

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



"OBTENCIÓN DE PECTINA DE ALTO Y BAJO METOXILO DE LA CÁSCARA DE ARVEJA (Pisum sativum), POR EL MÉTODO DE HIDRÓLISIS ÁCIDA"

TESIS

PRESENTADA POR:

CATHERIN LIZ QUISPE CONDORI

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO – PERÚ

2017



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

"OBTENCIÓN DE PECTINA DE ALTO Y BAJO METOXILO DE LA CÁSCARA DE ARVEJA (Pisum sativum), POR EL MÉTODO DE HIDRÓLISIS ÁCIDA"

TESIS PRESENTADA POR:

CATHERIN LIZ QUISPE CONDORI

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE

Ing. M.Sc. ROGER HUANQUI PÉREZ

PRIMER MIEMBRO

Ing. M.Sc. LIDIA ENSUEÑO ROMERO IRURI

SEGUNDO MIEMBRO

Ing. WILLIAM EDWARD ZENTENO ZENTENO

DIRECTOR / ASESOR

Ing. M.Sc. CIROHERNÁN VERA ALATRISTA

Área

: Procesos industriales

Tema

: Obtención de productos industriales

Fecha de sustentación

: 15/02/2017



DEDICATORIA

Con profundo respeto, cariño y amor a Dios por concederme el milagro divino de la vida; por guiar mis pasos por el sendero del bien, por protegerme en todo momento y sobre todo por tocar la puerta de mi corazón y permitirme gozar de la vida en familia.

Con eterno agradecimiento y cariño a mi amada familia, a mi maravilloso padre Juan y a mi adorada madre Irma quienes guiaron mis pasos desde mis inicios con sus sabios consejos y sus actitudes pues siempre estuvieron en el momento preciso para corregirme, alentarme en los momentos de tropiezos, llorar y celebrar mis logros; les estoy infinitamente agradecida por brindarme el apoyo incondicional, constante y desmedido por su sacrificio abnegado su esfuerzo, su apoyo emocional, económico y su gran cariño que permitió culminar mi formación profesional.

Con mucho cariño a mi única hermana Pamela quien me enseñó a tomar decisiones y enfrentar las adversidades de la vida gracias por darme fuerzas para cumplir mis metas, recordare con gratitud tus consejos.

Con inmenso cariño a mis abuelitos, tíos, tías, primos, primas, amigos y amigas por alentarme en los momentos de tropiezos por ser mis consejeros, por escucharme y guiarme; les estoy muy agradecida a cada uno de ustedes.



AGRADECIMIENTOS

Mi especial gratitud y reconocimiento:

A Dios por concederme el divino milagro de la vida, darme una maravillosa familia; por siempre mostrarme y guiarme por el sendero del bien.

A nuestra alma mater la Universidad Nacional del Altiplano - Puno por darme la oportunidad de formarme profesionalmente y haberme acogido durante estos cinco años de estudio.

Con profundo cariño y agradecimiento a mi Director y Asesor de Tesis:

Ing. M.Sc. Ciro Hernán Vera Alatrista, por su constante orientación,
apoyo, paciencia, entrega; acertados y valiosos consejos durante el
desarrollo y la culminación del presente trabajo de investigación que me
permitieron alcanzar los objetivos planteados.

Con agradecimiento a los miembros del Jurado: Ing. M.Sc. Roger Huanqui Pérez, Ing. M.Sc. Lidia Ensueño Romero Iruri, Ing. William Edward Zenteno, por brindarme su valioso tiempo, acertadas correcciones, orientaciones y consejos estructurales para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

A la facultad de Ingeniería Química y al cuerpo de docentes a quienes siempre les tendré una profunda admiración y respeto por impartirme conocimientos necesarios para desempeñarme como profesional.

CATHERIN LIZ



INDICE GENERAL

| ÍNDICE DE FIGURAS | 9 |
|---|----|
| ÍNDICE DE TABLAS | 10 |
| RESUMEN | 11 |
| ABSTRACT | 12 |
| I. INTRODUCCIÓN | |
| | |
| 1.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN | |
| 1.1.1 Antecedentes internacionales | |
| 1.1.2 Antecedentes nacionales | |
| 1.2 OBJETIVOS | |
| 1.2.1 Objetivo general | |
| 1.2.2 Objetivos específicos | |
| II. REVISIÓN DE LITERATURA | 19 |
| 2.1 MARCO TEÓRICO | 19 |
| 2.1.1 Arveja | 19 |
| 2.1.1.1 Origen | 20 |
| 2.1.1.2 Importancia | 20 |
| 2.1.1.3 Distribución geográfica | 21 |
| 2.1.1.4 Descripción botánica de la arveja | 21 |
| 2.1.1.5 Valor nutritivo | |
| 2.1.1.6 Composición química de la vaina de arveja | 22 |
| 2.1.1.7 Descripción taxonómica | |
| 2.1.1.8 Variedades | 24 |
| 2.1.1.9 Fenología y desarrollo del cultivo | 25 |
| 2.1.1.9.1 Pre germinación | |
| 2.1.1.9.2 Germinación | 25 |
| 2.1.1.9.3 Formación de hojas verdaderas | 25 |
| 2.1.1.9.4 Desarrollo vegetativo | |
| 2.1.1.9.5 Floración | |
| 2.1.1.9.6 Fructificación | |
| 2.1.1.9.7 Maduración de los frutos | |



| 2.1.2 Pe | ectinas | 27 |
|----------|---|----|
| 2.1.2.1 | Reseña histórica | 27 |
| 2.1.2.2 | Localización biológica de la pectina | 28 |
| 2.1.2.3 | Estructura química de la pectina | 30 |
| 2.1.2.3. | .1 Cadenas principales de la pectina | 30 |
| 2.1.2 | 2.3.1.1 La Homogalacturona (HG) | 30 |
| 2.1.2 | 2.3.1.2 La Ramnogalacturona I (RG-I) | 31 |
| 2.1.2 | 2.3.1.3 La Ramnogalacturona II (RG-II) | 32 |
| 2.1.2.3 | .2 Cadenas secundarias de la pectina | 32 |
| 2.1.2 | 2.3.2.1 Arabinana (ARA) | 32 |
| 2.1.2 | 2.3.2.2 Xilogalacturona (XGA) | 32 |
| 2.1.2 | 2.3.2.3 Arabinogalactana I (ARA-I) | 33 |
| 2.1.2.4 | Composición química de la pectina | 34 |
| 2.1.2.4. | .1 Pectinas de bajo metoxilo (LM) | 34 |
| 2.1.2.4 | .2 Pectinas de alto metoxilo (HM) | 35 |
| 2.1.2.4. | .3 Pectinas de bajo metoxilo amidadas | 35 |
| 2.1.2.5 | Clasificación de las sustancias pécticas | 36 |
| 2.1.2.5. | .1 Protopectinas | 36 |
| 2.1.2.5. | .2 Ácidos pectínicos | 36 |
| 2.1.2.5. | .3 Pectinas | 36 |
| 2.1.2.5. | .4 Ácidos pécticos | 37 |
| 2.1.2.6 | Propiedades físicas y químicas de la pectina | 37 |
| 2.1.2.6. | Solubilidad en agua | 37 |
| 2.1.2.6 | 5.2 Viscosidad | 37 |
| 2.1.2.6. | 5.3 Acidez | 38 |
| 2.1.2.6. | 5.4 Poder de gelificación | 38 |
| 2.1.2.6. | 5.5 Peso molecular | 38 |
| 2.1.2.6 | Longitud de cadenas | 39 |
| 2.1.2.7 | Acción de agentes químicos, físicos y bioquímicos | 39 |
| 2.1.2.7. | .1 Acción de los ácidos | 39 |
| 2.1.2.7. | .2 Acción de las bases | 39 |
| 2.1.2.7. | Acción de las enzimas | 39 |
| 2.1.2.8 | Aplicación industrial de la pectina | 40 |
| 2.1.3 Fu | indamentos teóricos de las técnicas de análisis aplicadas | 41 |



| | 2.1.3. | Peso equivalente (PE) | 41 |
|--------|--------|--|----|
| | 2.1.3. | 2 Acidez libre (AL) | 42 |
| | 2.1.3. | Porcentaje de metoxilo (ME) | 42 |
| | 2.1.3. | 4 Grado de esterificación (GE) | 43 |
| 2.2 | MA | ARCO CONCEPTUAL | 43 |
| 2.3 | HIF | PÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN | 44 |
| 2. | 3.1 | Hipótesis general | 44 |
| 2 | 3.2 | Hipótesis especificas | 44 |
| III. M | ATE | RIALES Y MÉTODOS | 45 |
| 3.1 | LU | GAR DE EJECUCIÓN | 45 |
| 3.2 | | ATERIALES | |
| 3. | 2.1 | Materia prima | 45 |
| 3. | 2.2 | Instrumentos de laboratorio | 45 |
| 3. | 2.3 | Reactivos | 46 |
| 3.3 | MÉ | TODO EXPERIMENTAL | 46 |
| 3 | 3.1 | Obtención de la pectina | 46 |
| 3 | 3.2 | Inactivación de enzimas pécticas | 46 |
| 3 | 3.3 | Hidrólisis ácida | 46 |
| 3 | 3.4 | Precipitación | 47 |
| 3 | 3.5 | Esquematización del proceso a emplear | 49 |
| 3.4 | TÉ | CNICAS DE ANÁLISIS APLICADOS | 49 |
| 3.4 | 4.1 | Determinación del peso equivalente (PE) y acidez libre (AL) | 49 |
| 3.4 | 4.2 | Determinación del porcentaje de metoxilo y grado de esterificación | 52 |
| 3.4 | 4.3 | Valores de tiempo y temperatura para la extracción de pectina y su | |
| re | ndimi | ento | 53 |
| 3.5 | CIN | NÉTICA DE LA OBTENCIÓN DE PECTINA DE LA CÁSCARA D | E |
| ARV | /EJA. | | 53 |
| 3 | 5.1 | Patrones para la curva de calibración | 53 |
| 3 | 5.2 | Eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción) | 54 |
| 3.6 | MC | DDELO MATEMÁTICO PARA LA INVESTIGACIÓN | 56 |
| 3. | 6.1 | Diseño factorial de experimentos | 56 |
| 3. | 6.2 | Influencia de las variables | 57 |
| 3.0 | 6.3 | Diseño factorial experimental | 57 |



| IV. RI | ESULTADOS Y DISCUSIÓN | 58 |
|--------|--|-----------|
| 4.1 | DETERMINACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS APLICADOS5 | 58 |
| 4.1 | Peso equivalente (PE) y acidez libre (AL) | 58 |
| 4.1 | Porcentaje de metoxilo (ME) y grado de esterificación (GE) | 58 |
| 4.1 | 1.3 Valores de tiempo y temperatura para extracción de pectina | 59 |
| 4.2 | CINÉTICA DE LA OBTENCIÓN DE PECTINA DE LA CÁSCARA DE | |
| ARV | ÆJA5 | 59 |
| 4.2 | 2.1 Eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción) | 59 |
| 4.2 | 2.2 Estándares de pectina | 59 |
| 4.3 | DETERMINACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO PARA OBTENCIÓN | |
| DE P | PECTINA DE LA CÁSCARA DE ARVEJA6 | 50 |
| v. co | ONCLUSIONES | 51 |
| VI. RI | ECOMENDACIONES | 52 |
| VII.RE | EFERENCIAS | 53 |
| ANEX | OS | 57 |



ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura 1. Vaina y granos de arveja | 20 |
|---|----|
| Figura 2. Estructura de la pared celular primaria | 29 |
| Figura 3. Estructura del ácido α-D-galacturónico | 31 |
| Figura 4. Representación simplificada de la estructura de RG-I | 31 |
| Figura 5. Representación simplificada de la estructura de arabinanas | 32 |
| Figura 6. Representación simplificada de la estructura de ARA-I | 33 |
| Figura 7. Alternativas para representar la cadena péctica | 34 |
| Figura 8. Pectinas de bajo índice de metoxilo (LM) | 35 |
| Figura 9. Pectina de alto índice de metoxilo (HM) | 35 |
| Figura 10. Pectina de bajo metoxilo amidada | 36 |
| Figura 11. Reacción de la molécula de ácido D-galacturónico con NaOH | 42 |
| Figura 12. Reacción y mecanismo de saponificación del GalpA | 43 |
| Figura 13. Diagrama de bloques de la obtención de la pectina | 48 |
| Figura 14. Solución de pectina para uso de técnica de Owens | 50 |
| Figura 15. Solución de pectina, luego de la titulación | 50 |
| Figura 16. Eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción) | 56 |
| Figura 17. Curva de calibración, línea de tendencia de la pectina | 59 |
| Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para rendimiento | 60 |



ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla 1. Composición nutritiva por 100 g de producto comestible | 22 |
|--|----|
| Tabla 2. Composición química de la vaina de arveja fresca | 23 |
| Tabla 3. Clasificación taxonómica | 23 |
| Tabla 4. Variedades mejoradas | 24 |
| Tabla 5. Esquematización del proceso | 49 |
| Tabla 6. Peso equivalente (PE) | 51 |
| Tabla 7. Acidez libre | 51 |
| Tabla 8. Contenido de metoxilo y grado de esterificación | 52 |
| Tabla 9. Tiempo y temperatura para la obtención de pectina | 53 |
| Tabla 10. Eficiencia de obtención de pectina | 55 |
| Tabla 11. Valores de eficiencia de obtención de pectina | 55 |
| Tabla 12. Variables de trabajo para la obtención de pectina | 57 |



RESUMEN

El presente trabajo se realizó con el objetivo de obtener pectina a partir de la cáscara de arveja (Pisum sativum) de variedad alderman, la cual es una materia prima de alta disponibilidad, siendo esta subvalorada. La extracción de pectina se realizó mediante hidrólisis ácida con ácido clorhídrico (HCl) en diferentes condiciones de tiempo (40 y 90 minutos) y temperatura (50 y 80°C). La obtención de pectina con los parámetros de 80°C y 90 minutos, presentó un porcentaje de rendimiento del 12%; demostrando que: a mayor temperatura y tiempo de hidrólisis aumenta el rendimiento de la pectina, pero disminuye su calidad. La calidad de la pectina extraída fue evaluada midiendo el contenido de: acidez libre, peso equivalente, porcentaje de metoxilo, y grado de esterificación. Los parámetros cinéticos ayudaron al diseño y modelamiento del proceso de obtención de la pectina. La eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción) de la cáscara de arveja (Pisum sativum) en función del tiempo es de 92,33%, se llevó a cabo a diferentes concentraciones de soluciones patrón siendo su concentración de 120 ppm de pectina y un volumen de 25 ml, efectuándose la línea de tendencia con la finalidad de visualizar la ecuación lineal y el valor del coeficiente de regresión lineal que corresponde al 91,01%, adquiriendo una absorbancia de 0,151, lo que indica que el proceso de recuperación de pectina es bueno y eso significa que está dentro de los límites según la cinética de segundo orden de acuerdo a la ley de Lambert-Beer. Para el modelo matemático el coeficiente de regresión lineal es de 96,066%, lo que indica que la temperatura es la variable más significativa en el proceso de obtención de pectina.

Palabras claves: Arveja, biopolímero, hidrólisis, metoxilo, pectina.



ABSTRACT

The present work was carried out with the objective of obtaining pectin from the pea skin (Pisum sativum) of alderman variety, which is a high availability raw material, being undervalued. The extraction of pectin was carried out by acid hydrolysis with hydrochloric acid (HCl) in different conditions of time (40 and 90 minutes) and temperature (50 and 80°C). The obtaining of pectin with the parameters of 80°C and 90 minutes, presented a performance percentage of 12%, demostrating that at higher temperature and time of hydrolysis increases the performance of pectin, but it decreases its quality. The quality of the extracted pectin was evaluated by measuring the content of: free acidity, weight equivalent, percentage of methoxyl and degree of esterification. The kinetic parameters helped in the design and modeling of the pectin obtaining process. The pectin obtaining efficiency (extraction speed) of the pea skin (Pisum sativum) as a fuction of time is 92,33%, it was carried out at different concentrations of standard solutions being its concentrations of 120 ppm of pectin and a volume of 25 ML, marking the trend line in order to visualize the linear equation and the value of the linear regression coefficient corresponding to 91,01%, acquiring an absorbance of 0,151, which indicates that the pectin recovery process is good and that means that it is within the limits according to the second order kinetics according to Lambert-Beer's law for the mathematical model, the linear regression coefficient is 96,066%, which indicates that temperature is the most significant variable in the process of obtaining pectin

Keywords: Pea, biopolymer, hydrolysis, methoxyl, pectin



I. INTRODUCCIÓN

La pectina es una sustancia natural que se forma principalmente en la pared primaria y en los tejidos mesenquimáticos y parenquimáticos de frutos y vegetales, y tiene la función de cemento intercelular (Nwanekesi, Alawuba, & Mkpolulu, 1994) (Srinrangarajan & Shrikhande, 1979).

La pectina fue aislada por primera vez por el químico francés Henri Braconnot en 1824, quien la designó como "pectina", deriva del griego pektikos, que significa congelar o solidificar (Willats, Knox, & Dalgaard, 2006).

La pectina forma coloides por excelencia, ya que tiene la propiedad de absorber una gran cantidad de agua, pertenecen a la familia de los oligosacáridos y polisacáridos de alto peso molecular y contienen largas cadenas formadas por unidades de 1,4-α-D-ácido galacturónico (GalpA). Tres polisacáridos pécticos (homogalacturona, rhamnogalacturona-I y galacturonas sustituidas) han sido separados y caracterizados y todos contienen GalpA en mayor o menor cantidad. Hasta hace poco se ha aceptado que los polisacáridos homogalacturona y rhamnogalacturona-I son los constituyentes principales de los polímeros pécticos (Willats, Knox, & Dalgaard, 2006).

La pectina tiene efectos beneficiosos en la salud (Yamada, 1996); por ello, tiene importantes aplicaciones en la industria farmacéutica y cosmética. Es empleada como ingrediente en preparaciones farmacéuticas como antidiarreico, desintoxicantes y algunas drogas son encapsuladas con una película de pectina para proteger la mucosa gástrica y permitir que el componente activo se libere en la circulación de la sangre.

Las pectinas se emplean también como agentes absorbentes de lipoproteínas (productos farmacéuticos para bajar de peso) y últimamente se está investigando su aplicación como membranas biopoliméricas cicatrizantes.

Además, la pectina reduce la intolerancia a la glucosa en diabéticos e incluso baja el nivel del colesterol sanguíneo y de la fracción lipoprotéica de baja densidad; así mismo, ayuda en la inhibición potencial del cáncer y su metástasis (Heitman, Hardman, & Cameron, 1992) (Platt & Raz, 1992) (Nangia-Makker, y otros, 2002) (Pienta, y otros, 1995). Específicamente, se están realizando estudios sobre el efecto de los diferentes tipos de pectina en inhibir el crecimiento del cáncer a la próstata, así como también se están



investigando y recomendando realizar cambios en la dieta basada en alimentos o productos nutracéuticos para combatir la incidencia del cáncer a la próstata, y de otros tipos de cáncer.

En la industria cosmética, la pectina es empleada en las formulaciones de pastas dentales, ungüentos, aceites, cremas, desodorantes, tónicos capilares, lociones de baño y champú, por sus propiedades suavizantes y estabilizantes.

También se le emplea en la producción de plásticos, así como en la fabricación de productos espumantes, como agentes de clarificación, aglutinantes y como material para la absorción de contaminantes de efluentes industriales líquidos; lo que demuestra el potencial y las aplicaciones futuras que se esperan de la pectina.

Se estima que la producción mundial de pectina es de 35.000 toneladas por año. Los principales productores son Dinamarca, Holanda, Estados Unidos, Canadá, México, Suiza y Alemania.

1.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

1.1.1 Antecedentes internacionales

Chaparro et. al (2015). Extracción de pectina del fruto de higo (*Opuntia ficus indica*) y su aplicación en un dulce de piña. El rendimiento de la extracción de la pectina en estado verde fue de 9,14%, con un grado de esterificación del 62%, lo que indica que es una pectina de alto metoxilo y gelificación lenta, apta en la industria alimentaria, para la elaboración de conservas, como mermeladas y dulces, en general. La viscosidad del gel elaborado con la pectina comercial fue más fuerte que el de la pectina extraída del fruto de higo; sin embargo, cuando se elaboró el dulce de piña, usando la pectina extraída del higo, como agente gelificante y se comparó sensorialmente con un producto comercial de piña, se obtuvo niveles altos de aceptabilidad del producto procesado, en cuanto a color, olor, sabor y textura. En conclusión, de los frutos verdes de higo, se obtiene una pectina de alto metoxilo y gelificación lenta, que puede ser aprovechada como materia prima en la elaboración de dulces de piña, con buena aceptación sensorial.

Cabarcas et. al, (2012). Extracción y caracterización de la pectina a partir de la cáscara de plátano verde (*Hartón Musa AABsimmonds*). La extracción se realizó mediante



hidrólisis ácida con HCl en diferentes condiciones de pH (1,5 y 3,0) durante 60 minutos a 60 y 80°C. El resultado de la extracción a pH 1,5 y 80°C presentó una composición máxima en base seca (23,06% p/p), pero con mayor contenido de cenizas, humedad y de coloración muy oscura. (1,7% y 6,8%). La pectina obtenida a pH 3,0 y temperatura 60°C fue la de mejor calidad según los valores de humedad y contenido de cenizas, pero con el más bajo rendimiento. Las condiciones óptimas para un equilibrio entre rendimiento y calidad son pH 1,5 a 60°C debido a que posee características competitivas dentro de su tipo (cenizas 1,3%, humedad 1% coloración café claro) para ser destinada a la industria de alimentos con un alto rendimiento 18,86%. El resultado de la espectrometría de infrarrojo para la pectina con óptimas condiciones de equilibrio entre calidad y rendimiento, confirmó que es de gelificación rápida.

Chacin et. al, (2010). Evaluación del contenido de pectina en diferentes genotipos de guayaba de la zona sur del Lago de Maracaibo. El rendimiento de pectina oscilo entre 1,33-1,65%. La calidad de pectina se evaluó mediante el análisis de peso equivalente (%) para las guayabas de forma ovoide y redonda, fueron entre 935,6-2512,5 eq/g y 871,21-2583,33 eq/g, respectivamente; contenido de metoxilo (%), fluctuaron entre 9,20 y 9,40% y ácido anhidrourónico (%), los promedios oscilaron entre 51,54 y 50,48% para los frutos de guayaba forma ovoide y redondo, respectivamente. La calidad de la pectina extraída de ambos tipos de guayaba indicó un alto contenido de metoxilo y de ácido galacturónico.

Barzarte et. al, (2008). La cáscara de cacao (*Teobroma cacao L.*) una posible fuente comercial de pectinas. Se extrajeron pectinas de la cáscara de cacao a diferentes condiciones de pH y temperatura y se evaluaron sus principales características químicas. Para la extracción se usó EDTA al 0,5% a pHs 3, 4 y 5, temperaturas de 60, 75 y 90°C, bajo diseño factorial 3^2. Las variables respuesta fueron: rendimiento, contenido de ácido anhidrogalacturónico (AGA). Contenido de metoxilo, grado de esterificación y peso equivalente de las pectinas extraídas. Se determinó la fuerza del gel péctico con un texturómetro TA-XT2i. Con la pectina extraída se elaboró una mermelada de fresa y se determinó su aceptabilidad empleando una escala hedónica de 7 puntos. Se obtuvo un rendimiento de extracción de 2,64 a 4,69 g/100g un contenido de AGA entre 49,8 y 64,06 g/100g, un contenido de metoxilo entre 4,72 y 7,18 g/100g, un grado de esterificación entre 37,94% y 52,20%, un peso equivalente entre 385,47 a 464,61 g/equivalente de H+y un grado de gelificación entre 285,64 y 806,03 g fuerza. La pectina extraída a pH 4 y



90°C mostró un poder gelificante de 422,16 g fuerza, pureza 62,26 g/100g de AGA y un rendimiento de extracción de 3,89 g/100g. Las pectinas de cáscara de cacao presentan potencial aplicación en la industria de alimentos, pero es necesario optimizar los parámetros de extracción para aumentar su rendimiento.

Vásquez et. al, (2008). Extracción de pectina a partir de la cáscara de plátano. Se realizaron en dos condiciones de pH (2,0 y 3,0) durante 60 minutos y una temperatura de 85°C. La calidad de pectina extraída se evaluó mediante las variables: contenido de humedad, ceniza, ácido anhidrouronico y metoxilo, tiempo de gelificación, viscosidad relativa, espectroscopia de infrarrojo y se elabora mermelada de manzana con la pectina extraída para evaluar sus propiedades organolépticas. La extracción de pH 2,0 presento la composición máxima en base seca (20,68% m/m) y a pH 3,0 se obtuvo la pectina de mejor calidad, cuyos contenidos de ácido anhidrouronico y metoxilo fueron de 12,72 y 2,22%, respectivamente, con un tiempo de verificación de 9,43 minutos y mayor aceptación en la evaluación sensorial. Los resultados de la espectrometría de infrarrojo confirman que la pectina obtenida en ambas condiciones de pH es de bajo metoxilo. La pectina evaluada se clasifica de verificación lenta de acuerdo al contenido de metoxilo y ácido anhidrouronico. La pectina obtenida a pH 3.0 posee características competitivas dentro de su tipo para sector destinada a industria de los alimentos.

Fredes et. al, (2007). Extracción de pectinas de vitis labrusca CV. Concord (uva) para producir jaleas. Se usó para evaluar el efecto de dos niveles de madurez de la uva (16,6 y 22°Brix), tres niveles de pH (2, 2,5 y 3) y dos tiempos de cocción a 90°C (45 y 60 min) sobre la extracción de pectinas y su grado de metoxilación (GM). La comparación de medidas fue hecha con el test de Duncan. Se ha descrito una línea de flujo para obtener jalea a partir de uvas Concord. Se recomienda cosechar con 16,6 °Brix y calentar el zumo a pH 2,5 durante 60 minutos para obtener la mejor extracción de pectinas con alto grado de metoxilo (3,84% de pectinas 70,48 GM). La rehidratación de las pectinas al 1% p/v y 65 °Brix produjo la jalea de mejor apariencia.

D'Addosio et. al, (2005). Obtención y caracterización de pectina a partir de la cáscara de parchita. Se analizó la influencia de extracción (HCl, H₃PO₄, H₃PO₄(NaPO₃)₆) sobre la pectina de la corteza seca de parchita. El contenido de pectina se determinó por el método de hidrólisis ácida, a las condiciones de extracción pH (3,0), temperatura: 90-95°C y tiempo de calentamiento: 90 minutos. La calidad de la pectina se evaluó mediante



análisis de humedad, cenizas, peso equivalente, metoxilo, ácido anhidrourónico, grado de esterificación, tiempo de gelificación, viscosidad relativa, espectros de infrarrojo y los minerales calcio (Ca), magnesio (Mg) y sodio (Na). El rendimiento máximo de pectina obtenido fue 18,45% al usarse como extractante H₃PO₄ (NaPO₃)₆); mientras que la pectina de mejor calidad fue extraída con HCl, con un contenido de ácido anhidrourónico, y de metoxilo de 78% y 9,9%, respectivamente. La corteza de la parchita en el estado de madurez amarillo presentó el mayor contenido de pectina, mientras que la extraída en el estado de madurez verde-blanco exhibió las mejores propiedades gelificantes. La espectrometría de IR confirmo que la pectina tiene alto contenido de metoxilo. El análisis de los minerales arrojo los siguientes resultados: calcio 0,10 a 0,15%, magnesio 0,05 a 0,08% y sodio 0,04%. La pectina de la corteza de parchita no presenta características inusuales que indiquen alguna desventaja potencia comercial.

1.1.2 Antecedentes nacionales

Maldonado et. al, (2010). Extracción de pectina mediante el método de hidrólisis ácida en frutos de maushan. Se recolectó frutos de maushan con el índice de madurez 3,64 y 6,51 respectivamente; se empleó el método de hidrólisis ácida con tres tipos de ácido (ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico), en tres niveles de pH del agua acidulada (2,0; 2,5 y 3,0); evaluándose el rendimiento, porcentaje de ácido galacturónico y tiempo de gelificación de la pectina extraída. Los mayores rendimientos de pectina, menores tiempos de gelificación se registraron en frutos de maushan en estado de sazón y empleando ácido fosfórico y ácido cítrico en el agua acidulada.

Chasquibol et. al, (2008). Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. La extracción y caracterización de las pectinas se realizó en los frutos de níspero de la sierra y de la granadilla, que destacaron por su alto contenido de ácido galacturónico (87,97% y 85,99%), alto grado de metoxilación (89,15% y 88,24), alto grado de esterificación (86,24% y 89,79%), comprobando por espectrofotometría FT-IR, y alto peso molecular (10183,5 y 16366,96), respectivamente.



1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Obtener y caracterizar la pectina de alto y bajo metoxilo de la cáscara de la arveja (*Pisum sativum*) por el método de hidrólisis ácida.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar la tecnología propuesta, dando a conocer los parámetros óptimos de tiempo y temperatura para la extracción de pectina a partir de la cáscara de arveja (*Pisum* sativum).
- Determinar la cinética de extracción de la pectina de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*).
- Determinar el modelo matemático de la extracción de pectina de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*).



II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Arveja

La arveja (*Pisum sativum*), también conocida como alverja es una planta herbácea de la familia de las leguminosas (Fabácea), más o menos trepadora, oriunda del viejo continente conocida y cultivada en Ecuador aunque muy extendida por todo el mundo desde hace muchos años, sus granos tanto en seco como en tierno son utilizados en múltiples formas y fines como en: vaina, enlatado, congelado, grano seco entero o partido; harina de arveja, remojado, abono verde, etc. (Vaca, 2001).

Se cultiva entre los 2400 y 3200 m.s.n.m, generalmente se produce en monocultivo o intercalada con frejol, en áreas de clima lluvioso o seco con riego, en fincas de pequeños, medianos y grandes agricultores (Subia, 2001).

Su consumo en estado tierno como verdura, es muy alto, tanto en la región de la sierra, como en la costa. Una de las ventajas de la arveja es que se puede cosechar entre los 90 y 120 días de la siembra (Peralta, 1998).

La planta posee un sistema vegetativo poco desarrollado, aunque con una raíz pivotante que tiende a profundizar bastante. Las hojas están formadas por pares de folíolos terminadas en zarcillos. Las inflorescencias nacen arracimadas en grandes brácteas foliáceas de hasta 9 por 4 cm, que se insertan en las axilas de las hojas. Las semillas (guisantes) se encuentran en vainas de entre 5 a 10 cm de largo que contienen entre 4 a 10 unidades.

Son plantas herbáceas anuales trepadoras, muy variables en forma y hábito, glabras. Hojas imparipinadas; los 3-5 folíolos distales generalmente reducidos a zarcillos trepadores, folíolos normales 2-6, opuestos, ovados, elípticos u obovados, generalmente 1,5-5,5 cm de largo y 1-2 cm de ancho, estípulas ausentes; estípulas foliáceas, ovadas, generalmente más largas que los folíolos, basalmente semicordadas, amplexicaules y dentadas. Inflorescencia flores solitarias o racimos con 2 o 3 flores en el ápice del pedúnculo; cáliz campanulado, 5-lobado, los 2 lobos superiores más anchos; corola 1,5-2 cm de largo, blanca o rosada, estandarte obovado o suborbicular, las alas falcado-



oblongas, la quilla encorvada, apicalmente obtusa; estambres 10, diadelfos, el vexilar libre; estilo barbado en la superficie interna. Legumbres oblongas o cilíndricas, más o menos comprimidas o teretes, 2,5-12,5 cm de largo y 1,5-2,5 cm de ancho, rectas o curvadas, carnosas y ceráceas al madurar; semillas 3-12, forma y tamaño variable (Berendsohn & Araniva de Gonzales, 1989).



Figura 1. Vaina y granos de arveja

2.1.1.1 Origen

Es desconocido el origen de esta planta alimentariaz, pero se cree que fue en Asia central, Asia menor, la cuenca del Mediterráneo o Etiopía. De alguno de estos lugares, o quizá de todos ellos, se fue difundiendo su cultivo a todos los países de la zona templada y a las regiones altas de los países ubicados en la zona tropical.

La arveja es una de las cosechas alimenticias más tempranas. Su cultivo trajo estabilidad a tribus que antes eran nómadas, y fue posible que los viajeros y explotadores trajeran las arvejas a los países mediterráneos, como también al extremo Oriente (Terranova, 2001).

2.1.1.2 Importancia

La importancia de la arveja radica fundamentalmente en los múltiples usos y fines: grano fresco en vaina, enlatado, congelado, grano seco entero o partido; harina de arveja, remojado, abono verde, etc. Constituye una excelente cabecera de rotación porque mejora la estructura del suelo, incorporando gran cantidad de nitrógeno atmosférico al suelo en



simbiosis con bacterias del género Rhizobium. También se la utiliza como forraje para consumo directo y después de la trilla para ensilado en fardos. Los residuos pajosos de la trilla pueden ser usados en la alimentación del ganado y para otros fines agrícolas e industriales (Subia, 2001).

2.1.1.3 Distribución geográfica

En nuestro país el cultivo de arveja está ampliamente distribuido, se siembra desde el nivel del mar hasta los 3500 m.s.n.m. La temperatura óptima para el crecimiento de la arveja está entre 16 y 20°C, y un mínimo de 6 y 10°C. Los principales departamentos productores de arveja son: Junín, Huancavelica, Cajamarca, Huaraz y Arequipa, los que obtienen un rendimiento promedio mensual de 6,59; 4,70; 2,50; 2,45 y 1,2 t/ha respectivamente. Se estima que, por cada tonelada de arveja producida, su vaina en peso fresco representada 450 Kg lo que indica que aproximadamente el 45% del cultivo de arveja es residuo agroindustrial en forma de vaina. En el departamento de Puno se cultiva la arveja en menor escala como producto de investigación en Camacani y Chucuito (Ministerio de agricultura, 2005).

2.1.1.4 Descripción botánica de la arveja

La arveja es considerada como una hortaliza o legumbre, herbácea, de hábito rastrero o trepador, cuyas características morfológicas la hacen distinguible, a continuación se muestra las partes de la arveja (Fornes, 1995).

- **Raíz:** la arveja posee una raíz principal pivotante y raíces laterales que se ramifican.
- ➤ **Tallo:** según la variedad, puede ser corto, mediano o largo, pero en todos los casos es hueco, ligeramente estriado, provisto de nudos y de color verde claro.
- ➤ Hojas: son compuestas e imparipinadas, con foliolos elípticos, de bordes onduladas. En las hojas superiores los foliolos se transforman en zarcillos, que utiliza la planta para sostenerse.
- Flores: son blancas o moradas con nacimiento individual o en racimos.
- ➤ Fruto: el fruto seco presente desinencia cuyas vainas encierran semillas lisas o arrugadas con dos cotiledones, sin endospermo, harinosas y con germinación hipogea.
- ➤ Variedad: las arvejas cultivadas frecuentemente en el Perú son: criollo, alderman, utrillo, tarma y rondo.



2.1.1.5 Valor nutritivo

La arveja o guisante es una legumbre muy utilizada en todo el mundo y en el Perú, ya que es una fuente excelente de proteínas, fibra, carbohidratos, vitaminas y minerales como se aprecia en la tabla 1. Además de estas propiedades mencionadas la arveja tiene un contenido bajo de sodio, colesterol, gluten, lo que permite ser consumida por diabéticos una característica importante es su alto contenido de fibra dietética.

Tabla 1. Composición nutritiva por 100 g de producto comestible

| Componentes | Estado | | |
|----------------------------|-------------|------------|--|
| | Grano verde | Grano seco | |
| Agua | 78 % | 10,64 % | |
| Proteínas | 6,3 g | 24,6 % | |
| Lípidos | 0,4 g | 1% | |
| Hidratos de carbono | 14,4 g | 62,0 % | |
| Fibra | 2 g | ND | |
| Cenizas | 0,9 g | ND | |
| Vitamina A | 640 (UI) | ND | |
| Vitamina B1 o Tiamina | 0,35 mg | ND | |
| Vitamina B2 o Riboflavina | 0,14 mg | ND | |
| Niacina | 2,9 mg | ND | |
| Vitamina C o Ac. Ascórbico | 27 mg | ND | |
| Calcio | 26 mg | 0,084 % | |
| Potasio | 316 mg | 0,903 % | |
| Sodio | 20 mg | 0,104 % | |
| Fosforo | 116 mg | 0,400 % | |
| Hierro | 1,9 mg | 0,006 % | |
| Valor Energético | 84 calorías | 3,57 cal/g | |

Fuente: Gonzales (2010)

2.1.1.6 Composición química de la vaina de arveja

En la sacarificación enzimática de la vaina de arveja para la obtención de azúcares reductores, se realizó el análisis de la composición química de la vaina de arveja fresca



como se muestra en el tabla 2, en el cual se observa que el contenido de fibra es alto, lo que indica que este material presenta buenas condiciones para ser utilizado (Gonzáles, 2010).

Tabla 2. Composición química de la vaina de arveja fresca

| Composición | Valor promedio % |
|-------------------------|------------------|
| Humedad | 86,22 |
| Ceniza | 4,65 |
| Extracto etéreo o grasa | 1,64 |
| Fibra cruda | 55,07 |
| Proteína | 13,34 |

Fuente: Gonzales (2010)

2.1.1.7 Descripción taxonómica

La descripción taxonómica de la arveja se encuentra en la tabla 3.

Tabla 3. Clasificación taxonómica

| Reino: | Plantae |
|--------------------|--------------------------------------|
| Subreino: | Fanerógamas |
| División: | Magnoliophyta (Angiospermas) |
| Clase: | Magnoliopsida (Dicotiledoneas) |
| Subclase: | Rosidae |
| Orden: | Fabales |
| Familia: | Fabaceae (Leguminosae) |
| Subfamilia: | Papilionoideae |
| Género: | Pisum |
| Especie: | Sativum |
| Nombre Científico: | Pisum Sativum L |
| Nombre Común: | Arveja, alverja, guisante, chicharro |

Fuente: Terranova Enciclopedia Agropecuaria (2001)



2.1.1.8 Variedades

(Proaño, 2007), establece en cuanto a variedades, que los genetistas y fito mejoradores han desarrollado un buen número de ellas, las cuales, desde el punto de vista agronómico y basado en sus características, son ubicadas en los siguientes tipos:

1. Periodo vegetativo : precoces, intermedias, tardías.

2. Color del grano seco : amarillo, verde.

3. Altura : enredadera, intermedias, enanas.

4. Hábito de crecimiento : indeterminadas, determinadas.

5. Superficie o testa de la semilla : lisas, arrugadas.

6. Uso : industrial, consumo en fresco.

El programa nacional de leguminosas del Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones agropecuarias ha obtenido nuevas variedades que se adaptan sin ninguna dificultad a las condiciones del medio, estas son:

Tabla 4. Variedades mejoradas

| Mejoradas | Habito | Ciclo de cultivo | |
|------------------------------|--------------|------------------|--------------|
| 1.10,01.444 | | En tierno | En seco |
| INIAP 431, Andina (Verde) | erecta enana | 85-100 días | 115-120 días |
| INIAP 432, Lojanita (Crema) | erecta enana | 85-100 días | 115-120 días |
| INIAP 433, Roxana (Crema) | decumbente | 105-115 días | 130-135 días |
| INIAP 434, Esmeralda (Verde) | decumbente | 105-115 días | 130-135 días |
| INIAP 435, Blanquita (Crema) | decumbente | 105-115 días | 130-135 días |
| INIAP 436, Liliana (Crema) | decumbente | 105-115 días | 130-135 días |

Fuente: INIAP (2008)

- ➤ La arveja andina: es de origen argentino, tiene flor de color blanco, su grano es verde oscuro y el rendimiento promedio en grano seco es de 1833 kilos por hectárea, mientras que en grano es de 1098 kilos en la misma área.
- ➤ La lojanita: tiene su origen en la sierra ecuatoriana, colectada en la provincia de Imbabura (Pimampiro), en 1989 planta erecta, de flor blanca y grano de color crema, rinde 2140 kilos por hectárea en grano seco y 2496 kilos en grano tierno.



- ➤ La roxana: también originaria de la sierra ecuatoriana, tiene flor blanca, grano crema y rinde 1973 kilos por hectárea en grano seco y 3570 kilos en grano tierno.
- > Arveja esmeralda: se origina en Colombia, con flor blanca, grano verde claro y su rendimiento en grano seco es de 1640 kilos por hectárea y en grano tierno 2436 kilos.

2.1.1.9 Fenología y desarrollo del cultivo

2.1.1.9.1 Pre germinación

En condiciones adecuadas de temperatura y de humedad de la semilla comienza a embeber agua a través de la testa y el micrópilo, aumentando gradualmente de tamaño hasta el segundo día, luego comienza un proceso de gran actividad para posteriormente germinar. Existe perdida de la permeabilidad de las membranas, la que provoca que una serie de exudados constituidos de glucosa, sucrosa, fructosa y maltosa se difundan en la superficie circundante e induzcan la germinación (Villareal, 2006).

2.1.1.9.2 Germinación

La germinación empieza al cuarto día de la siembra; aparece el hipocólito y la radícula que empiezan a crecer el primero hacia la superficie del suelo y el otro en sentido contrario. La germinación es hipogea con la particularidad de que sus cotiledones no salen a la superficie debido a que el hipocólito no se alarga (Villareal, 2006).

2.1.1.9.3 Formación de hojas verdaderas

Una vez que ha emergido la pequeña planta, empieza a desarrollarse el primer par de hojas verdaderas a la vez que se desprenden los cotiledones o falsas hojas. Esta emergencia ocurre a los 10 o 15 días de la siembra en donde la plúmula da paso al primer par de hojas verdaderas a partir de ese momento y bajo estas se hace visible el epicótilo estructura que lleva consigo dos hojas rudimentarias llamadas brácteas tífidas.

2.1.1.9.4 Desarrollo vegetativo

Empieza cuando la planta desarrolla las primeras hojas verdaderas, sucesivamente se forman los nudos vegetativos y el tallo principal comienza a ramificarse a partir del segundo nudo. El crecimiento del tallo continua, las hojas, foliolos y zarcillos van apareciendo y las ramas se desarrollan igual que el tallo principal, pero de menor tamaño



(Villareal, 2006). Esta fase se cumple entre tres y seis semanas el tipo y la variedad de arveja.

2.1.1.9.5 Floración

La floración se inicia de los 25 a 30 días de la siembra, en las variedades precoces y a los 40 o 45 días en las variedades de arvejar para consumo freso. Los botones florales, al formarse, crecen encerrados por las hojas superiores produciéndose la fase de fecundación poco antes de que ocurra la apertura de flores (Villareal, 2006).

La fecundación dura de dos a tres días, verificándose únicamente en hojas de máxima intensidad solar, la dehiscencia de las anteras se realiza antes la apertura de la flor, agrupándose el polen en los extremos de la quilla (Villareal, 2006).

2.1.1.9.6 Fructificación

La formación y desarrollo de los frutos se inicia a los ocho o diez días de aparecidas las flores. Una vez que ocurre el proceso de fecundación, los pétalos se envuelven al ovario fecundado, a continuación, se marchitan y se desprenden, dejando en evidencia una vaina pequeña que porta rudimentos del estilo en su ápice. Por otra parte, los filamentos de los estambres rodean inicialmente a la vaina, pero prontamente se secan y caen. Este hecho netamente morfológico comienza a los 125 días de la siembra y tiene una duración de 25 días aproximadamente (Villareal, 2006).

2.1.1.9.7 Maduración de los frutos

Los gramos que durante los primeros días crecen muy lentamente, entran muy pronto en una fase de rápido crecimiento, el cual se manifiesta mediante un abultamiento de las vainas; este se va haciendo cada vez mayor, producto del crecimiento progresivo de los granos. La cavidad de las vainas se llena prácticamente en forma completa cuando los granos alcanzan el estado de madurez para consumo en verde.

Las vainas de los primeros nudos reproductivos, luego de lograr una primacía en el crecimiento sufren un retraso, que se presenta hasta el estado de madurez, para consumo en verde (Villareal, 2006).



La madurez para consumo en verde se logra con un contenido promedio de humedad en los granos de 72 a 74 % y el tamaño promedio de los granos al obtener este estado de madurez es dependiente de lo cultivares (Villareal, 2006).

2.1.2 Pectinas

La pectina o sustancias pécticas son polisacáridos que se componen principalmente de ácidos poligalacturónicos coloides (poliuronidos derivados del ácido galacturónico CHO(CHOH)₄COOH), estos se hallan en los tejidos de las plantas (Nelson, 1981).

Fue aislada por Braconnot en 1824, quien la denominó pectina. Las extensas investigaciones realizadas en los cien años siguientes esclarecieron las propiedades de las sustancias pécticas, pero poco aclararon su naturaleza química. Entre 1920 y 1940 quedó establecida la producción de pectinas en escala comercial en cierto número de naciones, y aquellas llegaron a formar parte importante en el comercio internacional (Nelson, 1981).

La pectina tiene la propiedad de formar geles en medio ácido y en presencia de azúcares. Por este motivo es utilizada en la industria alimentaria, en combinación con los azúcares como un agente espesante, por ejemplo; en la fabricación de mermeladas y confituras. La mayor parte de las frutas contienen pectina; pero no en la cantidad suficiente para formar un gel cuando la mermelada es fabricada, por lo que una cierta cantidad de pectina se añade para mejorar la calidad de la misma, brindándole la consistencia deseada. Cuando la pectina es calentada junto con el azúcar se forma una red, que se endurecerá durante el enfriado. Una terminología correcta exigiría que se llamen únicamente pectina, a las cadenas poligalacturónicas metiladas al 100%, y ácidos pectínicos designados a los ácidos poligalacturónicos exentos de metoxilo; sin embargo en la práctica se emplea el termino de pectina tanto para los ácidos pectínicos, como para las pectinas propiamente dichas (Nelson, 1981).

2.1.2.1 Reseña histórica

En 1790, por primera vez se da a conocer las sustancias pécticas, gracias a los aportes del naturista, farmacéutico y químico francés, Louis Nicolás Vauquelin, quien observó una sustancia soluble de los zumos de fruta; por consiguiente, el científico Henri Braconnot, quien continúo los trabajos de Vauquelin, la aisló y describió en 1824. En su



trabajo menciona el hallazgo en gran variedad de tejidos vegetales, de una sustancia con propiedades de solubilidad media en agua fría, la cual aumenta proporcionalmente con la temperatura, de fácil precipitación con etanol, además describe su capacidad de coagularse en una gelatina incolora y transparente, a pH bajos y presencia de azúcares, que posee un poder gelificante, siendo posible sugerir el nombre de ácido péctico, del griego "pektos" que significa sólido, denso, coagulado (Navarro & Navarro, 1985).

Desde 1848, se conocen las diferentes sustancias pécticas, las cuales varían en solubilidad y extracción, siendo Fremy quien reportó por primera vez la existencia de un precursor péctico insoluble en agua, denominado posteriormente protopectina por Tschirch (Canteri, Moreno, Wosiacki, & Scheer, 2012).

En 1924, Smolenski, fue el primero en sugerir que la pectina era un polímero complejo, en estructura comparable con el almidón, siendo el análisis de rayos X la afirmación para esta hipótesis, lo cual le permitió identificar el componente principal de las pectinas, el ácido poligaracturónico (Canteri, Moreno, Wosiacki, & Scheer, 2012). En 1944, el comité para la revisión de la nomenclatura de sustancias pécticas, las definió como: "Sustancias coloidales que se encuentran en las plantas y contienen una gran proporción de ácido galacturónico; los grupos carboxilo de estos ácidos pueden estar esterificados por metanol en una proporción variable, parcial o completamente neutralizado por uno o varios cationes metálicos" (Navarro & Navarro, 1985).

En 1951, la pectina fue definida por Kertesz, describiendo a los ácidos pectinicos como sustancias solubles en agua, de grado de metilación variadas, que son capaces de formar geles con azúcar y ácido, bajo condiciones determinadas. Sin embargo, la terminología desde entonces ha variado mucho. Actualmente, se les consideran pectinas a los grupos heterogéneos polisacáridos, ácidos complejos de naturaleza coloidal que contienen un esqueleto de residuos de ácido galacturónico (Kertesz, 1951) (Bonner & Vamer, 1965).

2.1.2.2 Localización biológica de la pectina

La pectina consiste en un conjunto de polisacáridos que están presentes en la pared celular y son particularmente abundantes en las partes no leñosas de las plantas terrestres (Navarro & Navarro, 1985).



La pared celular vegetal es una matriz compleja que define las características individuales de las células dentro de las plantas, caracterizándola morfológicamente y jugando un papel fundamental en la comunicación entre células, en esta se puede contener diferentes carbohidratos (celulosa, hemicelulosa y polisacáridos pécticos) así como proteínas, lignina y sustancias incrustadas como cutina, suberina y compuestos inorgánicos (Bonner & Vamer, 1965).

Esta estructura compleja se presenta en las células vegetales de dos maneras por lo que tradicionalmente se ha dividido en dos tipos: una pared celular primaria fina (figura 2) y una secundaria más gruesa (Bonner & Vamer, 1965). Dos modelos estructurales son propuestos para la pared celular primaria; tipo I, compuesto principalmente de celulosa, xiloglucanos, extensina y pectina (20-35%) y de tipo II, compuesto de celulosa, glucoarabinoxilanas, compuestos fenólicos y una menor proporción de pectina (10%). La pared secundaria, es una estructura compleja adaptada a la función celular, está formada internamente por una pared primaria no diferenciada. Entre las paredes primarias de dos células contiguas, se encuentra una estructura llamada "lámina media" formada principalmente por moléculas de pectina de alta metoxilación (Bonner & Vamer, 1965).

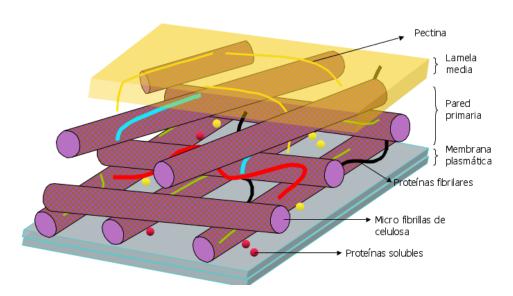


Figura 2. Estructura de la pared celular primaria

Estos polisacáridos pécticos son importantes en el control de la porosidad de la pared, la adherencia de las células subyacentes y para controlar el ambiente iónico de la pared celular. Otra función está ligada a los mecanismos de defensa, debido a que el ácido galacturónico (unidad básica de la pectina) es un componente esencial de elicitores



activos de la pared celular, sustancias que provocan o causan la acumulación de fitoalexinas con propiedades antibióticas en los sitios de infección de la planta (Canteri, Moreno, Wosiacki, & Scheer, 2012).

2.1.2.3 Estructura química de la pectina

Las pectinas son ácidos pectínicos que están formadas por diecisiete monosacáridos diferentes, organizados en distintos polisacáridos, a partir de más de veinte diferentes enlaces, formando una red que los une, agrupados en diferentes tipos de cadena, constituidos por ácido urónico, hexosas, pentosas y metilpentosas. Diversas unidades estructurales pueden estar sustituidas por metanol, ácido acético y ácidos fenólicos. Los azúcares pueden existir en formas furanosídicas o piranosídicas y con diferentes anómeros (α o β), con diversos tipos de enlaces entre los monómeros, tales como $\alpha(1-4)$, $\alpha(1-5)$, $\beta(1-3)$, $\beta(1-4)$, $\beta(1-6)$ (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).

Las pectinas están clasificadas como, de alto metoxilo y bajo metoxilo según su grado de esterificación, aportando propiedades y poder de gelificación diferentes a cada una de ellas (Vaclavick & Christian, 2002).

2.1.2.3.1 Cadenas principales de la pectina

2.1.2.3.1.1 La Homogalacturona (HG)

Es el polisacárido péctico más abundante en la pared celular, corresponde cerca del 60-65% del total de la pectina. Esta presenta unidades de ácido α-D-galacturónico (figura 3) en enlaces 1-4 en un patrón lineal. Los grupos carboxílicos están parcialmente metil esterificados. Las cadenas pueden ser, dependiendo de la fuente vegetal, parcialmente O-acetiladas en C-3 o en C-2 (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).



Figura 3. Estructura del ácido α-D-galacturónico

2.1.2.3.1.2 La Ramnogalacturona I (RG-I)

Presenta una configuración en zigzag, debido a que en la cadena de ácido α-1,4-galacturonico aparecen residuos de 1,2-ramnosa, y cuando está ramificada en C-4, se origina una configuración en Y (figura 4). Se caracteriza por poseer una variedad de diferentes cadenas de glucanos (principalmente arabinana y galactana) ligadas a las unidades de ramnosa. En resumen, está compuesta por una cadena que representa el disacárido [1-4- α-D-GalA-(1-2)-α-L-Rha-]n. La longitud de la cadena puede variar considerablemente, y la composición de los azúcares de RG-I puede ser muy heterogénea. La Ramnogalacturona-I, representa el 20-35% de la pectina (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).

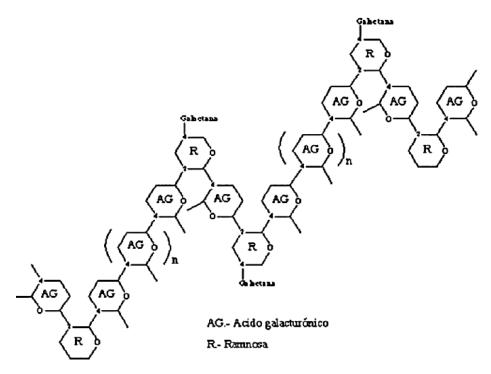


Figura 4. Representación simplificada de la estructura de RG-I



2.1.2.3.1.3 La Ramnogalacturona II (RG-II)

Esta estructura está presente en la mayor parte de las especies vegetales; consiste en un esqueleto de un mínimo de ocho homogalacturona (probablemente más unidas). Son monómeros que contienen cadenas laterales de hasta 12 tipos diferentes de azúcares algunos muy peculiares como apiosa, ácido acético, ácido 3-desoxi-lixo-2-heptulosarico (DHA) y ácido 3-desoxi-mano-2-octulosónico (KDO) (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).

2.1.2.3.2 Cadenas secundarias de la pectina

2.1.2.3.2.1 Arabinana (**ARA**)

Consiste en un esqueleto de α -L-Arabinofuranosas unidas por enlaces 1-5 con zonas altamente ramificadas en C-3 y en menor cantidad en C-2. Las ramificaciones, fundamentalmente de α -Arabinofuranosa, se hallan homogéneamente distribuidas a lo largo de la molécula (figura 5) (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).

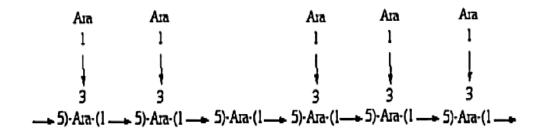


Figura 5. Representación simplificada de la estructura de arabinanas

2.1.2.3.2.2 Xilogalacturona (XGA)

Es una homogalacturona sustituida por xilosa en la posición 3. El grado de xilosidación puede variar dependiendo del fruto. Es más frecuente en los tejidos reproductivos como frutos y semillas (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).



2.1.2.3.2.3 Arabinogalactana I (ARA-I)

Consta de un esqueleto β -1,4-D-galactosa, con residuos de unidades de α -L-arabinosa, las cuales se conectan a la galactosa en la tercera posición C-3, unidas por enlace α -1,5 (figura 6) (Heredia, Jimenez, Fernandez, Guillen, & Rodriguez, 2003).

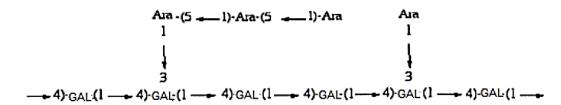


Figura 6. Representación simplificada de la estructura de ARA-I

Los estudios han permitido plantear estructuras hipotéticas de la pectina, con breves modificaciones de acuerdo a las nuevas evidencias analíticas. En la representación esquemática de Willats, Knox y Mikkelsen se da el modelo alternativo propuesto de la representación convencional más habitual (figura 7) (Canteri, Moreno, Wosiacki, & Scheer, 2012).



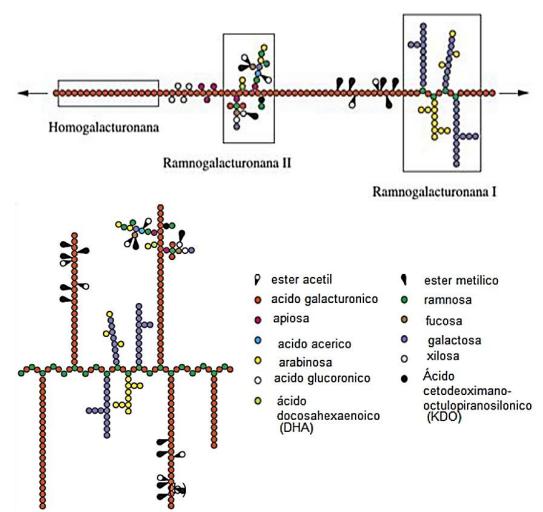


Figura 7. Alternativas para representar la cadena péctica

2.1.2.4 Composición química de la pectina

2.1.2.4.1 Pectinas de bajo metoxilo (LM)

Este tipo de pectinas (figura 8) poseen la mayoría de los grupos carboxilo libres. Son aquellas en las cuales menos del 50% de los grupos hidroxilo están esterificados con metanol, se estima que solo del 20% al 40% de los grupos carboxilo están esterificados. Por tanto, la mayoría están disponibles para formar enlaces cruzados con iones divalentes como el calcio (Vaclavick & Christian, 2002). En este caso la constitución del gel ocurre por la formación de enlaces entre los cationes como moléculas de pectina, formando una red tridimensional con los grupos carboxilo de esta. Los geles se pueden obtener entre pH 1 a 7; el pH no afecta la textura del gel ni el intervalo de sólidos solubles, el cual puede fluctuar entre 0 y 80%, pero la presencia de calcio (40 a 100 mg) es el factor predominante en la formación del gel (Vaclavick & Christian, 2002) (Wiley & Ins, 1996).



Figura 8. Pectinas de bajo índice de metoxilo (LM)

2.1.2.4.2 Pectinas de alto metoxilo (HM)

Estas pectinas (figura 9) poseen la mayoría del grupo carboxilo esterificado, normalmente entre el 50% al 58%. Por tanto, la mayoría de grupos ácidos no están disponibles para formar enlaces cruzados con iones divalentes; pero estas pectinas no forman geles de esta manera. El grado de esterificación de las pectinas de alto metoxilo influye mucho sobre sus propiedades, en particular; a mayor grado de esterificación, mayor es la temperatura de gelificación. Estas pectinas son capaces de formar geles en condiciones de pH entre 2,8 y 3,5; además con un contenido de sólidos solubles (azúcar) entre 60% y 70% (Vaclavick & Christian, 2002).

Las pectinas de alto metoxilo pueden subdividirse en 2 grupos: las de gelificación rápida (Rapidset), o sea menor a 5 minutos con un grado de esterificación con metanol entre el 68 y el 75%. Y las de gelificación lenta (Slowset); es decir gelifican después de 5 minutos y tienen entre 60 y 68% de esterificación con metanol (Vaclavick & Christian, 2002).

Figura 9. Pectina de alto índice de metoxilo (HM)

2.1.2.4.3 Pectinas de bajo metoxilo amidadas

Son pectinas de bajo índice de metoxilo, que se obtienen a partir de pectinas de alto metoxilo, mediante una desesterificación alcalina en presencia de amoniaco; por



tanto, sus grupos metoxilo son sustituidos por una amida (figura 10). Estas pectinas de bajo metoxilo se caracterizan en que no requieren adición de calcio para gelificar, es suficiente con el calcio presente en los frutos, además de que forman geles termo reversible (Cubero, Monferrer, & Villalta, 2002).

Figura 10. Pectina de bajo metoxilo amidada

2.1.2.5 Clasificación de las sustancias pécticas

Según el número de grupos carboxílicos que se encuentran esterificados en la cadena o polímero, se clasifica en:

2.1.2.5.1 Protopectinas

Termino aplicado a las sustancias pécticas insolubles en agua, las cuales bajo condiciones controladas de hidrólisis originan ácidos pectínicos. Se caracterizan por tener todos los carboxilos esterificados y se hallan en mayor cantidad en los tejidos de los frutos no maduros o verdes (Navarro & Navarro, 1985) (Vaclavick & Christian, 2002).

2.1.2.5.2 Ácidos pectínicos

Son ácidos poligaracturonicos coloidales que contienen una apreciable proporción de grupos metil-ester. Estos ácidos, bajo condiciones adecuadas, son capaces de formar geles con azúcar y ácido, o si presentan un bajo contenido en metoxilo, con determinados iones metálicos, las sales de los ácidos pectínicos se denominan pectinatos (Navarro & Navarro, 1985).

2.1.2.5.3 Pectinas

Son los ácidos pectínicos solubles en agua caliente, con un contenido medio de ester metílico y grado de neutralización. Su principal característica es la capacidad de



formar geles en presencia de suficientes sólidos solubles, ácidos o iones polivalentes (Navarro & Navarro, 1985) (Vaclavick & Christian, 2002).

2.1.2.5.4 Ácidos pécticos

Son aquellas sustancias pécticas constituidas principalmente por ácidos poligalacturónicos prácticamente libres de grupos metoxilo. Las sales de estos ácidos se denominan pectatos y reaccionan fácilmente con los iones calcio de las células para producir compuestos insolubles en los jugos de frutas, dando un precipitado visible comúnmente en la separación de fases en los néctares (Navarro & Navarro, 1985) (Vaclavick & Christian, 2002).

2.1.2.6 Propiedades físicas y químicas de la pectina

Las sustancias pécticas muestran una variación de propiedades y comportamientos, debido a que los métodos de definición y caracterización son limitados (Nelson, 1981).

2.1.2.6.1 Solubilidad en agua

La pectina es casi completamente soluble en agua a 25°C; pero a pesar de su solubilidad forma grumos viscosos; por tanto para una dilución más rápida se adiciona sales amortiguadoras, azúcar o se humedece con alcohol (Lippincott & Wilkins, 2000). La pectina también es soluble en formamida, dimetilformamida y glicerina caliente e insoluble en solventes orgánicos, soluciones de detergentes cuaternarios, polímeros, y proteínas (Cubero, Monferrer, & Villalta, 2002).

2.1.2.6.2 Viscosidad

La pectina en agua forma soluciones viscosas dependiendo de su peso molecular, grado de esterificación, pH y concentración electrolítica de la solución. Las soluciones de pectina completamente esterificadas no cambian apreciablemente su viscosidad al variar el pH; pero al disminuir el grado de esterificación la capacidad de formar geles se vuelve dependiente del pH. El calcio y otros iones polivalentes aumentan la viscosidad de las soluciones de pectina, y algunas pectinas de bajo metoxilo pueden gelificar si la concentración de calcio supera un cierto límite (Cubero, Monferrer, & Villalta, 2002).



2.1.2.6.3 Acidez

El pH de las soluciones de pectina varía de 2,8 a 3,4 en función del grado de esterificación; sin embargo, las pectinas son neutras en su estado natural. Como polielectrolitos las pectinas tienen una constante de disociación aparente de 0,1 a 10x10⁻⁴ a 19°C (Ortuño, 1999) (Owens, Miers, & Maclay, 1948).

2.1.2.6.4 Poder de gelificación

Un gel de pectina puede considerarse como un sistema en el cual el polímero está en una forma entre completamente disuelto o precipitado. Segmentos de la cadena molecular están juntos por cristalización limitada para formar una red tridimensional, en la cual el agua, azúcar y otros solutos se mantienen unidos por los puentes de hidrógeno. La aproximación necesaria de las cadenas pectínicas es posible por la acción deshidratante del azúcar y por la pérdida de electronegatividad de las cadenas del ácido péctico. El poder gelificante de un ácido pectínico, depende primeramente de su tamaño molecular; pero esta relación no se conoce muy bien. No hay mucha concordancia entre los pesos moleculares obtenidos por distintos métodos, ni tampoco es muy satisfactoria su relación con el comportamiento coloidal. La capacidad de gelificación y características intrínsecas del gel también dependen de la pureza (Ortuño, 1999) (Owens, Miers, & Maclay, 1948).

2.1.2.6.5 Peso molecular

Los pesos moleculares de las pectinas y su distribución han sido estudiados sistemáticamente por viscosimetría, determinando que los pesos moleculares variaban entre 20 000g/mol a 30 0000g/mol. El peso molecular de la pectina, está relacionado con la longitud de la cadena, es una característica muy importante de la que dependen la viscosidad de sus disoluciones y su comportamiento en la gelificación o formación de jaleas. La determinación cuidadosa del peso molecular es difícil, debido a la extrema heterogeneidad de las muestras y a la tendencia de las pectinas a agregarse, aun bajo condiciones no favorables a la gelación (Ortuño, 1999) (Owens, Miers, & Maclay, 1948).



2.1.2.6.6 Longitud de cadenas

Determina la consistencia del gel y está íntimamente relacionada con el poder gelificante.

2.1.2.7 Acción de agentes químicos, físicos y bioquímicos

Otra propiedad importante de las pectinas es la degradación que presentan por agentes químicos, físicos y bioquímicos.

2.1.2.7.1 Acción de los ácidos

En medio ácido, las pectinas primero sufren desmetoxilación o desesterificación, y después de la hidrólisis de los enlaces glicosídicos con la consecuente ruptura de la cadena o depolimerización, la cual predomina con el aumento de la temperatura (Piza, 1984). Los ácidos solubilizan la protopectina, por esta razón se emplea un medio controlado en los procesos de extracción de la pectina; aceleran la separación de los metoxilos, si su efecto es continúo afectan los enlaces glicosídicos 1-4 y se puede romper, y a un pH fuertemente ácido, temperaturas altas y tiempos largos, se presenta la decarboxilación con formación de CO₂ y furfural (Mccready & Owens, 1948). A bajas temperaturas predomina la saponificación y a altas temperaturas la depolimerización (Walton & Sinclary, 1984).

2.1.2.7.2 Acción de las bases

Los medios alcalinos también actúan sobre los grupos éster metílicos; estos pueden ser eliminados a bajas temperaturas sin que ocurra necesariamente la depolimerización. Esta propiedad es aprovechada en la producción comercial de pectinas de bajo metoxilo (Piza, 1984). La adición de hidróxido de sodio permite obtener primero las sales acidas, luego los pectinatos neutros y después ocurre el fenómeno de desmetoxilación o sea rompimiento de los esteres metílico (Mccready & Owens, 1948).

2.1.2.7.3 Acción de las enzimas

Otra degradación importante sufrida por las sustancias pécticas durante el desarrollo, maduración, transporte y deterioro mecánico de las frutas antes del proceso, se da por acción de las enzimas pectinolíticas presentes en todas las frutas y hortalizas

TESIS UNA - PUNO



(Prajash, Bittendender, & O'Doherty). Sobre las pectinas pueden actuar la pectinmetilesterasa (PME) y la poligaractunosa (PG). La primera ataca a los grupos carboxilo esterificados con metanol, liberando los grupos ácidos y el metano, y la poligaractunosa ataca las uniones de las unidades de ácido galacturónicos disminuyendo el peso molecular, cambiando así todas propiedades que dependen de estas características. Las enzimas pectinolíticas son producidas por hongos y bacterias, para fabricar industrialmente pectinas con características especiales (Contresas, Banda, & Montañez, 2003).

2.1.2.8 Aplicación industrial de la pectina

En el sector industrial, los polisacáridos pécticos promueven el aumento de la viscosidad, actúan como coloide protector y estabilizador en alimentos y bebidas. Las bebidas de bajas calorías son muy claras (de textura), por lo tanto, no otorgan la adecuada sensibilidad a la boca, como los proporcionados por el azúcar en los refrescos convencionales. La pectina permite mejorar la textura de tales productos, por ejemplo, en las mermeladas y la gelatina, las pectinas amidadas de bajo metoxilo, proporcionan la textura y el punto de congelación adecuados. En los sorbetes, helados y polos, la pectina puede usarse para controlar el tamaño del cristal. En los polos retiene los aromas y colores, que normalmente tienden a salir de la estructura del hielo (Jordi, 1996). La pectina de alto metoxilo preserva a los productos lácteos de la agregación de caseína cuando se calienta a valores de pH inferiores a 4,3. Este efecto se usa para estabilizar los yogurts líquidos que tienen un tratamiento ultra-calor (UHT) y también para mezclas de leche y zumos de fruta. También estabiliza bebidas lácteas acidificadas con soya y productos basados en el trigo, donde evita la precipitación de proteínas (Navarro & Navarro, 1985) (Canteri, Moreno, Wosiacki, & Scheer, 2012).

La pectina es el grupo más grande de la fibra dietética, el cual incluye el grupo de los polisacáridos no amiláceos, junto con almidones, hemicelulosas, β-glucanos, entre otros. Aunque estos compuestos no son degradados por las enzimas humanas, puede ser la microflora natural, especialmente durante el paso a través del intestino (Navarro & Navarro, 1985). La cadena de pectina se puede transformar en ácidos grasos de cadena corta (acético, propiónico y butírico) y dióxido de carbono por la acción de las bacterias productoras de enzimas pectinolíticas de Aerobacillus géneros LactoBacillus, Micrococcus y Enterococcus; por lo tanto, la pectina tiene tendencia a ser poco laxante y



estimula el crecimiento de microorganismos en el colon (efecto prebiótico) (Canteri, Moreno, Wosiacki, & Scheer, 2012).

Las pomadas farmacéuticas y los ungüentos se pueden estabilizar con pectina, resultando entonces posible la incorporación de diversos mecanismos (Charley, 1995).

Las bebidas de bajas calorías son muy claras (de textura) y tienen la falsa característica de sensibilidad a la boca que proporciona el azúcar en los refrescos convencionales. Puede usarse pectina para mejorar la textura de tales productos y, así, reemplazar a la pulpa del fruto en tales productos (Jordi, 1996).

La gelatina ha sido la base tradicional para los postres de jaleas. Se formulan con pectinas aminadas de bajo metoxilo que proporcionan la textura y el punto de congelación adecuados (Jordi, 1996).

La acción antidiarreica, es la propiedad más universalmente conocida, incluso antes de descubrirse la molécula de pectina. Este efecto se acompaña frecuentemente de una acción anti vomitiva, permitiendo a los niños de corta edad asimilar y tolerar mejor los alimentos, en particular leches y productos lácteos, y es, sin duda, consecuencia del papel de protector y regulador del sistema gastrointestinal (Pilnik & Rombouts, 1979).

Las pectinas de alto metoxilo asociadas a otros principios activos, tienen una gran utilización en los tratamientos de gastritis y úlceras, ya que al ser ingerida cubre las paredes estomacales de una especie de película más o menos gelificada, y la protege de hipersecreciones gástricas y biliares. Su acción en la pared intestinal es análoga; además, se añade una acción desintoxicante, debido al poder adsorbente de la macromolécula péctica, que permite la inhibición de toxinas (Navarro & Navarro, 1985).

2.1.3 Fundamentos teóricos de las técnicas de análisis aplicadas

2.1.3.1 Peso equivalente (PE)

Aplicando el método de valoración ácido-base descrito por Owens, se determina el peso equivalente de la pectina estudiada, al relacionar los miligramos del componente ácido (pectina) y los miliequivalentes de NaOH gastados en la valoración (Owens, Mccready, Shepherd, & Shults, 1952) (ecuación 1).



Peso Equivalente (PE) =
$$\frac{mg\ componente\ ácido}{meg\ NaOH}$$
 Ec.1

La estructura péctica está constituida principalmente por monómeros de ácido D-galacturónico, molécula que presenta el grupo funcional carboxilo (COOH) por lo tanto el peso equivalente representa el número de carboxílicos libres, el cual reacciona con la base adicionada, de tal forma que su grupo funcional carboxilo (COOH), quien otorga las características ácidas a la molécula, sufre separación del protón debido a la acción de la base (Allinger, Jhonson, & Lebel, 1986), (figura 11).

Figura 11. Reacción de la molécula de ácido D-galacturónico con NaOH

2.1.3.2 Acidez libre (AL)

La acidez libre se determina aplicando la (ecuación 2), en la cual se relaciona los meq de NaOH consumidos (que representan los carboxilos libres presentes en el componente ácido) y el peso de la pectina (Owens, Mccready, Shepherd, & Shults, 1952).

Acidez libre =
$$\frac{meq \ NaOH}{g \ de \ componente \ ácido}$$
 Ec. 2

2.1.3.3 Porcentaje de metoxilo (ME)

Las moléculas de ácido D-galacturónico que conforman la estructura molecular de un sustancia péctica pueden presentar grupos Metil-Ester, la cantidad de estos grupos funcionales permiten evaluar la facilidad de formar geles, clasificarla como bajo metoxilo (LM), o de alto metoxilo (HM), además de determinar la sensibilidad de la pectina a la presencia de los cationes polivalentes (Ranganna, 1986).

El porcentaje de metoxilo se determina partiendo de la solución empleada para la determinación de peso equivalente y acidez libre, luego de realizar la saponificación de la pectina con NaOH, (figura 12), neutralizar el exceso de base presente con HCl y titular (Owens, Mccready, Shepherd, & Shults, 1952). Los miliequivalentes se relacionan en la (ecuación 3).



$$\%Metoxilo = \frac{meq \ B*31*100}{mg \ componente \ ácido} \quad Ec.3$$

Dónde 31 es el peso molecular del metoxilo (CH₃O) expresado en mg/meq y meq B son los meq de NaOH gastados en la determinación del contenido de metoxilo (Owens, Mccready, Shepherd, & Shults, 1952).

Figura 12. Reacción y mecanismo de saponificación del GalpA

2.1.3.4 Grado de esterificación (GE)

El grado de esterificación relaciona los carboxílicos D-urónicos esterificados y los carboxílicos totales D-urónicos el cual se obtiene con la (ecuación 4) (Walton & Sinclary, 1984).

%Grado de esterificación =
$$\frac{meq B}{(meq A+meq B)} * 100$$
 Ec.4

Donde los meq A equivalen a los miliequivalentes de NaOH gastados en la determinación de la acidez libre y meq B son los miliequivalentes de NaOH gastados en la determinación del contenido de metoxilo (Owens, Mccready, Shepherd, & Shults, 1952).

2.2 MARCO CONCEPTUAL

Ácido galacturónico: monosacárido correspondiente a la forma oxidada de la D-galactosa. Es el principal componente de las pectinas.

TESIS UNA - PUNO



- Esterificación: proceso por el cual se sintetiza un éster. Un éster es un compuesto derivado formalmente de la reacción química entre un oxácido y un alcohol.
- ➤ Hidrólisis: reacción química del agua con una sustancia que produce un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH.
- ➤ **Metoxilo:** un grupo funcional consistente en un grupo metilo unido a un oxígeno, con formula: -O-CH₃
- Monosacáridos: azúcares simples, glúcidos más sencillos que contienen de tres a seis átomos de carbono. Su fórmula empírica es (CH₂O)_n donde n≥3.
- ➤ Oligosácaridos: polímeros de monosacáridos con un número de unidades manométricas entre 2 y 10.
- ➤ **Pectatos:** sales de los ácidos pécticos (ácidos pectinicos desmetoxilados); sus propiedades y usos son comparables a los de las pectinas.
- Pectinatos: sales de los ácidos pécticos (ácidos poligaracturónicos parcialmente metoxilados).
- Polisacáridos: biomoléculas formadas por la unión de una gran cantidad de monosacáridos y se encuentran en la pared celular de las plantas.

2.3 HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

2.3.1 Hipótesis general

Por el método de hidrólisis ácida, se determina las características óptimas para la extracción de pectina de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*) de alto y bajo metoxilo.

2.3.2 Hipótesis especificas

- Conociendo los parámetros óptimos de tiempo y temperatura para la extracción de pectina a partir de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*) se define la tecnología propuesta.
- La cinética de extracción se emplea en esta investigación para encontrar la cantidad de pectina de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*).
- Conociendo el proceso de extracción de pectina de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*), se determina el modelo matemático.



III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 LUGAR DE EJECUCIÓN

El desarrollo del estudio de investigación se realizó en el Laboratorio de Control de Calidad de Aguas de la Facultad de Ingeniería Química UNA-Puno.

> Ubicación

Provincia : Puno.

Departamento : Puno.

Dirección : Av. Sesquicentenario N°1150.

3.2 MATERIALES

3.2.1 Materia prima

Para el cumplimiento de los objetivos planteados, se seleccionó la arveja (*Pisum sativum*) de variedad alderman como materia prima

3.2.2 Instrumentos de laboratorio

- ✓ Probeta graduada.
- ✓ Embudo de vidrio
- ✓ Papel filtro.
- ✓ Matraz Erlenmeyer.
- ✓ Pipeta.
- ✓ Bureta.
- ✓ Varilla.
- ✓ Vaso de precipitado.
- ✓ Soporte universal.
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Balanza analítica.
- ✓ Rota-vapor.
- ✓ Centrifugador.



- ✓ Secador de bandejas.
- ✓ Equipo de titulación.
- ✓ Cronometro.
- ✓ pH-metro digital.

3.2.3 Reactivos

- ✓ Ácido clorhídrico.
- ✓ Alcohol etílico (etanol).
- ✓ Fenolftaleína.
- ✓ Hidróxido de sodio.

3.3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.3.1 Obtención de la pectina

El procedimiento general para la obtención de pectina a escala de laboratorio de diferentes materias primas no cambia, en su esencia es el mismo para todas, los procesos principales son la inactivación de enzimas pécticas en las cáscaras, hidrólisis ácida y precipitación de la pectina. En la figura 13 se muestra el proceso.

3.3.2 Inactivación de enzimas pécticas

Con el propósito de hacer más eficiente el proceso de extracción es necesario inactivar las enzimas pécticas manteniendo la materia prima en agua, con concentraciones cercanas a 30 g/350 ml y calentado hasta ebullición, lo cual contribuye a eliminar suciedades o micro organismos presentes en la cáscara. Se decanta el agua y la materia prima queda lista para la hidrólisis (Rojas, Perea, & Stashenko, 2008).

3.3.3 Hidrólisis ácida

Al material sólido se le agrega la misma cantidad de agua usada inicialmente y a esta solución se le agrega ácido clorhídrico (HCl) hasta obtener un pH de 3,5; cuando se usa ácido clorhídrico del 37%, se calcula que se deben usar de 6 a 8 ml de ácido por cada litro de la solución, para alcanzar el pH indicado (Attri & Maini, 1996). El tiempo de calentamiento de la solución es de 40 a 90 minutos manteniendo la temperatura en los

TESIS UNA - PUNO



valores deseados de 50°C a 80°C; la agitación permanente debe mantenerse para evitar que el material solido se deposite en el fondo de tanque de hidrólisis.

3.3.4 Precipitación

En la etapa de precipitación de las pectinas se pueden emplear sales o alcoholes. Se prefieren estos últimos porque al usar las pectinas en la industria de alimentos se evitan residuos, mientras que con las sales es necesario un lavado muy cuidadoso para retirar todo el residuo. En la precipitación de las pectinas se recomienda un volumen de alcohol al 80% de la solución que se va a precipitar. Sin embargo, en ensayos de laboratorio se encontró que disminuyendo el volumen de alcohol a un equivalente de 60% del volumen de la solución no se disminuye el rendimiento de una manera notable y si disminuyen los costos sustancialmente (Rojas, Perea, & Stashenko, 2008). Para esta etapa del proceso se empleará etanol 95% o 96%.

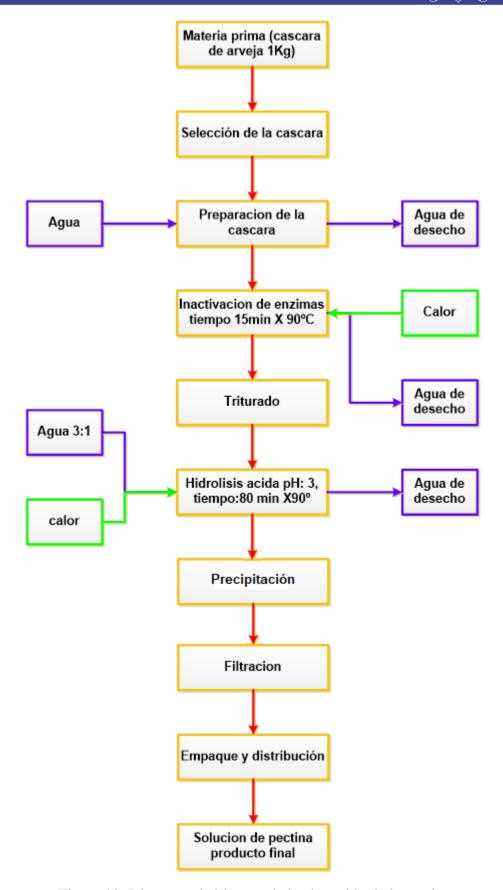


Figura 13. Diagrama de bloques de la obtención de la pectina



3.3.5 Esquematización del proceso a emplear

En la tabla 5, se presenta la metodología utilizada para el proceso de extracción de pectina a partir de cáscaras de arveja las figuras se pueden ver en el Anexo B.

Tabla 5. Esquematización del proceso

| PROCESO | PROCEDIMIENTO |
|-----------------|--|
| Recolección de | Se recogen muestras de cáscara de arveja, un total de 10 Kg |
| materia prima | aproximadamente. |
| Pelado | Se remueven los excesos de pulpa presentes en la cáscara para |
| | evitar residuos en el producto final. |
| Inactivación de | Se desactivan las enzimas pécticas presentes en la cáscara |
| enzimas | calentando hasta ebullición durante 15 minutos. Esto evita que la |
| | muestra se madure mientras se realizan los diferentes ensayos |
| | experimentales para obtener la pectina. |
| Hidrólisis | Se realiza en el rota-vapor un baño maría pero con un control |
| | automático de temperatura (50°C-80°C), tiempo (40 min-90 min), |
| | con una agitación continua. |
| Precipitación | Se usa un volumen del 60% de etanol con respecto a la solución en |
| | el proceso de hidrólisis para lograr el precipitado de la pectina. |
| Filtración | El proceso de filtrado a nivel de laboratorio es muy lento por tanto |
| | se usa una centrifugadora para acelerar el proceso |
| Secado y | La pectina húmeda se seca en un horno a 40°C, durante 12 horas. |
| triturado | La masa solida resultante se tritura mediante un mortero. |

Fuente: Cabarcas et. al, (2012)

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS APLICADOS

Los datos obtenidos en el laboratorio se analizan para establecer el impacto de las variables manipuladas en la calidad del producto deseado.

3.4.1 Determinación del peso equivalente (PE) y acidez libre (AL)

Para la determinación del peso equivalente y de la acidez libre por titulación, se empleó la técnica de Owens (Pruthi, Mookerji, & Lal, 1960), la cual consiste en pesar en



un vidrio de reloj pequeño 500 mg de sustancia péctica, trasladar cuantitativamente a un Erlenmeyer de 250 ml, con la ayuda de unos 5 ml o la cantidad mínima necesaria de alcohol de 95-96% para humedecerla, agregar 100 ml de agua destilada, y 6 gotas de indicador fenolftaleína. Se agitó y se tituló con NaOH 0,1N, hasta viraje de color amarillo a rojizo. La figura 14 es la muestra inicial de pectina, mezclada con etanol, agua destilada y fenolftaleína como indicador. Se observa el color amarillo.



Figura 14. Solución de pectina para uso de técnica de Owens



Figura 15. Solución de pectina, luego de la titulación

Aplicando la técnica de Owens, queda una solución de color rojizo, la cual es el resultado de la titulación. En la figura 15 se observa el viraje.



Tabla 6. Peso equivalente (PE)

| Muestra | Pectina seca | NaOH | Peso equivalente |
|---------|--------------|-------|------------------|
| N° | (mg) | (meq) | (mg/meq) |
| 1 | 500 | 0,99 | 505,05 |
| 2 | 500 | 0,89 | 561,80 |
| 3 | 500 | 1,01 | 495,05 |
| 4 | 500 | 1,10 | 454,55 |
| 5 | 500 | 0,94 | 531,91 |
| 6 | 500 | 0,80 | 625,00 |
| 7 | 500 | 0,75 | 666,67 |
| 8 | 500 | 1,00 | 500,00 |

Fuente: elaboración propia

Tabla 7. Acidez libre

| Muestra | Pectina | NaOH | Acidez libre |
|---------|----------|-------|-----------------------------|
| N° | seca (g) | (meq) | (meq carboxílicos libres/g) |
| 1 | 0,5 | 0,99 | 1,98 |
| 2 | 0,5 | 0,89 | 1,78 |
| 3 | 0,5 | 1,01 | 2,02 |
| 4 | 0,5 | 1,10 | 2,20 |
| 5 | 0,5 | 0,94 | 1,88 |
| 6 | 0,5 | 0,80 | 1,60 |
| 7 | 0,5 | 0,75 | 1,50 |
| 8 | 0,5 | 1,00 | 2,00 |

Fuente: elaboración propia

En la tabla 6, se observa que el peso equivalente obtenido con 0,75 meq de NaOH ha sido de 666,67 mg/meq, mientras que en la tabla 7 se observa que la mejor acidez libre que se ha obtenido es de 2,20 (meq carboxílicos libres/g) con 1,10 meq de NaOH.



3.4.2 Determinación del porcentaje de metoxilo y grado de esterificación

A la solución empleada para la determinación del peso equivalente se le agrega aproximadamente 25 ml de hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 N, y se agita perfectamente, se deja reposar por 30 minutos a la temperatura amiente. Luego se agrega, 25 ml de la disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0.25 N o la cantidad equivalente de ácido para neutralizar la soda adicionada. Se agita y se lleva a cabo la titulación con solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1N, tomando como punto final de la titulación un color rojizo permanente por 20 segundos. Se usa la siguiente formula:

$$\% Metoxilo = \frac{meq \ de \ NaOH * PM \ del \ metoxilo * 100}{peso \ de \ la \ muestra \ en \ mg}$$

El porcentaje del grado de esterificación se calcula dividiendo los miliequivalentes gastados del hidróxido de sodio en la determinación del contenido de metoxilo entre la suma de los miliequivalentes gastados de hidróxido de sodio en la determinación de la acidez libre y los miliequivalentes gastados del hidróxido de sodio en la determinación del contenido de metoxilo, finalmente multiplicando este valor por 100.

%Esterificación =
$$\frac{meq \ de \ NaOH \ (cont. de \ metoxilo)}{meg \ de \ NaOH \ (acidez \ libre) + meg \ de \ NaOH \ (cont. de \ metoxilo)} * 100$$

Tabla 8. Contenido de metoxilo y grado de esterificación

| Muestra | Pectina seca | NaOH | Metoxilo | Grado de esterificación |
|---------|--------------|-------|----------|-------------------------|
| N° | (mg) | (meq) | (%) | (%) |
| 1 | 500 | 0,29 | 1,798 | 22,656 |
| 2 | 500 | 0,36 | 2,232 | 28,800 |
| 3 | 500 | 0,45 | 2,790 | 30,822 |
| 4 | 500 | 0,95 | 5,890 | 46,341 |
| 5 | 500 | 0,21 | 1,302 | 18,261 |
| 6 | 500 | 0,50 | 3,100 | 38,462 |
| 7 | 500 | 0,43 | 2,666 | 36,441 |
| 8 | 500 | 0,83 | 5,146 | 45,355 |

Fuente: elaboración propia



En la tabla 8, se observa el contenido de metoxilo obtenido fue de 5,89% con 0,95 meq de NaOH, mientras que el grado de esterificación obtenido fue de 46,341% con 0,95 meq de NaOH.

3.4.3 Valores de tiempo y temperatura para la extracción de pectina y su rendimiento

En la tabla 9, se observa que se ha trabajado con temperaturas de 50 a 80°C y tiempos de 40 a 90 minutos, siendo el mejor rendimiento a una temperatura de 80°C y 90 minutos.

Tabla 9. Tiempo y temperatura para la obtención de pectina

| Pa | rámetros | Muestra | Material | Pectina seca | Rendimiento |
|--------------|------------------|---------|----------|--------------|-------------|
| Tiempo (min) | Temperatura (°C) | Nº | (g) | (g) | % |
| 40 | 50 | 1 | 30 | 2,21 | 7,37 |
| 90 | 50 | 2 | 30 | 2,60 | 8,67 |
| 40 | 80 | 3 | 30 | 2,99 | 9,97 |
| 90 | 80 | 4 | 30 | 3,50 | 11,67 |
| 40 | 50 | 5 | 30 | 2,40 | 8,00 |
| 90 | 50 | 6 | 30 | 2,75 | 9,17 |
| 40 | 80 | 7 | 30 | 3,01 | 10,03 |
| 90 | 80 | 8 | 30 | 3,69 | 12,00 |

Fuente: elaboración propia

3.5 CINÉTICA DE LA OBTENCIÓN DE PECTINA DE LA CÁSCARA DE ARVEJA

3.5.1 Patrones para la curva de calibración

Para realizar el método de la curva de calibración se procede a realizar una serie de soluciones de concentración conocida de analito, los cuales se introducen en el instrumento y se registra la señal instrumental. Normalmente esta señal se corrige por medio de la señal de un blanco analítico en el que se establece el cero de absorbancia,

TESIS UNA - PUNO



este blanco contiene todos los componentes de la matriz del análisis a excepción del analito que se desea medir.

El blanco es preparado en el instante en que se preparan las demás muestras a determinarse y debe imitar las condiciones de análisis a las que se someten estas últimas.

Se tomó 20 ml de solución de pectina en un matraz volumétrico de 50 ml y se añadió los mililitros necesarios de la solución patrón de pectina para preparar cada uno de los patrones, luego se completó el volumen con agua destilada.

Los cálculos para determinar la concentración de las diversas muestras se efectuaron utilizando la siguiente ecuación de Lambert-Beer.

$$A = \varepsilon bC$$

Dónde:

A = Absorbancia

 ε = Asertividad

C = Concentración

3.5.2 Eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción)

La eficiencia de obtención de pectina se calculó con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} x 100$$

Dónde:

 η = Remoción de pectina en %.

C_i = Concentración inicial de pectina.

C_f = Concentración final de pectina después de la hidrólisis.



Tabla 10. Eficiencia de obtención de pectina

| Muestra | \mathbf{W}_{1} | W_2 | Eficiencia |
|---------------|------------------|-------|------------|
| (N °) | (g) | (g) | % |
| 1 | 30 | 2,21 | 92,33 |
| 2 | 30 | 2,60 | 91,00 |
| 3 | 30 | 2,99 | 90,33 |
| 4 | 30 | 3,50 | 91,50 |
| 5 | 30 | 2,40 | 91,90 |
| 6 | 30 | 2,75 | 90,83 |
| 7 | 30 | 3,01 | 89,96 |
| 8 | 30 | 3,69 | 87,70 |

Fuente: elaboración propia

Tabla 11. Valores de eficiencia de obtención de pectina

| Muestra | Tiempo | Eficiencia de obtención de |
|---------------|--------|----------------------------|
| (N °) | (min) | pectina |
| | | (%) |
| 1 | 40 | 87,70 |
| 2 | 50 | 89,96 |
| 3 | 65 | 90,83 |
| 4 | 70 | 91,00 |
| 5 | 75 | 91,50 |
| 6 | 80 | 91,90 |
| 7 | 85 | 92,33 |
| 8 | 90 | 92,33 |

Fuente: elaboración propia

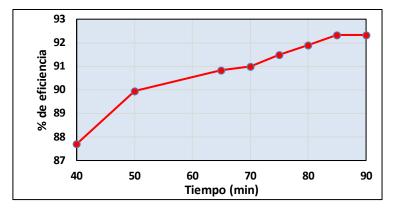


Figura 16. Eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción)

En la figura 16 se observa la eficiencia de obtención de pectina de alto y bajo metoxilo de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*) en función del tiempo, a medida que el tiempo aumenta desde 40 min hasta 85 min, el porcentaje de obtención se incrementa hasta llegar a un 92,33%, para empezar a mantenerse constante.

3.6 MODELO MATEMÁTICO PARA LA INVESTIGACIÓN

3.6.1 Diseño factorial de experimentos

El diseño factorial de experimentos es una técnica estadística que permite planificar eficientemente la experimentación de modo que con un número mínimo de ensayos se logre determinar la significancia de cada una de las variables evaluadas, el efecto de sus interacciones y se obtiene un modelo matemático empírico que constituye la base para un proceso posterior de optimización.

El paquete estadístico que se ha utilizado en el desarrollo del modelo matemático por experimentación y estadística es Statgraphics Centurion XVI. Por lo tanto; el número total de experimentos a llevarse a cabo viene definido por la relación.

$$N=2^K$$

Dónde:

N : número de experimentos.

K : número de variables

En nuestro caso, como hemos mencionado, se realiza un experimento que depende de dos factores y se plantea dos niveles, por lo que se requerirán: Número de experimentos $=N^k=2^2=4$ experimentos cuya solución será la siguiente.



3.6.2 Influencia de las variables

El modelo factorial asume cierta linealidad y debe predecir adecuadamente todos los puntos de diseño, incluyendo el central. Por lo que elegimos dos variables que según nuestras pruebas exploratorias intervienen y mejoran la recuperación de pectina por hidrólisis ácida. Estas variables son: temperatura y tiempo. Se desea determinar el efecto de las dos variables sobre el rendimiento de la obtención de pectina, para ello experimentalmente se realizaron pruebas preliminares para determinar los niveles de cada variable, las que se indican en la tabla 12.

Tabla 12. Variables de trabajo para la obtención de pectina

| Símbolo | Nombre de los factores | Unidad | Xmin | Xmax |
|---------|------------------------|--------|------|------|
| | | | (-) | (+) |
| X_1 | Temperatura | °C | 50 | 80 |
| X_2 | Tiempo | min | 40 | 90 |

Fuente: Elaboración propia

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica en el porcentaje de rendimiento de pectina obtenida.

3.6.3 Diseño factorial experimental

➤ **Formulación y propósito:** Para un diseño factorial 2² para dos factores o variables originales (temperatura y tiempo) y cada factor con dos k=2 tiene el siguiente modelo matemático.

$$Y = b_0 + b_1 b_1 - b_2 b_2$$

Dónde:

Y = variable respuesta rendimiento.

 X_1, X_2 = variables codificadas de entrada de temperatura y tiempo.

 b_0 , b_1 , b_2 = estimadores de los coeficientes de regresión.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DETERMINACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS APLICADOS

4.1.1 Peso equivalente (PE) y acidez libre (AL)

Los valores correspondientes al peso equivalente y la acidez libre pueden observarse en la tabla 6 y tabla 7 respectivamente.

Según la matriz y parámetros de extracción, las pectinas presentan diferentes características. En el análisis realizado en este estudio se obtuvo un mayor peso equivalente 666,67 mg/meq utilizando 0,75 meq de NaOH lo que demuestra que se encontraron en un rango apropiado.

En la tabla 7, se presentan los resultados del análisis de la acidez libre de la pectina extraída, los cuales se determinaron mediante la titulación ácido-base.

Mientras que la acidez libre fluctuó entre 1,50 y 2,20 meq carboxilo/g. La acidez libre aumentó a medida que el pH de extracción se torna más ácido y esto puede deberse al cambio de la naturaleza química de los grupos carboxilo, disminuyendo si está en forma de sales o esteres y aumentando su presencia como grupos ácidos, se utilizó 1,10 meq de NaOH para la mayor cantidad de adicez obtenida.

4.1.2 Porcentaje de metoxilo (ME) y grado de esterificación (GE)

Los valores correspondientes al porcentaje de metoxilo y grado de esterificación pueden observarse en la tabla 8.

Se ha obtenido un valor de 5,89% en contenido de metoxilo lo cual indica una extracción de pectina de bajo metoxilo, las cuales se caracterizan por un grado de metilación menor al 7%.

En el grado de esterificación se reporta un valor máximo de 46.341%. Según la literatura la diminución del grado de esterificación en pectinas de bajo metoxilo aumenta la habilidad de formar geles, por consiguiente, se estima un porcentaje menor al 50%.



4.1.3 Valores de tiempo y temperatura para extracción de pectina

Se ha trabajado con temperaturas de 50 a 80°C y tiempos de 40 a 90 minutos, siendo el mejor rendimiento a una temperatura de 80°C con un tiempo de 90.

4.2 CINÉTICA DE LA OBTENCIÓN DE PECTINA DE LA CÁSCARA DE ARVEJA

4.2.1 Eficiencia de obtención de pectina (velocidad de extracción)

La eficiencia de obtención de pectina de alto y bajo metoxilo de la cáscara de arveja (*Pisum sativum*) en función del tiempo, a medida que el tiempo aumenta desde 40 minutos hasta 85 minutos, el porcentaje de obtención se incrementa hasta llegar a un 92,33% para empezar a mantenerse constante.

4.2.2 Estándares de pectina

La concentración de pectina se efectuó tanto en la muestra cruda y en la muestra tratada, utilizando un espectrofotómetro.

Se prepararon 6 estándares de pectina de 6, 5, 4, 3, 2 y 1 ppm. En la tabla 13 se muestran las cantidades utilizadas de pectina para poder realizar estos estándares.

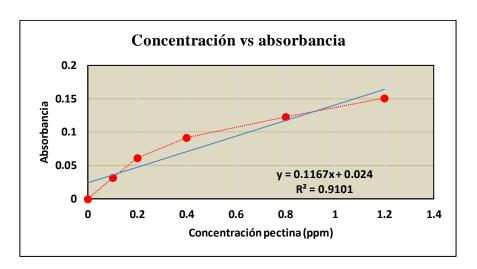


Figura 17. Curva de calibración, línea de tendencia de la pectina

La curva de color rojo corresponde a la curva de calibración y se ha efectuado la línea de tendencia con el objeto de visualizar la ecuación lineal y el valor del coeficiente de regresión lineal que corresponde a 91,01% lo que indica que el proceso de recuperación



de pectina es bueno y está dentro de los márgenes, siendo la cinética de segundo orden de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

4.3 DETERMINACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO PARA OBTENCIÓN DE PECTINA DE LA CÁSCARA DE ARVEJA

De la ecuación de regresión generada, representada por los datos experimentales que le dieron origen y describe el sistema bajo estudio. La validez del modelo de regresión matemático queda demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático y los resultados experimentales. La figura 18 muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza el rendimiento sobre la región indicada, nos indica que la temperatura en la variable más importante en la extracción de pectina a partir de la cáscara de arveja, siendo en segundo lugar de importancia el tiempo.

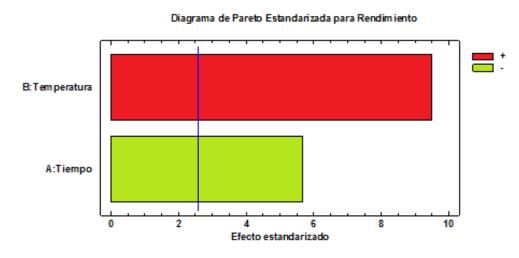


Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para rendimiento

La línea azul indica el margen sobre el que varía el sistema, los colores indican cuan representativos son las variables y sus combinaciones. No hay indicios de correlación en la serie en los residuos. Por consiguiente, se concluye que la temperatura, es la variable más significativa en el proceso de obtención de pectina de la cáscara de arveja. Para el modelo matemático el coeficiente de regresión lineal es de 96,066% y su ecuación matemática es la siguiente:

Rendimiento = 1.72617 + 0.0322 * Tiempo + 0.0896667 * Temperatura



V. CONCLUSIONES

Se determinó las características óptimas para la obtención de pectina mediante: la acidez libre que fluctuó entre 1,50 y 2,20 meg carboxilo/g. La acidez libre aumenta a medida que el pH de extracción se torna más ácido y esto se debe al cambio de la naturaleza química de los grupos carboxilo, disminuyendo si está en forma de sales o esteres y aumentando su presencia como grupos ácido. El peso equivalente que oscila entre 454,55 y 666,67 mg/meq, lo que demuestra que se encuentran en un rango apropiado. Un valor de 5,89% en contenido de metoxilo lo cual indica una extracción de pectina de bajo metoxilo (LM), las cuales se caracterizan por un grado de metilación menor al 7%. El grado de esterificación reporta un valor máximo de 46,341%. Según la literatura la disminución del grado de esterificación en pectinas de bajo metoxilo aumenta su habilidad de formar geles, por ende, se estima un porcentaje menor al 50%. La pectina obtenida aplicando los parámetros de extracción a 80°C y 90 minutos, presentó un porcentaje de rendimiento mayor (12,30%), al resto de los ensayos realizados en este estudio. Se demostró que a mayor temperatura y tiempo de hidrólisis aumentan el rendimiento de la pectina, pero disminuye su calidad. La calidad de la pectina extraída se evaluó midiendo el contenido de metoxilo, acidez libre, peso equivalente y grado de esterificación.

Los parámetros cinéticos ayudaron al diseño y modelamiento del proceso de obtención de la pectina, se trabajó a diferentes concentraciones de soluciones patrón, y se obtuvo 120 ppm de pectina a una concentración de 25 ml. Se ha efectuado la línea de tendencia con el objeto de visualizar la ecuación lineal y el valor del coeficiente de regresión lineal que corresponde al 91,01%, lo que indica que el proceso de recuperación de pectina es bueno y está dentro de los márgenes, siendo la cinética de segundo orden de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

Para el modelo matemático el coeficiente de regresión lineal es de 96,066% y su ecuación matemática es la siguiente, lo que nos indica que el proceso de obtención de pectina por el método de hidrólisis ácida es correcto y la más adecuada. La validez del modelo matemático queda demostrada por la similitud de los valores hallados y los resultados experimentados, por consiguiente, se concluye que la temperatura es la variable más significativa en el proceso de obtención de pectina.

Rendimiento = 1.72617 + 0.0322 * Tiempo + 0.0896667 * Temperatura



VI. RECOMENDACIONES

Se recomienda que se profundicen los estudios para la obtención de la pectina por otros medios y se estimule la inversión privada para la ejecución del proyecto de inversión, dando su alto nivel de rentabilidad por ser una industria que no existe en el país.

La preferencia de la industria alimentaria siempre se inclina hacia los productos naturales por ello es necesario hacer conocer el valor real de esta verdura y las bondades que presenta, como la pectina.

Ampliar el estudio sobre el método de secado de la pectina y su influencia en sus características químicas y físicas.

Hacer un proceso de selección exhaustivo de la materia prima escogiendo la cascaras con mejor aspecto, limpias y sin manchas, con el fin de evitar que sean hidrolizados componentes no deseados que afecten la calidad de la pectina extraída.

Para el caso del análisis del peso equivalente y de la acidez libre, se tiene que tener en cuenta el cuidado en la titulación con referencia a la cantidad de hidróxido de sodio (NaOH) requerido para estabilizar la solución, debido a que errores en este dato podrían afectar de manera significativa los resultados de peso equivalente y acidez libre.

Para lograr un buen porcentaje de pectina de la cascara de arveja se recomienda utilizar el método de "hidrolisis de la protopectina".

Para la extracción de pectina se puede utilizar el ácido cítrico pudiendo mejorar la obtención de pectina.



VII. REFERENCIAS

- Allinger, N., Jhonson, C., & Lebel, N. (1986). Química orgánica. Reverté.
- Attri, B. L., & Maini, S. B. (1996). Pectin from Galgal (Citrus pseudolimon Tan). *Bioresource Technology*, 89-91.
- Berendsohn, W. G., & Araniva de Gonzales, A. E. (1989). Listado basico de la Flora Salvadorensis: Familia 118: Leguminosae Cuscatlania. 1-16.
- Bonner, J., & Vamer, J. (1965). *The structure and function of the cell wall.* New Yorj: Academin press.
- Canteri, M., Moreno, L., Wosiacki, G., & Scheer, A. (2012). *Pectina: da Matéria-Prima ao producto final*. Brasilia: Polimeros.
- Charley, H. (1995). Tecnologia de alimentos. Mexico: Limusa.
- Contresas, E. J., Banda, R. J., & Montañez, S. J. (2003). Extraccion enzimatica de pectina de mango, departamento de investigacion en alimentos. Facultad de ciencias quimicas. Mexico.
- Cubero, N., Monferrer, A., & Villalta, J. (2002). *Aditivos alimentarios. Coleccion tecnologia de alimentos*. Mundi-prensa.
- Fornes, J. (1995). Legumbres alimenticias. Guisantes, 75.
- Gonzáles, S. (2010). Sacarificación enzimatica de la vaina de arveja fresca (Pisum sativum) variedad sabanera para obtención de azúcares reductores. *Publicaciones e investigación*, 71-92.
- Heitman, W., Hardman, E., & Cameron, L. (1992). Dietary supplementation with pectin and guar gum on 1,2-dimetilhidrazine-induced colon carcinogenesis in rats. 815-818.
- Heredia, A., Jimenez, J., Fernandez, J., Guillen, R., & Rodriguez, R. (2003). *Fibra alimentaria*. España: Consejo superior de investigaciones científicas.
- INIAP. (2008). Guia tecnica de cultivos. Quito, Ecuador.
- Jordi, P. G. (1996). Degradación enzimática y características fisicas y químicas de la pectina del bagazo de molocoton. Lleida.



- Kertesz, Z. I. (1951). The pectic substances. New York: Interscience.
- Lippincott, W., & Wilkins, R. (2000). The science and practice of pharmacy. USA: 20th.
- Mccready, R., & Owens, H. (1948). Distribution of molecular weights of pectin propionates. 277-291.
- Ministerio de agricultura. (2005). Producción anual de la arveja. OIA.
- Nangia-Makker, P., Hogan, V., Honjo, Y., Baccarini, S., Tait, L., Bresalier, R., y otros. (2002). Inhibition of human cancer cell growth metastasis in nude mice by oral intake of modified citrus pectin. *Journal of National Cancer Istitute*, 185418-62.
- Navarro, G., & Navarro, S. (1985). Sustancias pécticas: química y aplicaciones. España: Quimica y Aplicaciones.
- Nelson, F. (1981). *Aplicaciones mas recientes de las pectinas en los alimentos*. Chile: Sociedad Chilena de Tecnologia de alimentos.
- Nwanekesi, E., Alawuba, O., & Mkpolulu, C. (1994). Characterization of pectic substances from select tropical fruits. *Sci. Technol*, 159-161.
- Ortuño, A. (1999). Introduccion a la quimica industrial. España.
- Owens, H., Miers, J., & Maclay, W. (1948). Distribution of molecular weights of pectin propionates.
- Owens, Mccready, Shepherd, & Shults. (1952). *Methods used westen regional restarch laboratory for extraction and analysis of pectic materials*. California: Westem, Regional Rescarch Laboratory.
- Peralta, E. (1998). Manual Agricola de Leguminosas. Quito, Ecuador: INIAP.
- Pienta, J., Naik, H., Akhtar, A., Yamazaki, K., Replogle, S., Lehr, J., y otros. (1995). Inhibition of spontaneous metastasis in a rat prostate cancer model by oral administration of modified citrus pectin. *Journal of National Cancer Institute*, 348-353.
- Pilnik, W., & Rombouts, F. M. (1979). *Pectic Enzymes*. Butlerwarths: Polysaccharides in foods.



- Piza, J. (1984). Estudio preliminar de la obtencion y caracterizacion de pectinas a partir de residuos de naranjas de la variedad criolla del canton de acosta. 8.
- Platt, D., & Raz, A. (1992). Modulation of the lung colonization of B16-F1 melanoma cells by citrus pectin. *Journal of the National Cancer Institute*, 438-442.
- Prajash, H., Bittendender, H., & O'Doherty, D. (s.f.). Farm and forestry production and marketing prolife for CACAO (Theobroma cacao). 23.
- Proaño, J. (2007). Respuesta de cuatro variedades de arveja (Pisum sativum L.) a la fertilizacion organica y quimica en la grnaka la pradera. Ibarra, Ecuador: Tesis de Ingeniero Agropecuario. Ibarra Ecuador. Universidad Tecnica del Norte, Escuela de Ingenieria Agropecuaria.
- Pruthi, J. S., Mookerji, K. K., & Lal, G. (1960). Studies on the hydration of guava for subsequent recovery of pectin during off-season. India: Central food tech.
- Ranganna, S. (1986). Handbook of analysis and quality control for fruit and vegetable products.
- Rojas, J., Perea, A., & Stashenko, E. (2008). Obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos citricos;. *Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 110-115.
- Srinrangarajan, A., & Shrikhande, A. (1979). Technical note: Comparative aspects of pectin extrated from the peels of different varieties of mango. *J. Food Technol*, 567-569.
- Subia, C. R. (2001). Evaluacion de tres cepas introducidas de Rhizobium leguminosarum en cuatro variedades de arveja Pisum Sativum L para la zona interandina. Tesis de Ingeniero Agropecuario Sangolqui, Ecuador: Escuela Politecnica del Ejercito, Facultad de Ciencias Agropecuarias-IASA.
- Terranova. (2001). Produccion Agricola. *Panamericana Formas e Impresos S.A. Bogota Colombia*, 520.
- Terranova Enciclopedia Agropecuaria. (2001). Produccion Agricola. *Panamericana Formas e Impresos S.A. Bogota Colombia*, 520.



- Vaca, R. E. (2001). Evaluacion de tres bioestimulantes con tres dosis en el cultivo de arveja en Santa Martha de Cuba. Tesis de Ingeniero Agropecuario Ibarra-Ecuador: Universidad Tecnica del Norte, Escuela de Ingenieria Agropecuaria.
- Vaclavick, V., & Christian, E. (2002). Fundamento de ciencia de los alimentos de pectina y otros carbohidratos.
- Villareal, F. (2006). Determinacion del efecto en la productividad de cinco dosis del bioestimulante "Florone" en tres variedades de arveja (Pisum Sativum) aplicado en dos epocas. San jose-Carchi: Tesis de grado previo a la obtencion del titulo de Ingeniero Agronomo.
- Walton, E., & Sinclary, B. (1984). The biochemestry and physiology of the lemon and other citrus fruits. *Division of agricultural sciences*.
- Wiley, J., & Ins, S. (1996). Encyclopedia of food Science and Technology. New York.
- Willats, G. T., Knox, P., & Dalgaard, J. (2006). Pectin: new insights into and old polymer are starting to gel. *Sci. Technol*, 97-104.
- Yamada, H. (1996). Contributions os pectins on health care. 173-190.



ANEXOS

ANEXO A: Tablas de cantidades utilizadas de pectina

Tabla A.1 volúmenes de solución patrón necesario para preparar los patrones para la curva de calibración

| Patrón | Concentración pectina | Volumen de solución | Volumen total |
|--------|-----------------------|---------------------|---------------|
| | (ppm) | patrón (ml) | (ml) |
| 1 | 20 | 2,50 | 100 |
| 2 | 40 | 5,00 | 100 |
| 3 | 60 | 10,0 | 100 |
| 4 | 80 | 15,0 | 100 |
| 5 | 100 | 20,0 | 100 |
| 6 | 120 | 25,0 | 100 |

Fuente: Elaboración propia

Tabla A.2 Datos de la curva de calibración para la pectina

| | Concentración pectina | Absorbancia pectina |
|------------|-----------------------|---------------------|
| | (ppm) | |
| Blanco | 0,0 | 0,0 |
| Estándar 1 | 0,1 | 0,0313 |
| Estándar 2 | 0,2 | 0,0615 |
| Estándar 3 | 0,4 | 0,0918 |
| Estándar 4 | 0,8 | 0,1231 |
| Estándar 5 | 1,2 | 0,1510 |

Fuente: elaboración propia



ANEXO B: Preparación de la muestra







ANEXO C: Montaje de hidrólisis







ANEXO D: Separación del gel de pectina







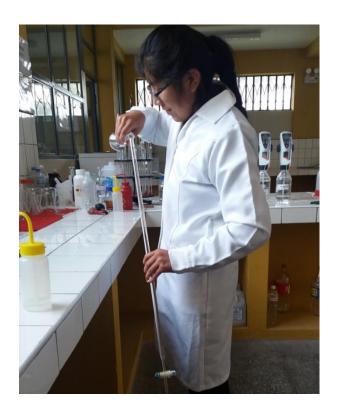
ANEXO E: Pectina seca y húmeda







ANEXO F: Titulación







ANEXO G: Análisis de laboratorio



UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGIAS

LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD

Urb. San José S/N Umacollo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204/205 😭 + 51 54 382038 ANEXO 1166 ⊠ laboratoriodeensayo@ucsm.edu.pe ∜http://www.ucsm.edu.pe & Aptdo. 1350 AREQUIPA-PERU





CERTIFICADO DE ANALASIS DE PECTINA N° DE INFORME: ANA19E16.002193B

: Catherin Liz Quispe Condori Nombre del Cliente Dirección del Cliente : Av. Sesquicentenario N° 1150 - Puno

: NO CORRESPONDE Condición del Muestreado : POR EL CLIENTE

Descripción : Análisis de concentración de pectina

Tamaño de la Muestra : 300 g Fecha de Recepción : 29/11/2016 Fecha de Inicio de Ensayo : 29/11/2016 Fecha de Emisión de Informe : 07/12/2016

Pagina : 1

I. **ANALISIS POR ESPECTROMETRIA:**

| ANALISIS | ANALISIS RESULTADO | |
|---|--------------------|--|
| Determination of pectinas. Emission Spectrometr | y EPA METHOD 50.7 | |
| Concentración (mg/mL) | Absorbancia | |
| 0 | 0 | |
| 0,1 | 0,0313 | |
| 0,2 | 0,0615 | |
| 0,4 | 0,0918 | |
| 0,8 | 0,1231 | |
| 1,2 | 0,1510 | |

OBSERVACIONES:

- Este documento al ser emitido sin el símbolo de acreditación, no se encuentra dentro del marco de la acreditación otorgada por INACAL - DA.
- Los resultaos emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto. Este documento no debe ser reproducido, sin la autorización escrita del laboratorio de Ensayo y Control de Calidad.

