grupo de Energía y Termodinámica-Facultad de Ingeniería Mecánica. Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín, Circular 1 No. 70 – 01, Colombia.
4. Ingeniero Agroindustrial. Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín. Circular 1 No. 70-01, Colombia

Correspondencia: monica.omana@gmail.com .

ABSTRACT

Waste from orange juice extraction, such as skins, shells and seeds, are known as citrus pulp, they may cause two major impacts, be a potential source of raw material in the food industry concentrates for animals, and reduce problem posed to the environment with unnecessary use of landfills. The purpose of this paper is to obtain experimental sorption isotherms of this waste, at a temperature of 20 ° C in a wide range of water activity (0.33 -0.97) from the two producers of orange juice, called Túnex and Pomelo. The process used to determine isothermal sorption curves, is the method recommended by the COST Project 90, which consisted of placing a known amount of sample in an airtight container with a given relative humidity, until the weight does not vary or reaches balance. In addition, an adjustment to the model proposed by Smith obtained average errors of 8.56% and 7.57% for Túnex and Pomelo, respectively.

RESUMO

Os resíduos de extração de suco de laranja, tais como, pele, cascas e sementes, são conhecidas como citripolpa, seu uso pode gerar dois grandes impactos, ser uma fonte potencial de matéria prima na indústria de alimentos concentrados para animais; e reduzir o problema gerado ao ambiente, com o uso desnecessário dos recheados sanitários. O propósito deste trabalho é obter experimentalmente a isoterma de sorção da água na citripolpa, a uma temperatura de trabalho de 20° C numa ampla categoria de atividades da água (0,33 -0,97) a partir de dois produtores de suco de laranja, chamados Túnez e Pomelo (pomo). O processo empregado para determinar as curva isotermas de sorção, é o método recomendado pelo Projeto COST 90, o qual consistiu em colocar uma quantidade de mostra conhecida num recipiente hermético com uma umidade relativa determinada, até que o seu peso não varie ou alcance o equilíbrio. Além demais, realizou-se um ajuste com o modelo proposto pelo Smith obtendo-se erros médios de 8.56% e 7.57% para Túnez e Pomelo, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de extracción de jugo de naranja, residuos tales como la cáscara, los hollejos y las semillas, son conocidos como citropulpa. Este producto es una materia prima altamente utilizada en Estados Unidos y Europa para alimentación de ganado en varias presentaciones: fresco, ensilado o deshidratado, o bien mezclado en una ración de concentrado. Además, ha sido utilizado por la industria de alimentos concentrados para animales en sustitución de materias primas tradicionales como el maíz (Tecnoagro, 2009).

Colombia tuvo una producción en el 2008 de 187.383 toneladas de naranja (Agronet, 2009), y el desarrollo creciente de agroindustrias como la de cítricos ha generado una gran producción de residuos agroindustriales. Estas cifras de producción muestran la futura disposición de residuos cítricos, teniendo en cuenta que en el proceso de obtención de jugos, se obtiene como residuo entre el 45 y 60% de su peso y está distribuido en: cáscaras (50 a 55% del residuo), hollejos

(de 30 a 35%) y semillas (alrededor del 10%) (Hutton, 1987). Lo que hace que se obtenga una alta cantidad de residuo o citropulpa del proceso de extracción de jugo de naranja.

El creciente interés en la utilización de la citropulpa, como materia prima alternativa en la producción de alimentos concentrado para animales; se debe al considerable aumento del precio de los granos, los cuales tienen un costo marginal mayor cuando son destinados para alimentación humana y la producción de biocombustibles. Además, la citropulpa puede sustituir al maíz entre el 40% y 45% de una formulación típica (Tecnoagro, 2009), logrando de esta forma eliminar la necesidad de programas costosos de tratamiento de desechos y reduce los costos de alimentación animal. La citropulpa es un producto con un contenido bajo de amilosa y amilopectina y un contenido alto de pectina (Van Soest, 1994). La pectina presenta una alta degradabilidad en el rúmen (de 90 a 100%) y es uno de los carbohidratos con la tasa más rápida de degradación (Carvalho, 1995).

Algunos estudios realizados con citropulpa seca o fresca en pelet, han mostrado resultados positivos en la incorporación del producto en la dieta de rumiantes, mejorando la digestibilidad del alimento (Porcionato et al., 2004; Henrique et al., 2003), la producción de leche (Itavo et al., 2000) y el aumento de peso del ganado vacuno (Prado et al., 2000).

La adecuación a gran escala de la citropulpa para una disponibilidad continua de materia prima, para su posterior incorporación en la formulación de un alimento concentrado para animales, presenta aún grandes desafíos, como son el transporte y el almacenamiento. La operación inadecuada de estos procesos, pueden llegar a producir efectos contrarios a los deseados; esto a causa de su elevado contenido de agua y al carácter perecedero de la citropulpa.

Para procesos de secado y almacenamiento de la citropulpa, es necesario un buen conocimiento de la relación entre el contenido de humedad y la humedad relativa en equilibrio (Gal, 1983; Sun, 1999; Sanjuán et al., 2000). Esta relación se puede encontrar por medio de las isotermas de sorción.

Las isotermas de sorción son la representación gráfica del contenido de humedad presente en el alimento contra la actividad de agua a temperatura constante, donde el material está en equilibrio higroscópico con el ambiente en que se encuentra y no existe cambio en el peso de la muestra. Estas gráficas, dependen de la estructura y composición del material sortivo, así como de la temperatura del ambiente (Mulet et al., 2002).

Las isotermas ayudan a calcular el contenido final de humedad, así como las condiciones más adecuadas para la estabilidad de almacenamiento (Mayor et al., 2005). Además de determinar el calor isostérico de sorción, el cual da información de primera mano del consumo energético necesario para secar un producto (Kiranoudis et al., 1993; Mulet et al., 1999).

En la literatura no se reporta ningún trabajo relacionado con la obtención de isotermas de sorción de agua para residuos de extracción de cítricos. Por lo tanto, el objetivo principal de este artículo, es obtener experimentalmente las isotermas de sorción de la citropulpa a una temperatura de trabajo de 20 °C en un amplio rango de actividad de agua (0,33 -0,97) para

dos productores de jugo de naranja, denominados Túnez y Pomelo. Además se correlacionó los datos experimentales de equilibrio de sorción con el modelo propuesto por Smith.

MATERIALES Y MÉTODOS

Procedimiento experimental

Se utilizó, citropulpa obtenida a partir del residuo de extracción del jugo de naranja de la variedad valencia (*Citrus sinensis*, Osbek). Se prepara la muestra realizando en una picadora de hojas, dejando esta con un tamaño promedio de 15 mm².

Posteriormente, se procedió a realizar el secado de la citropulpa, en el prototipo experimental de laboratorio. Las variables controladas del proceso, fueron: velocidad, humedad relativa del aire, temperatura y peso del producto.

En el procedimiento experimental fue necesario determinar el porcentaje de humedad inicial y final del producto, medido por triplicado siguiendo la metodología de la AOAC 7003/84, 930,15/90, la cual consiste en medir un peso entre 1,0 y 2,0 gramos de la muestra en una cápsula de porcelana previamente tarada, en una balanza analítica (0,0001 g de precisión). Posteriormente, se coloca en una estufa de calentamiento forzado, a 105 °C por 24 horas o hasta que el peso no presente variación. Luego es enfriado en un desecador y finalmente se pesa la balanza analítica.

Luego de hallar la humedad del producto seco, se disminuyó el tamaño de la muestra en un molino de hojas y se homogenizó en un tamiz número 40. Finalmente el producto tamizado, fue utilizado para la determinación de la curva isotérmica de sorción a 20°C, en el cual se aplicó el método recomendado por el proyecto COST 90, donde una masa conocida de muestra se deja equilibrar con la atmósfera producida por una disolución saturada de sal con actividad de agua conocida (ver tabla 1), en un recipiente cerrado herméticamente. A partir de ese momento se controló el peso de la muestra en una balanza de laboratorio (0.01 g de precisión), cada 10 días, hasta lograr el equilibrio, el cual fue alcanzado 40 días después. Todos los recipiente con HR mayores a 75%, se les

Tabla 1: Sales y humedad relativa (HR) a 20 °C (Vega, A., 2005).

Sal	HR a 20 °C [%]
Cloruro de Magnesio	33,1
Carbonato de Potasio	43,2
Nitrato de Magnesio	55,9
Ioduro de Potasio	69,9
Cloruro de Potasio	85,1
Nitrato de Potasio	94,6
Sulfato de Potasio	97,6

introdujo Timol¹, para inhibir el desarrollo microbiano (Vega et al., 2005). Al momento de llegar al equilibrio se determinó la humedad de la muestra, siguiendo la metodología ya mencionada.

Modelo matemático

En trabajos anteriores (Omaña, 2009) se realizó la modelación de las isotermas de sorción de la citropulpa seca, con las ecuaciones de Smith y Brunauer, Emmett y Teller (BET), del cual, se seleccionó el primer modelo, por tener un error medio más bajo que el reportado por BET.

La ecuación de Smith (Ec. 1) es un modelo en el cual relaciona la actividad de agua (A_w) y la humedad de equilibrio a la que llegó el producto en cada sistema. La cual se expresa como:

$$X_w = B + A * \text{Log}(1 - A_w) \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde A y B son constantes del modelo y características de cada alimento; y X_w es la humedad de equilibrio. Las constantes (A y B) se evalúan, considerando que éstas describen la isoterma de sorción de los productos de estudio en el intervalo de 0,06 a 0,81 de A_w .

Como la ecuación es similar a la de una línea recta donde $Y = X_w$, y $X = \text{Log}(1 - A_w)$, se graficó X y Y. Se continuo con la linealización, obteniendo así, los valores de A y

B, los cuales se reemplazaron en la Ec.1, y se dieron valores a A_w y se obtuvo X_w . Este proceso de modelación fue realizado en el programa Microsoft Excel.

RESULTADOS

Los datos experimentales de las isotermas de sorción de citropulpa, a una temperatura de 20 °C, se representa en la Figura 1. Estos datos se encuentran en función de la humedad experimental de equilibrio y la actividad de agua a la temperatura de trabajo.

Estos experimentos se llevaron a cabo con dos productos cuya humedad inicial fue de 5,66 gramos de agua por gramos de masa seca para Pomelo, y 5,48 gramos de agua por gramos de masa seca para Túnez.

Se identificó que la isoterma experimental obtenida, es de tipo III, de forma sigmoidea o tipo S, como fue clasificado por Brunauer, S., 1940, que son las más frecuentes en alimentos como frutas y verduras.

Las humedades de equilibrio oscilaron entre 0,05 y 0,2 para Túnez y 0,04 y 0,23 para Pomelo (g agua / g materia seca) para el contenido medio de humedad y actividad de agua entre 0,33 y 0,97.

Modelado de las isotermas

En la Tabla 2 se presenta un resumen del resultado obtenido para el modelo propuesto, con sus respectivas constantes, además de los valores del coeficiente de determinación, r^2 . En general, la ecuación propuesta de Smith presenta un buen ajuste a los datos experimentales. Además, demostró ser útil a la hora de modelar la isoterma de sorción de la citropulpa.

En la Figuras 2 y 3 presentan las curvas experimentales y modeladas con Smith a una temperatura de 20°C, para Túnez y Pomelo, respectivamente.

Se menciona Túnez y Pomelo, pero se debe aclarar que son la misma variedad, pero cada una tiene un proceso de extracción diferente, por cada empresa.

1. $C_{10}H_{14}O$ también conocido como 2-isopropyl-5-methylphenol), es una sustancia cristalina incolora con un olor característico y posee fuertes propiedades antisépticas.

Figura 1. Isotherma de adsorción X_w vs A_w .

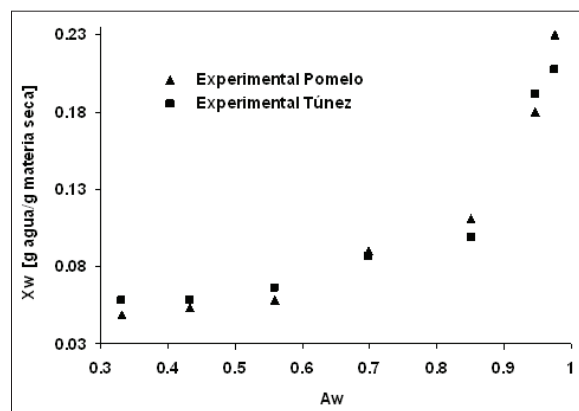


Tabla 2. Constantes y r^2 del modelo de Smith

	Túnez	Pomelo
A	-0,112	-0,119
B	0,028	0,022
r^2	0,957	0,980

Figura 2. Isotherma de adsorción X_w vs A_w Túnez.

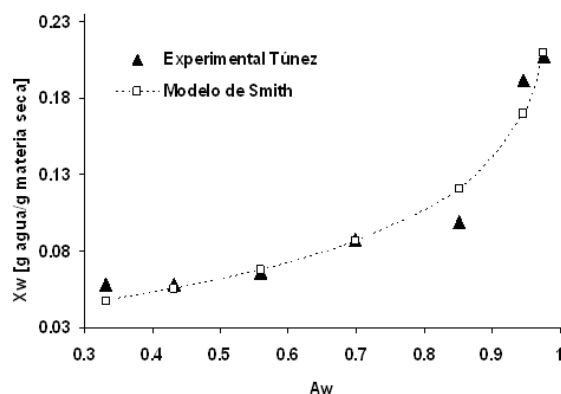
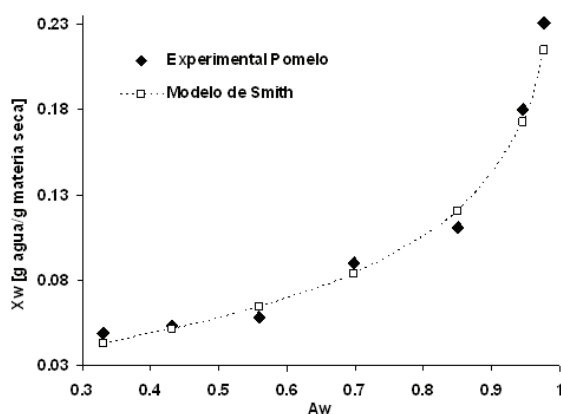


Figura 3. Isotherma de adsorción X_w vs A_w Pomelo



Túnez resulta, después de partir la naranja por la mitad y extraer el jugo por un proceso mecánico, logrando de esta forma, que la citropulpa tenga un mayor contenido de agua.

En la Figura 2 se presenta el ajuste del modelo de Smith a los datos experimentales, con un coeficiente de determinación de 0,957 con base en los resultados experimentales de la isoterma de sorción.

Pomelo resulta de un proceso de extracción, en el cual se deja caer la naranja sobre un ducto, por el cual sale el jugo al ser presionada la naranja por una mano mecánica contra éste, obteniéndose una citropulpa con estrías y menor contenido de agua.

En la Figura 3 se observa que el modelo de Smith para Pomelo, presenta un buen ajuste, con un r^2 de 0,980.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo el equilibrio de sorción de citropulpa a 20 °C para Túnez y Pomelo. El equilibrio de sorción obtenido es un comportamiento descrito por isothermas tipo II, típicos en alimentos como frutas y verduras.
- Se logró modelar con satisfacción la Isotherma de sorción a una temperatura de trabajo de 20 °C para Túnez y Pomelo, por medio de la ecuación de Smith, con un r^2 para Túnez y Pomelo de 0,957 y 0,980, respectivamente.

REFERENCIAS

- [1] TECNOAGRO. Alimentos y suplementos. [En línea] TECNOAGRO, S.A. -Productos para Animales: 2009. Alimentos para animales. 2009. En línea (http://www.tecnoagro.com.gt/aliment_citropulpa.html) [Consultada: 2 de Oct. 2009].
- [2] AGRONET. Análisis y estadísticas. [En línea] Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural - Observatorio de Agrocadenas Colombia: Agronet – Colombia, 2008. En línea: (Disponible en:<http://www.agronet.gov.co/agronetweb/AnalisisEstadisticas/tabid/73/Default.aspx>) [Consultada: 2 Oct. 2009].
- [3] HUTTON, K. Citrus pulp in formulated diets. Armidale, AU: In: **Recent Advances in Animal Nutrition**

- in Australia, ed. D.J. **Farell**, 1987. **297-316**.
- [4] VAN, P. Nutritional ecology of ruminant. 2. ed. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1994. 476.
- [5] CARVALHO, M. Cítricos. Piracicaba, Brazil: FEALQ, 1995. 171-124.
- [6] PORCIONATO, M. et al. Digestibilidade, degradabilidade de e concentração amoniacal no rúmen de bovinos alimentados com polpa cítrica peletizada normal ou queimada. Viçosa-Minas Gerais – Brasil: Revista Brasileira de Zootecnia, 2004. (no. 33): 258-266.
- [7] HENRIQUE, W. et al. Digestibilidade e balanço de nitrogênio em ovinos alimentados à base de dietas com elevado teor de concentrado e níveis crescentes de polpa cítrica peletizada. Viçosa-Minas Gerais – Brasil: Revista Brasileira de Zootecnia. 2003. (no. 32): 2007-2015,
- [8] ITAVO, L. et al. Substituição da silagem de milho pela silagem do bagaço de laranja na alimentação de vacas leiteiras: consumo, produção e qualidade do leite. Viçosa-Minas Gerais – Brasil: Revista Brasileira de Zootecnia. 2000. (no. 29):1498-1503.
- [9] PRADO, I. et al. Níveis de substituição do milho pela polpa de citrus peletizada sobre o desempenho e características de carcaça de bovinos mestiços confinados. Viçosa-Minas Gerais: Revista Brasileira de Zootecnia, 2000. Vol. 29 (no.6): 1320-1326.
- [10] GAL, S. The need for, the practical application of sorption data. London-UK: Physical Properties of Foods, Elsevier Applied Science, 1987. 13 - 25.
- [11] OMAÑA, M. Estudio del comportamiento de la cinética de secado de la citropulpa para su aprovechamiento en la elaboración de alimentos concentrados para animales. Medellín-Colombia: Universidad Pontificia Bolivariana. 2009
- [12] VEGA, A., ANDRÉS, A y FITO, P. Modelado de la cinética de secado del pimiento rojo (*Capsicum Annum L. cv Lamuyo*). Chile: Revista Información Tecnológica, 2005. Vol. 16 (no. 6): 3-11.
- [13] BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. 62. USA: Journal of the American Chemical Society, 1940. 1723-1725.
- [14] SUN, D. Selection of EMC/ERH isotherm equations for drying and storage of grain and oilseed. Rabat. Morocco: CIGR, 1998. (no. 6): 331-336.
- [15] SANJUÁN, N. et al. Equilibrium isotherms of *Boletus edulis*. Amsterdam: Proceedings of the 12th International Drying Symposium IDS2000, 2000.
- [16] MULET, A. et al. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). London: Journal of Food Engineering, 2002. (no. 53):75-81.
- [17] PRIETO, F. et al. Evaluación de las isothermas de sorción en cereales para desayuno. México: Superficie y vacío – Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C, 2006. Vol.19 (no. 1): 12-19.
- [18] ZUG, J. P. Fisicoquímica especial. Isotherma de adsorción de tres etapas y modelos de sorción restringida. Buenos Aires – Argentina. Monografía N° 6. Ed. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires, 2002. 61-68.
- [19] MAYOR, L. et al. Water sorption isotherms of fresh and partially osmotic dehydrated pumpkin parenchyma and seeds at several temperatures. Alemania: European Food Research and Technology, 2005. Vol. 220 (no. 2): 163-167.
- [20] KIRANOUDIS, C. T. et al. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. London, Journal of Food Engineering, 1993. (no. 20): 55-74.
- [21] MULET, A. et al. (1999). Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. USA, Journal of Food Science, 1999. Vol. 64 (no. 1): 64-68.
- [22] SPIESS, W. y WOLF, W. The results of the COST 90 project on water activity. London: Physical Properties of Foods, Applied Science Publisher, 1983. 65.
- [23] CORRÊA, P., AFONSO, P. y ANDRADE, E. Modelagem matemática da atividade de água em polpa cítrica peletizada. Brasil: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2001. 5 (no.2): 283-287.
- [24] JAMALI, A., et al. Moisture adsorption-desorption Isotherms of Citrus Reticulate leaves at three temperatures. London: Journal of Food Engineering, 2006. Vol. 77: 71 – 78.
- [25] GARCÍA, J., et al. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. Ámsterdam: **Food Science & Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, 2008. (no. 41): 18-25.
- [26] VEGA, A. y LEMUS, R. Modelado de la Cinética de Secado de la Papaya Chilena (*Vasconcellea pubescens*). 17 (no. 3). Chile: Centro de Información Tecnológica, 2.006. 23-31. En línea

(http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642006000300005&lng=es&nrm=iso).

[Consultada: Jul. 2008].

- [27] VEGA, A., LARA, E. y LEMUS, R. Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). Brasil: Ciencia y tecnología de alimentos, Campinas, 2006. 26 (no. 4): 821-827.