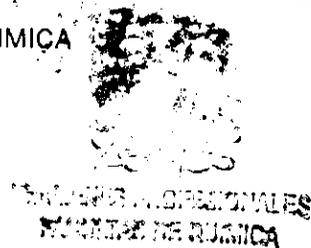


91



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



INDUSTRIALIZACION DE LA NARANJA
COMO MATERIA PRIMA DISPONIBLE.

TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
LOVERA TAPIA OCTAVIO



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. JOSE ANTONIO ORTIZ RÁMIREZ.

Vocal: Prof. MARCO ANTONIO LEON FELIX.

Secretario: Prof. MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ.

1er sup: Prof. LUIS ORLANDO ABRAJAM VILLASEÑOR.

2do sup: Prof. NESTOR NOE LOPEZ CASTILLO.

Sitio donde se desarrolló el tema:

En la Empresa de Resinas y Materiales de
S.A. de C.V. en conjunto con la
Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de química.
Edificio E.
Departamento de Ingeniería Química.
Laboratorio 212.

Asesor:



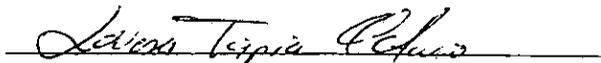
Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

Supervisor técnico:



Ing. Nicolás Ramírez de Arellano Aburto.

Sustentante:



Octavio Lovera Tapia.

DEDICO ESTE TRABAJO

A LAS PERSONAS MÁS

IMPORTANTES DE MI

VIDA:

MI

FAMILIA

EN

ESPECIAL A

MI

MAMÁ

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que contribuyeron para la realización de este trabajo.

A mi madre, **Honorina Ramona tapia Salinas** por su ejemplo y apoyo. Incansable

A mis hermanos **Daniel Martín, Juan Manuel y Gabriel Israel**. Por su constante apoyo y ejemplo.

A mis primos **Andrés Gómez, Gloria Marta, y a sus hijos Ana y Luis**. Por permitirme trabajar en su casa hasta altas horas de la noche y por darme mucha lata, gracias.

A mis amigos **Elías Juárez, Ramón García, Nestor López, Ana (banana), Iliana**. Por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo.

A mis mejores amigos de la facultad de química,

En este espacio en blanco están escritos todos los nombres de ellos y me sentiría mal si alguno me hiciera falta o lo omitiera por olvido. Amigo mío tu nombre está escrito gracias por ser mi amigo.

A mis amigos de laboratorio de RYMSA, en especial a **Juan** por ser un verdadero tutor en el laboratorio. A la **ing. Cecilia Rodríguez** por soportarme y a la **ing. Adriana** por invadirme su espacio.

Al **Ing. Nicolás Ramírez de Arellanó Aburto**. Por permitirme trabajar en su laboratorio de sus instalaciones de **RYMSA**.

Al **Ing. José Antonio Ortiz** por su apoyo y ejemplo de honestidad y rectitud.

Al **Dr. Modesto Javier Cruz Gómez** por ser maestro y por permitirme trabajar en su equipo.

Al profesor **Marco Antonio León Felix**. Por el apoyo brindado en este trabajo.

A mis maestros por la enseñanza recibida.

A la **Facultad de Química**.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por darme la oportunidad de ser parte de ella.

NO MIRES LO QUE DAS,
SI NO EL CORAZÓN
CON QUE LO DAS.

SOLO CUANDO UN ARBOL,
HA CAIDO PUEDES MEDIRLO;
LO MISMO SE APLICA AL
HOMBRE

YO TENGO LA MAMÁ MÁS MALA DEL MUNDO.

Yo tuve la mamá más mala del mundo. Mientras otros niños no tenían que desayunar, yo tenía que comer cereal, huevos y pan tostado. Cuando los demás tomaban refresco gaseoso y dulces para el almuerzo, yo tenía que comer un sándwich.

Mi madre siempre insistía en saber dónde estábamos, parecíamos encarcelados, tenía que saber quienes eran nuestros amigos y lo que estábamos haciendo, insistía que si decíamos que íbamos a tardar una hora solamente nos tardaríamos una hora.

Me da vergüenza admitirlo, pero hasta tuvo el descaro de romper la ley contra el trabajo de niños menores; hizo que laváramos trastes, tendiéramos camas, aprendiéramos a cocinar y muchas cosas igualmente crueles.

Creo que se quedaba despierta en la noche pensando en las cosas que podía obligarnos a hacer; siempre insistía en que dijéramos la verdad y nada más que la verdad.

Para cuando llegamos a la adolescencia ya fue más sabia y nuestra vida se hizo más miserable. Nadie podía tocar el claxon para que saliéramos corriendo; nos avergonzaba hasta el extremo obligando a nuestros amigos a llegar a la puerta para preguntar por nosotros.

Mi madre fue un completo fracaso; ninguno de nosotros ha sido arrestado, todos mis hermanos han hecho labor social y también han servido a su patria.

Ello nos hizo convertirnos en adultos educados y honestos.

Usando esto como marco educare a mis hijos de la misma manera; me sentiré orgulloso cuando me digan que soy malo, Y, verán.....Doy gracias a dios por haberme dado,

LA MA MÁ MÁS MALA DEL MUNDO.

ÍNDICE

1. Objetivos generales-----	1
Capítulo 1.	
Introducción	
1.1.0 Introducción-----	2
1.2.0 Objetivos de investigación de cada producto.-----	4
Capítulo 2.	
Revisión bibliográfica	
2.1.0 A). - Ácido cítrico.	
2.1.1. Propiedades físicas y químicas del ácido cítrico-----	5
2.1.2. Usos del ácido cítrico-----	6
2.1.3. Método de obtención del ácido cítrico-----	8
2.1.4. Extracción del ácido cítrico de los limones-----	8
2.1.5. Análisis del ácido cítrico-----	10
2.1.6. Valoración del citrato de calcio-----	12
2.1.7. Control del exceso del ácido sulfúrico en la descomposición del citrato de calcio-----	13
2.1.8. Determinación de la pureza en el ácido cítrico-----	14
2.1.9. Determinación de metales en el ácido cítrico-----	15
2.1.10. Estructura química del ácido cítrico-----	16
2.1.11. Diagrama de proceso para la obtención del ácido cítrico en el limón --	18
2.2.0. B). - Pectina.	
2.2.1. Nomenclatura-----	19
2.2.2. Estructura química.-----	19
2.2.3. Fórmula química de la Pectina.-----	20
2.2.4. Propiedades físicas y químicas de la pectina.-----	21
2.2.5. La pectina en la naturaleza.-----	22
2.2.6. Método de obtención de la pectina.-----	22
2.2.7. Usos de la pectina.-----	24
2.2.8. Análisis de la pectina.-----	25
2.2.9. Diagrama de operación para la obtención de la pectina.-----	27
2.3.0. C). - Limoneno.	
2.3.1. Presencia en la naturaleza del limoneno.-----	28
2.3.2. Propiedades físicas del limoneno.-----	28
2.3.3. Obtención industrial del limoneno.-----	29
2.3.4. Método de obtención del aceite esencial de la naranja.-----	29
2.3.5. Obtención del d- Limoneno.-----	30
2.3.6. Usos del aceite esencial de la naranja.-----	31
2.3.7. Usos de los terpenos.-----	31
2.3.8. Usos del d- Limoneno.-----	32
2.3.9. Fórmula química del limoneno-----	32
2.3.10. Diagrama de operación para la obtención del limoneno y la descomposición del aceite esencial de la naranja.-----	33

ÍNDICE

Capítulo 3. Desarrollo experimental.

A). - Ácido cítrico.

3.1.0.	Proceso de experimentación para obtener ácido cítrico de la naranja-	34
3.1.1.	Proceso de obtención del ácido cítrico en la naranja.-----	34
3.1.2.	Desarrollo experimental para la obtención del ácido cítrico.-----	37
3.1.3.	Diagrama de bloques para la neutralización del cítrico en el jugo de la de la naranja-----	44
3.1.4.	Esquema de un aparato para hacer la concentración al vacío de la solución cítrica para inducir la cristalización-----	45
3.1.5.	Diagrama de bloques para la obtención de ácido cítrico en la naranja de acuerdo a la experimentación.-----	46

B). - Pectina.

3.2.0	Proceso de experimentación para extracción de la pectina en la Cáscara de naranja-----	47
3.2.1	Proceso de obtención de la pectina.-----	47
3.2.2	Desarrollo experimental para la obtención de pectina en la cáscara de la naranja.-----	49
3.2.3	Diagrama de un aparato para hacer la hidrolización de la cáscara de la naranja-----	54
3.2.4	Diagrama de bloques para la obtención de pectina de acuerdo ala experimentación -----	55

C).- Limoneno.

3.3.0.	Proceso de experimentación para la obtención del limoneno a parti de la cáscara de la naranja.-----	56
3.3.1.	Proceso de obtención del limoneno.-----	56
3.3.2.	Desarrollo experimental del limoneno.-----	57
3.3.3.	Diagrama donde se representa un aparato para hacer la destilación al vacío y con arrastre de vapor de la cáscara molida de la naranja.---	59
3.3.4.	Diagrama donde se muestra un aparato para hacer la destilación al vacío del aceite esencial de naranja-----	60
3.3.5.	Diagrama de bloques para la obtención de limoneno de acuerdo a la experimentación realizada-----	61

ÍNDICE

Resultados de la experimentación

3.4.1. Resultados experimentales del ácido cítrico.....	62
3.4.2. Resultados experimentales de la pectina.....	63
3.4.3. Resultados experimentales del limoneno.....	63
3.4.4. Resultados de los análisis hechos en el cromatógrafo de gas a los productos obtenidos en la experimentación.....	65

Capítulo 4.

Análisis de resultados

4.0. Análisis de resultados.....	65
4.1. Análisis de resultados de la experimentación del ácido cítrico.....	65
4.2. Análisis de resultados de la experimentación de la pectina.....	68
4.3. Análisis de resultados de la experimentación del limoneno.....	71

Propuesta de industrialización de acuerdo ala experimentación realizada para una tonelada

4.4. Diagrama de bloques para el proceso de industrialización de la naranja de acuerdo al proceso experimental.....	72-a
4.5. Diagrama de flujo de proceso para una tonelada de naranja.....	72-b
4.6. Balance de materia para el diagrama de flujo de proceso de acuerdo ala experimentación para una tonelada de naranja.....	73-c

Capítulo 5.

5.0. Conclusiones.....	73
------------------------	----

Apéndice..... 75

Apéndice A. Producción y consumo de naranja en el país y.....	75
Apéndice B. Producción y consumo de naranja por entidad federativa.....	75
Apéndice C. Tabla de cuanta naranja se ocuparía y cuanto se obtendría de los productos de acuerdo a los datos experimentales.....	78 80
Apéndice D. Espectros del análisis del cromatógrafo de gas a los productos.....	83

Bibliografía..... 84

OBJETIVOS.

Obtener una propuesta para la industrialización de la naranja remanente (Naranja que no se recoge durante el tiempo de cosecha).

Discutir las ventajas y desventajas de la propuesta anterior.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN.

En el presente trabajo se pretende obtener una propuesta para la industrialización de la naranja remanente; ya que una gran cantidad de la producción de naranja se desperdicia, debido a que durante los meses de producción de dicho fruto es tan grande la cosecha que no todo se puede aprovechar y dichos cultivos se pierden. En algunas ocasiones sale más barato dejar perder los cultivos que recogerlos.

Por eso el presente trabajo está motivado en el hecho de que la materia prima está disponible y se debe de considerar como una industria que trata de obtener productos de gran utilidad industrial: como la pectina, el limoneno y el ácido cítrico; a partir de lo que es casi un desperdicio como, la cáscara de la naranja, y el aprovechamiento del jugo para la obtención del ácido cítrico.

La pectina, el limoneno y el ácido cítrico tienen una gran importancia en la industria, ya que con ellos se pueden fabricar conservadores, solventes, emulsionantes, plásticos, insecticidas, productos farmacéuticos y productos de cosmetología.

El ácido cítrico es el ácido orgánico más usado en el campo de los productos alimenticios y farmacéuticos. Su buen sabor y la facilidad con que se asimila favorecen su utilización como ingrediente ácido para mantener el pH o para obtener un pH conveniente. De carácter general con muchas aplicaciones variadas y cada día mayores, como en la limpieza y el pulimento de hierro y el acero, como componentes en ciertas soluciones no ferrosas para galvanoplastia y en el tratamiento y el acondicionamiento de las grúas industriales. El ácido cítrico se usa para preparar resinas alquídicas, pinturas, lacas y en los estampados de las telas. Varios compuestos, y especialmente el citrato de sodio neutro se emplea mucho en los productos alimenticios y farmacéuticos. Los esteres del ácido cítrico se emplean

como plastificantes para materiales adhesivos y de revestimientos en otros plásticos.

La sustancia que se había supuesto era la causa de que los jugos de las frutas se convirtieran en jaleas, fue aislada por BRACONNOT 1824, quien le denominó pectina. En 1916 EHRLICH Y SUAREZ dieron a conocer el aislamiento del ácido D-galacturónico, que en forma de polímero es el integrante principal de todas las pectinas. Las pectinas o sustancias pécticas son polisacáricos, que se componen principalmente de ácidos poligalacturónicos coloidal (poliuronidos derivados del ácido galacturónico $\text{CHO}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$), se halla en los tejidos de las plantas. Las pectinas son útiles por su capacidad para formar gel o jaleas con compuestos polihidroxilados, como los azúcares, o con cantidades diminutas de iones polivalentes.

La corteza de los frutos cítricos, como la naranja y el limón, contiene celdillas redondas de aceite esencial en el interior. Si bien el aceite esencial en esas celdillas está protegido contra la oxidación. Este aceite se obtiene exprimiendo la corteza del fruto cítrico. Contiene más de 90% de d-limoneno; pero los constituyentes importantes del olor y del sabor se hallan en la porción oxigenada. Este aceite se emplea como saborizante en preparados farmacéuticos y como sucedáneo del aceite de trementina en ciertas medicinas; como saborizante en pastelería, bebidas gaseosas, polvos para prepararlas, postres de gelatinas y caramelos. Es ingrediente de jabones, cosméticos, lociones y perfumes.

OBJETIVOS:

1. Comprobar si el método de SCHEELE para la obtención de ácido cítrico es aplicable al jugo de la naranja.
2. Verificar si da los mismos rendimientos en la naranja como en el limón.
3. Obtener el ácido cítrico a partir del jugo de la naranja.
4. Extraer el total del ácido cítrico que se encuentra libre en el jugo de la naranja por el método de SCHEELE, que implica la precipitación del ácido en forma de citrato de calcio y su descomposición posterior con ácido sulfúrico, poniendo así en libertad el ácido cítrico.
5. Obtener la pectina a partir de la cáscara de la naranja.
6. Recuperar la pectina que se encuentra en los tejidos de la cáscara de la naranja.
7. Extraer el total de la pectina que se encuentra en los tejidos de la cáscara de la naranja por un método sencillo, que consiste en hidrolizar la cáscara de la naranja con ácido clorhídrico y su posterior precipitación con una solución orgánica (en este caso alcohol, etanol).
8. Buscar los más altos rendimientos de la pectina.
9. Obtener limoneno a partir de la cáscara de naranja.
10. Recuperar, el total de aceite esencial que se encuentra en la cáscara de la naranja por medio de un arrastre de vapor.
11. Extraer el limoneno por medio de una destilación al vacío del aceite esencial de la cáscara de naranja.
12. Buscar los más altos rendimientos de aceite esencial para la obtención de limoneno.

A). - ÁCIDO CÍTRICO.

2.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

El ácido cítrico (del latín citrus, limón) es el ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido β -hidroxitricarbalílico, (su fórmula se describe en el punto 2.1.10. y también se describen sus fórmulas desarrolladas de algunos compuestos de su degradación), su peso molecular es de 192.12. Tiene dos formas estables: Ácido cítrico, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 91.42% de ácido cítrico anhidro y 8.58% de agua y el ácido cítrico anhidro, $C_6H_8O_7$. Se presenta en forma de cristales incoloros, traslúcidos, polvo fino o granular, blanco, inodoro y con un sabor ácido agradable. Un isómero estructural es el ácido isocítrico (ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido α -hidroxitricarbalílico), que carece de importancia comercial.

El ácido cítrico cristaliza de soluciones acuosas frías en forma del monohidrato. Los cristales son incoloros y traslúcidos; pertenecen al sistema orto-rrombico, su densidad es de 1.542 g/ml. El monohidrato del ácido cítrico es estable en el aire de humedad normal, pero en aire seco o en vacío sobre ácido sulfúrico pierde agua. Calentándolo poco a poco, los cristales monohidratados se ablandan a la temperatura aproximada de 70-75°C, con pérdidas de agua y, por último, se funden completamente entre 135 y 152°C. Calentando rápidamente los cristales, se funden a 100°C, se solidifican al convertirse en anhidros y se funden a 153°C.

El ácido cítrico anhidro cristaliza de soluciones acuosas concentradas y calientes. La temperatura de transición media del monohidrato a la forma anhidra es 36.3°C. Los cristales anhidros son traslúcidos e incoloros; pertenecen a la clase holoédrica del sistema monoclinico. La temperatura de fusión de la forma anhidra es 153°C, la densidad es de 1.665 g/ml. El ácido cítrico es ópticamente inactivo y no manifiesta piezoelectricidad.

El ácido cítrico es un ácido orgánico fuerte, como lo indica la constante de disociación del primer átomo de hidrógeno, que es $8.2 \cdot 10^{-4}$ a 18°C . Las constantes de disociación del segundo átomo de hidrógeno y del tercero son $1.77 \cdot 10^{-5}$, y $3.9 \cdot 10^{-6}$, respectivamente. El poder refractivo molecular del cristal de monohidrato es 67.11, los índices de refracción η son 1.493, 1.498, y 1.509. El calor de combustión a 20°C , es de 471.4 kilocalorías / mol para el monohidrato y 474.5 kcal / mol. para el ácido cítrico anhidro. La tensión superficial en contacto con el aire es de 69.51 dinas /cm. a 30°C . El coeficiente de conductividad eléctrica es de $8.0 \cdot 10^{-4}$ a 25°C . El ácido cítrico es bastante soluble en agua. El cítrico anhidro es insoluble en cloroformo, benceno, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y tolueno. (1.6)

2.1.2. USOS DEL ÁCIDO CÍTRICO.

El uso considerable del ácido cítrico en las industrias de productos alimenticios y farmacéuticos se debe en gran parte a su facilidad de adquisición, a su sabor ácido agradable, a su muy baja toxicidad y a su fácil asimilación. El ácido cítrico se emplea mucho como acidulante en las bebidas carbónicas, en las cuales sirve para hacer resaltar el sabor y dar a la bebida ciertos gustillos picantes. Es el acidulante usual en la preparación de jaleas, mermeladas y conservas en las cuales se usa conjuntamente con su sal de sodio para producir el pH óptimo para la transformación de un gel. Muchos productos alimenticios, como los hechos con gelatina, exigen el ajuste correcto del pH o la acidez para su preparación y su uso, el ácido cítrico es un ingrediente excelente para este fin. De manera análoga se emplea en salsas, entremeses y productos alimenticios especiales para hacer resaltar el sabor y como un ingrediente acidulante. El ácido cítrico, junto con la sal de sodio, se emplea en la fabricación de quesos para madurarlos y para la emulsión.

En los helados, como acidulante y como emulsivo y estabilizador. Se emplea mucho en caramelos, bombones, jarabes y en polvos para hacer bebidas carbónicas como los refrescos. Sirve como antioxidante sinérgico para inhibir el desarrollo de la ranciedad en las grasas y en los aceites, y para impedir la pérdida de color y sabor en los frutos y en los pescados enlatados.

Después de su ingestión, el ion citrato es oxidado rápidamente y casi completamente; la cantidad que se excreta sin alteración en la orina es menos del uno por ciento.

En inyección intravenosa acorta el tiempo de coagulación de la sangre, pero in vitro actúa como anticoagulante. El ácido libre se emplea en los preparados farmacéuticos como acidulante, para mejorar el sabor de los jarabes y las soluciones. El ácido cítrico se asocia al bicarbonato de sodio, ya que en muchos polvos y tabletas efervescentes se le utiliza para liberar gas carbónico cuando se añade agua.

El citrato de sodio y el citrato de potasio se emplean también para hacer mezclas medicinales como agentes. El ácido cítrico libre se usa como acidulante en las preparaciones de astringentes para la piel, lociones para el cabello, champúes y pomadas.

El ácido cítrico es una materia prima importante para usos industriales de carácter general. Como ácido polibásico, el ácido cítrico es materia prima para la preparación de resinas alquídicas. Se usa en la preparación de pinturas, lacas y adhesivos. También se preparan plastificantes para la fabricación de grandes variedades de plásticos. El ácido cítrico se usa también en el plateado, en el grabado y en la preparación de tintas. (8)

2.1.3. MÉTODO DE OBTENCIÓN DEL ÁCIDO CÍTRICO.

El proceso industrial para recuperar el ácido cítrico de los frutos agrios o acidulados y de los líquidos de fermentación se basa todavía en el método ideado por SCHEELE hace siglo y medio, que implica la precipitación del ácido en forma de citrato de calcio y su descomposición posterior con ácido sulfúrico, poniendo así en libertad el ácido cítrico. (1)

2.1.4. EXTRACCIÓN DEL ÁCIDO CÍTRICO DE LOS LIMONES.

Además del jugo del limón, se utiliza la corteza para obtener el aceite esencial. La porción interior blanca de la corteza se aprovecha para la obtención de pectina, que es un subproducto valioso. La pulpa se corta, se desmenuza y se aplasta, de la cual es extraído el jugo parcialmente.

Los jugos reunidos, que son muy viscosos, porque contienen aproximadamente 0.5% de pectina, se recogen en grandes tanques. En esos tanques se deja el jugo de 4 a 10 días para que sufra una fermentación espontánea. Esta es necesaria para poder filtrar el jugo, porque transforma los azúcares y la pectina, sustancias que impiden la filtración obstruyendo rápidamente el filtro, aunque se emplee una ayuda filtrante. No se permite que el proceso vaya más allá del punto en el cual los azúcares han fermentado completamente, porque entonces los fermentos atacarían al ácido cítrico. Para que un lote de jugo de naranja inicie basta haber conservado en el tanque una pequeña cantidad del líquido procedente de una fermentación anterior.

El ácido cítrico puede provenir del jugo de frutas o bien de un proceso de fermentación. En ambos casos se presenta como una solución de ácido cítrico en agua. El tratamiento que se les da a estas soluciones consiste de las siguientes partes, como en el diagrama descrito en la página 18.

a). - Acumulación de un lote en tanques provistos de agitación y serpentines de calentamiento con vapor.

b). - Se calienta la solución hasta 60°C.

c).- Neutralización estequiométricamente del ácido cítrico con lechada de cal (para esto es necesario analizar la solución y calentar el lote de ácido cítrico contenido en ella). En algunos procesos, como la remolacha y el jugo de la piña, sólo se neutraliza el 90% del ácido cítrico con lechada de cal y después se añade suficiente carbonato de calcio para neutralizar el resto del ácido y dar un exceso de cal equivalente a 10% del ácido total. Puede emplearse un aparato automático para medir el pH y facilitar la determinación del punto de neutralización.

d).- Terminada la neutralización, se calienta la mezcla y luego se filtra. Se lava el precipitado con agua caliente hasta separar todas las sustancias solubles.

Descomposición del citrato de calcio. El citrato de calcio se suspende por agitación en tanques de acero. Se añade entonces suficiente ácido sulfúrico concentrado para convertir en ácido cítrico todo el citrato de calcio. Para obtener rendimientos satisfactorios se añade un ligero exceso de ácido sulfúrico (0.2%).

La acidez del líquido se determina añadiendo 5 ml de solución de cloruro de calcio de 45% a un volumen igual de líquido filtrado. En presencia de 0.2% de ácido sulfúrico debe de ser perceptible un precipitado débil.

La precipitación del sulfato de calcio se realiza en frío. En otros se emplea una temperatura de 55-58°C, pero no se permite que la temperatura suba por encima de 60°C. El líquido se extrae por decantación después de dejarlo reposar durante algún tiempo, o bien por filtración. Se lava el sulfato de calcio para separar todo el ácido cítrico que contenga y el agua de las lavadas se emplea para suspender la partida siguiente de citrato de calcio. La solución se concentra hasta una densidad de 37-38°Be.

Después de la concentración se lleva el líquido a tanques (granulares). Por este procedimiento se obtiene una buena cantidad de pequeños cristales blancos de ácido cítrico. (1,8)

Purificación. El ácido cítrico impuro se trata después para privarle de algunas impurezas, de las cuales las más importantes son: estaño, antimonio, cobre, hierro, níquel, sulfato de calcio, ácido sulfúrico y materia colorante. El ácido cítrico granulado se disuelve en suficiente agua a 75°C. Para obtener una solución con densidad de aproximadamente 28°Be. Sacando muestras se determina la cantidad de carbón necesario para descolorar el líquido y se calcula la cantidad de ferrocianuro de calcio necesario para precipitar el níquel y el hierro. (1)

Cristalización del monohidrato del ácido cítrico. Después de la purificación se lleva el líquido a un tanque para la cristalización final. Por enfriamiento, con agitación, se produce la cristalización del ácido cítrico. Las aguas madres se separan por centrifugación, se concentran y se repite el proceso de cristalización. El ácido cítrico puede granularse directamente a presión reducida. (1)

Cristalización del ácido cítrico anhidro. Puede prepararse ácido cítrico anhidro desecando el monohidrato en capas delgadas a 40-45°C, también por cristalización directa de una solución acuosa. Puesto que la temperatura de transición del monohidrato al ácido anhidro es de 36°C, la cristalización por debajo de esta temperatura de líquidos acuosos saturados da el monohidrato; por encima de esta temperatura se forman cristales anhidros. (1,2,8)

2.1.5. ANÁLISIS DEL ÁCIDO CÍTRICO.

Determinación de la acidez libre en el jugo de limón.

Para hacer esta determinación se toman de 10 a 20 ml de jugo de limón sin concentrar valorándose con solución de NaOH N/10, usándose como indicador la fenolftaleína, la acidez se calculará en ácido cítrico cristalizado (9)

Determinación del ácido cítrico real. El ácido cítrico real se determina neutralizando el jugo de limón con NaOH y precipitando el citrato de calcio con solución de CaCl_2 , se filtra y el residuo se calcina, luego se disuelven las cenizas en HCl y valorándose el exceso de ácido con solución alcalina. El resultado se puede considerar como ácido cítrico libre. (9,10)

Determinación de alcohol.

La determinación de alcohol que pudiera tener el jugo de limón se hace por destilación obteniendo un promedio. (9)

Cenizas.

Las cenizas en el jugo de limón se determinan pesando una determinada cantidad de jugo de limón en un crisol de platino, evaporándose a sequedad en baño maría. Una vez seco el crisol se coloca en una mufla calentada al rojo (900°C), durante media hora hasta llegar a la calcinación completa. (9)

Determinación del ácido cítrico y demás ácidos orgánicos combinados con las bases.

Se toma una pequeña cantidad de jugo de limón (10 ml) sin concentrar, se neutraliza con NaOH N /10 y se evapora a sequedad, el residuo se calcina y se le agrega H_2SO_4 y agua, se hierve y se filtra. Se valora con NaOH N el exceso de ácido sulfúrico disuelto en el líquido filtrado. La cantidad de ácido sulfúrico consumido en la neutralización de las cenizas equivale al total de ácidos orgánicos contenidos en el jugo de limón.

Se procede a determinar la totalidad de los ácidos como ácido cítrico cristalizado y se resta del ácido libre hallado, como se explicó anteriormente, para encontrar así la cantidad de ácido cítrico y demás ácidos orgánicos presentes en el jugo (9)

2.1.6. VALORACIÓN DEL CITRATO DE CALCIO.

Se pone 1g de citrato de calcio en una cápsula de platino, se le agrega ácido sulfúrico N/5, lo suficiente hasta que se descomponga todo el citrato más un ligero exceso (80 ml aproximadamente), luego se calienta y se obtiene lo siguiente :



Luego se neutraliza en caliente con KOH N/5 y se obtiene:



Se filtra y se lava en caliente. El líquido filtrado se hierve con exceso de CaCl_2 para precipitar según la reacción:



Se hierve durante media hora y se filtra lavando con agua caliente. Las aguas del lavado se neutralizan con NH_4OH y se concentran. Estos dos últimos precipitados se juntan y se calcinan, a las cenizas se les agrega H_2SO_4 N /5 en exceso y en caliente. Este exceso se valora con KOH N /5. La pureza la obtenemos multiplicando el número de los mililitros de H_2SO_4 gastados por su equivalente.

II.- Se calcinan en la cápsula de platino 2 g de citrato de calcio de la muestra. Se le agrega 33 ml de HCl N para disolver los carbonatos resultantes de la calcinación. El exceso se valora con NaOH N obteniéndose la alcalinidad total. Ahora pesando 2 g de muestra y valorando el carbonato que pueda tener como impureza sin calcinar con 30 ml de HCL N, hirviendo y valorando el exceso con NaOH N.(5)

Cantidad de citrato de calcio = N° de ml de 1ª valoración $-(2 \cdot \text{N}^\circ \text{ de ml de la 2ª valoración}) \cdot \text{Equivalentes del citrato de calcio.}$

2.1.7. CONTROL DEL EXCESO DE ÁCIDO SULFÚRICO EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL CITRATO.

Se usa una solución de sosa para titular la acidez total, de tal manera que 1 ml de NaOH corresponda a 0.75 de ácido cítrico. Para valorar el ácido sulfúrico se usa una solución de cloruro de bario, preparándose de tal manera que 1 ml de BaCl₂ corresponda a 0.0055 de ácido sulfúrico. Se toman 75 ml del líquido de la descomposición del citrato de calcio y se afora en un matraz de 100 ml con agua destilada. Se agita y se filtra. Se hierven 10 ml de este líquido filtrado en una cápsula. Se valora con NaOH. (5)

Se obtiene: el número de mililitros.

Del líquido filtrado se toman 25 ml y se valoran en caliente con BaCl₂, hasta que no precipite más.

Obteniéndose: El número de mililitros.

N°1 ml * 0.075 = ácido cítrico en 10 ml.

N°2 ml * 0.0075 = ácido sulfúrico en 25 ml.

Por consiguiente:

$$\frac{N^{\circ}2 \text{ ml} \cdot 0.0075 \cdot 4 \cdot 100}{N^{\circ}1 \cdot 0.075 \cdot 10} = \frac{2}{0.075} \frac{N^{\circ}2 \text{ ml}}{N^{\circ}1 \text{ ml}} = 2.6$$

N°2 ml / N° 1 ml.

El resultado siempre debe estar comprendido entre 2 y 3.

2.1.8. DETERMINACIÓN DE LAS IMPUREZAS EN EL ÁCIDO CÍTRICO.

MATERIAS ORGÁNICAS.

Ácido Tartárico.

En 10 ml de agua destilada se disuelve 1gr de ácido cítrico. Se le agrega a 1 g de la muestra disuelta en 2 ml de agua, una solución de acetato de potasio y alcohol etílico. Si la solución se enturbia existe el tartárico.

Para cuantificar el tartárico se pesan 2 g de ácido cítrico y se disuelven en 4 ml de alcohol y se le añade 5 ml de una solución saturada de acetato de potasio en alcohol. Se agita durante unos 5 minutos, formándose el tartrato de potasio insoluble, el cual se filtra lavándose con una solución saturada en frío de bitartrato de potasio con alcohol. Se deseca y se pesa. El peso del tartárico será igual al peso del bitartrato, por un factor. Siendo el factor igual a 0.8.

Ácido Oxálico.

A una pequeña muestra de ácido cítrico, disuelto en agua, se le agrega NaOH hasta neutralizarse, se acidula con ácido acético y se le añade una solución de cloruro de calcio. Se filtra y el precipitado de oxalato de calcio se lava con agua caliente y se pesa.

El peso del oxálico = peso de oxalato * factor.

Otros Ácidos.

Para comprobar de una manera rápida y práctica si el ácido cítrico no contiene otros ácidos se disuelve un 1gr de ácido cítrico en agua y se valora con KOH N en presencia de fenolftaleína.

1 ml de KOH equivale a 0.068 g de ácido cítrico cristalizado.

1 g de ácido cítrico cristalizado equivale a 14.5 ml de KOH N.

2.1.9. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL ÁCIDO CÍTRICO.

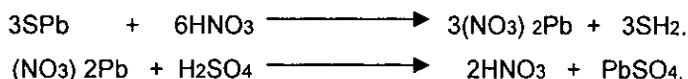
Calcinando 10 g de ácido cítrico hasta que las cenizas tomen un color blanco, si al separarse éstas tienen más del 0.25% indican que hay metales pesados que hay que investigar.

CALCIO.

La muestra pesada de ácido cítrico se disuelve en agua y se le agregan gotas de NH_4OH para alcalinizar y gotas de una solución de oxalato de amonio. Si hay enturbiamiento indica la presencia de calcio.

PLOMO.

Aproximadamente 50 g de ácido cítrico se calcinan, y a las cenizas se les trata con HNO_3 concentrado y un poco de ácido sulfúrico calentándose hasta que el Pb sea atacado, continuando este calentamiento hasta que empiecen a desprenderse humos blancos de SO_3 . Se deja enfriar, se diluye y se agrega más ácido sulfúrico y alcohol etílico hasta que se precipite totalmente el sulfato de plomo. Las reacciones que se verifican son las siguientes:



Se filtra y se lava con alcohol y agua hasta neutralizar. Se pesa el precipitado obteniéndose el porcentaje de plomo. El plomo se reconoce cualitativamente con crómato o con bicrómato alcalino dando un precipitado amarillento de crómato de plomo.

SULFÚRICO.

Se investiga su presencia en la masa que se está concentrando en el evaporador. Una muestra filtrada en un tubo de ensayo, se le agrega una cantidad igual de una solución de cloruro de calcio, agitándose, y se calienta a baño maría durante 2 minutos. Si precipita una pequeña cantidad de sulfato de calcio, existe el exceso de

ácido sulfúrico y entonces se pone un poco de Ca(OH)_2 en forma de lechada de cal dentro del evaporador, neutralizándose el ácido sulfúrico dando CaSO_4 que se separará mediante una filtración.

FIERRO.

Se determina colorimétricamente por ser muy exacto, usándose soluciones del tipo de Fe estándar, con 1 ml de HCl diluido, y 3 gotas de KMnO_4 N / 5. (1,2)

2.1.10. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ÁCIDO CÍTRICO.

El ácido cítrico, de fórmula $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pertenece al grupo de los ácidos monohidroxitricarboxílico y su fórmula desarrollada es la siguiente:

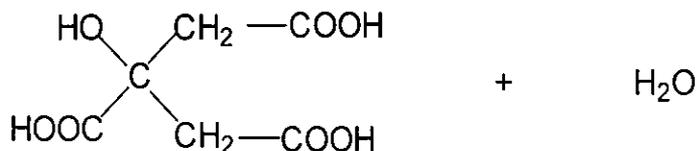
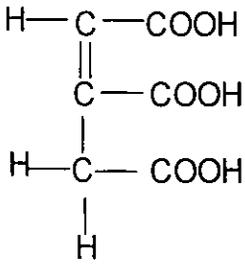
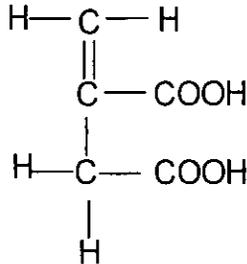


Figura 2.1.1. fórmula desarrollada del ácido cítrico.

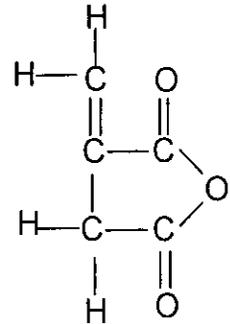
Cristaliza en prismas rómbicos incoloros, transparentes, inodoros, no higroscópicos, de sabor ácido, con una molécula de agua de cristalización que pierde a 100°C . y en parte también al aire seco. Funde el ácido anhidro a 153°C , a temperaturas más elevadas se descompone en ácidos aconítico, itacónico, citracónico y anhídridos como el anhídrido itacónico y anhídrido citracónico y agua. Es fácilmente soluble en agua (135:100 a 15°C ; 200:100 a la ebullición) y en alcohol (53:100 a 15°C y casi el doble en alcohol diluido al 30%) y poco éter (9: 100). (6)



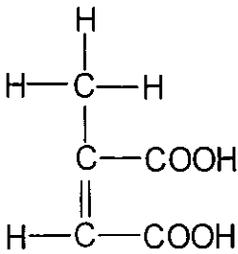
ÁCIDO
ACONÍTICO



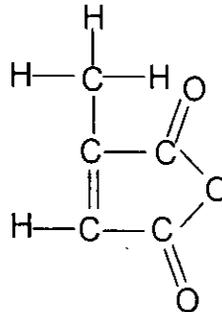
ÁCIDO
ITACÓNICO



ANHÍDRIDO
ITACÓNICO

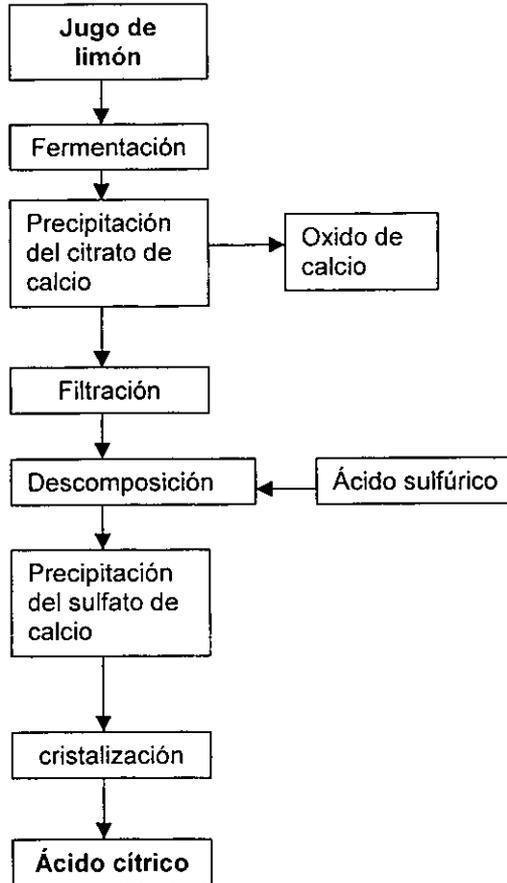


ÁCIDO
CITRACÓNICO



ANHÍDRIDO
CITRACÓNICO

2.1.11. DIAGRAMA DE PROCESO
PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO DEL LIMÓN.



B). - PECTINA.

2.2.1. NOMENCLATURA.

Sustancias pécticas. Se da esta denominación a carbohidratos coloidales complejos que se hallan en las plantas, formados por cadenas de moléculas de ácido galacturónico unidas por enlaces glicosídicos. El grupo carboxílico de algunos eslabones de ácido galacturónico está esterificado por el grupo metílico y otros carboxilos están neutralizados por una o más bases.

Protopectina. Sustancia péctica insoluble en agua que se halla en las plantas y que por hidrólisis restringida da ácidos pectínicos.

Ácido pectínico. Son ácidos poligalacturónicos (ácidos pécticos) de naturaleza coloidal en que algunos carboxilos se hallan esterificados por el metilo.

Ácido péctico. Nombre que se les da a los ácidos poligalacturónicos que no contienen grupos carboxilos esterificados.

Pectinas paucimetoxílicas. Son ácidos pectínicos de 3-7% de metóxidos, en contraste con el usual 7-12% de las pectinas. Generalmente se preparan con las pectinas de elevado contenido de éster por desesterificación parcial. (17)

2.2.2. ESTRUCTURA QUÍMICA.

La estructura de las sustancias pécticas, como la del ácido tetragalacturónico cíclico, y la estructura cíclica compuesta de cuatro moléculas de ácido galacturónico con una molécula de arabinosa y una molécula de galactosa. Al ser generalmente aceptada la concepción macromolecular de los polisacáricos, apareció como improbable la existencia del ácido tetra galacturónico como la estructura fundamental de las sustancias pécticas. Hacia 1938 se aceptó por todos que las sustancias pécticas están compuestas por cadenas rectilíneas de ácidos poligalacturónicos unidos por enlaces glicosídicos 1,4 según la fórmula de la figura 2.2.1. (17)

En el caso de la protopectina surgen nuevas complicaciones. La protopectina es insoluble en agua, pero se desdobra en ácidos pectínicos hidrosolubles por varios procedimientos, como su calentamiento con agua, tratamiento con ácidos, agentes de intercambios de iones. La razón de que la protopectina sea insoluble en agua no es muy clara. Se supuso que la protopectina es un compuesto complejo de absorción de celulosa y pectina; pero hoy se atribuye su insolubilidad a la formación de moléculas complejas por la participación de iones polivalentes. También se ha insinuado que la presencia de muy pequeñas proporciones de proteínas sea la causa de la insolubilidad, o que la protopectina esté formada por moléculas muy grandes de ácidos pectínicos que deben ser degradadas por algún medio para soltar los ácidos pectínicos solubles en el agua.(13)

2.2.3. FÓRMULA QUÍMICA DESARROLLADA DE LA PECTINA.

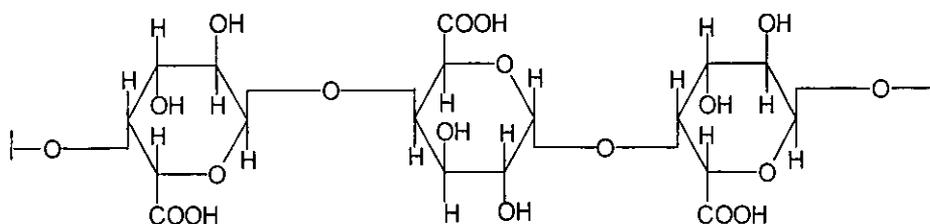


Figura 2.2.1. fórmula desarrollada del ácido pectico (ácido poligalacturónico).

2.2.4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA PECTINA.

El promedio de los pesos moleculares hallados en la pectina varía entre 30 000 y 300 000, según el origen, método de preparación y método de medición. Existen correlaciones entre el intervalo de los pesos moleculares y la viscosidad. Para la determinación del peso molecular se emplean varios métodos, entre ellos los de la viscosidad, velocidad de difusión, velocidad de sedimentación y presión osmótica.

La pectina purificada y seca es un sólido blanco o ligeramente coloreado, soluble en agua caliente hasta 2-3%. En el agua, la pectina en polvo forma grumos, viscosos por fuera y secos por dentro. Por esa razón, la pectina se mezcla siempre con azúcar y sales amortiguadoras u otras sustancias químicas, o se humedecen con etanol antes de añadirse al agua. Las pectinas de calidad inferior forman soluciones más concentradas. La propiedad más importante de la pectina es su capacidad para formar jaleas, con ácidos y azúcar. Por sus grupos carboxílicos libres, las pectinas y los ácidos pectínicos pueden formar sales y ser directamente valoradas por análisis volumétricos. EL pH de las soluciones es de 0.5-1.0% y de los ácidos pectínicos es de 3.2 a 3.4%.

EL tratamiento con ácidos desesterifica progresivamente los ácidos pectínicos; con ácido caliente suficientemente concentrado se produce una completa descarboxilación. En condiciones adecuadas, la cantidad de dióxido de carbono desprendido es exactamente la que señala la teoría; por consiguiente, este método suele usarse para valorar los ácidos urónicos y los poliurónicos pécticos. Los álcalis desesterifican progresivamente a los ácidos pécticos y causan alteraciones por degradación. Las sustancias pécticas son algo reductoras, acción que depende de las condiciones y el método empleado para hacer las mediciones.

Las soluciones de los ácidos pécticos y pectínicos se degradan con el tiempo (envejecimiento), transformación que se acelera por el calor. Las pectinas de elevado éster (de 8 a 14% de metoxilo, o más 50% de los carboxilos esterificados) tienen su viscosidad máxima alrededor del pH = 6, mientras que la viscosidad de

los ácidos pectínicos de bajo éster se acrecientan con el descenso del pH, y las soluciones se convierten en gel por debajo del $\text{pH} = 2$. Las sustancias pécticas en solución muestran la doble refracción. La rotación óptica específica de los ácidos pécticos y pectínicos fluctúa entre $+150^\circ$ y 290° y depende de la composición macromolecular (13,17).

2.2.5. LA PECTINA EN LA NATURALEZA.

Durante algún tiempo se creyó que las sustancias pécticas estaban ausentes de los tejidos lignificados de las plantas, pero al aplicarle sistemas de extracción perfeccionados se descubrieron aquellas sustancias en todos los tejidos. En los tejidos jugosos de las plantas la cantidad de sustancia péctica es 0.5-1.0% del peso fresco; en la corteza de los frutos cítricos llega a ser de 3-4%. Los frutos sin madurar contienen protopectina, que por la maduración se transforman en ácidos pectínicos solubles en agua. La función de las sustancias pécticas es servir de cemento que mantiene unidas las células, las capas de células y las fibras de celulosa.(17)

2.2.6. MÉTODO DE OBTENCIÓN DE LAS PECTINA.

Como materia prima para fabricar las pectinas sólo ha alcanzado importancia comercial la cáscara de los frutos cítricos y consiste en hidrolizar la cáscara con ácido y luego precipitar con un solvente orgánico (como lo describe el diagrama 2.2.9 de la página 27). En la manufactura del jugo cítrico se elimina primeramente el aceite del pericarpio del fruto. Para ello se rompen las celdillas oleíferas por algún medio y se extrae el aceite con agua en exceso. Luego se separa el aceite por centrifugación, es importante calentar las cáscaras tan pronto como sea posible después de la eliminación del aceite y del jugo, pues las enzimas causan alteraciones perjudiciales a la buena calidad de la pectina. Se inactivan las enzimas por el rápido calentamiento a 93°C . Después se dejan enfriar las cáscaras, se pican y se lavan para quitar la mayor cantidad posible de azúcar y de materias de sabor. Las cáscaras lavadas se deshidratan antes de emplearse en la extracción de la pectina. La pectina se extrae de la cáscara por medio del ácido diluido. El grado de

acidez recomendado es pH = 1.8-3.0; el intervalo de pH = 2.6-2.8, es el comúnmente empleado. Se usan los ácidos tartárico, cítrico, láctico o fosfórico si el extracto ha de ser enviado al mercado como solución y el sulfúrico y el clorhídrico si la pectina ha de ser precipitada del extracto.

La proporción entre la materia prima y el agua acidulada es de 16 partes de agua por una parte de cáscara seca. El rendimiento de pectina aumenta con el mayor volumen de agua empleada, pero esto eleva la cantidad de extracto que ha de ser filtrado, bombeado, concentrado o tratado por precipitación. Cuanto más alta es la temperatura de extracción, más corta es la duración del calentamiento que rinde mayor número de unidades de jalea. Dos horas de calentamiento a 79-85°C o una hora a 95°C, son dos ejemplos; pero la acidez aplicada debe de ser tomada en consideración.

El extracto líquido se separa de la cáscara y éste se prensa. Se suele combinar la compresión con la acción de la fuerza centrífuga.

El extracto pectínico turbio se deja enfriar y reposar durante varias horas para su sedimentación. Cuando su temperatura ha descendido a unos 38°C, se eleva el pH del extracto a 4.5 y se agrega enzimas clarificadoras para descomponer el almidón, las dextrinas y algunas proteínas. Es muy importante que las enzimas amilolíticas (diastatas) estén desprovistas de actividad pectolíticas (amilasas exentas de pectinasas). Después de haberse descompuesto el almidón y las dextrinas (según el ensayo con yodo), el extracto es rápidamente calentado a 85°C, para inactivar las enzimas, se enfría en permutadores de calor tubulares o de placas y se filtra con la ayuda de diatomáceas en prensa filtro.

En la producción de pectina líquida, la solución de pectina, transparente y ligeramente coloreada, se concentra en evaporadores de efecto múltiple o en calderas de vacío hasta reducirla a un cuarto de su volumen. Después de ajustada su composición mediante la adición de tampones y otras adiciones, el concentrado líquido se vierte caliente en botellas esterilizadas para consumo familiar.

Para la preparación de la pectina en polvo, el extracto transparente o el extracto concentrado se precipita por medio de disolventes orgánicos o de soluciones de metales pesados. Se emplean el alcohol etílico especialmente desnaturalizado o el alcohol isopropílico. Uno u otro se agregan lentamente con vigorosa agitación; el precipitado se bombea sobre un tamiz de malla muy fina y se prensa. Para aumentar la deshidratación, se suspende el producto en alcohol y se comprime de nuevo. La torta se desmenuza y se seca en secaderos de bandejas a 80°C, se enfría, se muele, se tamiza, se normaliza y se envasa para la venta.

Por otro procedimiento se precipita la pectina del extracto por adición de algunas unidades por ciento de sulfato de cobre. Más comúnmente se agrega sulfato de aluminio y potasio (alumbre) y se aumenta el pH del extracto hasta 4.0-4.2. La pectina precipitada por sales de aluminio (pectina verde) se hace flotar insuflando aire en el tanque de precipitación, se hace pasar por un tamiz, se lava con agua fría y se prensa. En esta fase del procedimiento se puede eliminar el metal con alcohol etílico acidulado y se hace desaparecer el ácido con alcohol etílico neutral (o ligeramente alcalino). Se hacen nuevos lavados con alcohol etílico de concentración más elevada, se prensa la torta a temperatura inferior a 82°C, se seca y se muele.

(13)

2.2.7. USOS DE LA PECTINA.

Además de la importancia de las sustancias pécticas naturales como elementos integrantes de las frutas y de otras partes de las plantas, hemos de mencionar su papel en la producción de jugos de frutas y sus concentrados, en los vinos, en la deshidratación de los tejidos de las plantas, preparación de encurtidos, fabricación del azúcar de remolacha y en la de la cerveza. El uso principal de las pectinas comerciales es todavía la fabricación de jaleas y conservas de frutas. Se calcula que 75% de la producción mundial de pectinas se emplea en ese fin. Las industrias de productos de frutas emplean pectina líquida y pectina en polvo y algunas plantas fabrican su propia pectina para emplearla inmediatamente. Sin embargo,

debido a la creciente especialización de la producción y del personal técnico, está en aumento la tendencia a utilizar pectinas comerciales.

Las pectinas de elevado éster son eminentemente apropiadas para artículos alimenticios. Algunas de ellas se utilizan en las frutas congeladas para evitar el escape del líquido después de descongelación, como auxiliares en la hidratación de las frutas y de sus jugos, en la precipitación de la caseína de la leche, en la fabricación de productos de quesos de textura blanda, en revestimientos de quesos, en la confección de pastillas de goma, en productos de pastelería (especialmente en las capas de azúcar batida con claras de huevo), como estabilizadores en los helados, como emulsivo en las mayonesas y como revestimientos protectores.

La pectina puede emplearse solo o en combinación con el agar y el caolín, para la formación de laxantes y es ingrediente de muchos preparados para los infantes. La pectina es eficaz contra venenos en las intoxicaciones con metales pesados (mediante la formación de sales) y se usa en la formación de complejos que retrasan la acción de la insulina, penicilina, epinefrina, estreptomina. Gran variedad de cosméticos se prepara con las pectinas. En la preparación de medios de cultivo bacteriológico se emplean varios tipos de pectinas como medio de identificación de ciertos microorganismos y como sustituto del agar cuando éste se halla escaso. (12,13,14)

2.2.8. ANALISIS DE LA PECTINA.

Humedad (16). - Se toma una muestra de cáscara de naranja de aproximadamente 5gr Se pica y se coloca a una temperatura de 60°C, durante dos horas y se pesa.

Cenizas (16). - La muestra se coloca en un crisol tarado, se incinera primeramente con un mechero Bunsen hasta que ha sido convertida totalmente a carbón y se pasa a la mufla a 400- 500° C, durante media hora y se pesa.

Conductividad eléctrica (16). - Por medio del puente de Wheatstone.

PH.- Con un potenciómetro de Beckman.

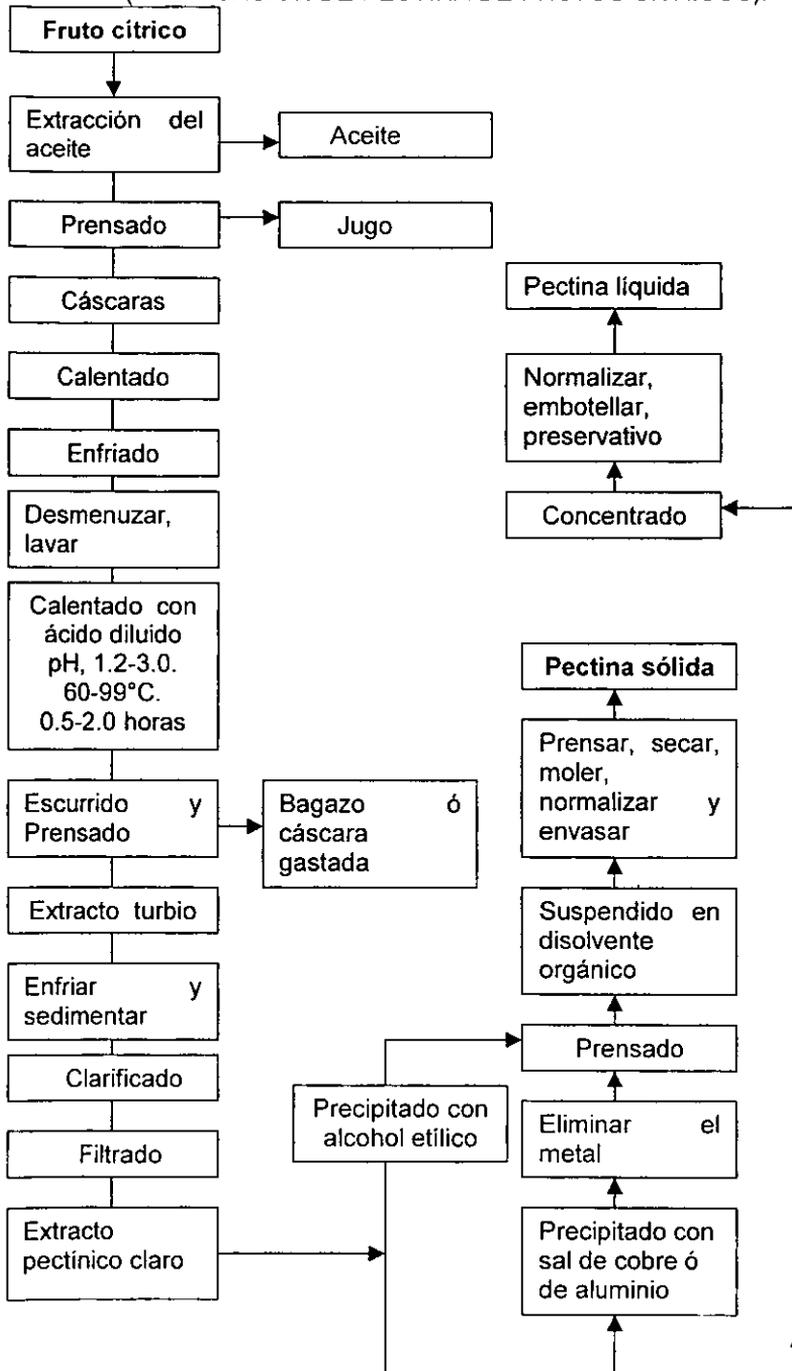
Viscosidad (15). - Se emplea un viscosímetro de Ostwal, a una temperatura de 50° C, se vierten 10 ml en el aparato y se cuenta el número de segundos que tarda en pasar el líquido de un aforé a otro. La operación se efectúa en un baño de agua caliente a 20° C.

Ácido Múxico (16). - La muestra se trata con ácido nítrico al 25% en volumen en un baño de vapor, formándose los cristales de dicho ácido.

Metóxido (18). - Se usa el método de Zeisel para la determinación del por ciento de metóxido en la pectina, usando el material para análisis microquímico. Se pesa de 2 a 4 mg de pectina de la muestra y se coloca en un matraz de destilación con ácido yodihídrico concentrado; el matraz tiene una conexión para pasar una corriente de bióxido de carbono que hace pasar el yoduro de metilo formado, en forma de burbujas a un bulbo que contiene una suspensión de fósforo rojo en agua, para disolver el ácido yodihídrico, se hace pasar el yoduro de metilo que burbujea en una solución de acetato de potasio y bromo para formar el bromuro de yodo, que con el exceso de bromo pasa a ácido yódico. Terminada la destilación se desconecta la corriente de bióxido de carbono y se le agrega ácido fórmico que elimina el exceso de bromo y se añade yoduro de potasio con almidón, para titular el yodo liberado y ésta se titula con una solución de tiosulfato de sodio a 1 N.

2.2.9. DIAGRAMA DE OPERACIÓN.

(FABRICACIÓN DE PECTINA DE FRUTOS CÍTRICOS).



C). – LIMONENO.

2.3.1. PRESENCIA EN LA NATURALEZA DEL LIMONENO.

El terpeno monocíclico de mayor importancia industrial es el limoneno ($C_{10}H_{16}$) y sus formas ópticamente inactivas como (d o racémica), el dextro limoneno (caverno, hesperineno), y el levo – limoneno. Las fuentes principales de los terpenos monocíclico son los aceites esenciales provenientes de naranja, toronja y limón; de estos frutos se puede obtener fácilmente aceite esencial con una riqueza superior al 90%. El rendimiento aproximado es de 0.35%. Pero el componente más importante del aroma y del sabor está contenidos en la porción oxigenada del aceite esencial, éste es el citrál (2.5-5.5%) que es el más característico. En la naturaleza encontramos de un 5 aun 6% de aceite esencial en el limón y en la naranja un 2% de aceite esencial (23).

2.3.2. Propiedades físicas.

Apariencia	Blanco aceitoso.
Olor	Fuerte aroma a naranja.
Gravedad específica	0.838-0.843.
Índice de refracción	1.4710-1.4740.
Rotación óptica	+96 grados.
Punto de flama	115°F.
Punto de ebullición	310°F.
Rango de evaporación	Medio.
Solubilidad en agua	Insoluble.
Porcentaje de volatilidad en volumen	95+%

2.3.3. OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL LIMONENO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE LA NARANJA.

Con el aumento en la producción de jugos (líquidos o congelados) a partir de frutos cítricos se aprovecha la corteza de la naranja para extraer el aceite esencial (del cual se extrae el dextro-limoneno). El aceite extraído por expresión en frío proviene de naranjas enteras, que por rotura de las vesículas oleíferas o por trituración de la cáscara se obtiene el aceite. Se obtiene el aceite destilado o fraccionando al vacío el jugo de la naranja o destilando el jugo obtenido de las prensas para elaboración de pulpa seca utilizada como alimento para ganado.

Para recuperar el aceite esencial de los frutos cítricos se sigue la destilación y en especial la destilación al vacío, se puede decir que es uno de los procesos más empleados y su propiedad más usada es el punto de ebullición que está arriba de los 100°C. Se puede hacer la destilación con agua a punto de ebullición siempre y cuando la piel esté mezclada o rota y esto es para que las vesículas que contienen el aceite estén desintegradas, el proceso es análogo al vacío.(23)

2.3.4. MÉTODO DE OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA NARANJA.

El método consiste en moler la fruta entera con la piel después de extraer el jugo en un desintegrador y sometiendo el producto a una destilación a vapor con presión reducida a una temperatura de 50 a 60°C. La baja temperatura nos da una cierta calidad de aceite esencial, pero generalmente tiene un olor y sabor característico siendo esta calidad inferior a la del aceite obtenido en máquinas de presión. Los aceites cítricos destilados no tienen color, generalmente no tienen residuos de humedad y un bajo contenido de ésteres y de aldehídos, sus demás cualidades son bastantes pobres, los aceites de las flores y de los granos pequeños se producen principalmente por el método de destilación. La producción de este aceite está confinada principalmente a la naranja agria. (19,20,23)

2.3.5. OBTENCIÓN DEL LIMONENO. ACEITE LIBRE DE TERPENOS.

Este proceso consiste primero en la eliminación de los terpenos (C₁₀) y sesquiterpenos (C₁₅), y obtener al limoneno puro del aceite esencial, a esto se le llama desterpenación o preparación del aceite libre de terpenos. En la naturaleza encontramos de un 5 a un 6 % de aceite esencial en el limón y en la naranja un 2% de aceite. El proceso de desterpenación (aceite libre de terpenos), se basa principalmente en la destilación fraccionada al vacío y otros métodos están basados en la solubilidad selectiva de varios constituyentes de estos aceites y a veces se utilizan los dos principios el de destilación y la solubilidad selectiva.

Muchos aceites cítricos contienen el 90% de d-limoneno que puede ser obtenido por destilación al vacío con una presión reducida y con una columna alta para el reflujo, como lo describe el diagrama de bloques descrito en la página 33.

La columna de reflujo tiene anillos pequeños o piezas de porcelana para prevenir que escapen los compuestos oxigenados, ya que hierven a una temperatura más alta que los terpenos, la precaución más importante que se debe tener es que el aceite que se obtenga tiene que estar completamente seco y de otra manera puede arrastrar los compuestos oxigenados. El líquido remanente está constituido por compuestos oxigenados, algunos sesquiterpenos y una considerable cantidad de esterooides y materia colorida, en algunos casos debe de ser eliminados los sesquiterpenos y esto se realiza mejor por medio de una destilación similar al vacío, preferentemente después de transferir la masa remanente a un equipo más pequeño en orden para obtener los compuestos oxigenados, el residuo se destila con vapor sin vacío y se colecta en un recipiente pequeño, entonces los esterooides y otras impurezas se quedan atrás. (19)

2.3.6. USOS DEL ACEITE ESENCIAL DE LA NARANJA.

Los principales constituyentes de los aceites cítricos son: a). - Los terpenos (el de mayor importancia es el d-LIMONENO de fórmula $C_{10}H_{16}$). b). - Los sesquiterpenos (C_{15}). c):- Los compuestos oxigenados. Pero los constituyentes importantes del olor y del sabor se hallan en la porción oxigenada; el capraldehído es el más característico de la naranja, pero están presentes en proporciones muy pequeñas, se utilizan para perfumes y para obtener extractos, como los saborizantes, para eso se utiliza la mayor parte de los aceites cítricos, en su forma concentrada.

Este aceite se emplea como saborizante en preparados farmacéuticos y como sucedáneo del aceite de trementina en ciertas medicinas; como saborizante en pastelería, bebidas gaseosas, en postres de gelatinas y caramelos, es ingrediente de jabones, cosméticos, lociones y perfumes. (19,20)

2.3.7. USOS DE LOS TERPENOS.

La mezcla de terpenos monocíclico se usa principalmente como disolvente. Una aplicación importante está en la recuperación del caucho para ablandar los desperdicios de este material. Su capacidad para disolver la hace útil en la elaboración de cementos (adhesivos) basado en caucho. También se emplea como disolvente para pinturas, barnices y otras sustancias de recubrimiento protector. En los acabados oleorresinosos actúa como agente para evitar el descascarillado.

Para la preparación de aditivos sulfurados para lubricantes en trabajos a presiones extremas, así como en su aplicación a las resinas sintéticas. También se le da un uso en la preparación de ciertos diácidos que son aplicados en la síntesis de resinas alquídicas para revestimientos protectores. (20)

2.3.8. USOS DEL d-LIMONENO.

Para hacer blanqueadores.

Desengrasantes.

Limpiadores.

Controladores de polvo.

Tratamientos de secado.

Agentes para lavar pisos.

Agentes para hacer humo.

Removedores de pinturas.

Solventes para trampas de grasa.

Limpiadores de manos.

Insecticidas.

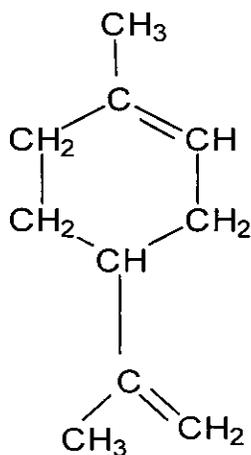
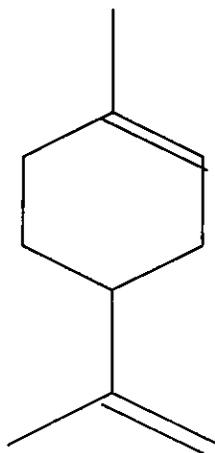
Agentes pulidores.

Removedores de alquitrán.

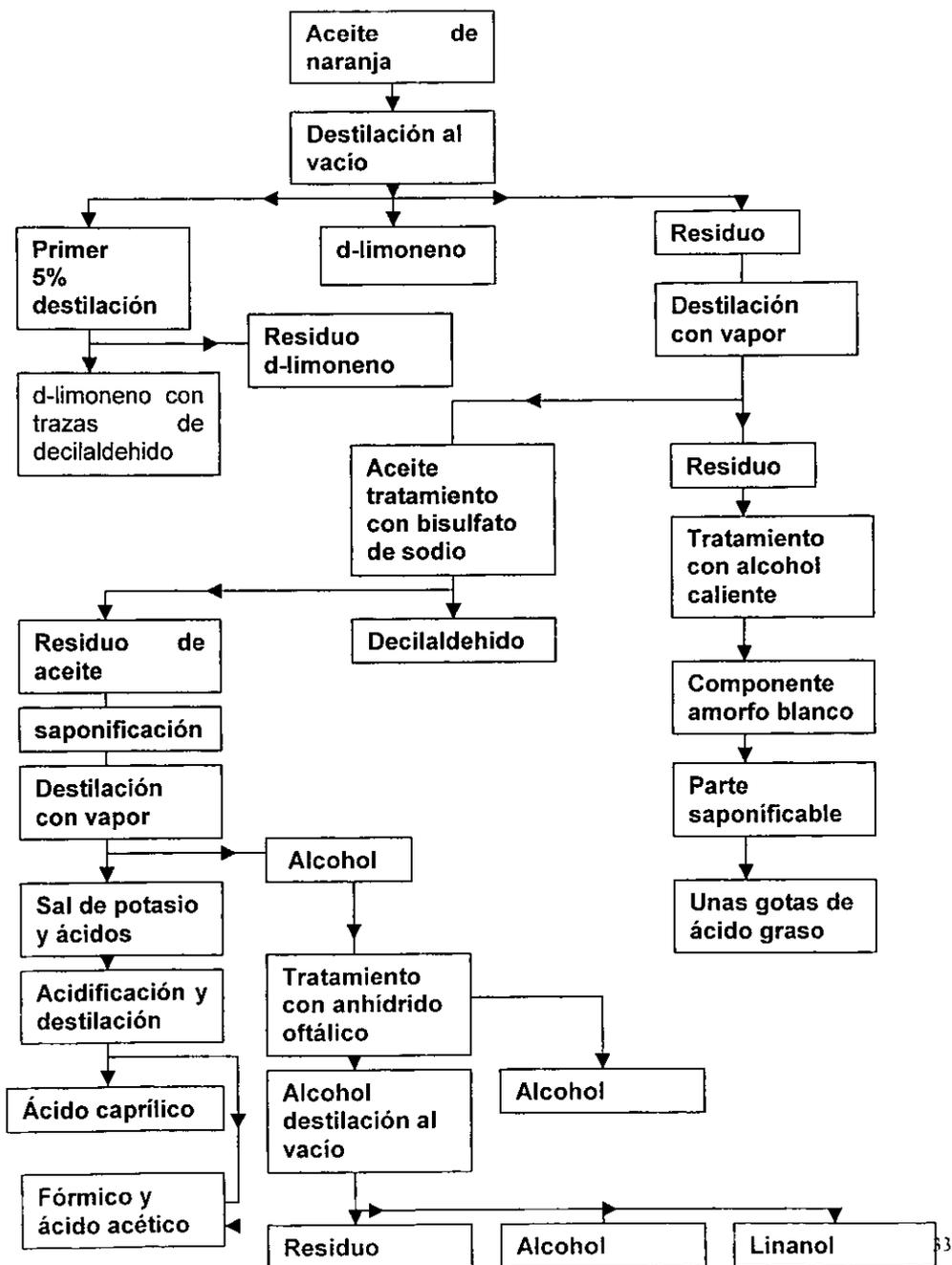
Vehículo de lavado para componentes.

Estos son algunos de los usos del d-limoneno aparte de los ya mencionados en los usos de los terpenos. (26)

2.3.9. FÓRMULA QUÍMICA DEL LIMONENO



2.3.8. DIAGRAMA DE BLOQUES.
2.3.9. OBTENCIÓN DEL d-LIMONENO Y DESCOMPOSICIÓN DEL ACEITE
ESENCIAL DE LA NARANJA.



Capítulo 3.

PROCESO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO DEL JUGO DE LA NARANJA.

3.1.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ÁCIDO CÍTRICO EN LA NARANJA.

El método de obtención que usaremos en este estudio está basado en la consideración de que la materia prima es el jugo de la naranja.

El procedimiento a seguir será el siguiente:

Obtención del citrato de calcio.

Obtenemos el jugo de la naranja, exprimiendo el fruto después de que le hemos quitado la cáscara, esto es para no lastimar las vesículas que se encuentran en la cáscara, de las cuales se extrae el aceite esencial en el proceso de obtención del limoneno.

Se centrifuga el jugo de la naranja para sedimentar toda la materia flotante, después se le agrega tierra de diatomacea para tener un mejor filtrado. Esto se hace por la siguiente razón, la fermentación debe de ser espontánea para no destruir al ácido cítrico, a diferencia del jugo de limón, en la naranja tiene un mayor contenido de azúcar, esto ocasiona que la fermentación sea más rápida y, por lo tanto, se degrada el ácido cítrico.

Se hicieron pruebas de fermentación en las cuales se encontró que la materia flotante se depositaba en el fondo en 6 horas y en un día completo el jugo de la naranja se encontraba ya fermentado. Esto hace suponer que ya no es una fermentación espontánea y degrada al ácido cítrico, por lo cual se toma la decisión de separar la materia flotante del jugo por medio de la centrifugación para evitar la pérdida del ácido cítrico.

El jugo se centrifugó para no perder el ácido cítrico y que sea más rápido el proceso. Después de todo este proceso se obtiene un líquido cristalino amarillento.

Una vez limpio el jugo se le lleva a la neutralización con óxido de calcio (CaO), bastante puro y al irlo agregando que sea poco a poco, si se agrega un exceso de CaO , la reacción se pasa al lado básico rompiendo así la neutralización y el líquido se torna de un color amarillo intenso, con la aparición de un precipitado blanco amarillento. Se le hace todo el tratamiento para la obtención de ácido cítrico y da como resultado que éste no aparece.

Después de la neutralización a la solución se le calienta hasta 60°C , se notará que cuando se llegue a la temperatura de 50°C , empezará a aparecer un precipitado blanco, y que cuando alcanza la temperatura de 60°C , y con reposo de 5 min. a esa temperatura aparece por completo todo el citrato de calcio que es un polvo fino blanco.

Se filtra el precipitado y se lava con agua caliente hasta que el agua de las lavadas ya no salga con color, esto se hace para separar toda la materia colorida y soluble; se notará que es un precipitado blanco y si se le seca, adquiere un olor similar a la de la cal apagada.

Descomposición del citrato.

La descomposición del citrato de calcio se efectúa por medio de ácido sulfúrico diluido en razón de (1:5).

Se coloca el citrato de calcio obtenido en un vaso de precipitación suspendiéndolo en agua, se agrega ácido sulfúrico diluido, poco a poco lo suficiente para descomponer la solución y dejar libre al ácido cítrico. En esta solución de ácido sulfúrico ya debe de estar presente un exceso del .02% de ácido sulfúrico concentrado. Se podrá apreciar que después de algunos minutos aparece un precipitado blanco en el fondo y la solución se torna transparente; esto es porque se ha depositado el sulfato de calcio que es insoluble y en la solución ha quedado el ácido cítrico libre.

La solución se filtra para separar el sulfato de calcio, a este precipitado se le lava con agua, para separar todo el ácido cítrico que se haya ido en el sulfato de calcio ya que el cítrico es soluble en agua.

Concentración.

La solución de ácido cítrico se pone a concentrar en un vaso de precipitado, a presión atmosférica y se nota que aparece un precipitado, éste no es el ácido cítrico, éste es el sulfato de calcio que se fue mezclado en la solución y está cristalizando. Se filtra para separar al sulfato de calcio cristalizado y se pone nuevamente a concentrar, pero al vacío para no quemar la solución. En caso contrario la solución se pondrá mielosa y se corre el riesgo de que se pueda degradar el ácido cítrico por el calor y hasta quemarse la solución. La densidad a la que tiene que llegar es de 1.6 g/ml.

Cristalización.

El concentrado se pone a enfriar para que cristalice. Después que cristalizó los cristales se lavan con agua fría, se le seca para tomar su rendimiento. Los cristales obtenidos son blancos con una estructura rómbica. Todo esto queda resumido en el diagrama 3.1.3. de la página 46.

3.1.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO.

Esta sección se divide en tres partes.

1. Experimentación con muestras de 100 ml de jugo de naranja.
2. Experimentación con muestras de 500 ml de jugo de naranja.
3. Experimentación con muestras de 1000 ml de jugo de naranja.

Se acepta que 100 ml de jugo de naranja son igual a 100 g de jugo de naranja, esto es porque su densidad es prácticamente igual a la del agua, de 1 g/ml.

En esta etapa se tomaron tres muestras de las cuales se presentan los resultados en la tabla 3.1.1.

Muestras del jugo del día	Gramos obtenidos de citrato de calcio	Muestras de jugo fermentado	Gramos obtenidos de citrato de calcio
100 ml	3.72	100 ml	2.30
100 ml	.65	100 ml	0.49
150 ml	1.10	150 ml	0.830

Tabla 3.1.1. Gramos obtenidos de citrato de calcio en muestras de 100 ml de la fermentación y en el jugo del día.

De la figura 3.1.1. se puede observar que en la tabla los gramos obtenidos de citrato de calcio están muy altos o muy bajos.

Esto se explicaría por algunas razones como:

1. El producto no está bien seco y por lo tanto tiene una gran humedad.
2. Los productos están secados a 150°C, de temperatura y durante una hora.
3. También se puede observar que en la fermentación tiene una ligera variación en el peso, esto se debe a que el cítrico se degrada con la fermentación y, por lo tanto, disminuye el citrato de calcio obtenido,
4. En la naranja, la fermentación espontánea, se lleva a cabo en uno o en dos días (esto depende de qué tan ácida o qué tan dulce esté la naranja) y eso ya presenta disminución en el peso del citrato de calcio.

5. En la neutralización del jugo de la naranja se le fue adicionando CaO. Cada adición de CaO fue de 0.06 g y se neutraliza en 5 adiciones, por lo tanto, el CaO gastado es 0.3g y con esa cantidad se obtienen 0.65 g de citrato de calcio que está reportado en la tabla 3.1.1.
6. En la fermentación fue igual la adición del CaO, en cada adición iban 0.06g de CaO, neutralizándose en 4 adiciones y nos da de .024 g de CaO gastado, por lo tanto dando 0.49 g de citrato de calcio en tablas. Esto nos hace pensar que entonces en 100 ml de jugo se tiene aproximadamente 0.65 g de citrato de calcio. Para obtener un gramo aproximado de citrato de calcio se debe de neutralizar una solución de 150 ml de jugo de naranja limpio en 0.400 g de CaO aproximadamente.
7. Finalmente, 150 ml de jugo de naranja se neutralizaron con 7 adiciones de 0.06 g de CaO, lo cual da 0.42 g de CaO. Con esto se obtiene un gramo de citrato de calcio aproximadamente.

A continuación se presenta la gráfica 3.1.2. de pH vs concentración de óxido de calcio (CaO).

Para la construcción de esta gráfica se utilizaron 2 tipos de muestras de 100 ml cada una, una de las muestras contenía jugo fermentado y la otra muestra contiene jugo sin fermentar. En esta gráfica se puede apreciar claramente como va variando el pH con respecto a los ml de CaO agregado, esto quiere decir entonces que en la muestra donde se requiere menor cantidad de CaO para su neutralización existirá poco ácido cítrico, reflejándose en las curvas de neutralización y en la cantidad de CaO ocupado en la neutralización y en el cambio de pH rápido. Esta muestra fue la del jugo fermentado.

En cambio en la que se ocupó más CaO para su neutralización y su pH cambio más lento fue la del jugo sin fermentar, suponiéndose entonces que existe una mayor cantidad de ácido cítrico en esta muestra en comparación con la del jugo fermentado.

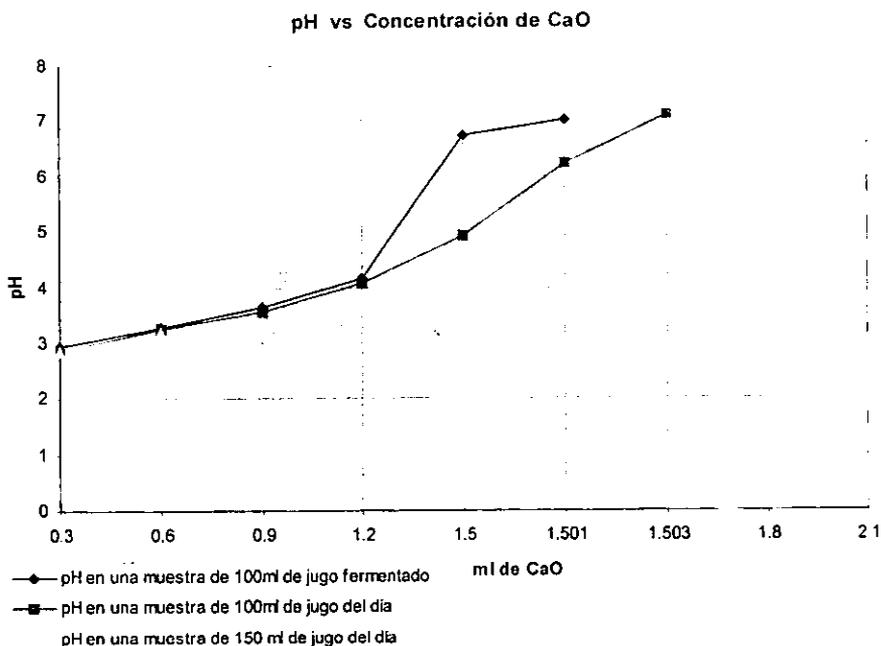


Gráfico 3.1.2. De pH con respecto a la adición del CaO en el al jugo del día y en el fermentado

De la gráfica 3.1.2. Se puede apreciar una tercera línea, esta es una muestra de 150 ml de jugo del día cuya función es demostrar la presencia de 1 g de citrato de calcio en comparación con las muestras de 100 ml, en función de pH y concentración de CaO agregado para 150 ml de jugo del día.

PASO DOS.

Ya que 0.42 g de CaO neutralizan 150 ml de jugo de naranja y éstos nos dan 1 g de citrato de calcio, entonces para neutralizar 500 ml de jugo de naranja se ocuparan 1.4 g de CaO, y se obtendrá 3.33 g de citrato de calcio. En la tabla 3.1.3 se dan los resultados de dicha suposición en la fermentación y el jugo del día.

Muestras a 150°C 1hr	Gramos de citrato de calcio	% en peso de citrato de calcio
1- 500 ml de jugo del día	3.24	.648
2- 500 ml de jugo fermentado	3.88	0.776
3- 500 ml de jugo del día	5.88	1.176
Muestras secadas a 50°C en 12 hr.		
1- 500 ml de jugo del día	3.53	0.706
2- 500 ml de jugo del día	3.58	0.716
3- 500 ml de jugo fermentado	1.79	0.358
4- 500 ml de jugo fermentado	1.70	0.340

Tabla 3.1.3. Cantidad obtenida de citrato de calcio en diferentes técnicas de secado

la tabla 3.1.3. se observa que en la tabla se dan resultados que varían. Unos de los primeros datos están reportados como sigue: secados a 150°C en 1 hr y están neutralizados con una solución de 8 g de CaO en 40 ml de agua, estos datos se hicieron al azar para que fueran comparables con los resultados de suposición.

Y los cuatro últimos restantes se hicieron cuantitativamente reflejando que no sólo se ocupó 1.40 g de CaO sino que se ocuparon 1.89 g de CaO y dando resultados de pesos de 3.58 g y 3.53 g de citrato de calcio en el jugo del día. Y en la fermentación nos da pesos de 1.79 g y 1.70 g de citrato de calcio. Gastando 0.720 g de CaO para su neutralización, entonces comprobando que:

1. La razón supuesta de que 1 gramo de ácido cítrico se neutraliza con 0.420 g de CaO aproximadamente y por lo tanto dando 1 gramo de citrato de calcio con esa cantidad y que un gramo de citrato de calcio se pueden obtener de 150 ml de jugo de naranja limpio.
2. El peso esperado era de 3.33 g y nos da de 3.5 g más pérdidas en las lavadas, esto nos indica que entonces es un buen acercamiento para suponer cuánto

Citrato de calcio se espera obtener y, por lo tanto, suponer cuánto ácido cítrico está libre en la naranja.

3. También indica que en la fermentación hay pérdidas de ácido cítrico, reflejando en los pesos y en las curvas de neutralización.
4. Entonces se puede suponer que 0.7% es el porcentaje de ácido cítrico libre en la naranja y es correcto.

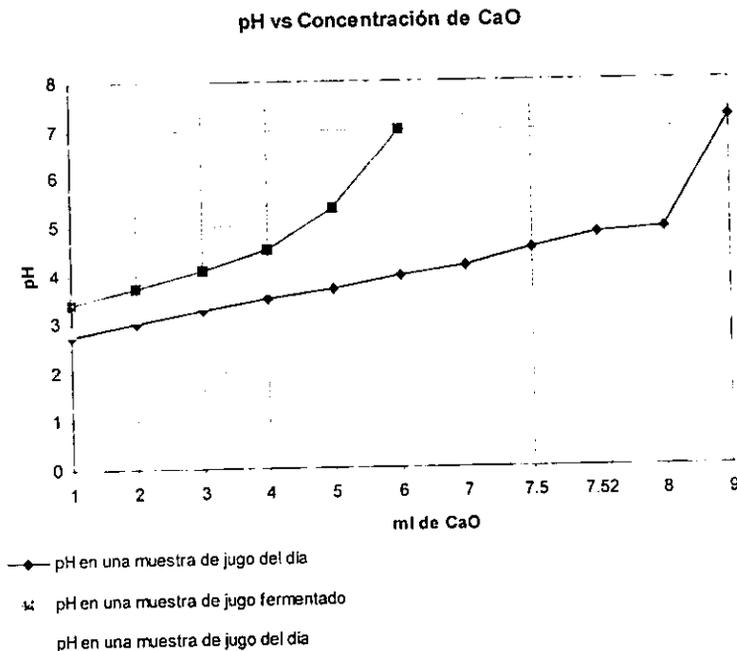


Gráfico 3.1.4 De comparación con el gráfico 3.1.2, este esta hecho al azhar en comparación con el que esta realizado cuantitativamente

Del gráfico 3.1.4. Podemos ver que está todo hecho al azhar, para que sea la comparación y así justificar que son similares, entonces la suposición sobre la neutralización es correcta y se puede aceptar el resultado.

PASO NÚMERO TRES.

En esta parte se tomaron muestras de 1 litro de jugo de naranja, para comprobar que las suposiciones son las correctas y en la figura 3.1.5. se da una tabla con los valores de estos resultados.

Muestras	Gramos obtenidos de citrato de calcio	% en peso de citrato de calcio	Gramos obtenidos de ácido cítrico	% en peso de ácido cítrico
1 litro de jugo	7.5	0.75	5.3	70.66
1 litro de jugo	7.88	0.788	5.5	69.74
1 litro de jugo	8.48	0.848	5.9	70.75
1 litro de jugo	7.95	0.795	5.56	69.93
500 ml de jugo	3.69	0.738	2.58	69.91

Tabla 3.1.5. Cantidad obtenida de citrato de calcio y ácido cítrico en 1 litro de jugo

De la tabla 3.1.5. se puede observar que 0.7% es en realidad lo que se obtiene de citrato de calcio y éste corresponde al ácido cítrico libre contenido en la naranja. También se puede ver que de ese citrato de calcio obtenido se puede extraer un 70% en promedio de ácido cítrico, en donde se tiene pérdidas en las lavadas y ácido que no se separó del sulfato de calcio.

A continuación se presenta una tabla en la figura 3.1.6. en donde se arrojan datos de cuánta cáscara se obtiene de un kilo de naranja y el volumen obtenido de jugo de naranja.

Capítulo 3
Desarrollo experimental
del ácido cítrico

Muestras de naranja	Gramos de cáscara obtenida	Ml de jugo obtenido
1 kilo de naranja	241 g	522
1 kilo de naranja	221	520
1 kilo de naranja	224	530
1 kilo de naranja	234	480
1 kilo de naranja	234	510
1 kilo de naranja	234	526
1 kilo de naranja	223	520
1 kilo de naranja	277	484
1 kilo de naranja	308	460
1 kilo de naranja	230	500
1 kilo de naranja	240	460
1 kilo de naranja	200	500
Total en promedio	238	501

Tabla 3.1.6 Cantidad de cáscara que se obtiene en un kilo de naranja

De la tabla 3.1.6. se puede apreciar que entonces vamos a tener un promedio de 200 g de cáscara en la naranja y un volumen de 500 ml de jugo, entonces para obtener un kilo o un litro de jugo se requiere un promedio de 2 kilos de naranja.

A continuación en la tabla 3.1.7. se presentan datos de cuanto naranja se procesaría para obtener nuestros productos, resultados son los siguientes.

Muestras de naranja	Volumen de jugo	Gramos de citrato de calcio	Gramos de ácido cítrico
1 kilo de naranja	500 ml	3.5 g	2.5 g
2 kilos de naranja	1000 ml	7 g	5 g
1 ton. de naranja	5000 ml	3.5 kilos.	2.5 kilos.
2 ton. de naranja	1 ton. de jugo	7 kilos.	5 kilos.
285.71 ton. de naranja	142.85 ton. de jugo	1 ton.	714 kilos.

Tabla 3.1.7. Cantidad de citrato de calcio y ácido cítrico obtenidos en toneladas de naranja.

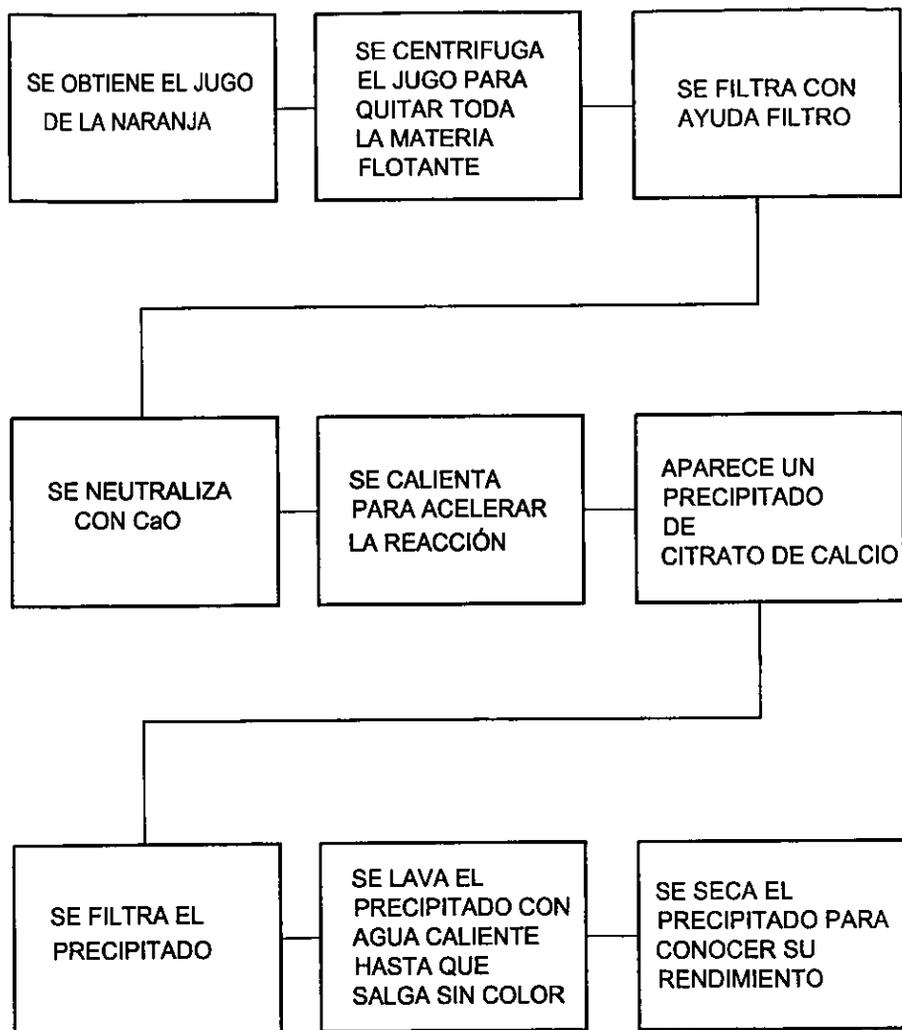


Figura 3.1.8. Diagrama de bloques para la obtención de citrato de calcio

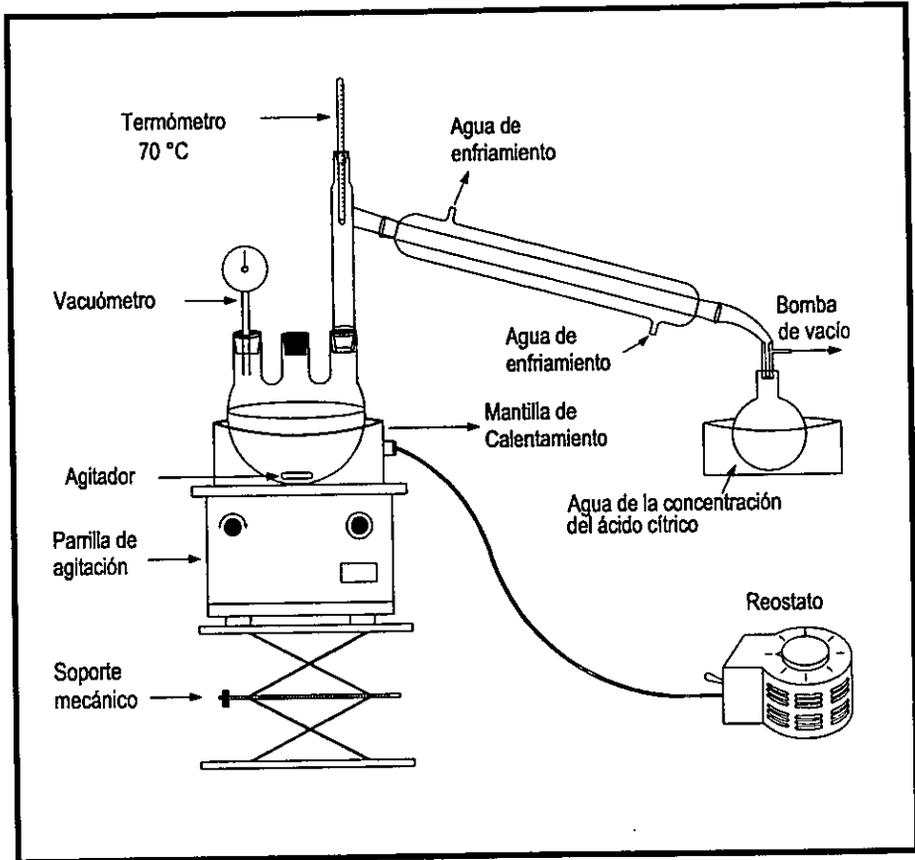
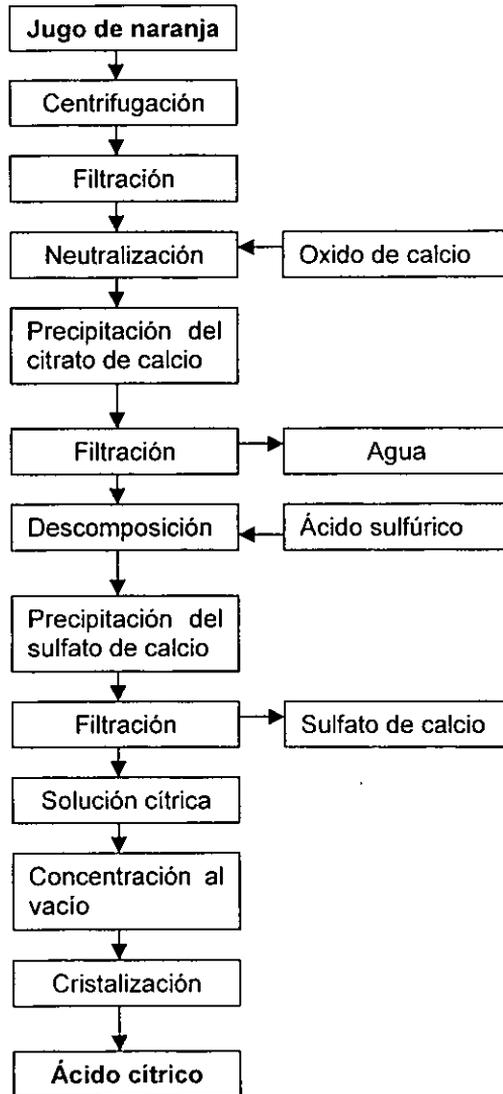


Figura 3.1.9 Diagrama donde se lleva a cabo una concentración al vacío de la solución cítrica para inducir la cristalización. También sirve para hacer la concentración al vacío del extracto pectínico.

3.1.3. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO DE LA NARANJA DE ACUERDO A LA EXPERIMENTACIÓN REALIZADA.



3.2.0. PROCESO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE PECTINA DE LA CÁSCARA DE LA NARANJA.

3.2.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DE LA PECTINA .

El proceso para la obtención de la pectina de buena calidad es un proceso simple, sin embargo, en la práctica deberá tenerse cuidado con el control de temperaturas y presiones para evitar el sobrecalentamiento y degradación del producto; a continuación se describirá el proceso para la obtención de pectina a nivel laboratorio:

Obtención de la cáscara.

Se obtiene la cáscara de la naranja pelándola, de tal forma que no separemos el tejido blanco porque es ahí donde se encuentra la pectina. Se efectuaron diversas operaciones con la materia prima con el objeto de conocer cuáles eran las condiciones óptimas para llevar a cabo este trabajo.

Primero se cortó una parte de la materia prima en trozos, aproximadamente 2 cm y el segundo se molió en una licuadora, encontrándose que esta última es la que mayor rendimiento produce, pues aumenta la superficie de contacto del bagazo y por consecuencia la hidrólisis.

La cáscara se cortó y se mezcló hasta tenerla uniforme. Se determinó la humedad, se pesó entonces una cantidad de cáscara de acuerdo con su contenido de humedad, para tener cierta cantidad de sólidos constantes.

Extracción de la pectina.

La extracción propiamente se inicia con la hidrólisis que puede ser ácida, alcalina o enzimática, la hidrólisis más empleada es la del tipo ácido para lo cual se puede utilizar, ácido clorhídrico normalizado. La utilización del ácido clorhídrico es muy conveniente por su poder hidrolizante, aunque cuenta con una desventaja en los desechos, ya que éstos deben ser tratados para evitar el desecho de desperdicios ácidos.

La cáscara molida se pone en un recipiente para agregarle agua acidulada con ácido clorhídrico al 1. Normal. Esta solución se trabajó a pH =2. el agua agregada se mezcla con la cáscara en relación de 1/16 partes de agua acidulada. Una vez que se ajusta la solución con el pH se le vacía en el equipo para llevar a cabo la hidrólisis a una temperatura de 85°C, durante 30 min. Más adelante, en la parte experimental, se explicará por qué de esta temperatura y tiempo.

Filtración del líquido pectínico.

Después de terminada la hidrólisis se filtra la solución para separar la cáscara ya gastada, se exprime la cáscara en una malla muy fina para sacar la pectina que se forma por la maduración del fruto y obtener todo el líquido pectínico que se pueda quedar en las cáscaras. La coloración de la solución es de una tonalidad de amarillo limón y transparente.

Obtención de la pectina en polvo y su precipitación con alcohol.

La solución se evapora hasta un cuarto de su volumen inicial, para evitar que al momento de la precipitación con alcohol se utilice mayor volumen de éste y haciendo esto se obtiene una masa uniforme y no regada como en el caso de que no se le concentre y en este caso se le agrega más alcohol, y se dispersará más y obtendrá una pésima filtración. La masa pectínica se suspende en más alcohol para facilitar la deshidratación.

La pectina se deshidrata, se comprime y se desmenuza para ponerse a secar a 80°C, durante dos horas. Se le toma su humedad para saber qué porcentaje tiene y se muele la pectina. El proceso queda descrito en el diagrama 3.2.3. de la página 55.

3.2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCION DE PECTINA EN LA CÁSCARA DE LA NARANJA.

Primero: La experimentación se dividirá en 2 partes.

La primera consistirá en analizar y escoger cuál es el camino a seguir para obtener los más altos rendimientos del producto.

La segunda etapa nos dirá cuál es el rendimiento del producto obtenido siguiendo lo propuesto en la primera, con fines de utilizar mayor cantidad de materia.

PRIMERA ETAPA.

Para la experimentación, utilizaremos una solución de 100 g de cáscara en 600 ml de agua acidulada con ácido clorhídrico a 1.0 N llevando a $\text{pH} = 2$, y considerando 2 temperaturas. La pectina en base seca se identificará como B.S. Los resultados se dan en la tabla 3.2.1.

Tiempo en min.	% de pectina a 85°C en B.S.	% de pectina a 95°C en B.S.	Gramos de pectina obtenidos a 85°C.	Gramos de pectina obtenidos a 95°C.
30	10.76	13.66	3.21	4.10
60	12.66	14.00	3.80	4.2
120	13.33	14.66	4.00	4.4

Tabla 3.2.1. Cantidad obtenida de pectina a diferentes tiempos en dos temperaturas

En la cáscara se encontró que varía de 70 a 80% la humedad, en este caso se le considerará de 70% de humedad, por las variaciones de la humedad en la cáscara. Por eso siempre nos referiremos a una solución en base seca (B.S.), y se considerará de acuerdo a los datos de humedad como el 30% de sólido sin humedad.

De esta tabla 3.2.1. podemos ver que entre los 30 y los 60 min se obtiene un buen porcentaje de pectina en base seca y que es mínima la diferencia en los pesos obtenidos, por lo tanto por razones de costo se optaría por un tiempo de 30 min. para dar una temperatura óptima.

Se mantiene el tiempo de calentamiento observado anteriormente y un pH constante, variando la temperatura se obtienen los datos que se encuentran en la tabla 3.2.2. Para esto se considera un pH=2 y un tiempo de calentamiento de 30 min.

Temperatura °C	% de pectina en B.S.	Gramos de pectina obtenidos en B.S.
60	5.33	1.60
75	5.5	1.65
85	10.7	3.21
95 (ebullición)	13.66	4.40

Tabla 3.2.2. Cantidad de pectina a diferentes temperaturas

Se observa en la tabla 3.2.2. que a 85°C, se obtiene un buen porcentaje de pectina.

La última condición es el pH, el cual se obtiene manteniendo el tiempo constante y la temperatura.

Los datos se presentan en la tabla siguiente de la figura 3.2.3. en donde las condiciones son constantes de tiempo y temperatura (30 min. 85°C).

PH	% pectina en base seca
5.14	4.21
3.9	5.28
3.3	5.42
2.91	6.20
2.3	6.83
2.1	8.04
2.0	10.70
1.9	12.44
1.4	9.66
1.3	5.49

Tabla 3.2.3. Cantidad de pectina a diferente pH.

De la tabla 3.2.3. se observa que entre un pH = 1.9 y 2.1 son los ideales para obtener una buena cantidad de pectina.

SEGUNDA ETAPA.

En esta parte se dividirá en tres grupos:

1. Cuando se toman muestras de 100 g de cáscara.
2. Cuando se toman muestras de 500 g de cáscara.
3. Cuando se toman muestras de 1 kilo de cáscara.

PASO UNO.

1. - Se tomaron 6 muestras de 100 g de cáscara en 600 ml de agua acidulada con ácido clorhídrico a 1.0 N y un pH = 2 (esto sería igual a 30 g de cáscara seca de acuerdo con su humedad de 70%).

En la tabla 3.2.4. se dan los datos de valores de cuántos gramos de pectina se obtiene y los porcentajes de base seca y base húmeda de acuerdo a las 6 muestras.

Capítulo 3
Desarrollo experimental
de la pectina

Muestras	Gramos de pectina	% de pectina en B.S.	% de pectina B.H.
1	4.22	14.06	4.2
2	4.13	13.66	4.1
3	3.54	11.80	3.5
4	3.35	11.16	3.3
5	1.94	6.4	1.9
6	3.91	13.03	3.9
Promedio Total	3.50	11.69	3.5

Tabla 3.2.4. Pectina obtenida en diferentes muestras de 100 g de cáscara

Se obtienen varios resultados de pectina, esto se hace para saber cuánto se obtiene en promedio de una cierta muestra repetida varias veces. Como se puede ver en la tabla 3.2.4. los promedios en gramos obtenidos están en 3.5 g y entonces se puede suponer que su rendimiento será de 3.5 g y su porcentaje en base húmeda es de 3.5% y de base seca 11.69% en promedio.

Con estos datos se puede suponer que en 500 g de cáscara se esperaría un porcentaje igual, se comprobó que sí, y lo podemos ver en la tabla 3.2.5.

Muestras de 500 g de cáscara	Gramos de pectina en B.S.	% de pectina en B.S.	% de pectina en B.H.
1	18.00	12	3.6
2	17.77	11.84	3.5
3	16.97	11.31	3.39
4	16.21	10.80	3.2
5	12.69	8.46	2.53
6	13.21	8.80	2.64
7	12.89	8.59	2.57
8	13.10	8.73	2.62

Tabla 3.2.5. Cantidad de pectina obtenida en varias muestras de 500 g de cáscara.

En la tabla 3.2.5. se observan 2 cosas: una, se confirman los resultados esperados y también se ven datos muy bajos, esto es porque en la naranja la cáscara usada estaba ya seca, por eso dan estos resultados, entonces si se cumple lo propuesto y en un kilo de naranja se obtiene en promedio 35 g o menos de acuerdo con la naranja, un porcentaje de 3.5% de pectina en cáscara con humedad y 11.69 g le corresponden 11.69% de pectina en cáscara sin humedad.

Se tomaron 4 muestras de 1 kilo y se comprobó así lo propuesto, entonces lo podemos tomar como bueno, y se puede afirmar que en la naranja existe de un 3 a 4 % de pectina, los resultados se presentan en la tabla 3.2.6.

Muestras de 1 kilo	Gramos de pectina en B.S.	% de pectina en B.S.	% de pectina en B.H.
1	35.70	11.9	3.57
2	33.94	11.3	3.39
3	32.42	10.80	3.2
4	35.26	11.75	3.5

Tabla 3.2.6. Cantidad de pectina obtenida en muestras de un kilo de naranja.

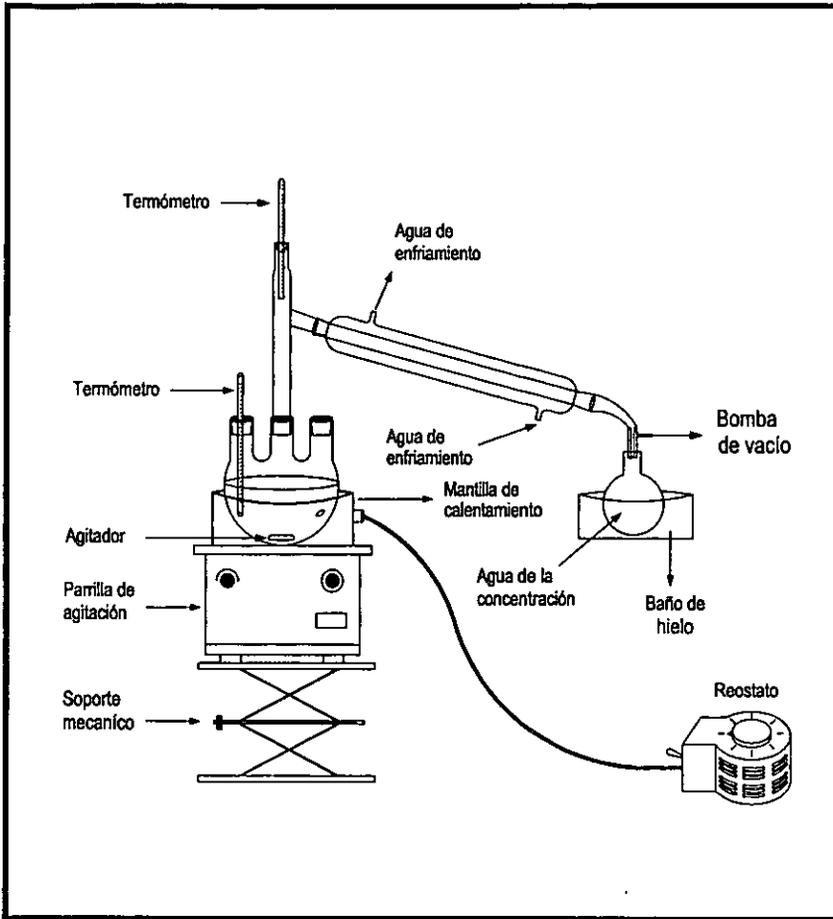
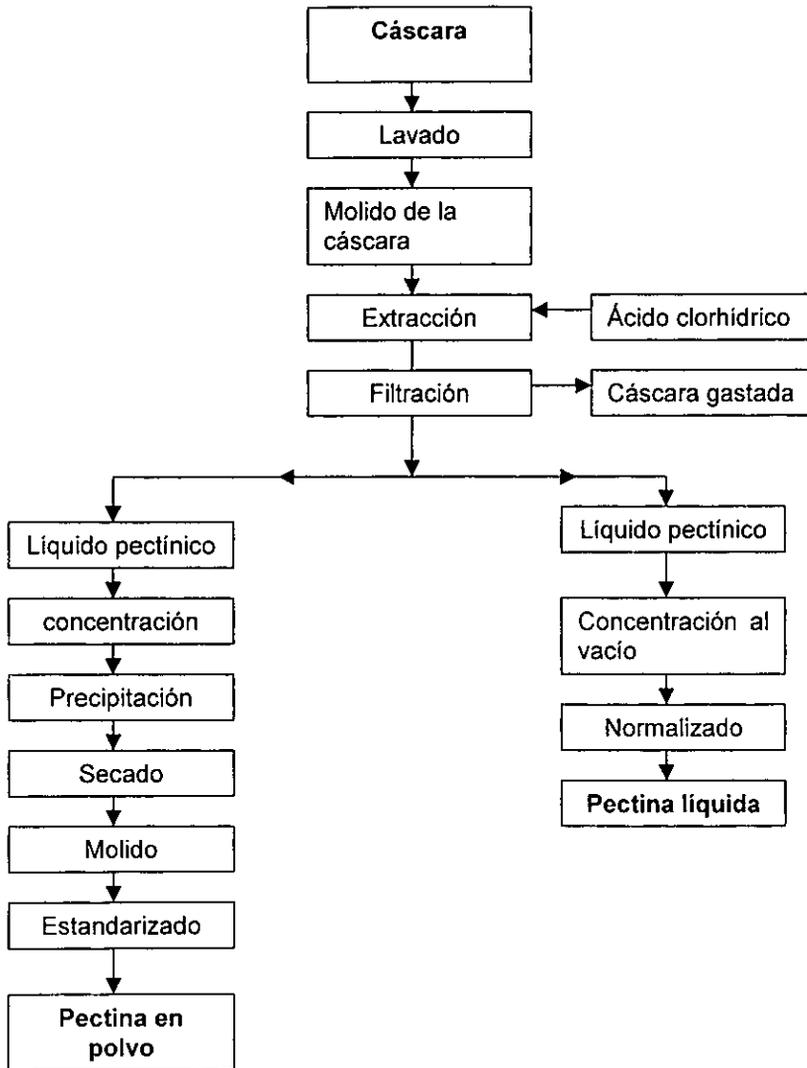


Figura 3.2.8. Diagrama donde se muestra la concentración al vacío del extracto pectínico

3.2.3. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE PECTINA EN LA NARANJA DE ACUERDO A LA EXPERIMENTACIÓN.



3.3.0. PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DEL LIMONENO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE LA NARANJA.

3.3.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL LIMONENO.

La cáscara se cortó y se mezcló con suficiente agua en una licuadora hasta tenerla uniforme. Antes de mezclarse se pesó una cantidad de cáscara para saber cuál era su rendimiento. Esto se hizo porque hay que romper las vesículas en donde está contenido el aceite.

Obtención del aceite esencial.

Una vez hecha la mezcla se pone en un aparato para llevarse a cabo una destilación por arrastre de vapor, primeramente se precalienta la cáscara, una vez que ha alcanzado cierta temperatura, se arrastra con vapor todo el aceite esencial que está libre en la solución de cáscara + agua. Cuando se empieza a destilar no se distinguen todavía el aceite, al aumentar su volumen del destilado se distingue las dos fases, la del agua y el aceite. En una hora se ha destilado todo el aceite contenido en solución de cáscara de la naranja más agua. Después se le pasa a un embudo de separación para separar por gravedad la solución de aceite más agua, después se le toma con una probeta para cuantificar su volumen. Se obtiene un líquido blanco aceitoso.

Obtención del limoneno.

El aceite obtenido se junta hasta tener una cantidad mayor de aceite, ya que es muy poco lo que se obtiene de la cáscara de la naranja por carga.

Una vez que se junta una buena cantidad de aceite, se somete a una destilación al vacío con una columna fraccionada o empacada, con el fin de que no se proyecte el líquido y ocurra la destilación del limoneno. Se obtiene un líquido cristalino transparente. El proceso seguido queda descrito en la página 61 del diagrama 3.3.3.

3.3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL LIMONENO.

Para esta experimentación se utilizaron 6 cargas de 200 g de cáscara de naranja cada una, en dos primeras cargas la cáscara sólo se picó en cuadros, mientras que en las cuatro últimas se molió y los resultados se presentan en la tabla 3.3.1. donde se dan los valores de cuánto aceite se obtiene y el porcentaje en peso del aceite esencial obtenido.

Muestras de cáscara picada	Ml de aceite obtenido	Gramos de aceite	% en peso de aceite
200 g de cáscara	1.0	.85	0.425
200 g de cáscara	3.0	2.55	1.275
Muestras de cáscara molida			
200 g de cáscara	4.2	3.57	1.785
200 g de cáscara	5.3	4.50	2.25
200 g de cáscara	4.5	3.85	1.92
200 g de cáscara	4.0	3.40	1.70
Promedio total	3.6	3.12	1.56

Tabla 3.3.1. Cantidad de aceite obtenido durante el arrastre de vapor en diferentes muestras de 200g de cáscara.

Se puede observar que el rendimiento mayor de aceite obtenido, es en la cáscara molida que en la picada y se considera un buen rendimiento para lo reportado en la literatura (2.0%). Esto quiere decir que en 1 kilo se obtiene 20 ml de aceite, esto sería aproximadamente 17 gramos en total y entonces será el 1.7% en peso. Enseguida se dan resultados en la siguiente tabla 3.3.2. donde se demuestra lo antes dicho.

Muestras de cáscaras	Ml de aceite obtenido	Peso de aceite	% en peso
1 kilo de cáscara	20 ml	17g	1.7
1 kilo de cáscara	20 ml	17 g	1.7
1 kilo de cáscara	20 ml	17 g	1.7

Tabla 3.3.2. Aceite obtenido a diferentes muestras de 1 kilo de cáscara

Capítulo 3
desarrollo experimental
del limoneno

Comprobando así los resultados, de 1 kilo de naranja se obtienen 200 g de cáscara dando 20 ml de aceite, esto sería el 1.7% en peso. Se juntó todo el aceite y se destiló al vacío para obtener el limoneno y se encontró que se obtiene aproximadamente el 90% del limoneno en el aceite.

Muestras de naranja	Gramos de cáscara obtenida	Ml de jugo obtenido
1 kilo de naranja	241g	522
1 kilo de naranja	221	520
1 kilo de naranja	224	530
1 kilo de naranja	234	480
1 kilo de naranja	234	510
1 kilo de naranja	234	526
1 kilo de naranja	223	520
1 kilo de naranja	277	484
1 kilo de naranja	308	460
1 kilo de naranja	230	500
1 kilo de naranja	240	460
1 kilo de naranja	200	500
Total en promedio	238	501

Tabla 3.3.3 Cantidad de cáscara obtenida en varias muestras de un kilo de naranja y del jugo resultante.

Como se puede observar en la tabla 3.3.3. de un kilo de naranja se obtienen aproximadamente 200 g de cáscara, entonces se ocuparían 5 kilos de naranja para obtener un kilo de cáscara y así obtener 20 ml de aceite y 18 ml de limoneno.

En la siguiente tabla 3.3.4. se presenta una relación de cuanta materia se ocuparía y cuánto producto resultaría de ésta.

Muestras	Gramos de cáscara	Ml de aceite	Ml de limoneno
1 kilo de naranja	200 g de cáscara	4.0 ml	3.6 ml
5 kilo de naranja	1 kilo de cáscara	20 ml	18 ml
5 ton. De naranja	1 ton de cáscara	20 litros.	18 litros.
10 ton. De naranja	2 ton. de cáscara	40 litros.	36 litros.

Tabla 3.3.4. Cantidad de aceite y limoneno obtenido en toneladas.

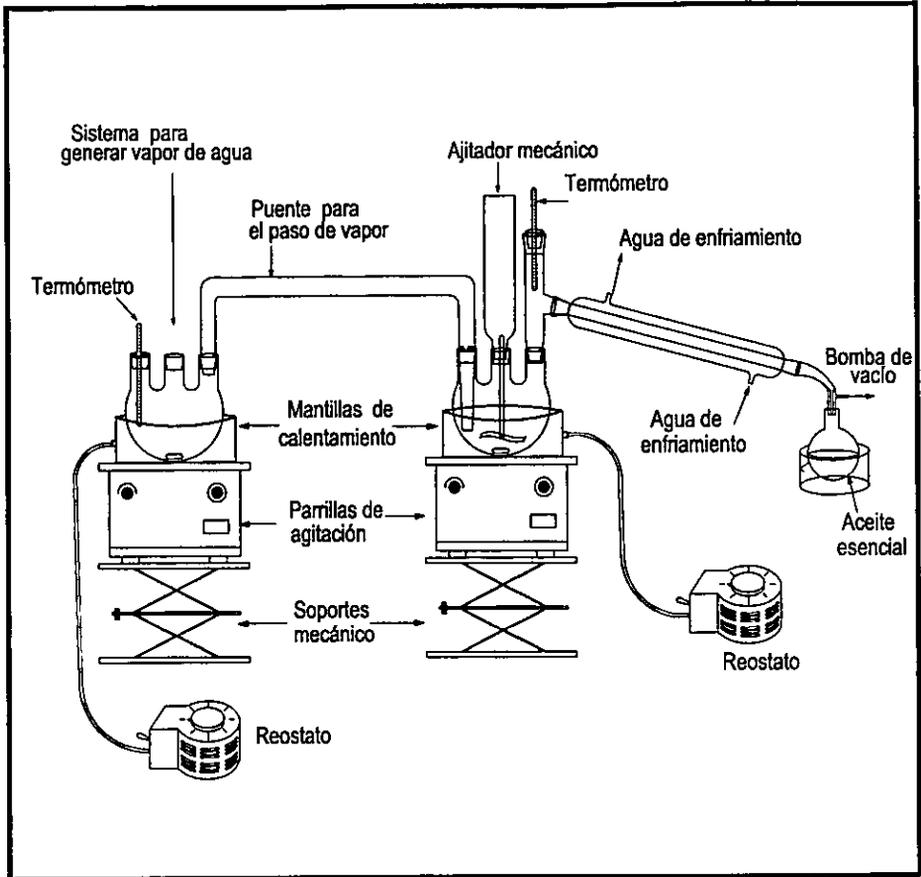


Figura 3.3.5 Diagrama donde se lleva acado una destilación, por arrastre de vapor de la cáscara molida de la naranja

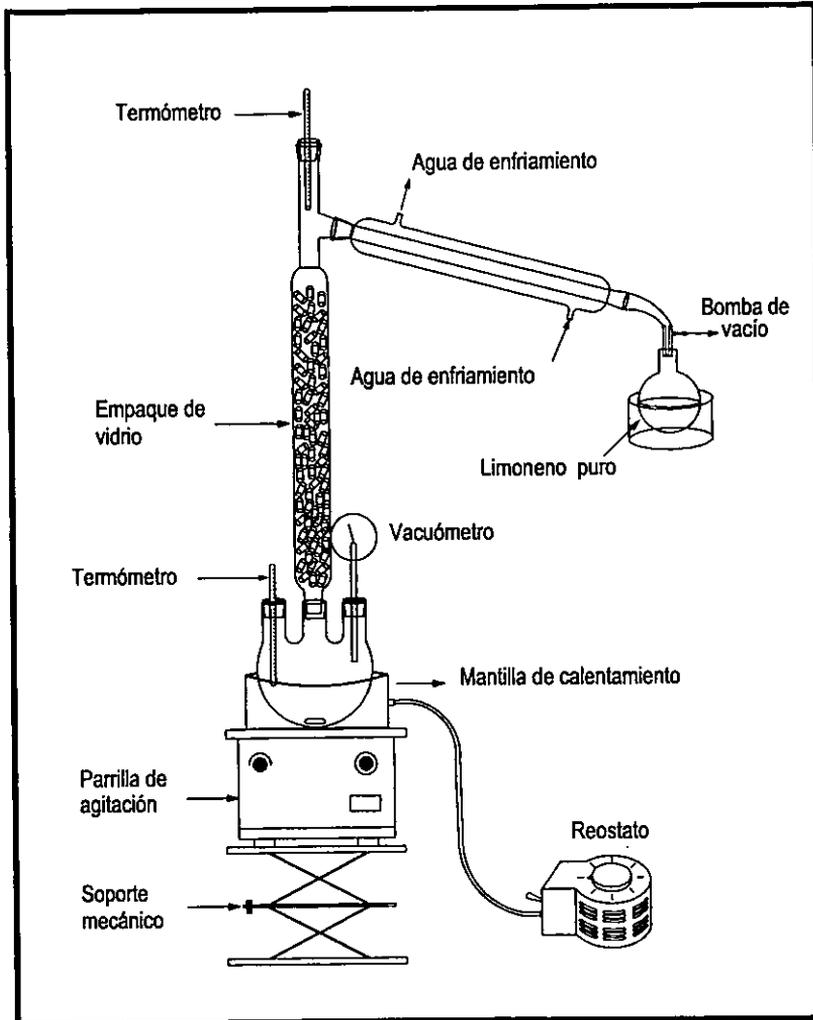
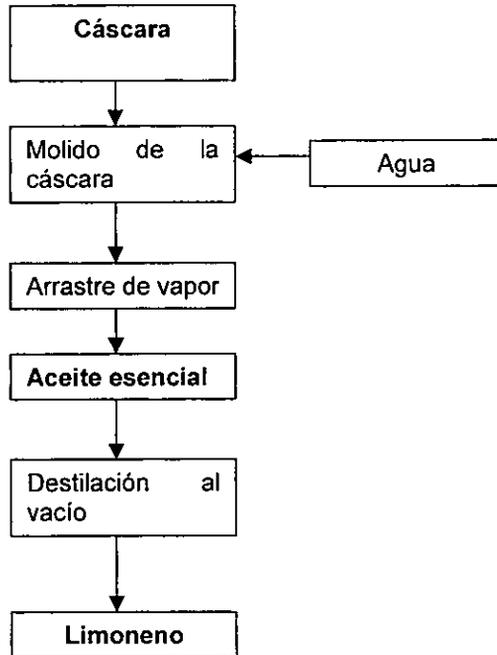


Figura 3.3.6. Diagrama donde se lleva a cabo una destilación al vacío del aceite esencial de naranja

3.3.3. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE LIMONENO DE LA CÁSCARA DE NARANJA DE ACUERDO A LA EXPERIMENTACIÓN REALIZADA.



RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.4.1. Resultados experimentales del ácido cítrico.

1. Entonces diremos que el contenido de ácido cítrico libre en la naranja es de 0.7% en peso y que de esa cantidad obtendremos un 70% en peso de ácido cítrico por pérdidas en las lavadas.
2. Para obtener 100 ml de jugo de naranja se ocupan dos naranjas y para el limón, se ocupan aproximadamente 8 limones y se obtiene 6.% de ácido cítrico. El limón contiene más ácido cítrico que en la naranja.
3. El jugo de la naranja se debe de centrifugar para separar toda materia flotante y filtrarlo con ayuda filtro para tener un mejor filtrado.
4. Hay que tener mucho cuidado al neutralizar, si se pasa al lado básico, existirá una precipitación.
5. El método de SCHEEL es aplicable al jugo de la naranja, con una pequeña alteración se cambia la fermentación por centrifugación.
6. Finalmente, al evaporar y concentrar la solución de ácido cítrico hay que tener cuidado cuando no se haga el vacío, porque la solución se tornará amarilla mielosa y después se quemará y en el vacío no.

3.4.2. Resultados experimentales de la pectina.

1. Los datos se consideran como de 3 a 4% de pectina en cáscara húmeda y de 11 a 13% en cáscara sin humedad.
2. Se obtiene un mayor contenido de pectina si se muele la cáscara y no se le filtra, pero la pectina tiene color y olor y en la literatura dice que la pectina no tiene olor y es ligeramente coloreada, esto es malo porque al mezclarla con otros compuestos sabrían a naranja y tendrían olor a naranja.
3. El método de extracción es sencillo y el gasto de soluciones para la extracción es mínima porque se ocupa muy poco ácido concentrado y el alcohol es igual al volumen de la solución evaporada.

3.4.3. Resultados experimentales del limoneno.

1. Es un proceso simple, se obtiene un alto rendimiento de aceite esencial a pesar de que es muy poco.
2. El rendimiento es de 1.7% en peso de aceite y es aproximado a lo reportado en la literatura que es de 2.0% en peso de aceite de la naranja.
3. Se obtiene un mayor rendimiento en la cáscara molida y no en la picada, porque se destruyen todas las vesículas que contiene el aceite.
4. Este proceso se puede hacer continuo para la obtención de la pectina siempre y cuando el arrastre de vapor se haga en vacío para no quemar la pectina, pero se tendría que ocupar menor cantidad de agua acidulada, y sí una mayor cantidad de ácido concentrado para acidular el agua contenida en el recipiente después del arrastre de vapor y ajustarle a $\text{PH}=2$.
5. La separación del limoneno se hace con sólo vacío y un poco de temperatura.
6. El aceite reacciona con la luz, hay que ponerlo en un recipiente de color ámbar

3.4.4. Resultados de los análisis hechos en el cromatógrafo de gas a los productos obtenidos de la experimentación realizada.

A los productos obtenidos se les analizó por medio de un cromatógrafo de gas HEWLETT PACKARD, Modelo HP-6890 acoplado a un detector de masa de la misma marca, modelo 5973.

Encontrándose que en los espectros obtenidos por este análisis a los productos de la experimentación, los grupos funcionales y su abundancia coincidían o se asemejaban a los grupos funcionales de los espectros contenidos en la librería del aparato, que están realizados con elementos puros llamados estándares y, por lo tanto, comprobándose así la presencia de los productos buscados en la experimentación realizada por esta tesis. Los espectros obtenidos por el análisis y su comparación con los de la librería se localiza en el apéndice D.

Capítulo 4.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ÁCIDO CÍTRICO.

A la materia prima se le trató de diversas formas en su preparación, en este caso nuestra materia prima era jugo de naranja, el cual tiene que estar limpio de materia flotante.

Primero, se le trató como al limón, se le hicieron pruebas de fermentación y en estas pruebas se encontró que después de neutralizar el jugo, no se presentaba en el fondo el precipitado de citrato de calcio y siguiendo todo el proceso no se presentaba el ácido cítrico.

Entonces, se tomó la decisión de que al jugo se le hiciera pasar por el centrifugado para separar toda la materia flotante, y se filtrara con ayuda filtro, esto le ayudaría aún más en el filtrado, así se tendría un jugo limpio y sin pérdidas de ácido cítrico, ocasionada por la fermentación.

Después, diremos que 100 ml de jugo de naranja son iguales a 100 g de jugo de naranja. Porque se encontró que tiene una densidad de uno, esto quiere decir que sería igual que el agua, y lo mismo sería pesar que trabajar con volumen.

También se puede observar que en el fermentado tiene una ligera variación en el peso, esto se debe a que el ácido cítrico se degrada con la fermentación y, por lo tanto, disminuye su concentración en el jugo. En la naranja, la fermentación espontánea se lleva a cabo en uno o en dos días y eso ya presenta disminución en el peso del citrato de calcio.

Para saber cuanto óxido de calcio (CaO) se ocupa en la neutralización y estimar cuanto ácido cítrico está presente en la naranja, se trabajó de la siguiente manera.

En cada adición de CaO iban 0.06 g y fueron 5 adiciones que se agregaron para la neutralización del jugo y, por lo tanto, nos da de 0.3 g de CaO gastado, con 0.3 g de CaO se obtiene 0.65 g de citrato.

En la fermentación se le trató igual como al jugo del día e iban en cada adición 0.06 g de CaO. Fueron 4 adiciones, dando con este resultado 0.03 g de CaO gastado y obteniéndose de citrato de calcio 0.49 g. Este nos hace pensar que entonces en 100 ml de jugo se tiene aproximadamente 0.65 g de citrato de calcio, entonces para obtener un gramo aproximado de citrato de calcio debo de neutralizar 150 ml de jugo en 0.400 g de CaO.

Se comprobó lo antes dicho y esto se hizo de la siguiente manera: fueron 7 adiciones de 0.06 g de CaO lo cual da como resultado que 0.42 g de CaO sean los que se ocuparon en la neutralización, por lo tanto, para obtener 1 gramo de citrato de calcio se deben neutralizar 150 ml de jugo de naranja limpio con 0.42 g de CaO. Ya que 0.42 g de CaO neutralizan 150 ml de jugo de naranja dando 1 g de citrato de calcio entonces, para 500 ml de jugo de naranja se obtendrá 3.33 g de citrato de calcio en 1.4 g de CaO.

Uno, los primeros datos están reportados como suposiciones, sin cuantificar, a las muestras se les trata como sigue; éstas están secadas a 150°C, en 1 hr y están neutralizadas con una parte de la solución de 8 g de CaO en 40 ml de agua, éstos están reportados en la tabla 3.1.3. Estos datos se comparan con las gráficas en donde se cuantifica con medida todo y los resultados son similares. Cuando se trabaja con muestras de 500 ml y 1.0 litros de jugo éstos fueron los resultados. Con 500 ml se encontró lo siguiente:

Los datos reflejan que no sólo se ocupó 1.40 g de CaO sino se ocuparon 1.89 g de CaO y dando resultados de pesos de 3.58 g y 3.53 g de citrato calcio en el jugo del día.

Y en la fermentación se obtiene 1.79 g y 1.70 g de citrato de calcio, gastando 0.720 g de CaO para su neutralización, entonces se comprueba que:

La razón supuesta de que 1 gramo de ácido cítrico se neutraliza con 0.420 g de CaO y, por lo tanto, dando 1 gramo de citrato de calcio con eso aproximadamente y que está contenido en 150 ml. de jugo de naranja limpio. Por esta razón la tomamos como buena y que cuando lo extrapolamos a 500 ml se da aproximadamente el citrato de calcio esperado.

El peso esperado era de 3.33 g y nos da de 3.5 g más pérdidas en las lavadas, esto nos indica que entonces es buen acercamiento para suponer cuánto citrato de calcio espero y, por lo tanto, suponer cuánto cítrico es el libre en la naranja.

También nos indica que en la fermentación hay pérdidas de ácido cítrico por el proceso, reflejándose en los pesos y en las curvas de neutralización.

Para expresar lo siguiente se llevaron a cabo varios promedios y dando como resultado que para neutralizar un litro jugo de naranja se ocupa un promedio 1.4 g y 1.89 g de CaO esto se debe al contenido de ácido cítrico en la naranja, y como resultado se tiene que el contenido de ácido cítrico en la naranja es de 0.7% en peso y es un promedio.

Entonces se puede afirmar que 0.7% es en realidad lo que obtiene de citrato de calcio. Y también se puede ver que de ese citrato de calcio se obtiene un 70% de ácido cítrico en promedio, reflejándose las pérdidas en las lavadas y ácido cítrico que no quedó libre, quedando mezclado con el sulfato de calcio.

El porcentaje de ácido cítrico de la naranja es 0.7% en peso y es un promedio, si lo comparamos con el porcentaje de ácido cítrico del limón que es 6.0%, se encontraría que es muy bajo el de la naranja con respecto al del limón, esto ocasionaría que el ácido cítrico proveniente de la naranja fuera más caro que el proveniente del limón. Y a su vez el ácido cítrico proveniente de frutos cítricos es más caro y de menor calidad en comparación con el ácido cítrico proveniente de procesos sintéticos. Y, por lo tanto, no fuera rentable el proceso de industrialización de la naranja remanente, para la obtención de ácido cítrico, pues se ocuparía mucha materia prima y se obtendría muy poco producto. Una alternativa sería obtener al jugo como tal y embotellarlo para su venta.

4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN DE LA PECTINA.

El primer paso efectuado fue la preparación de la materia prima; se observó que entre más fino era el picado, mayor rendimiento se obtenía.

En este caso se molió en una licuadora, en medio acuoso obteniéndose un desmenuzado satisfactorio, dando los rendimientos óptimos.

La cáscara tiene un promedio de 75% de humedad, en este caso se considera de 70% de humedad, por las variaciones de la humedad en la cáscara. Por eso siempre nos referiremos a solución en base seca, y se considerará de acuerdo a los datos de humedad como el 30% de sólido seco.

La experimentación se dividió en 2 partes.

La primera consistió en analizar y escoger cuál es el camino a seguir para obtener los más altos rendimientos del producto.

La segunda etapa nos dice cuál es el rendimiento del producto obtenido siguiendo lo propuesto en la primera, con fines de utilizar mayor cantidad de materia. Para la experimentación utilizó una solución de 100 g de cáscara en 600 ml de agua acidulada con ácido clorhídrico a 1.0 N llevándola a $\text{pH} = 2$.

Y considerando 2 temperaturas, esto se debe a que hay que escoger cuál es la temperatura y el tiempo donde encontraremos mayor rendimiento y con un gasto de energía menor, ésta será la temperatura y el tiempo más óptimo para nuestro proceso.

Encontrando que en el tiempo de 30 y 60 min. Se obtiene un buen porcentaje de pectina en base seca y que es mínima la diferencia en los pesos obtenidos, por lo tanto, por razones de costo se optaría por un tiempo de 30 min. para dar una temperatura óptima.

En la hidrólisis del bagazo, además de tener como variable la acidez necesaria para provocar la descomposición de la pectina, es conveniente variar la temperatura.

Se mantiene el tiempo de calentamiento y un pH constante, variando la temperatura se observa que a 85°C es un buen porcentaje de pectina, puesto que la segunda temperatura de 60°C da un bajo rendimiento. Para esto se considera un pH = 2. y un tiempo de calentamiento de 30 min.

La última condición es el pH, el cual se obtiene manteniendo el tiempo constante y la temperatura.

Se advierte las modificaciones en la pectina (como se puede ver en la figura 3.2.3.) Se observa que un pH entre 1.9 y 2.1 es ideal para obtener una buena cantidad de pectina. También tenemos que para precipitar 100 ml. de solución de pectina ocuparemos un volumen igual de alcohol, pues cuando se agrega un volumen menor de alcohol no se observa precipitado alguno y conforme éste vaya aumentando de volumen se empezará a parecer el precipitado de pectina. Y esto nos ayudará a que cuando se filtre con una malla fina, todo el precipitado quede en ella.

Utilizando los mismos datos obtenidos en la experimentación con muestras pequeñas, ahora lo hace con muestras de un kilo y encontrando que el rendimiento

sigue siendo el mismo de 3.5% de pectina. La literatura dice que la pectina de frutos cítricos es de 3 a 4 %.

Como se puede ver, los promedios están en 3.5 g y entonces se puede suponer que su rendimiento será del 3.5 g y su porcentaje en base húmeda será de 3.5%, 11.69% será de base seca.

También vemos datos muy bajos, esto es porque en la naranja la cáscara usada estaba ya seca y por eso nos da estos resultados.

Se observa que cuando la naranja se pone a cocer con el agua sin la adición del ácido clorhídrico, ya aparece un poco de pectina, esto es porque el fruto produce pectina durante la maduración.

Cuando estos datos se extrapolan a lo grande, se encuentran los mismos resultados, por lo tanto, es un buen promedio de pectina.

Analizando los resultados se observa que su porcentaje es mayor y esto nos hace suponer que sí es rentable el proceso de industrialización de la naranja remanente para la obtención de pectina.

4.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL LIMONENO.

El primer paso efectuado fue la preparación de la materia prima, que consistió en picar en cuadros la cáscara de la naranja, una vez picada la cáscara se le hace el arrastre de vapor, para obtener el aceite esencial de la naranja, encontrándose que su rendimiento o el aceite obtenido era muy poco.

La que se molió en la licuadora y en medio acuoso, se obtuvo un desmenuzado satisfactorio dando rendimientos óptimos, esto es debido a que todas las vesículas que contenían el aceite fueron destrozadas por completo, y en cambio en la que sólo se picó no se destrozaron y, por lo tanto, no se liberó el aceite, y al pasar el vapor no hubo un arrastre de aceite sino de agua.

Podemos observar que el aceite obtenido fue de 4 ml en 200 g de cáscara, y que se obtienen más altos rendimientos en la cáscara molida que en la picada.

Esto quiere decir que en 1 kilo de cáscara se obtendrá 20 ml de aceite, esto sería aproximadamente 17 gramos en total, y esto será el 1.7% en peso en promedio.

Comprobando así los resultados, ahora de 1 kilo de naranja se obtiene 200 g de cáscara dando 20 ml al 1.7% en peso, se juntó todo el aceite y se destiló al vacío para obtener el limoneno, y se encontró que se obtiene aproximadamente el 90% del limoneno en el aceite.

El porcentaje que se obtiene es de 1.7% y lo reportado en la literatura es de 2%.

En este proceso se tendría que ocupar mucha materia prima para obtener tan solo un litro de limoneno, el proceso de obtención de limoneno es simple, si lo vemos por el lado del costo del producto, sí es rentable el proceso de obtención de limoneno de la naranja remanente y lo podemos hacer como proceso continuo con la pectina. Así la cantidad de materia prima usada en la extracción de limoneno sería igual a la usada para la extracción de pectina.

4.4.0 PROPUESTA DE INDUSTRIALIZACIÓN PARA UNA TONELADA DE NARANJA

Como propuesta de industrialización de la naranja remanente como materia prima disponible se dan los siguientes diagramas en los cuales se describe paso a paso la obtención de los siguientes productos como la pectina, el limoneno y el jugo de naranja, este ultimo como alternativa pues no es factible su utilización para la obtención de ácido cítrico, con forme a la experimentación realizada en los capítulos anteriores pero para una tonelada de naranja.

Primero el diagrama de bloques da una visión general del camino que se debe de seguir en el proceso para la obtención de los productos.

Segunda se da un diagrama de flujo de proceso el cual describe las corrientes principales del proceso y sus principales equipos para ello.

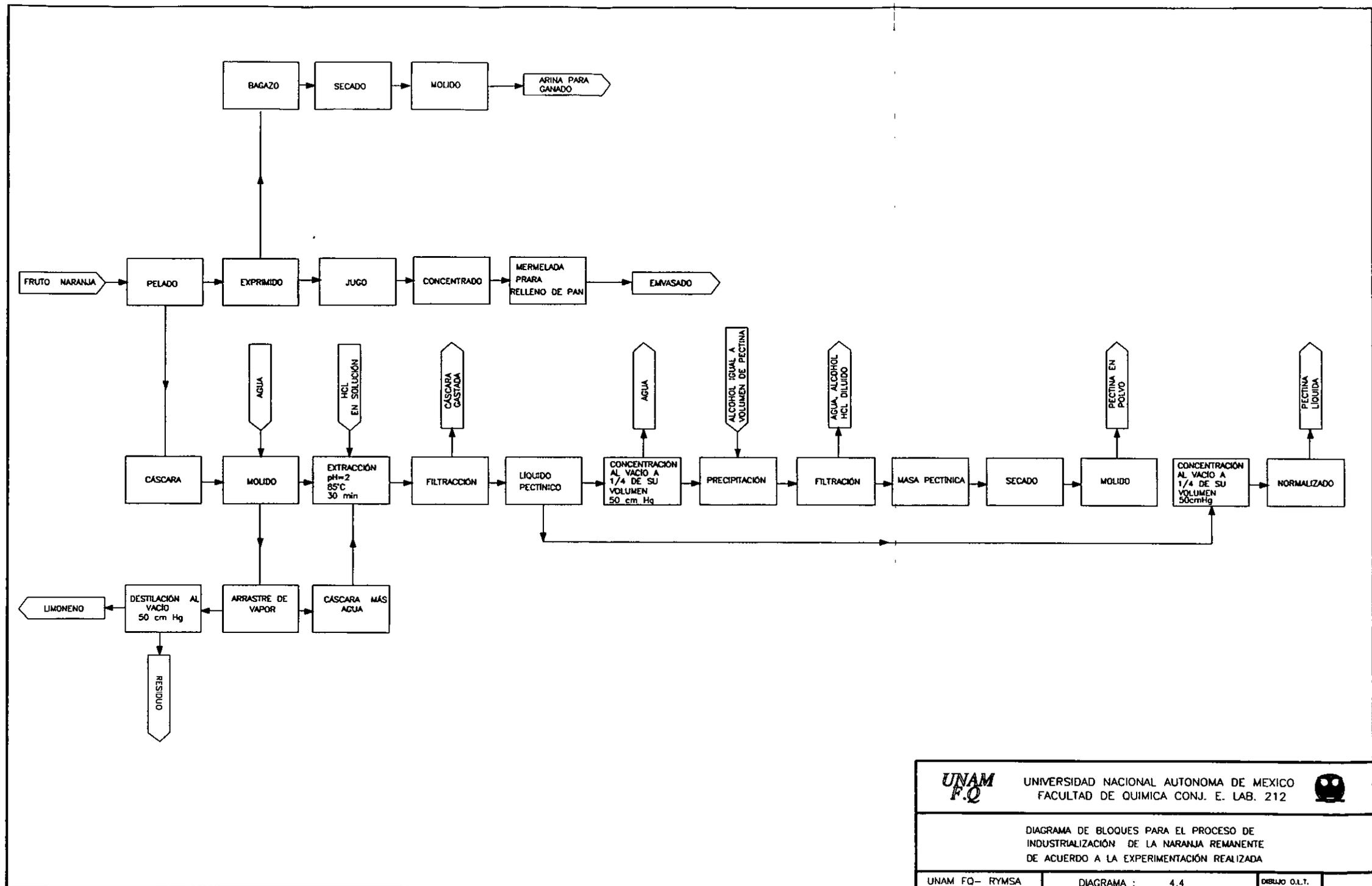
Tercero se da una tabla de balance de materia para el procesamiento de una tonelada de naranja.

La tabla siguiente muestra los productos obtenidos de la naranja, tomando como base 1 tonelada de naranja a un costo de 500 pesos

Producto	Producto obtenido K	Precio del producto \$ / kilo	Valor del producto obtenido en pesos
Pectina	7	130	910
Limoneno	3.6	8.55	30.70
Jugo de naranja	500	5	2500
Total			3440.7

Los precios aquí mostrados son los del mercado

En el apéndice C se reportan las cantidades de productos obtenidos por toneladas de naranja.

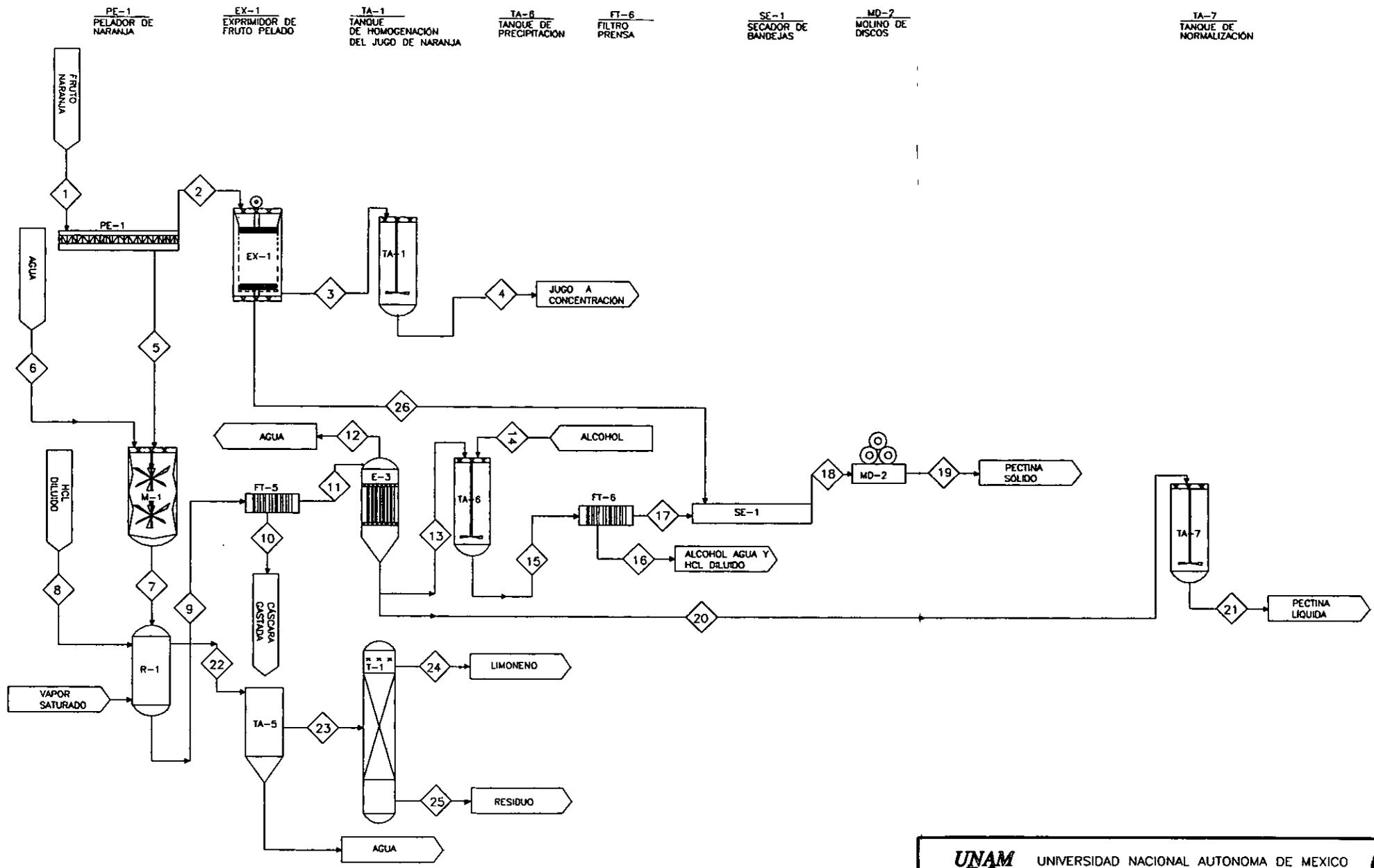


UNAM
F.Q

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA CONJ. E. LAB. 212



DIAGRAMA DE BLOQUES PARA EL PROCESO DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA REMANENTE DE ACUERDO A LA EXPERIMENTACIÓN REALIZADA



PE-1 PELADOR DE NARANJA EX-1 EXPRIMIDOR DE FRUTO PELADO TA-1 TANQUE DE HOMOGENEACION DEL JUGO DE NARANJA TA-6 TANQUE DE PRECIPITACION FT-6 FILTRO PRENSA SE-1 SECADOR DE BANDEJAS MD-2 MOLINO DE DISCOS TA-7 TANQUE DE NORMALIZACION

M-1 MOLINO TIPO LICUADORA R-1 REACTOR DE HIDROLISIS TA-5 TANQUE SEPARADOR DE LA MEZCLA AGUA Y ACEITE FT-5 FILTRO PRENSA E-3 EVAPORADOR AL VACIO T-1 TORRE EMPACADA

	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA CONJ. E. LAB. 212	
	DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA LA OBTENCION DE PECTINA, LIMONENO Y JUGO DE LA NARANJA	
UNAM-FQ- RYMSA	DIAGRAMA : 4.5	DEBJO. O.L.T.

BALANCE DE MASA PARA EL DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA UNA TONELADA DE NARANJA

No. CORRIENTES		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
CÁSCARA	LITROS (L)	184.80		184.80		184.80												
AGUA	L		1200	1200		1200				924.94								
ÁCIDO CLORHÍDRICO	L				26	26												
CÁSCARA GASTADA	L						178.34											
ALCOHOL	L										307.52							
ALCOHOL AGUA Y HCL	L											609.63						
MASA PECTINICA	Kg													7				
PECTINA EN POLVO	Kg																	
PECTINA LÍQUIDA	L																307.52	
TOTAL		184.80	1200	1384.8	26	1410.8	178.34	1232.46	924.94	307.52	307.52	615.04	609.63	7	7	7	307.52	307.52

No. CORRIENTES		26	27	28
BAGAJO	Kg	300		
AGUA			10.28	
ARINA PARA CANADO	Kg			289.74
TOTAL		300	10.28	289.74

No. CORRIENTES		5	6	7	9	22	23	24	25
CÁSCARA	LITROS (L)	188.80		188.80					
AGUA	L		1200	1200					
CÁSCARA + AGUA	L				1384				
ACEITE ESENCIAL	L				4	4			
LIMONENO	L						3.6		
RESIDUO								4	
TOTAL		188.80	1200	1388.80	1384.8	4	4	3.6	4

No. CORRIENTES		1	5	2	3	26	4
FRUTO NARANJA	KILOS(k)	1000					
CÁSCARA	kg		200				
FRUTO PELADO	kg			800			
JUGO	kg				500		500
BAGAJO	kg					300	
TOTAL		1000	200	800	500	300	500

UNAM
F.Q

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA CONJ. E. LAB. 212



BALANCE DE MASA PARA EL DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA
UNA TONELADA DE NARANJA DE ACUERDO CON LOS DATOS OBTENIDOS
EN LA EXPERIMENTACIÓN REALIZADA

UNAM-FO- RYMSA

DIAGRAMA : 4.6

DELUJO, O.L.T.

Capítulo 5.

CONCLUSIONES .

1. La obtención del ácido cítrico a partir del jugo de naranja, presenta rendimientos muy bajos (0.7% en pesos) por lo que económicamente, no es conveniente. Como alternativa de industrialización por las características del fruto el jugo de naranja puede ser preparado para la industria refresquera como concentrado y como mermelada para el relleno de pan en la industria alimenticia. Es más conveniente obtener el ácido cítrico del jugo de limón que de la naranja, ya que se obtiene con un rendimiento 6.0% en peso y en caso contrario esto ocasionaría que el ácido cítrico proveniente de la naranja fuera más caro que el proveniente del limón
2. En la obtención de pectina a partir de la cáscara de naranja presenta un rendimiento de 3 a 4% en peso, y el limoneno se obtiene con un rendimiento del 1.7% en peso, también de la cáscara. Por lo que estos componentes pueden ser extraídos de forma económicamente viable..
3. Se comprobó así, la aplicación de los métodos para la obtención de los productos y con los más altos rendimientos.
4. La industrialización de la naranja remanente sí es conveniente, siempre y cuando esté enfocado a una industrialización integral de la naranja, es decir la obtención del jugo de naranja, la pectina y el limoneno. Esto equivale a considerar el aprovechamiento a un máximo del fruto y que se produce tanto en tierras de riego como de temporal, como lo podemos ver en las tablas del apéndice A y B, donde se reportan tablas de producción y consumo de naranja en el país y por entidad federativa.
5. Este trabajo está basado en el estudio de laboratorio, lo cual es susceptible de mejorarse.

Apéndice.

APENDICE A

TABLA DE PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE NARANJA EN EL PAÍS
DESDE LOS AÑOS 1976-1997.

Año	Superficie sembrada (ha)	Superficie cosechada (ha)	Rendimiento (ton/ha)	Producción obtenida (ton)	Precio medio rural (pesos/ton)
1976		160639	11.127	1787499	644
1977		164718	11272	1856764	1002
1978		164588	11.557	1902209	1402
1979	172,144	168409	11.295	1902196	2392
1980	168,208	161937	10.765	1743212	2892
1981	181,651	166914	10.904	1820087	3834
1982	201,98	169879	12.262	2083061	6174
1983	204698	187643	11.265	2113752	13220
1984	198487	150459	11.012	1656927	26128
1985	181222	127646	13.868	1770208	25535
1986	195094	135565	14.402	1952395	36940
1987	209488	175585	11.197	1966057	77390
1988	225746	159755	12.997	2076359	198820
1989	325836	173822	13.645	2372228	240264
1990	239929	176003	12.615	220338	424609
1991	265840	182756	12.965	2369492	4883
1992	272325	217583	11.681	2541487	514264
1993	286448	240683	12.106	2918686	539
1994	302416	257334	12.401	3191147	311
1995	327601	273186	13.074	3571541	558
1996	34321	312602	12.747	3984609	696
1997	322277	307332	12.833	3943858	591

FUENTE: Centro de Estadística Agropecuaria, SAGAR y SIC-M SE.

APENDICE A.

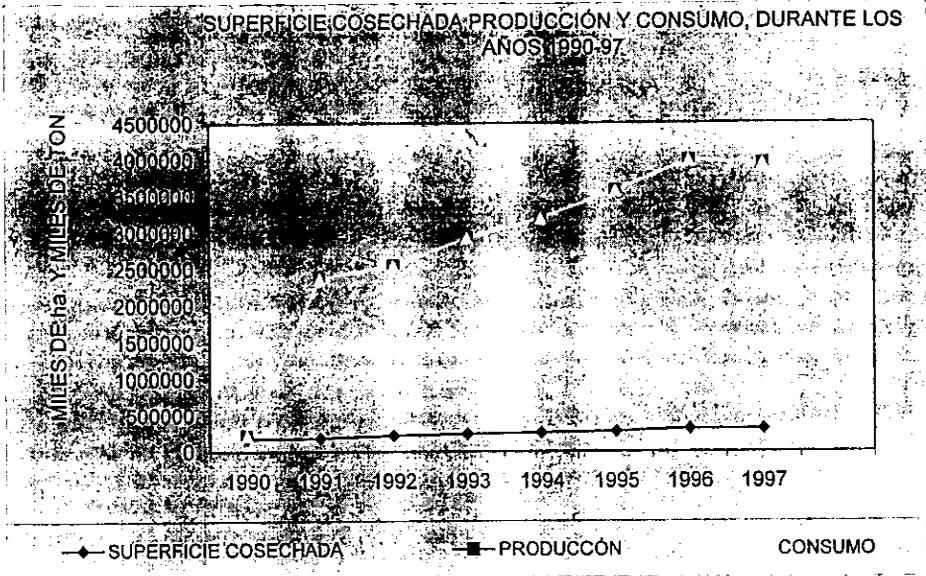
PRODUCCIÓN DE NARANJA EN EL PAÍS
DESDE LOS AÑOS 1976-1997.

Año	Valor de la producción (miles/ton)	Comercio exterior Imp. (ton)	Comercio exterior Exp. (ton)	Consumo Nac. (ton)	Consumo Per-cap. (ton)
1976	1151191	844	35837	1752956	29.881
1977	1861279	6002	107418	1755348	28.960
1978	2666158	4054	42135	1864128	29.766
1979	4546650	12014	43202	1871008	28.916
1980	5042057	15053	27141	1731124	25.897
1981	6978056	13607	16191	1817503	26.664
1982	12860314	108291	44025	2147327	30.894
1983	27944684	356	40712	2073396	29.254
1984	43291909	5443	89785	1572585	21.754
1985	45206904	14578	11151	1773639	24.067
1986	72121471	4381	58972	1897804	25.254
1987	152153151	29985	71800	1924241	25.11
1988	412812696	9934	350488	1735805	22.214
1989	569961834	4343	106171	2270399	28.494
1990	942775801	5628	142259	2083707	25.646
1991	1146557528	4158	91997	2281653	27.355
1992	1306996404	7517	31570	2517434	29.400
1993	1570453	6258	45326	2874618	32.878
1994	992993	8874	75214	3124807	35.002
1995	1992493	6855	144475	3433921	37.670
1996	2773751	11865	97669	3898805	41.887
1997	2331114	16341	99737	3860462	40.618

FUENTE: Centro de Estadística Agropecuaria, SAGAR y SIC-M SECOFI.

APENDICE A.

Gráfico donde se demuestra cómo ha ido aumentando el consumo de naranja y su producción en el país durante los años de 1990 al 97.



APENDICE B.

SUPERFICIE COSECHADA, PRODUCCIÓN Y VALOR DE LA NARANJA SEGÚN LA ENTIDAD FEDERATIVA PARA EL AÑO AGRICOLA 1997.

Entidad federativa	Superficie cosechada (ha)	Producción (ton)	Valor de la producción (pesos)
Aguascalientes	2	29	24650
Baja California	326	5124	6351812
Baja California sur	1869	14762	18153569
Campeche	4123	44549	66473818
Coahuila	0	0	0
Colima	421	4420	5038800
Chiapas	2391	16869	32034035
Chihuahua	0	0	0
Distrito Federal	0	0	0
Durango	144	742	884776
Guanajuato	10	80	40000
Guerrero	352	3162	4693120
Hidalgo	7061	98593	30201390
Jalisco	275	4045	5743664
México	34	275	480600
Michoacán	278	2708	3043838
Morelos	13	149	298000
Nayarit	164	1227	1298153
Nuevo León	23045	349619	174234398
Oaxaca	2658	47854	72096836
Puebla	10668	101194	62631682
Querétaro	112	1344	1344000
Quintana Roo	2088	15207	6115698
San Luis Potosí	38266	310703	186421800
Sinaloa	1112	13291	15309371
Sonora	8788	151596	134579349
Tabasco	15756	176348	55626620
Tamaulipas	27710	415992	267534782
Tlaxcala	0	0	0
Veracruz	15365	1976856	1069505188
Yucatán	13289	186892	111002045
Zacatecas	37	228	352200
Total	307332	3943858	2331114251

FUENTE : Para 1997: SAGAR. Centro de Estadística Agropecuaria.

APENDICE B.

SUPERFICIE COSECHADA, PRODUCCIÓN Y VALOR DE LA NARANJA SEGÚN LA ENTIDAD FEDERATIVA PARA EL AÑO AGRICOLA 1998.

Entidad federativa	Superficie cosechada (ha)	Producción (ton)	Valor de la producción (pesos)
Aguascalientes	0	0	0
Baja California	338	5505	8524988
Baja California Sur	1652	12701	9954790
Campeche	4674	44260	67366818
Coahuila	0	0	0
Colima	346	3929	3995186
Chiapas	2428	20140	31672970
Chihuahua	0	0	0
Distrito Federal	0	0	0
Durango	108	477	517545
Guanajuato	0	0	0
Guerrero	364	3047	4765508
Hidalgo	7071	89211	22302750
Jalisco	258	2757	3767248
México	34	275	495000
Michoacán	558	631	11652329
Morelos	13	149	312900
Nayarit	175	1076	1446994
Nuevo León	23035	224978	152451842
Oaxaca	4086	57116	950949168
Puebla	10564	91262	73009000
Querétaro	71	326	391200
Quintana Roo	1077	12744	3957904
San Luis Potosí	36029	267958	212635391
Sinaloa	952	12075	14855027
Sonora	8344	151590	146736088
Tabasco	17221	92391	58710785
Tamaulipas	28645	418488	332040934
Tlaxcala	0	0	0
Veracruz	143482	1628877	1015767697
Yucatán	14165	181303	120930914
Zacatecas	37	170	311999
Total	305727	3329236	2394524575

FUENTE : Para 1998: SAGAR. Centro de Estadística Agropecuaria.

APÉNDICE C.

TABLA DONDE SE MUESTRA CUANTA NARANJA SÉ PROCESARIA Y CUANTO SÉ OBTENDRIA DE ÁCIDO CÍTRICO DE ACUERDO A LOS DATOS EXPERIMENTALES.

ÁCIDO CÍTRICO.

Naranjas	Jugo obtenido	Peso del citrato	Citrico al 70%
2 k	1 k	.007 k	.0049 k
4 k	2 k	.014 k	.0098 k
6 k	3 k	.021 k	.0147 k
8 k	4 k	.028k	.0196 k
10 k	5 k	.035 k	.0245 k
12 k	6 k	.042k	.0294 k
14 k	7 k	.049 k	.0343 k
16 k	8 k	.056 k	.0392 k
18 k	9 k	.063 k	.0441 k
20 k	10 k	.07 k	.049k
40 k	20 k	.14 k	.098 k
60 k	30 k	.21 k	.147 k
80 k	40 k	.28 k	.196 k
100 k	50 k	.35 k	.245 k
120 k	60 k	.42 k	.294 k
140 k	70 k	.48 k	.343 k
160 k	80 k	.56 k	.392 k
180 k	90 k	.63 k	.441 k
200 k	100 k	.7 k	.49 k
400 k	200 k	1.4 k	.98 k
600 k	300 k	2.1 k	1.47 k
800 k	400 k	2.8 k	1.96 k
1000kilo (1ton)	500 k	3.5 k	2.45 k
1200 1,2ton	600 k	4.2 k	2.94 k
1.4 ton	700 k	4.9 k	3.43 k
1.6 ton	800 k	5.6 k	3.92k
1.8 ton	900 k	6. 3k	4.41 k
2 ton	1000Kilos (1 Ton)	7 k	4.9k
4 ton	2 ton	14 k	9.8 k
6 ton	3ton	21 k	14.7 k
8 ton	4 ton	28 k	19.6 k
10 ton	5 ton	35 k	24.5 k
12 ton	6 ton	42 k	29.4 k
14 ton	7 ton	49 k	34.3 k
16 ton	8 ton	56 k	39.2 k
18 ton	9 ton	63 k	44.1 k
20 ton	10 ton	70 k	49.0 k
40 ton	20 ton	140 k	98 k
60 ton	30 ton	210 k	147 k
80 ton	40 ton	280 k	196 k
100 ton	50 ton	350 k	245 k
120 ton	60 ton	420 k	294 k
140 ton	70 ton	490 k	343 k
160 ton	80 ton	560 k	392 k
180 ton	90 ton	630 k	441 k
200 ton	100 ton	700 k	490k

ESTA TESTS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

APÉNDICE C.

TABLA DONDE SE MUESTRA CUANTA NARANJA SÉ PROCESARIA Y CUANTO SÉ OBTENDRIA DE ACEITE ESENCIAL Y SU POSTERIOR DESCOMPOSICIÓN EN LIMONENO

LIMONENO.

Naranja	Cáscara	MI de aceite	MI de limoneno
1 k	200 g	.004 L	.0036 L
2 k	400 g	.008 L	.0072 L
3 k	600 g	.0120 L	.01008 L
4 k	800 g	.0160 L	.0144 L
5 k	1000g (1KILO)	.020 L	0.180 L
6 k	1.2 k	.024 L	.0216 L
7 k	1.4 k	.021 L	.0252 L
8 k	1.6 k	.032 L	.0280 L
9 k	1.8 k	.036 L	.0324 L
10 k	2 k	.040 L	.036 L
20 k	4 k	.080 L	.072 L
30 k	6 k	.120 L	.0108 L
40 k	8 k	.160 L	.144 L
50 k	10 k	.200 L	.180 L
60 k	12 k	.240 L	.216 L
70 k	14 k	.280 L	.252 L
80 k	16 k	.320 L	.288 L
90 k	18 k	.360 L	.324 L
100 k	20 k	.4 L	.360 L
200 k	40 k	.8 L	.720 L
300 k	60 k	1.2 L	1.080 L
400 k	80 k	1.6 L	1.440 L
500 k	100 k	2 L	1.8 L
600 k	120 k	2.4 L	2.16 L
700 k	140 k	2.8 L	2.52 L
800 k	160 k	3.2 L	2.88 L
900 k	180 k	3.6 L	3.24 L
1000kilos (1ton)	200 k	4 L	3.6 L
2 ton	400 k	8 L	7.2 L
3 ton	600 k	12 L	10.8 L
4 ton	800 k	16 L	14.40 L
5 ton	1000kilos (1Ton)	20 L	18 L
6 ton	1.2 ton	24 L	21.L
7 ton	1.4 ton	28 L	25 L
8 ton	1.6 ton	32 L	28.8 L
9 ton	1.8 ton	36 L	32.4 L
10 ton	2 ton	40 L	36 L
20 ton	4 ton	80 L	72 L
30 ton	6 ton	120 L	108 L
40 ton	8 ton	160 L	144 L
50 ton	10 ton	200 L	180 L
60 ton	12 ton	240 L	216 L
70 ton	14 ton	280 L	252 L
80 ton	16 ton	320 L	288 L
90 ton	18 ton	360 L	324 L

APÉNDICE C.

TABLA DONDE SE MUESTRA CUANTA NARANJA SÉ PROCESARIA Y CUANTO SÉ OBTENDRIA DE PECTINA.

PECTINA.

Naranja	Gramos de Cáscara en base humedad	Gramos de Cáscara en base seca	Gramos de pectina obtenida en base seca
1 kilo	200g	60 g	7.0 g
2 kilos	400g	120 g	14.0 g
3 kilos	600g	180 g	21.0 g
4 kilos	800g	240 g	28.0 g
5 kilos	1000g (1 kilo)	300 g	35.0 g
6 kilos	1.2 kilos	360 g	42.0g
7 kilos	1.4 kilos	420 g	49.0 g
8 kilos	1.6 kilos	480 g	56.0 g
9 kilos	1.8 kilos	540 g	63.0 g
10 kilos	2 kilos	600 g	70 g
20 k	4 kilos	1.2 kilos	140 g
30k	6 kilos	1.8 kilos	210 g
40k	8 kilos	2.4kilos	280 g
50k	10 kilos	3 kilos	350 g
60k	12 kilos	3.6k	420 g
70k	14 kilos	4.2k	490 g
80k	16k	4.8k	560 g
90k	18k	5.4k	630 g
100 kilos	20k	6.0 kilos	700 g
200k	40k	12k	1400g (1.4kilos)
300k	60k	18k	2.1 kilos
400k	80k	24k	2.8 kilos
500k	100 kilos	30k	3.5 kilos
600k	120k	36k	4.2 kilos
700k	140k	42k	4.9 kilos
800k	160k	48k	5.6 kilos
900k	180k	54k	6.3 kilos
1000 kilos(1 ton)	200k	60k	7.0 kilos
2 ton	400k	120 kilos	14 kilos
3 ton	600k	180	21 kilos
4 ton	800k	240	28 kilos
5 ton	1000 kilos (1 Ton)	300	35 kilos
6 ton	1200	360	42 kilos
7 ton	1400	420	49 kilos
8 ton	1600	480	56 kilos
9 ton	1800	540	63 kilos
10 ton	2000 kilos (2Ton)	600 kilos	70 kilos
20 ton	4ton	1200kilos (1.2Ton)	140 kilos
30 ton	6 ton	1.8 ton	210 kilos
40 ton	8 ton	2.4 ton	280 kilos
50 ton	10 ton	3.0 ton	350 kilos
60 ton	12ton	3.6 ton	420 kilos
70 ton	14 ton	4.2 ton	490 kilos
80 ton	16 ton	4.8 ton	560 kilos
90 ton	18 ton	5.4 ton	630 kilos

APENDICE C.

RESULTADOS DEL ANÁLISIS REALIZADOS EN EL CROMATOGRFO DE GAS A LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

El cromatógrafo de gas utilizado es de HEWLETT PACKARD, modelo 6890, acoplado a un detector de masas de la misma marca, modelo 5973.

Encontrándose que en los espectros obtenidos por este análisis a los productos de la experimentación, los grupos funcionales y su abundancia coincidían o se asemejaban a los grupos funcionales de los espectros contenidos en la librería del aparato, que están realizados con elementos puros llamados estándares y, por lo tanto, comprobándose así la presencia de los productos buscados en la experimentación realizada por esta tesis.

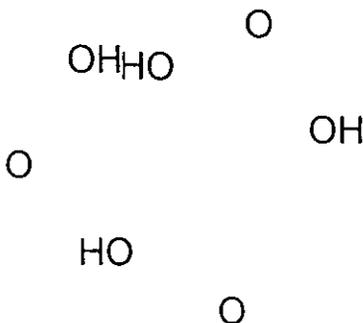
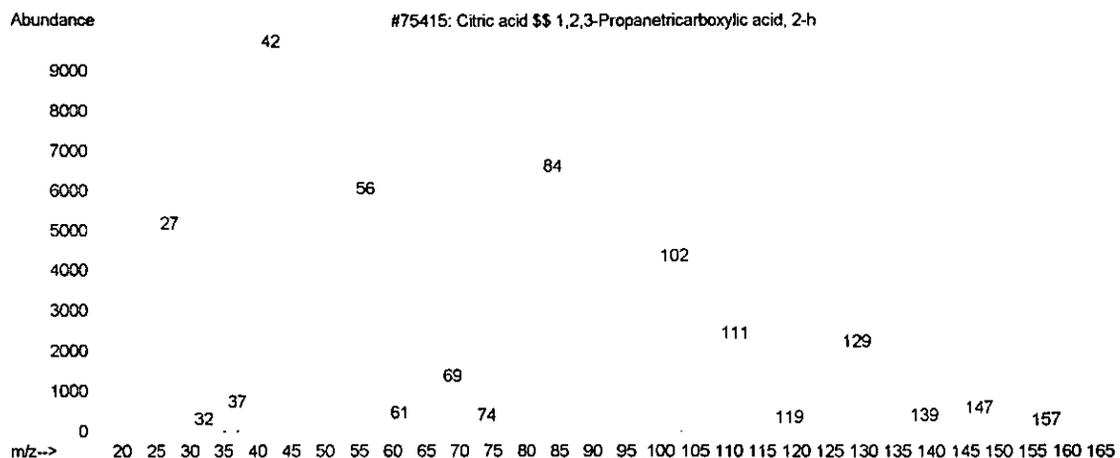
Se puede ver que en el espectro realizado al aceite, el limoneno esta en mayor cantidad y que esta acompañado de más elementos y que después de la de la destilación al vacío ya se obtiene solo.

En el caso del ácido cítrico se puede ver que su espectro aparecen más elementos esto es porque le falta la fase de purificación por esta razón en el espectro aparecen dos picos.

 Citric acid \$\$ 1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy- (CAS) \$\$ Citro \$\$ Citretten \$\$ Aciletten \$\$ 2-Hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid \$\$.beta.-Hydroxytricarballylic acid \$\$ Anhydrous citric acid \$\$ Citric acid, anhydrous \$\$ Kyse lina citronova \$\$ Kyselina 2-hydroxy-1,2,3-propantrikarbon

Entry Number 75415 from C:\DATABASE\WILEY275.L
 CAS 000077-92-9
 Melting Point -300
 Boiling Point -300
 Retention Index 0
 Mol Formula C6H8O7
 Mol Weight 192.027
 Company ID 277635

Miscellaneous Information
 QI=900, Source=NS-0-0-0



Area Percent Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\ACCITRIC.D
 Acq On : 6 Apr 2000 12:57
 Sample : acido citrico en metanol
 Misc :

Vial: 1
 Operator: octavio
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL3.M (Chemstation Integrator)
 Title :

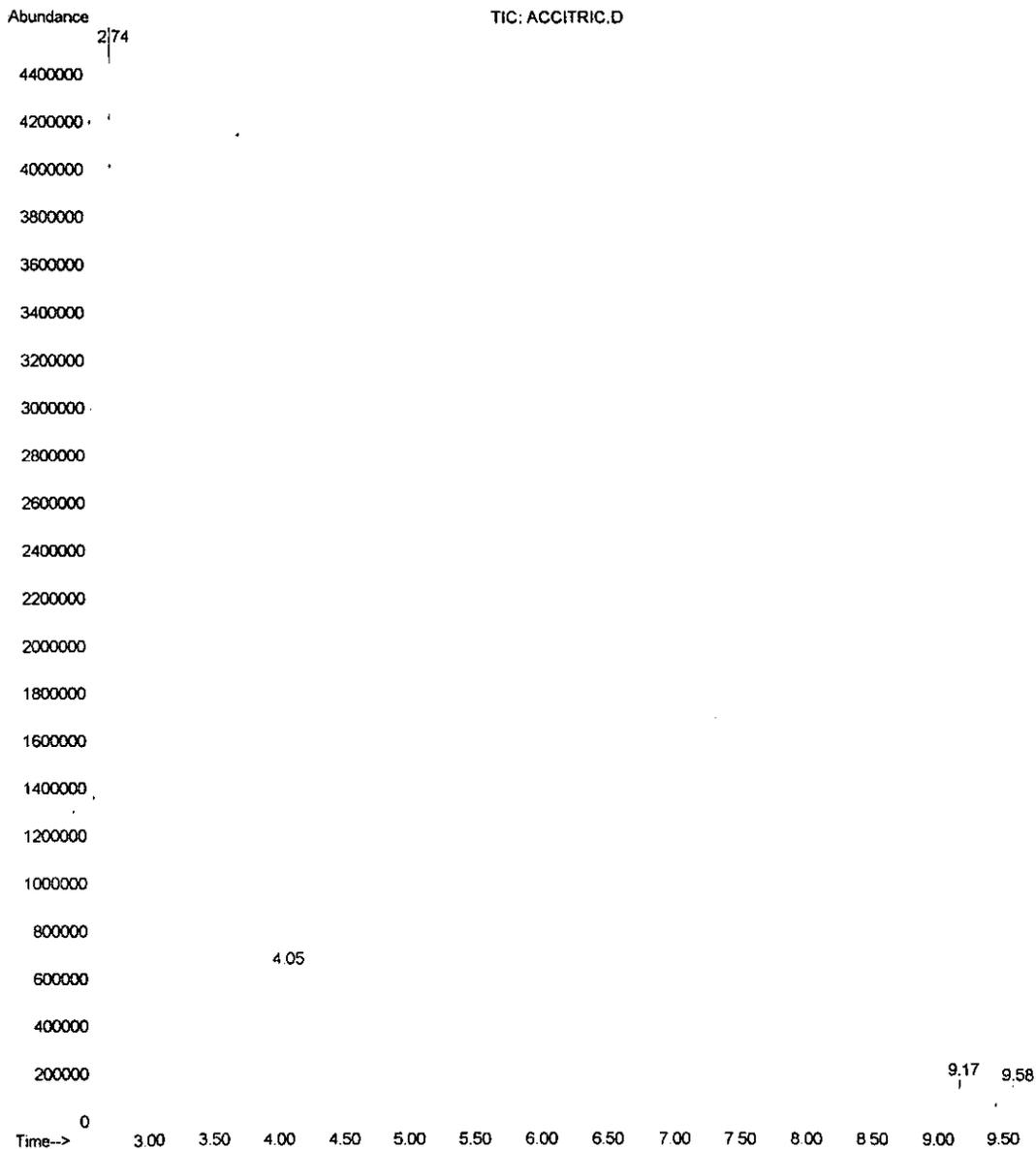
Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	2.745	5	22	28	BV 2	3642906	124885782	100.00%	85.566%
2	4.044	183	201	204	BV 2	626535	19028680	15.24%	13.038%
3	9.167	897	907	917	BB	122834	1000013	0.80%	0.685%
4	9.581	949	964	969	VB	106404	1038170	0.83%	0.711%

Sum of corrected areas: 145952645

ACCITRIC.D GLICOL3.M Thu May 25 14:33:58 2000

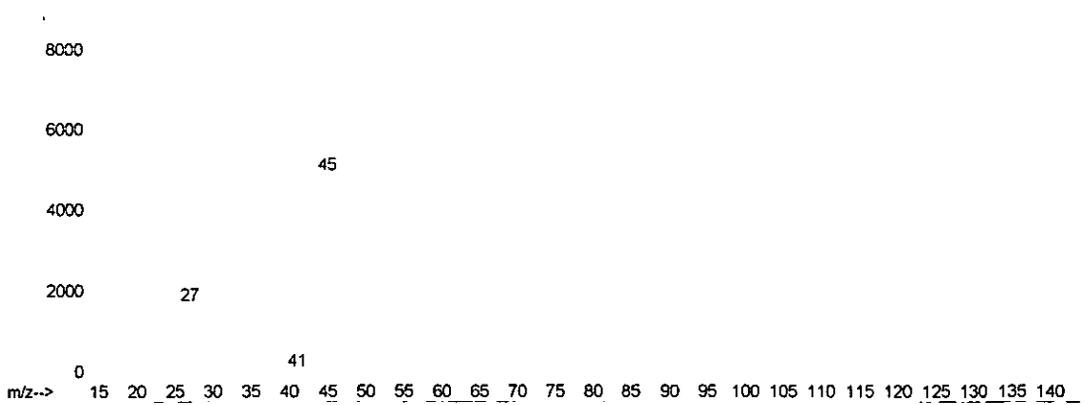
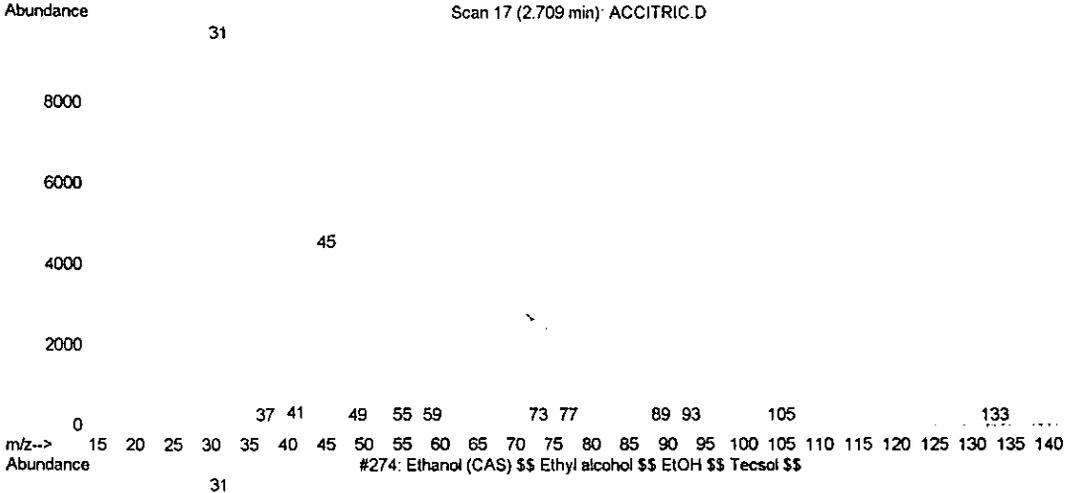
File : C:\HPCHEM\1\DATA\ACCITRIC.D
Operator : octavio
Acquired : 6 Apr 2000 12:57 using AcqMethod SOSA2
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: acido citrico en metanol
Misc Info :
Vial Number: 1



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

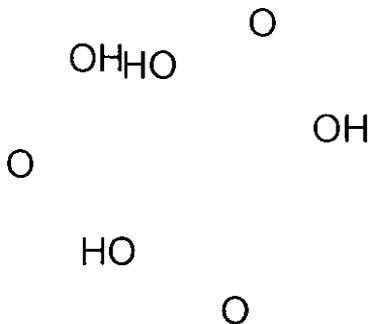
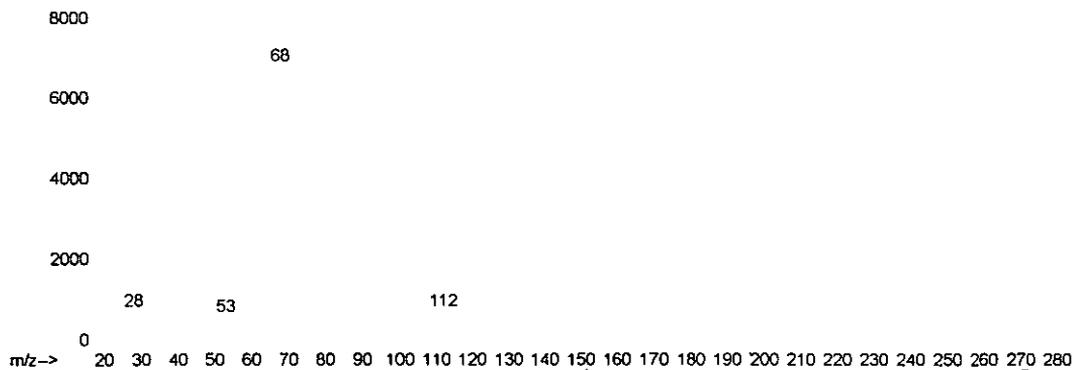
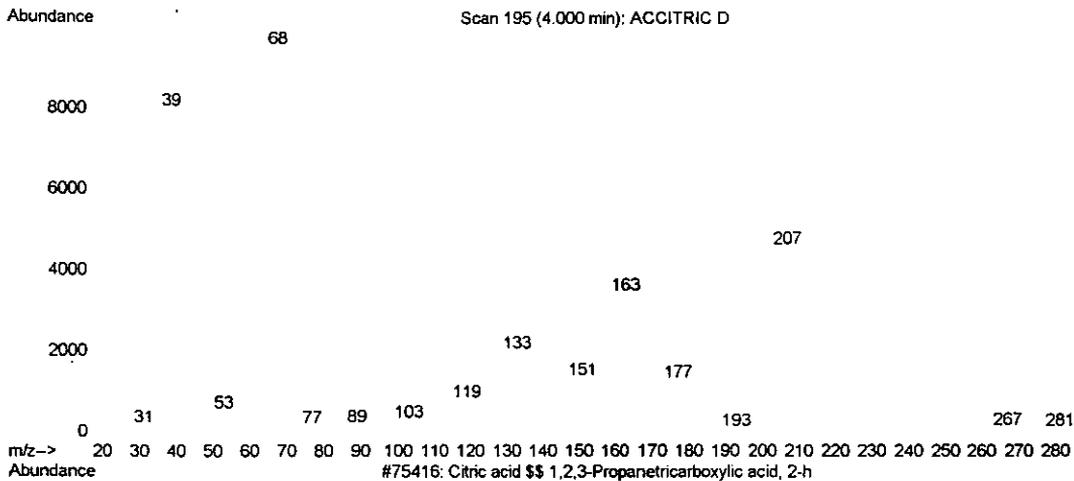
Quality : 72

ID : Ethanol (CAS) \$\$ Ethyl alcohol \$\$ EtOH \$\$ Tecsol \$\$ Jaysol \$\$ Alcohol \$\$ Algrain \$\$ Anhydrol \$\$ Jaysol S \$ \$ Ethyl alc \$\$ Thanol \$\$ E



OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 45
 ID : Citric acid \$\$ 1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy- (CAS) \$\$ Citro \$\$ Citretten \$\$ Aciletten \$\$ 2-Hydroxy-1,2,3-propanetricar

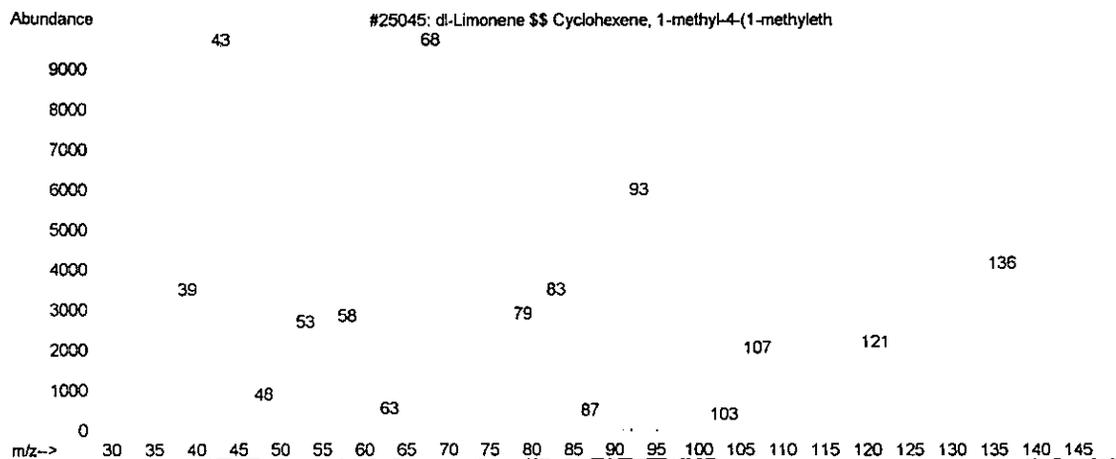


dl-Limonene \$\$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- (C
AS) \$\$ 1-P-MENTHA-1,8-DIENE \$\$ Limonene \$Cinen \$\$ Nesol \$\$ C
inene \$\$ Limonen \$\$ Eulimen \$\$ Dipenten \$\$ Cajeputen \$\$ Kaut
schin \$\$ Cajeputene \$\$.alpha.-Limonene \$\$ p-Mentha-1,8-dien
e \$\$ 4-Isopropenyl-1-methylcyclohexene \$\$ 1,8-p-Menthadien

Entry Number 25045 from C:\DATABASE\WILEY275.L
CAS 000138-86-3
Melting Point -300
Boiling Point -300
Retention Index 0
Mol Formula C10H16
Mol Weight 136.125
Company ID 71254

Miscellaneous Information

QI=995, Source=R2-1981-0-0, WLN=L6UTJ A DYU1



Area Percent Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\LIMONE2.D
 Acq On : 6 Apr 2000 14:46
 Sample : limoneno en etanol
 Misc :

Vial: 1
 Operator: octavio
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL3.M (Chemstation Integrator)
 Title :

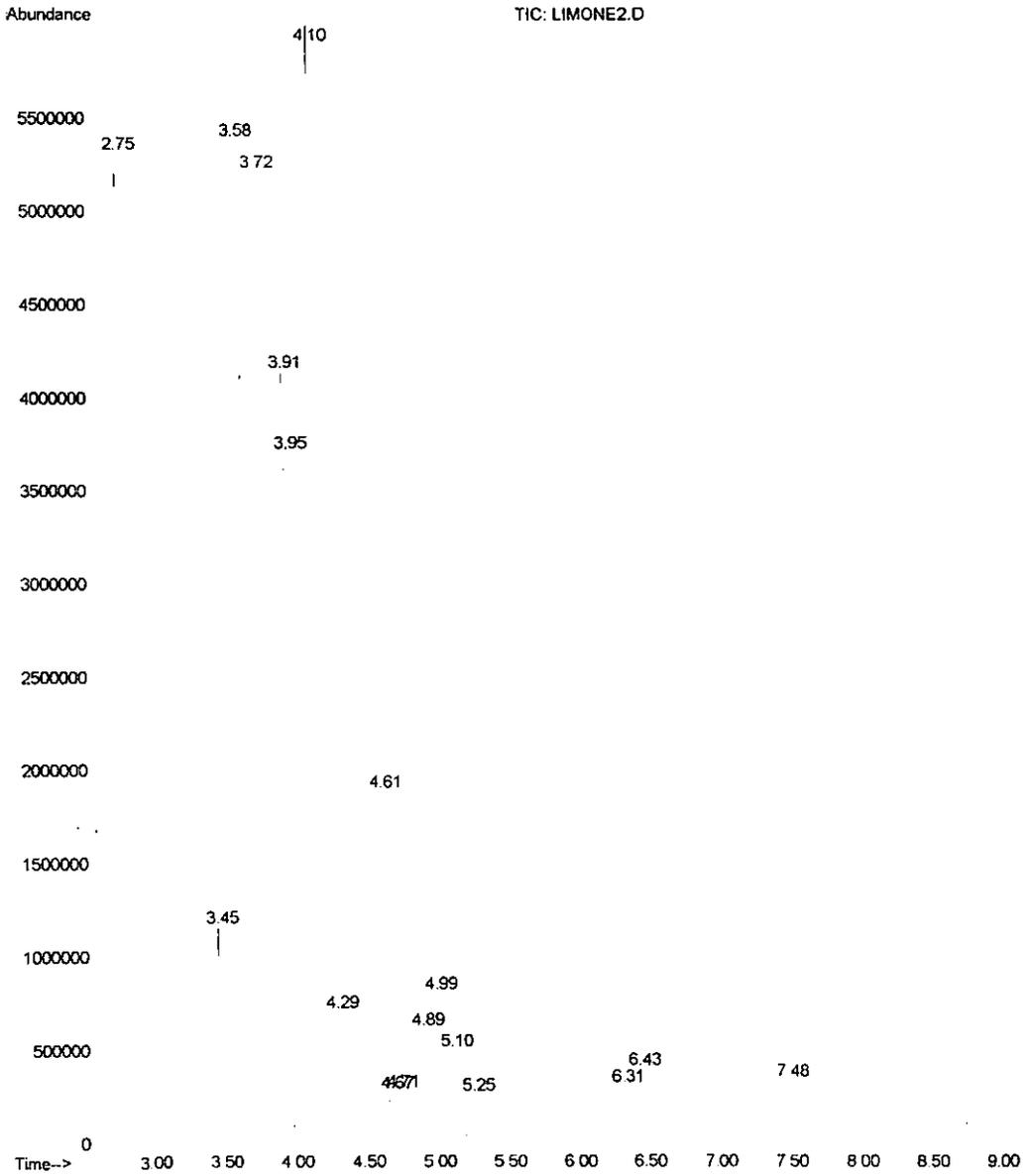
Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	2.746	4	22	31	BV 2	4395426	131967233	17.99%	9.228%
2	3.450	98	119	124	PV	876631	19873541	2.71%	1.390%
3	3.580	124	137	144	VV 2	5263331	210307152	28.67%	14.706%
4	3.726	144	157	181	VV 2	5144364	733461243	100.00%	51.288%
5	3.914	181	183	185	VV	4015117	76041633	10.37%	5.317%
6	3.951	185	188	201	VV 3	3651421	76483710	10.43%	5.348%
7	4.103	201	209	218	PV	5525514	70287756	9.58%	4.915%
8	4.292	227	235	242	PV 3	630766	17126820	2.34%	1.198%
9	4.611	266	279	282	VV	1760668	26610529	3.63%	1.861%
10	4.669	282	287	290	VV 5	231380	6679076	0.91%	0.467%
11	4.713	290	293	299	VV 3	238888	6431909	0.88%	0.450%
12	4.887	307	317	325	VV	535365	13830458	1.89%	0.967%
13	4.988	325	331	340	VV	736557	12376916	1.69%	0.865%
14	5.097	340	346	358	VV	472233	7651162	1.04%	0.535%
15	5.250	364	367	372	VV	223465	3329345	0.45%	0.233%
16	6.309	500	513	522	BV	273557	5204993	0.71%	0.364%
17	6.432	522	530	537	PV 2	348012	7750022	1.06%	0.542%
18	7.477	662	674	682	BV	285840	4664391	0.64%	0.326%

Sum of corrected areas: 1430077889

LIMONE2.D GLICOL3.M Thu May 25 14:59:00 2000

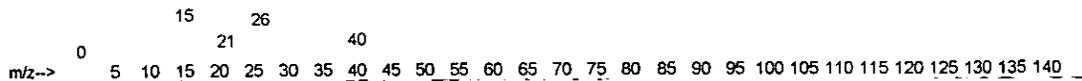
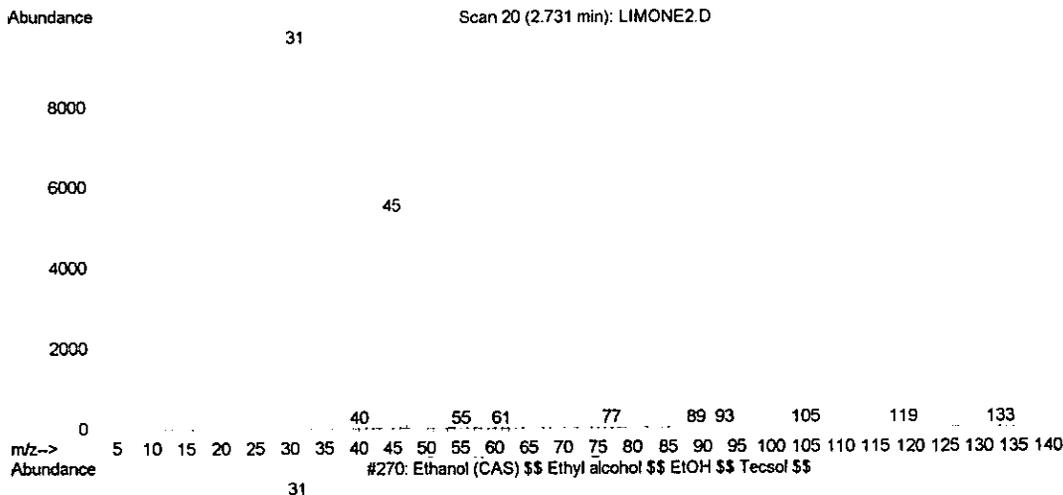
File : C:\HPCHEM\1\DATA\LIMONE2.D
Operator : octavio
Acquired : 6 Apr 2000 14:46 using AcqMethod ACITRIC
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: limoneno en etanol
Misc Info :
Vial Number: 1



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 80

ID : Ethanol (CAS) \$\$ Ethyl alcohol \$\$ EtOH \$\$ Tecsol \$\$ Jaysol S \$
aysol \$\$ Alcohol \$\$ Algrain \$\$ Anhydrol \$\$ Jaysol S \$
\$ Ethyl alc \$\$ Thanol \$\$ E

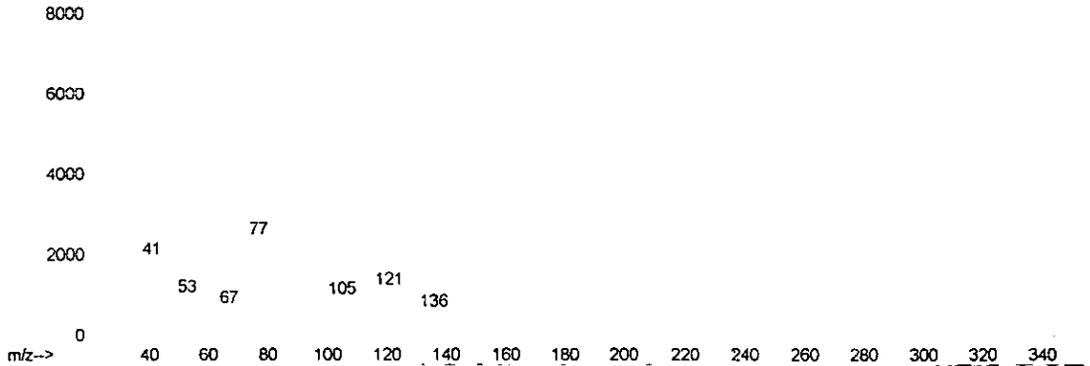
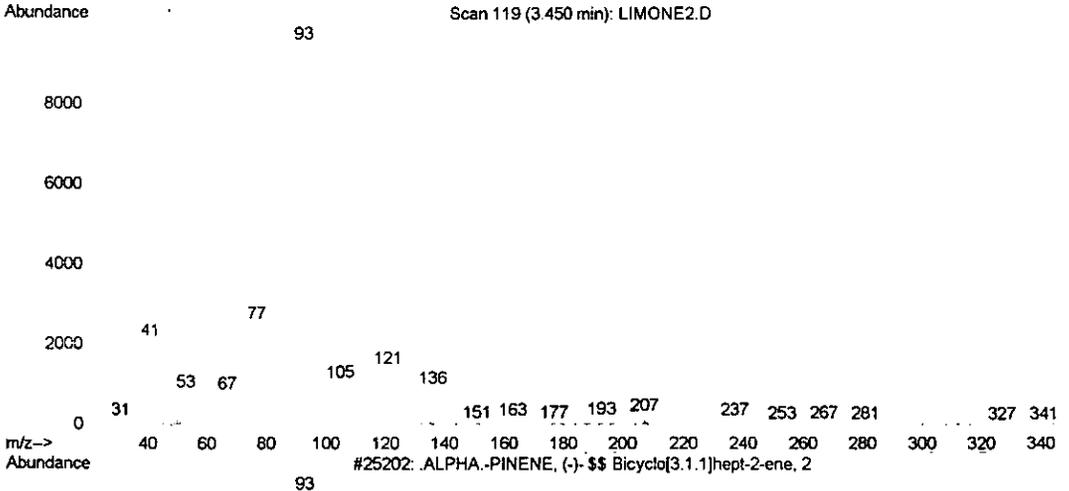


OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

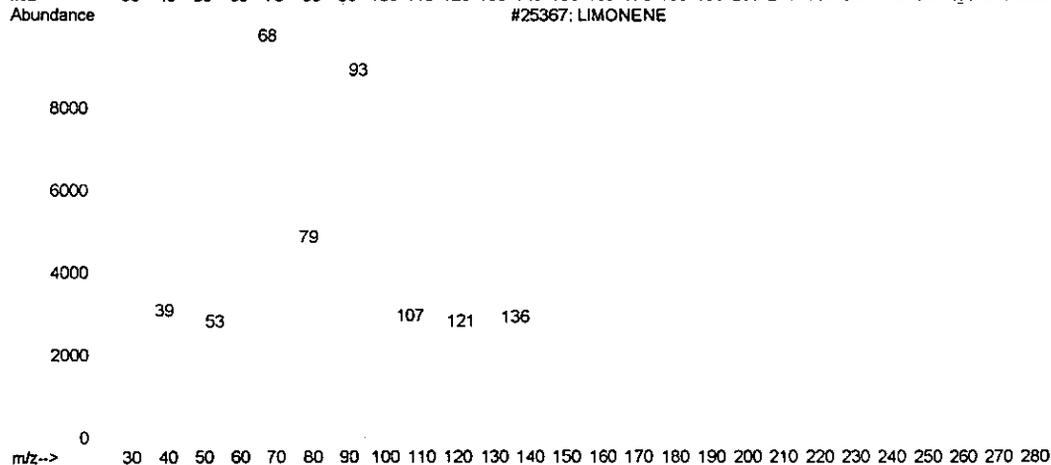
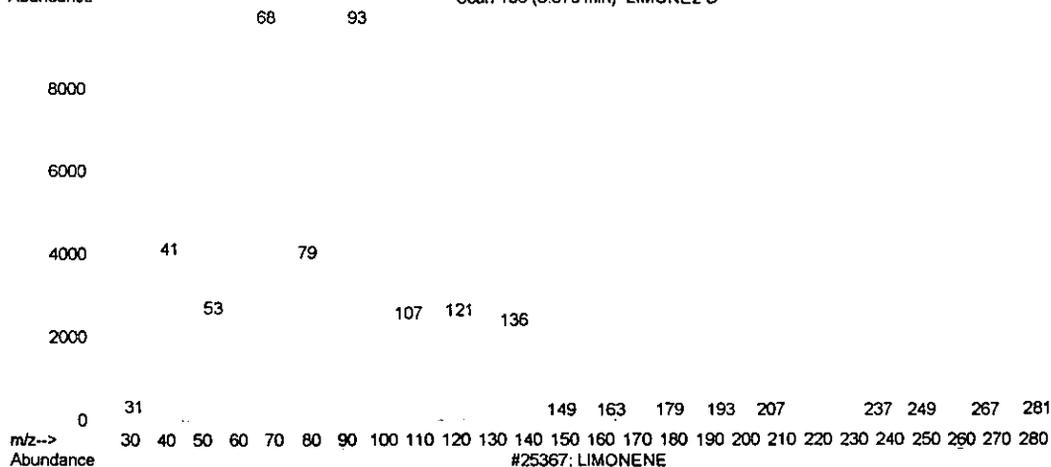
Quality : 97

ID : .ALPHA.-PINENE, (-)- \$\$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6
6-trimethyl- (CAS) \$\$ Pinene \$\$ 2-Pinene \$\$.alpha.-
Pinene \$\$ 2,6,6-Trimethylb



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 99
ID : LIMONENE

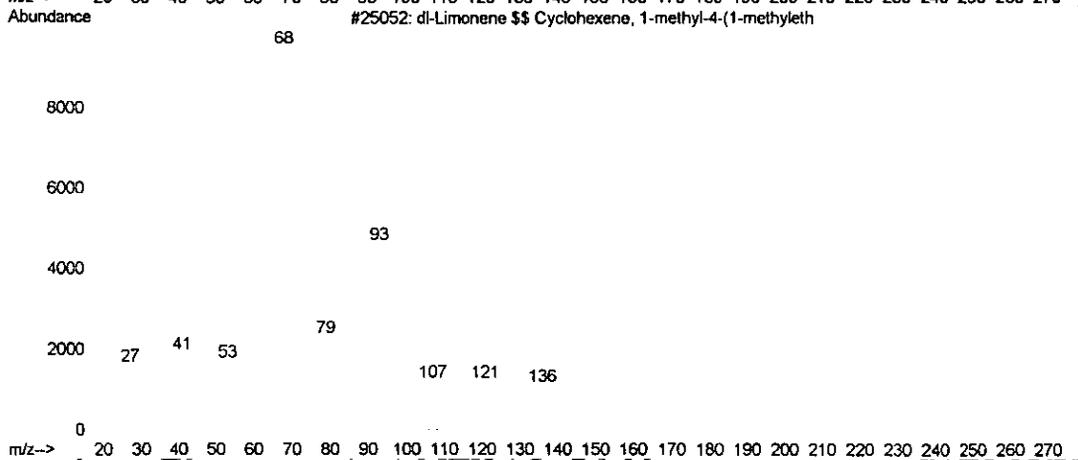
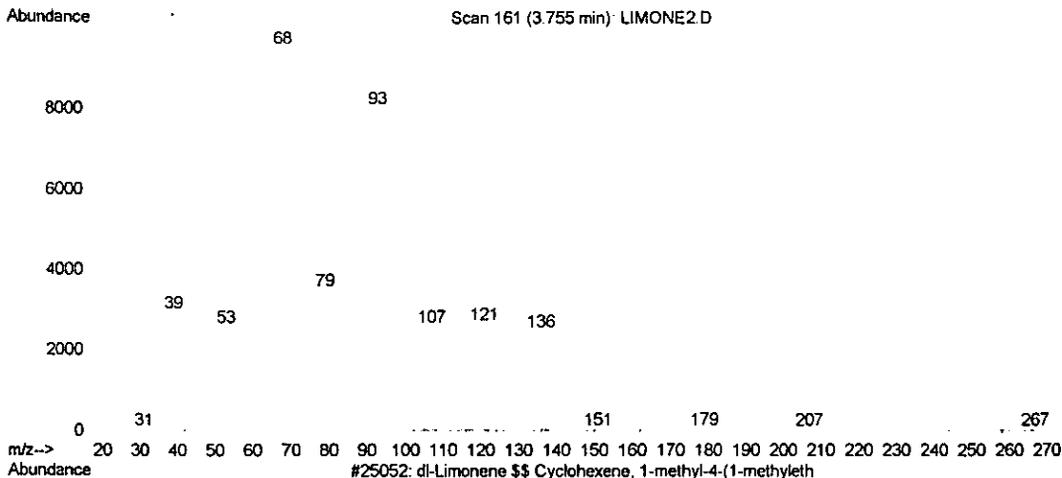
Abundance Scan 136 (3.573 min) LIMONE2 D



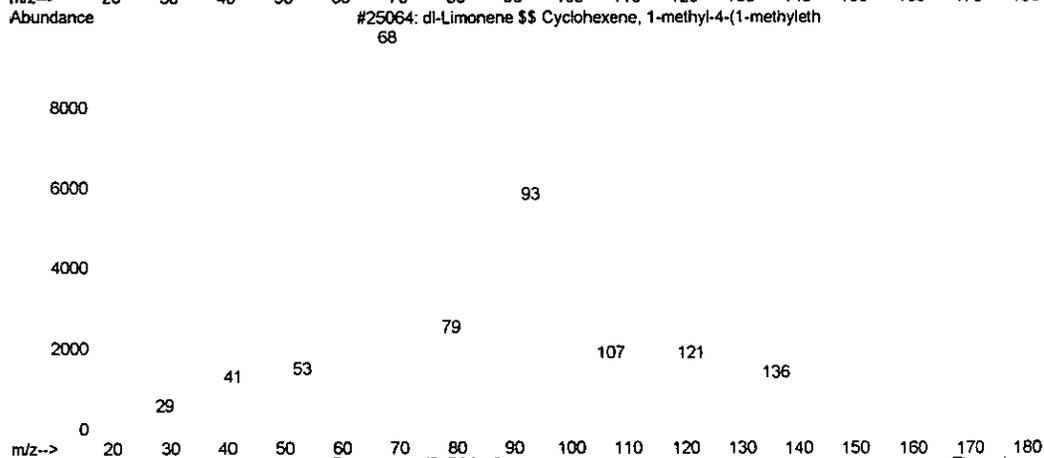
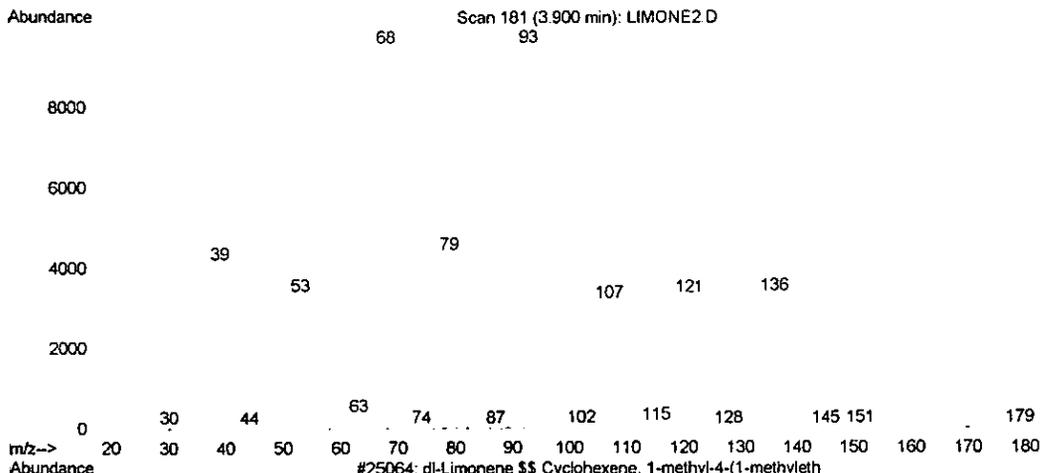
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 97

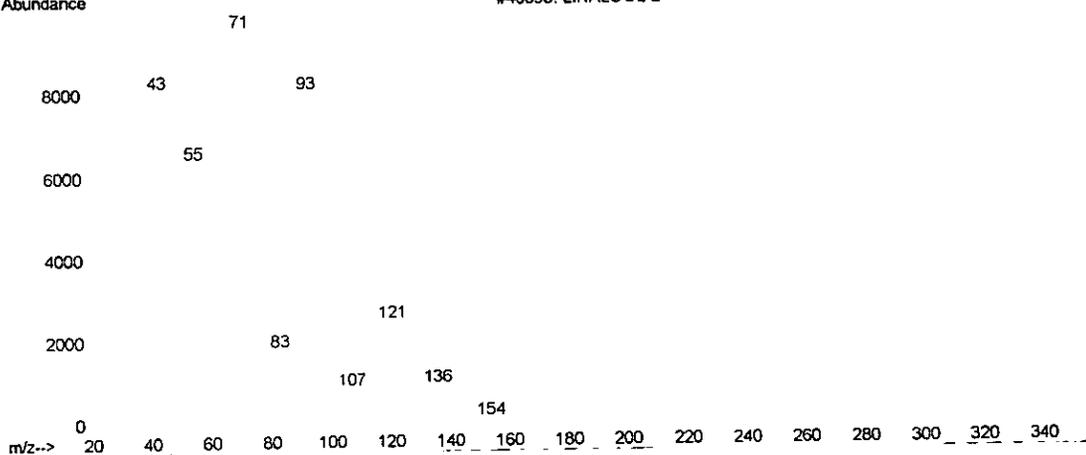
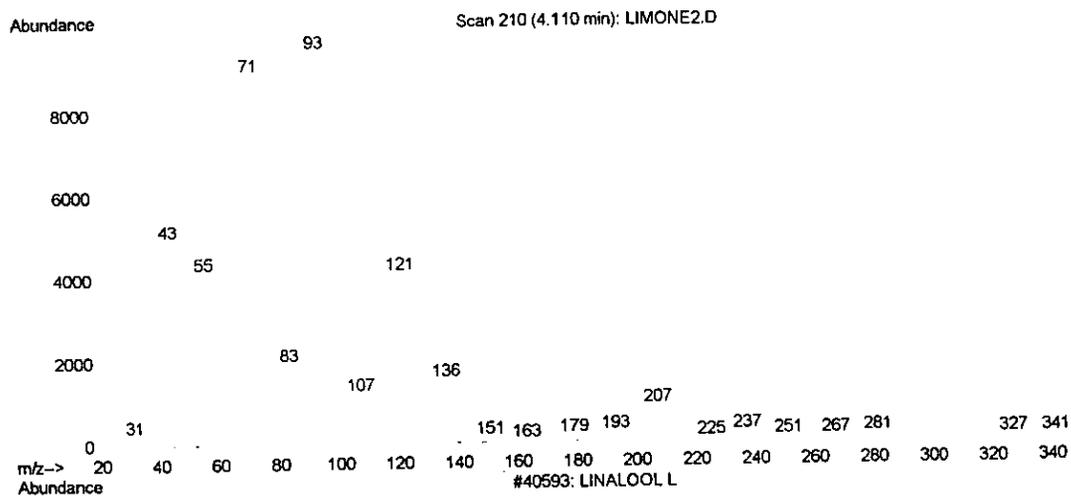
ID : dl-Limonene \$\$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) \$\$ 1-P-MENTHA-1,8-DIENE \$\$ Limonene \$Cinen \$\$ Nesol \$\$ Cinene \$\$ Lim



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 97
 ID : dl-Limonene \$\$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethen
 yl)- (CAS) \$\$ 1-P-MENTHA-1,8-DIENE \$\$ Limonene \$Cinen
 \$\$ Nesol \$\$ Cinene \$\$ Lim

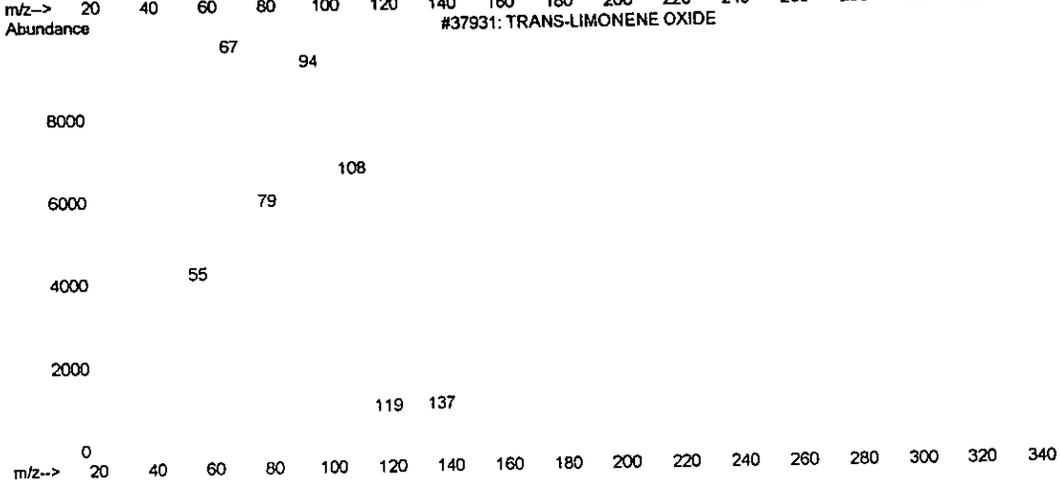
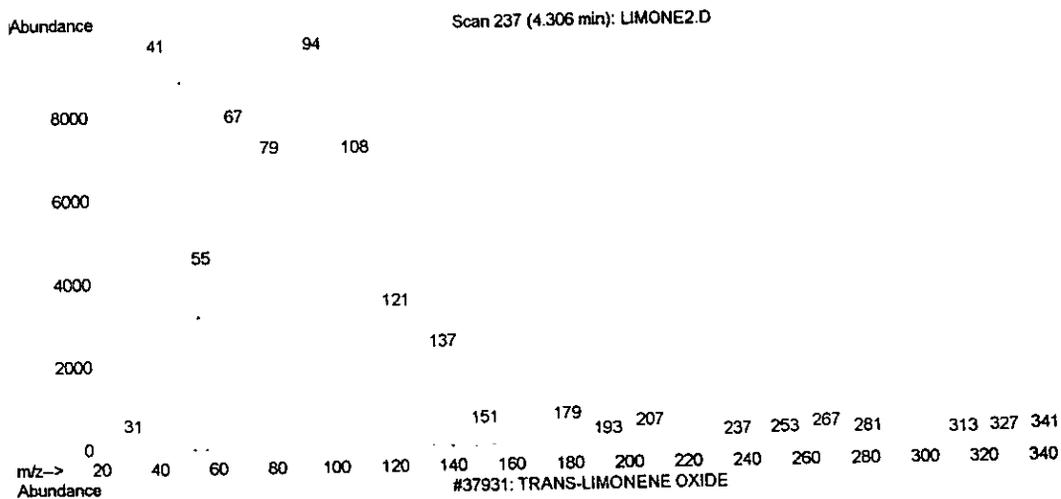


Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 96
ID : LINALOOL L

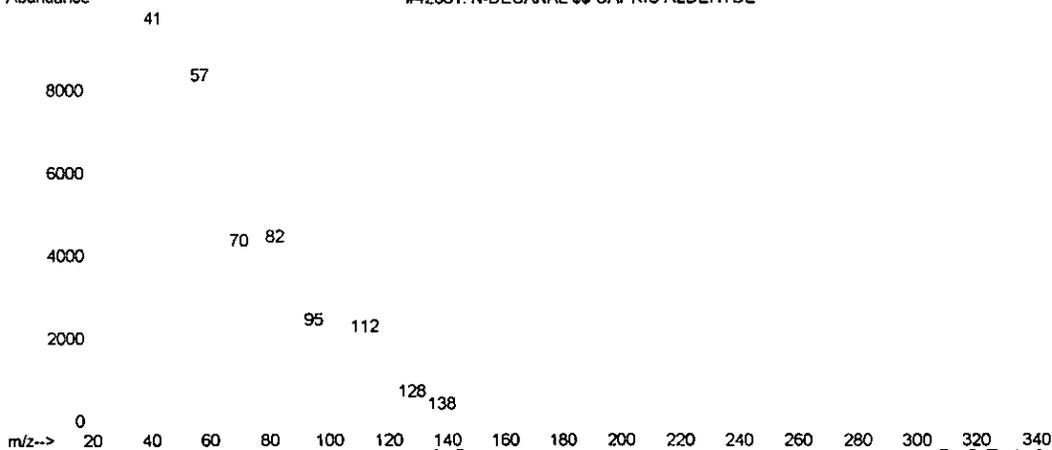
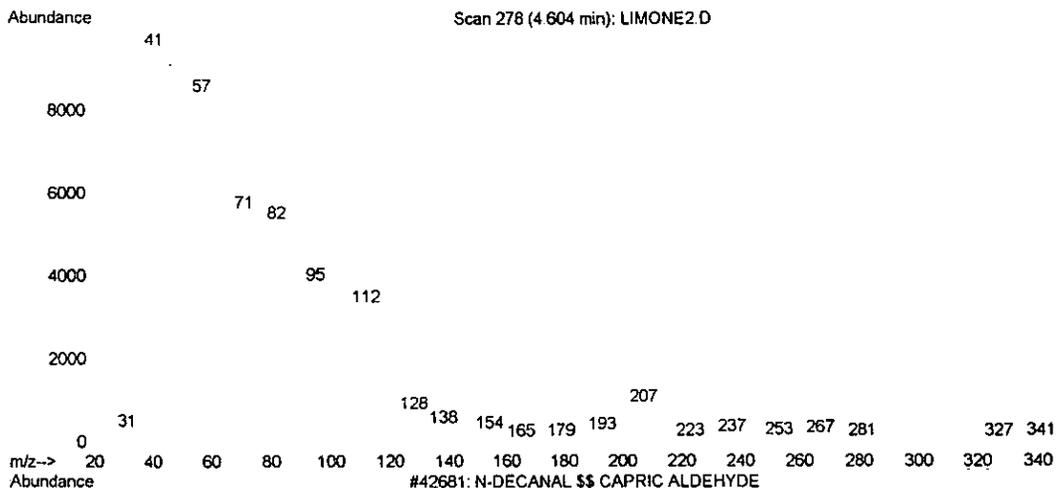


OH

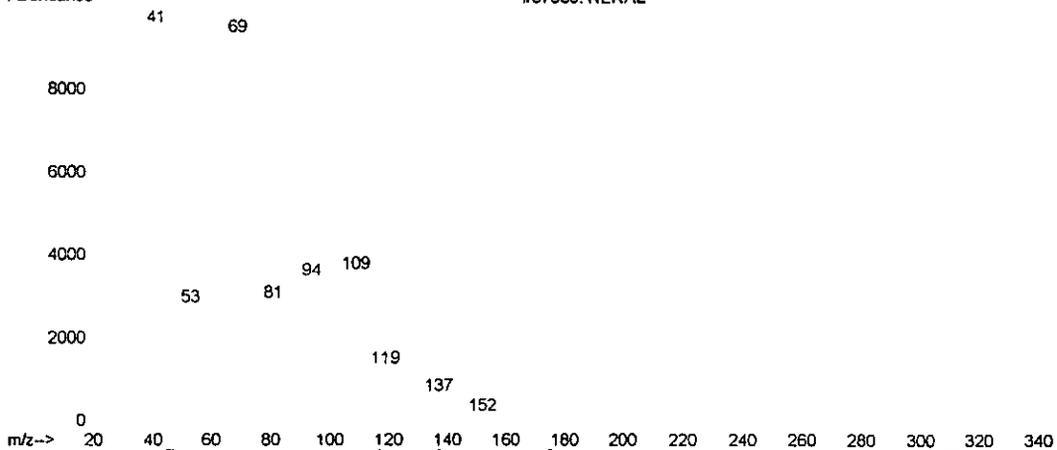
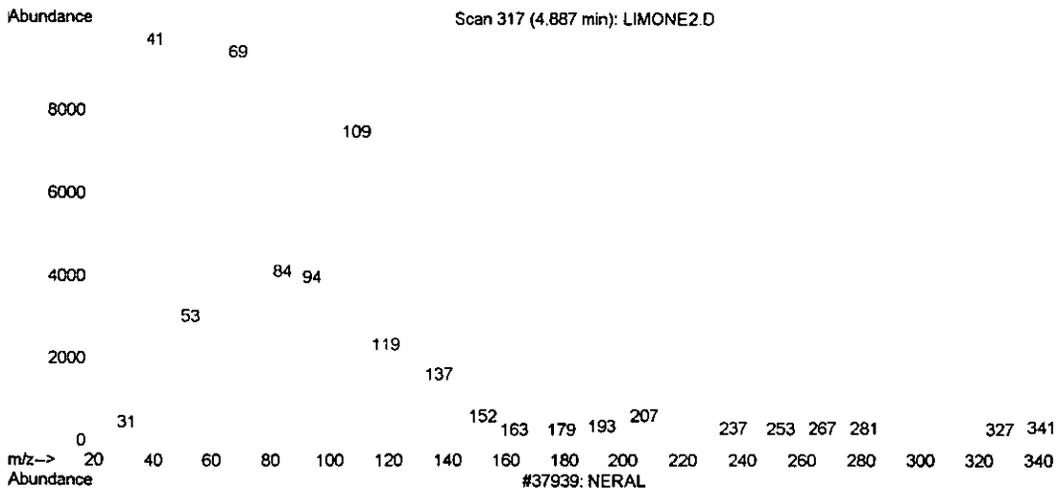
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 72
ID : TRANS-LIMONENE OXIDE



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 91
ID : N-DECANAL \$\$ CAPRIC ALDEHYDE



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 95
ID : NERAL



O

Area Percent Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\LIMONENO.D
 Acq On : 6 Apr 2000 14:27
 Sample : limoneno en etanol
 Misc :

Vial: 1
 Operator: octavio
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL3.M (Chemstation Integrator)
 Title :

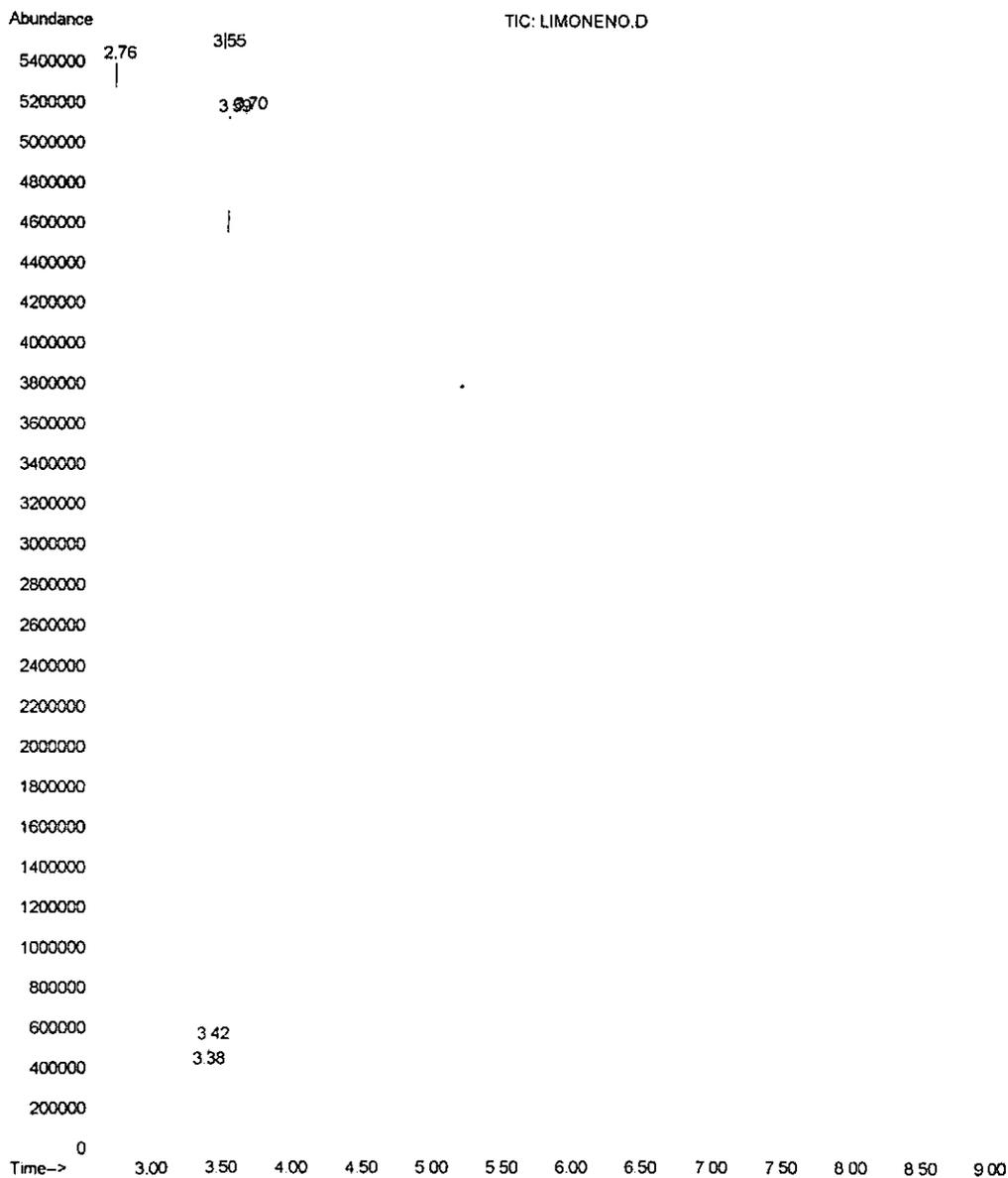
Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	2.760	4	24	32	BV 2	4763559	143598906	26.34%	14.654%
2	3.384	103	110	112	VV	265652	3218879	0.59%	0.328%
3	3.413	112	114	118	VV 2	372432	4423021	0.81%	0.451%
4	3.551	118	133	136	PV 2	5416823	140567402	25.79%	14.345%
5	3.588	136	138	143	VV 2	5052292	142944897	26.22%	14.588%
6	3.696	143	153	185	VV 5	5095119	545150956	100.00%	55.633%

Sum of corrected areas: 979904061

LIMONENO.D GLICOL3.M Thu May 25 14:48:20 2000

File : C:\HPCHEM\1\DATA\LIMONENO.D
Operator : octavio
Acquired : 6 Apr 2000 14:27 using AcqMethod ACITRIC
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: limoneno en etanol
Misc Info :
Vial Number: 1

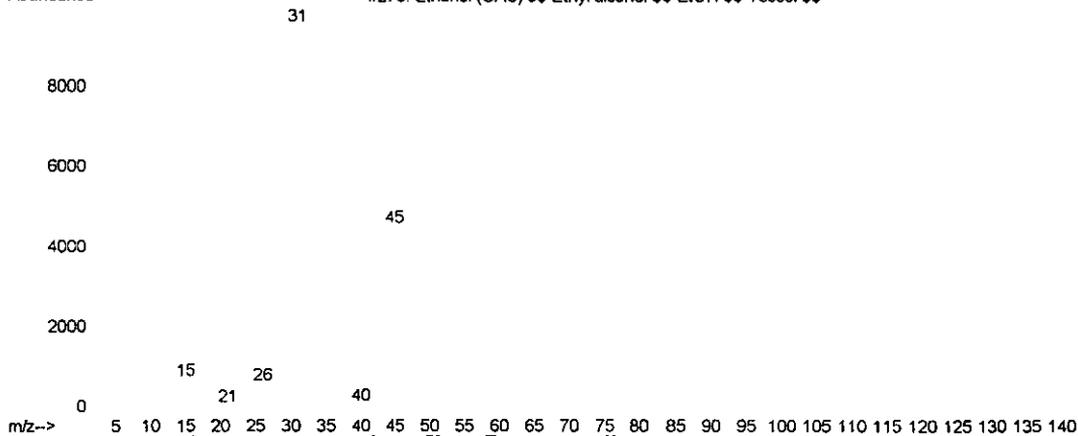
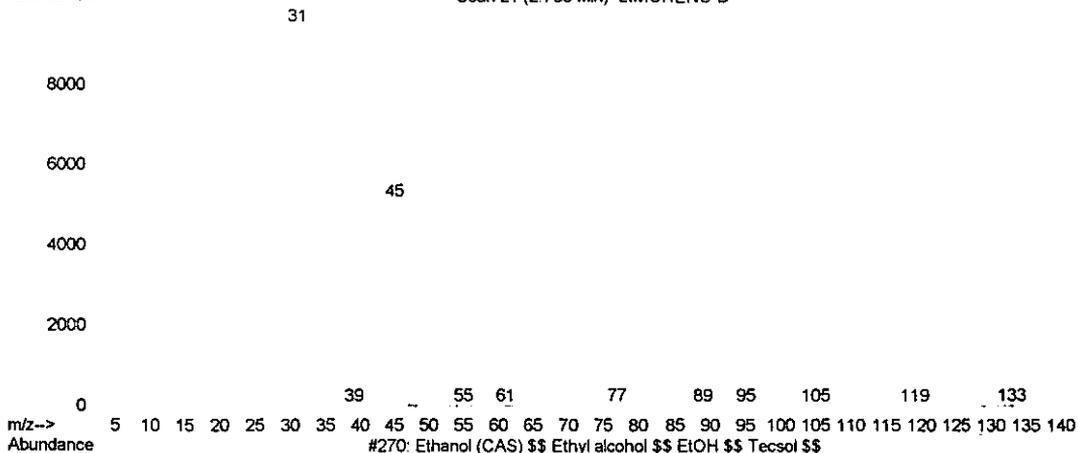


Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 80

ID : Ethanol (CAS) \$\$ Ethyl alcohol \$\$ EtOH \$\$ Tecsol \$\$ Jaysol \$\$ Alcohol \$\$ Algrain \$\$ Anhydrol \$\$ Jaysol S \$ Ethyl alc \$\$ Thanol \$\$ E

Abundance Scan 21 (2.739 min) LIMONENO D

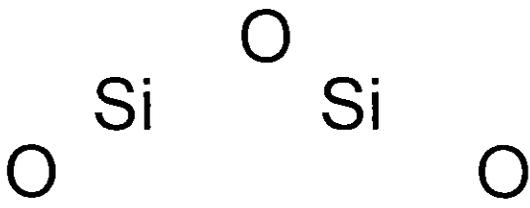
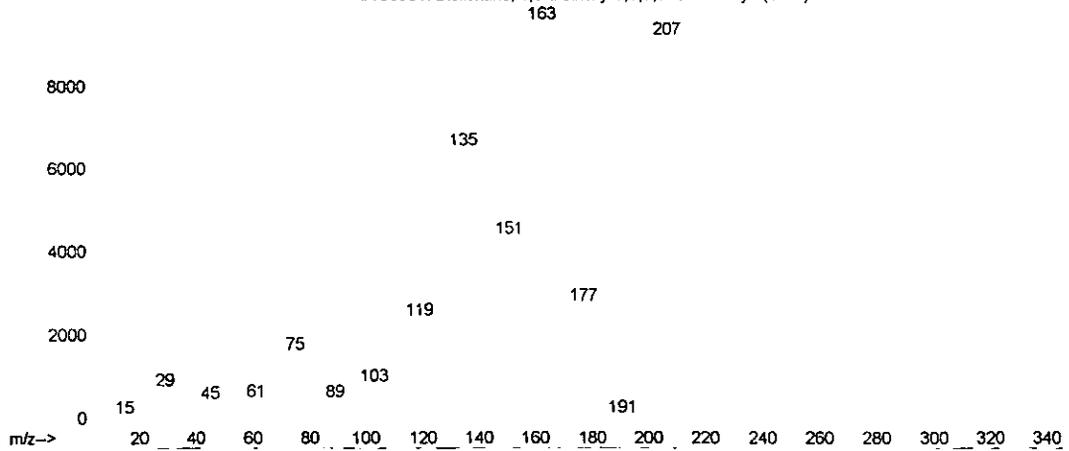
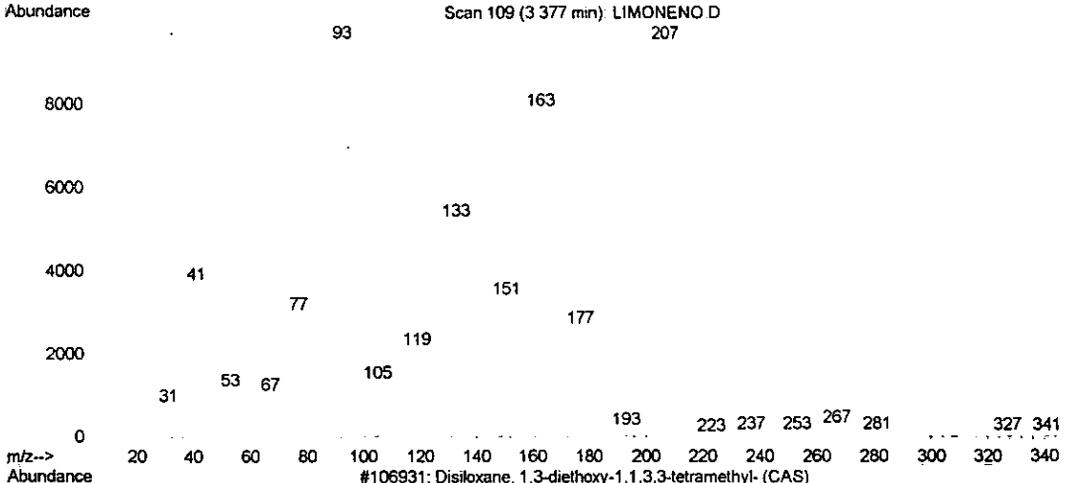


OH

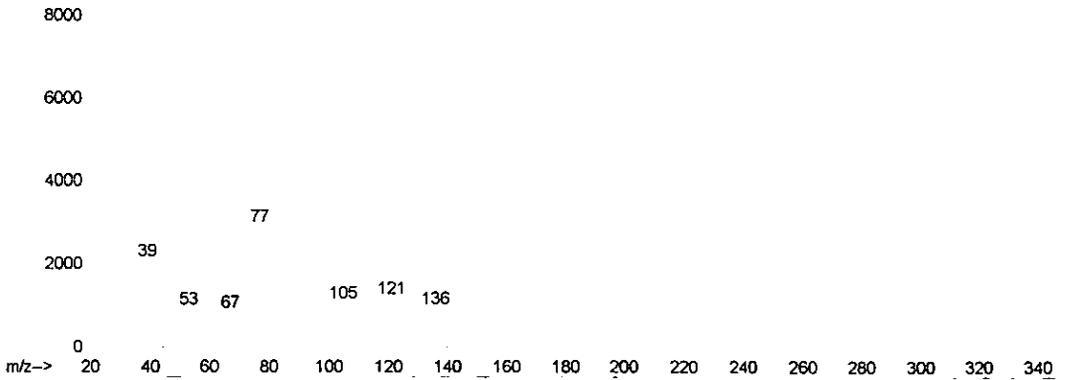
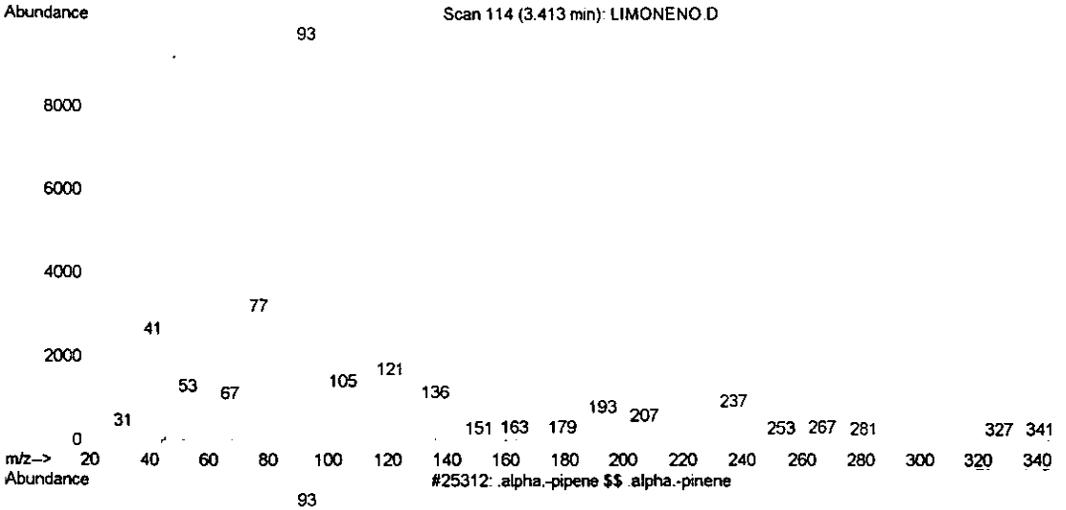
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 76

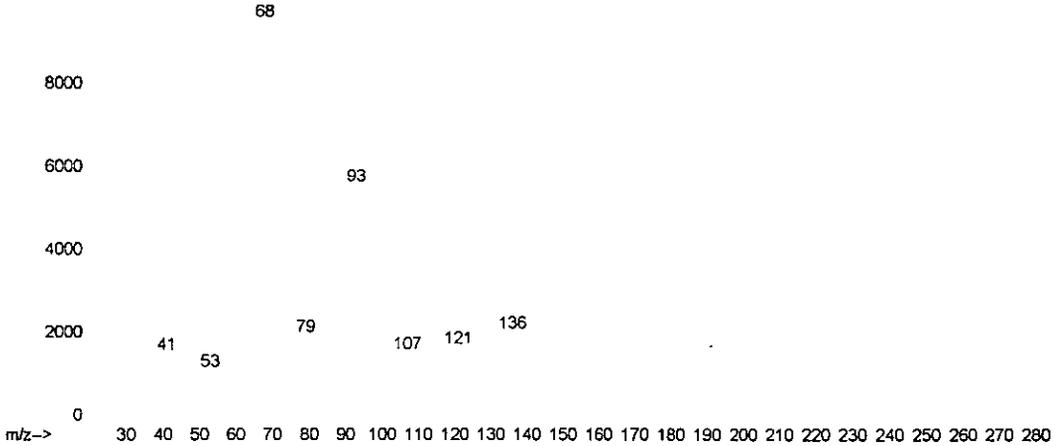
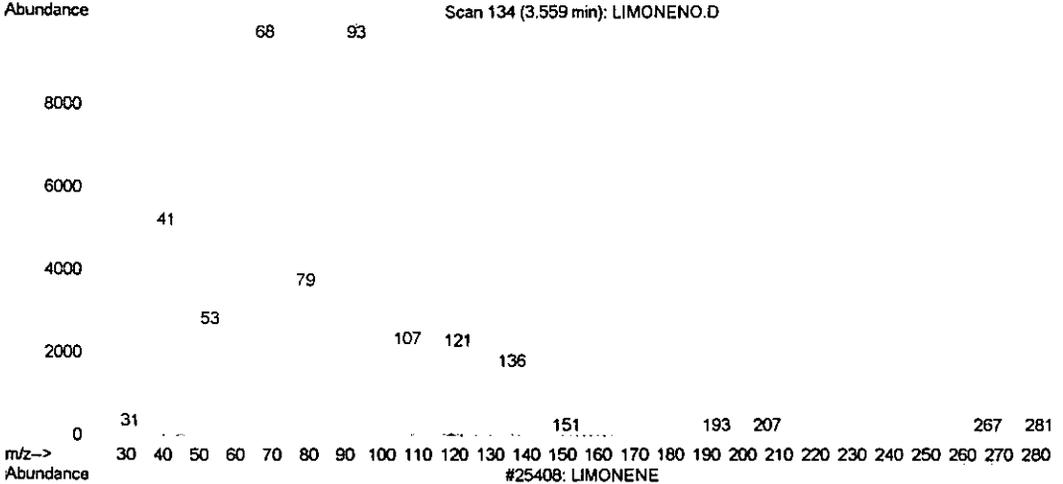
ID : Disiloxane, 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyl- (CAS) \$
\$ 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diethoxydisiloxane



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 97
ID : .alpha.-pipene \$\$.alpha.-pinene



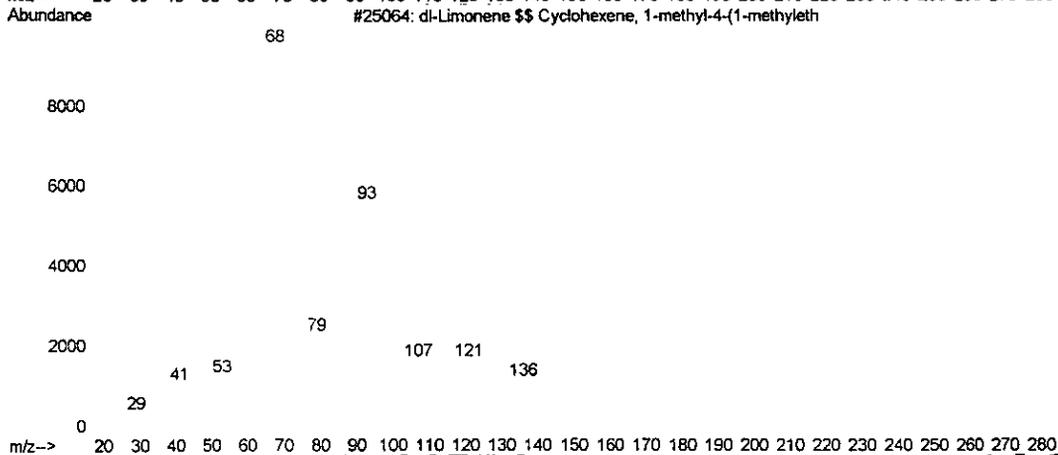
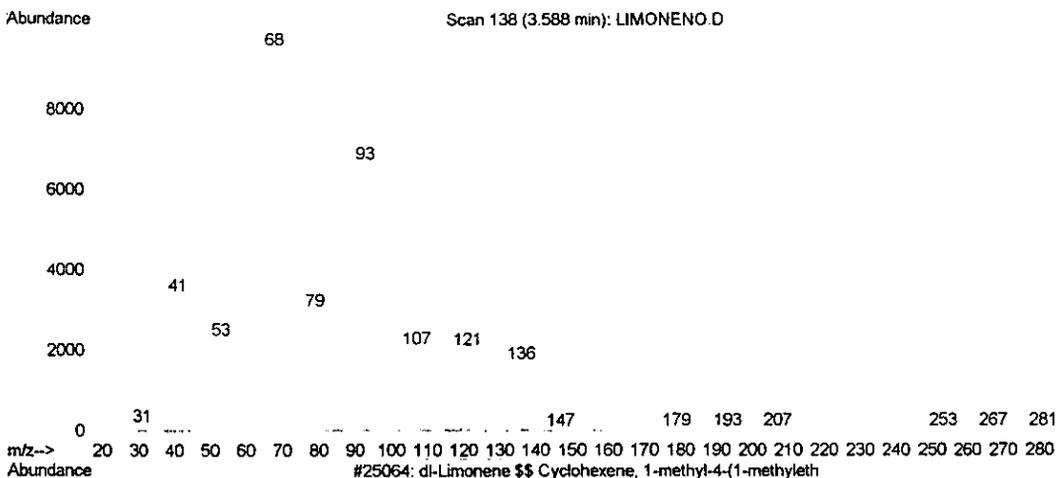
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 97
ID : LIMONENE



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 96

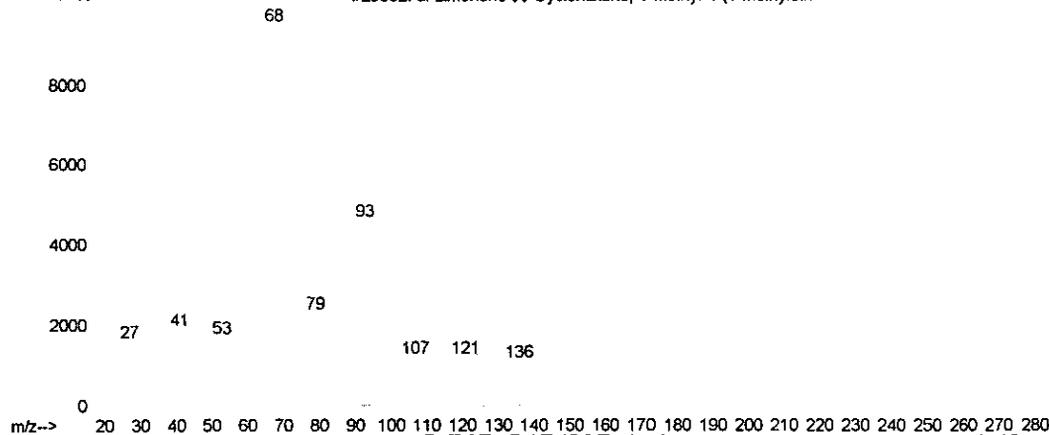
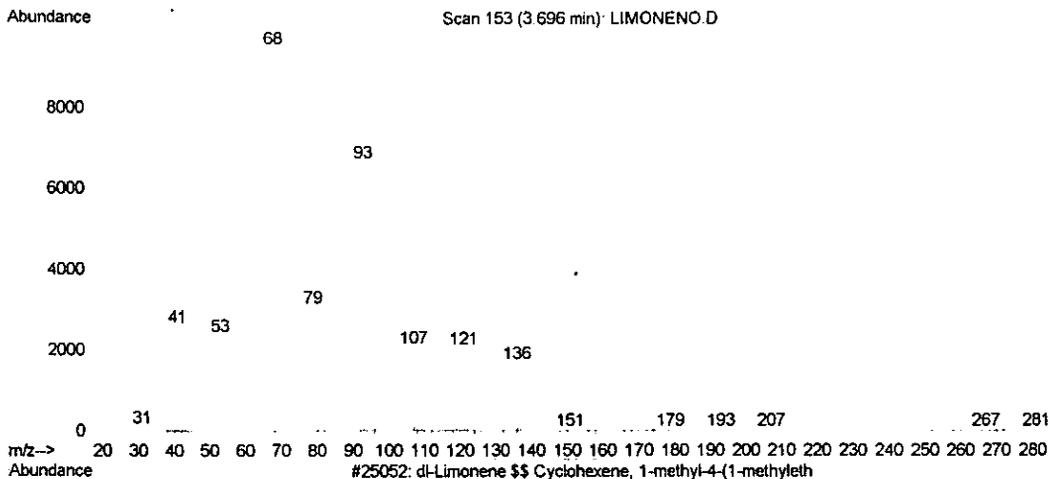
ID : dl-Limonene \$\$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) \$\$ 1-P-MENTHA-1,8-DIENE \$\$ Limonene \$Cinen \$\$ Nesol \$\$ Cinene \$\$ Lim



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 97

ID : dl-Limonene \$\$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- (CAS) \$\$ 1-P-MENTHA-1,8-DIENE \$\$ Limonene \$Cinen
\$\$ Nesol \$\$ Cinene \$\$ Lim



Bibliografía.

Bibliografía relacionada con la obtención de ácido cítrico.

1. Braverman, J B.S., Citrus productos, Interscience, N.Y.(1949), págs. 333-48.

Para el capítulo de pectina págs. 361-69. Y para el capítulo de limoneno págs. 169-224.

2. Crotto, C., Química e industria (Buenos Aires), mayo (1929).
3. Wilson C. P., chem. Met. eng., 29 787(1923).
4. Bennett,A.H., and A. Ricevuto, Nuovo Metodo di Preparazione del Citrato di Calcio Riv. Ital. Essenze, 19 (No2) (1937).
5. Karow, E. O., and S. A: Walksman, Production of Citric Acid in Submered culture, Ind. Eng. Chem., 39, 821 (1947).
6. Kirk—Othmer Enciclopedia de Tecnología Química Volumen 4 año (1962) Edit. UTEHA: Capítulo de ácido cítrico páginas. 667-681. Volumen 11 año (1962) Capítulo pectinas pág. 792-807. Volumen 1 año (1961) Capítulo aceites volátiles pág. 61-81. Volumen 15 año (1965) Capítulo Terpenos pág.129-191.
7. Gutiérrez Hernández Santiago., Tesis Estudio del Aprovechamiento del jugo de limones en la Fabricación de Acido Cítrico Facultad de Química (1947).
8. Christlizo y de Ibarrola Alfonso tesis Purificación del Jugo del Limón, Facultad de Química capítulo de experimentación (1946).

Bibliografía relacionada con la obtención de pectina.

9. Baiser, W. E. Y C. W. Wilson ., Citrus Pectate., Industrial and Engineering Chemistry., 33, 3, 287-291, (1941).
10. Christensen, P. E., Methods of gradin pectín in relation to the Molecular Weight of Pectin ., Food Research 19, 163- 172, (1934).
11. Cruess, W.V., Pectin and Mermelades., Comercial fruit and Vegetable Products., Mc Graw-Hill book Co., 426-464, New York (1958).
12. Gallagher, L. C., Propiedades de la pectina que afectan su uso en la repostería., Dulcelandia., 22,260, 6-8 México, (1962).
13. Kramer, M., Pectina., Tratado general de perfumería Cosmética., Gustavo Gili Editor., 158-159. Barcelona, (1947).
14. Velarde , A.D. , Viscocimetría., Tratado de Técnica Física.,127-130, México, (1953).
15. Winton, A I. y K.B. Winton., Analysis of Foods., John-Wiley and Sons Inc. 169,228-236., New York., (1947).
16. Zeisel, D. y I B. Johns., Methoxil Content., Laboratory Manual of Microchemistry., Burgos Publishing Co., 42-45 (1942).

Bibliografía relacionada con la obtención del limoneno.

17. Braverman, J B.S., and G.G. Monseliese, Studies in citrus Oil, Citrus Hadar ,13, No 10 (1940).
18. Hood, S. C. The Production of Sweet Orange Oil. U.S. Dept. Agr. BULL, 399,(1916).
19. Loesecke, H.w. von, and G: N. Pulley, Physical Characteristics of florida Orange Oil , Fruit Prod.J, 18, 228 (1939).
20. I. L. Pinar. D. Sc. Ph. Organic Chemistry vol 2 London 1977 Capítulo de Terpenoids páginas 354-452.