



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE CIENCIAS AGROPECUARIAS

---

“Extracción y caracterización reológica de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna (*Opuntia* spp.)”

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO AGROINDUSTRIAL

PRESENTA:

**MARCO ANTONIO LOZADA CARBAJAL**

Dirección: Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández, ICAp, UAEH

Codirección: Dr. Norberto Chavarría Hernández, ICAp, UAEH

Tulancingo de Bravo, Hidalgo, Enero 2007

Este trabajo se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Físico-Química y Laboratorio de Análisis Especiales del Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández. El trabajo forma parte de las actividades del proyecto de investigación "ESTUDIO REOLÓGICO DE HIDROCOLOIDES DE LA CÁSCARA DE TUNA (*Opuntia* spp.)", Programa Anual de Investigación 2006 (PAI-2006).

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar mi agradecimiento a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo institución que me permitió efectuar mi formación profesional. En segunda instancia agradezco al Instituto de Ciencias Agropecuarias por cederme la oportunidad de recibir en sus aulas los conocimientos adquiridos en el área agroindustrial y al Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Alimentos UAEH-ICAp donde realice mis prácticas docentes y experimentos del presente trabajo de investigación.

Agradezco a Fundación Coca-Cola y CONACYT la beca para realización de tesis dentro del marco de actividades de la **Cátedra Coca-Cola para jóvenes investigadores 2005**, XXIX Premio Nacional en Ciencia y Tecnología de Alimentos, distinción otorgada en México a la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández.

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández por su amistad, confianza, paciencia comprensión, enseñanzas, apoyo, por compartir sus conocimientos además de inculcar en mí el gusto por la Reología y en gran parte por haber contribuido a mi formación profesional e individual y lo más importante, por ser mi maestro y guía durante la realización del presente trabajo de investigación. Mi agradecimiento y admiración para usted.

Al Dr. Norberto Chavarría Hernández por enseñarme un panorama más amplio de la vida y por ver en él un amigo al que estimo y aprecio de forma muy especial. Las visitas a la Facultad de Química de la UNAM y al CINVESTAV fueron experiencias que me brindaron un mejor panorama de la ciencia y la investigación que se desarrolla en nuestro país.

A la Dra. Isabel Reyes Santamaría por su apoyo y ayuda invaluable en el análisis estadístico de los resultados y en la programación y ejecución del programa de análisis estadístico SAS además de la interpretación de los mismos.

A todos mis profesores que intervinieron en mi formación académica: profesores de Laboratorios, Talleres y Aulas en especial a las siguientes personas: Ing. Jesús Espino, Ing. Roberto González, Ing. Jesús Franco, Ing. Lucio González, Quím. Margarita Islas, absolutamente a todos y por último al amigo y fiel compañero por todas esas experiencias durante la realización de este trabajo de investigación Ing. Javier Álvarez Gayosso.

A los integrantes de la comisión revisora: Dra. Blanca Rosa Rodríguez Pastrana, Dra. Elia Nora Aquino Bolaños, Dr. Esli Vázquez Nava, Dr. Jorge Fernando Vélez Ruiz (UDLAP).

## DEDICATORIAS

A las dos personas que me dieron la oportunidad de venir a este mundo, que puedo decirles sino mil gracias por ser un ejemplo a seguir y por todo su amor, cariño y confianza que depositaron en mi, me es muy satisfactorio presentar este trabajo en el cual se ven reflejados todo mi esfuerzo y dedicación y que ustedes fueron fuente de inspiración para realizarlo. Los amo con todo mi corazón: Magos y Manuel.

A mis hermanos; gracias por todo su apoyo y cariño que tienen hacia mí los quiero mucho Arizbe, Mirna y Juan Manuel.

A mis sobrinos traviesos y querendones que me hicieron sentirme importante al ser una parte de mi vida y carne de mi carne: Luís, Lizzet y mi Ariz y a ti también Lozada León espero que llegues pronto.

Y a todos en general, gracias por ser una familia como pocas hay en este mundo.

A mis compañeros de Generación: Lupita, Sandra, Chuy, Thania y por supuesto a mi amigo Neto. A mis demás compañeros a Cinthya, Alfredo, Socorro, Martha, Briselda, Ismael, Paola y Verónica.

A mis queridos amigos y compañeros de parranda de la Generación 2003-2007 de Ingeniería Agroindustrial gracias por todos esos momentos durante el desarrollo de este trabajo.

A los alumnos que conforman el Cuerpo Académico de Biotecnología Agroalimentaria ya que con su trabajo y esfuerzo las líneas de investigación se ven hechas realidad, por su dedicación y entrega para: Ana, Eduardo, Gaby, Marilú, Uriel, Jhoany y Sixto.

# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
NOMENCLATURA	vi
SUBÍNDICES Y PREFIJOS	vii
SÍMBOLOS GRIEGOS	vii
RESUMEN	ix
<b>Capítulo 1</b> INTRODUCCIÓN	1
<b>Capítulo 2</b> REVISIÓN DE LITERATURA	4
2.1 Nopal tunero	4
2.2 Descripción de la planta	5
2.3 Producción de tuna en México	6
2.3.1 Variedades de tuna cultivadas en México	9
2.3.2 Tuna blanca, “Alfajayucan” o “reina” ( <i>Opuntia amyclaea</i> )	11
2.3.3 Aprovechamiento de la tuna	11
2.4 Composición química de la cáscara de frutos de <span style="padding-left: 40px;"><i>Opuntia</i> spp</span>	13
2.5 Pectinas	17
2.5.1 Estructura y fuente de pectinas	17
2.5.2 Mecanismos de gelificación de las pectinas	21
2.5.3 Propiedades funcionales y nutraceuticas de las pectinas	23
2.5.4 Usos de las pectinas en la industria agroalimentaria	26
2.5.5 Panorama comercial de las pectinas, consumo, usos y características de otros hidrocoloides	27
2.6 Fundamentos de Reología	33
2.6.1 Conceptos básicos	33
2.6.2 Flujo de cizalla simple	36
2.6.3 Flujo viscosimétrico	37
2.6.3.1 Pruebas de flujo	37
2.6.4 Modelos Reológicos	37
2.6.4.1 Modelo de Ostwald-de Waele	39
2.6.4.2 Modelo de Herschel-Bulkley	39
2.6.5 Viscoelasticidad	40

2.6.5.1 Gel	41
2.6.5.2 Cizalla simple oscilatoria de pequeña amplitud	41
<b>Capítulo 3 HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN</b>	<b>44</b>
3.1 Hipótesis	44
3.2 Objetivos	44
3.3 Justificación	45
<b>Capítulo 4 MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>46</b>
4.1 Espécimen	46
4.2 Variables de estudio y diseño experimental	47
4.3 Extracción de polisacáridos de la cáscara de tuna	48
4.3.1 Determinación del rendimiento	51
4.3.2 Caracterización fisicoquímica y reológica	51
4.3.2.1 Caracterización fisicoquímica	51
4.3.2.2 Caracterización reológica	55
<b>Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>59</b>
5.1 Extracción de polisacáridos	59
5.2 Efecto de las condiciones de extracción en las propiedades reológicas de soluciones de pectina extraída de la cáscara de tuna	64
5.3 Caracterización fisicoquímica	67
5.4 Caracterización reológica	68
<b>Capítulo 6 CONCLUSIONES</b>	<b>80</b>
6.1 Conclusiones	80
<b>Capítulo 7 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>82</b>
7.1 Recomendaciones	82
<b>Capítulo 8 REFERENCIAS</b>	<b>84</b>
9.1 Referencias Bibliográficas	84
<b>Anexos</b>	

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1	Superficie cultivada (Ha) de nopal tunero en los principales estados productores de México.	5
Cuadro 2	Clasificación taxonómica del género <i>Opuntia</i> .	6
Cuadro 3	Rendimiento de tuna en los principales estados productores de México (ton/Ha).	7
Cuadro 4	Períodos de cosecha del nopal tunero.	7
Cuadro 5	Producción de tuna (toneladas) en los principales estados productores de México.	8
Cuadro 6	Principales variedades de tuna mexicana.	10
Cuadro 7	Análisis químico de los principales componentes de la tuna ( <i>Opuntia amyclaea</i> ).	13
Cuadro 8	Composición química de la cáscara de frutos de <i>O. ficus indica</i> .	14
Cuadro 9	Composición glucosídica de polisacáridos extraídos de la cáscara de frutos de <i>Opuntia</i> spp.	15
Cuadro 10	Composición glucosídica de pectinas y mucílagos de <i>Opuntia ficus indica</i> .	16
Cuadro 11	Gelificación de pectinas de alto y bajo grado de esterificación.	25
Cuadro 12	Distintos tipos de geles de pectina en diversos productos alimentarios.	28
Cuadro 13	Distintos hidrocoloides de uso alimentario.	30
Cuadro 14	Modelos reológicos para caracterizar fluidos	38
Cuadro 15	Matriz de experimentos.	47
Cuadro 16	Rendimiento de extracción de polisacáridos pécticos de la cáscara de tuna (g/g) en función de la temperatura del proceso y concentración de secuestrante de calcio (EDTA). Los resultados están expresados en base seca	60
Cuadro 17	Contenido de cenizas (% p/p en base seca) en muestras de polisacáridos pécticos extraídos de la cáscara de tuna. Resultados en función de la temperatura de extracción y cantidad de secuestrante de calcio (EDTA).	60
Cuadro 18	Valores de rendimiento obtenidos durante la extracción por lote de distintos tipos de pectinas o mucílagos de nopal y tuna.	63
Cuadro 19	Cuadro 19. Parámetros del modelo de Ostwald de Waele de soluciones acuosas al 1% p/p de pectinas extraídas de la cáscara de tuna y pectinas comerciales. Parámetros en función de las condiciones de extracción.	66
Cuadro 20	Análisis proximal de algunas pectinas extraídas en tanque agitado mecánicamente y del lote de cáscara de tuna usado en este estudio	68
Cuadro 21	Parámetros reológicos del modelo Herschel-Bulkley de soluciones acuosas al 2% (p/p) de pectinas extraídas de cáscara de tuna y viscosidad newtoniana de una solución acuosa al 2% (p/p) de una pectina cítrica comercial. Determinaciones realizadas a 25°C.	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estructura química de las pectinas	19
Figura 2	Representación esquemática de la estructura de pectinas. A) Estructura convencional y (B) alternativa, recientemente propuesta. Las estructuras esquematizadas sólo intentan ilustrar algunos de los principales rasgos estructurales encontrados en muchas de las pectinas	20
Figura 3	Gelificación de pectinas de bajo grado de esterificación. A) Conformación de cadenas de pectinas y sitios de coordinación del ión calcio. B) Representación esquemática del “Modelo de la caja de huevo”. C) Cadenas de pectinas interactuando y formando zonas de unión que generan una red que mantiene atrapada al agua y a otros solutos en solución (gel de pectina).	22
Figura 4	Ejemplo de la deformación de cizalla en un material sólido o semisólido de área transversal A en donde se aplica una fuerza F, generando un desplazamiento o deformación ( $\Delta x$ ) o una velocidad de deformación	35
Figura 5	Representación esquemática de curvas de flujo, $\eta$ vs $\dot{\gamma}$ , en donde se aprecia el uso de modelos reológicos de uno, dos y tres parámetros	40
Figura 6	Geometría y perfil de tiempo de un experimento de cizalla simple oscilatoria	42
Figura 7	A) Corte longitudinal de frutos frescos de <i>Opuntia amyclaea</i> donde se aprecia la pulpa, la cáscara y el fruto completo. B) Grosor promedio ( $6.624 \pm 1.24$ mm) de la cáscara de tuna blanca o Alfajayucan ( <i>Opuntia amyclaea</i> ). C) Aspecto de los frutos frescos de <i>Opuntia amyclaea</i> utilizados en este estudio	46
Figura 8	Figura 8 A) Extracciones de pectinas de cáscara de tuna realizadas a nivel frasco agitado (Volumen de operación= 200 mL). B) Extracciones realizadas en tanque agitado mecánicamente (Volumen de operación= 3 L).	49
Figura 9	Recuperación de los polisacáridos extraídos de la cáscara de tuna por medio de precipitación con etanol al 96% v/v	49
Figura 10	Polisacárido seco, pulverizado, extraído de la cascara de tuna	51
Figura 11	Dispersiones acuosas de pectinas de cáscara de tuna preparadas para las pruebas reológicas. B) Geometría de cono y plato del reómetro AR 2000 usada en la determinación de los parámetros reológicos de los polisacáridos extraídos. C) Dimensiones de la geometría de cilindros concéntricos. D) Dimensiones de la geometría de cono y plato.	55
Figura 12	Rendimiento de extracción de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna en función de la temperatura de extracción y del porcentaje de agente quelante de calcio (EDTA).	61
Figura 13	Parámetros del modelo de Ostwald de Waele, K y n, de dispersiones acuosas al 1 % p/p de pectinas extraídas de la cáscara de tuna, en función de las condiciones de extracción:	65



	temperatura y concentración de agente secuestrante de calcio (EDTA). Determinaciones realizadas a 25°C	
Figura 14	Curvas de flujo de soluciones acuosas de pectinas extraídas de cáscara de tuna y de una muestra de pectina cítrica comercial. A) Soluciones al 1% (p/p), pectina extraída de cáscara de tuna a 60°C con diferentes concentraciones de agente secuestrante de calcio (EDTA). Determinaciones realizadas en geometría de cono y plato. B) Soluciones al 2% p/p, pectinas extraídas a 70°C y 1% de EDTA, 60°C y 0.5% de EDTA, y una muestra de pectina cítrica comercial. Determinaciones realizadas en geometría de cilindros concéntricos de doble pared. Todas las determinaciones se realizaron a 25 °C.	70
Figura 15	Curvas de flujo de una solución acuosa al 2% p/p de pectina extraída de cáscara de tuna (condiciones de extracción: 60°C y 0.5% de EDTA). Determinaciones realizadas en geometría de cilindros concéntricos de doble pared a 25 °C. Cizallamiento en ascenso (símbolos grises) y en descenso (símbolos blancos) en la misma muestra.	71
Figura 16	Viscosidad de soluciones acuosas al 2% p/p de pectinas extraídas de cáscara de tuna y de una muestra de pectina cítrica comercial. Determinaciones realizadas a 25 °C en geometría de cilindros concéntricos de doble pared.	73
Figura 17	Evolución de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) con el tiempo, en muestras de pectinas extraídas de cáscara de tuna y en una muestra de pectina comercial. Dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p con 5 mM de $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25 °C, $\omega=1\text{Hz}$ , $\sigma_0= 1.4 \text{ Pa}$ (70°C, 1% EDTA), $\sigma_0= 1.8 \text{ Pa}$ (60°C, 0.5% EDTA) y $\sigma_0= 0.8 \text{ Pa}$ (Pectina comercial). En todos los casos el esfuerzo aplicado ( $\sigma_0$ ) generó deformaciones menores al 1% en las muestras.	74
Figura 18	Espectro mecánico de dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p en presencia de 5 mM de $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25 °C dentro de la zona de viscoelasticidad lineal ( $\gamma < 1\%$ ). Amplitud de esfuerzo aplicado en cada caso: $\sigma_0= 1.5 \text{ Pa}$ (70°C, 1% EDTA), $\sigma_0= 1.8 \text{ Pa}$ (60°C, 0.5% EDTA) y $\sigma_0= 0.8 \text{ Pa}$ (Pectina comercial). En todos los casos el esfuerzo aplicado generó deformaciones menores al 1% en las muestras.	76
Figura 19	Tangente de delta de dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p en presencia de 5 mM de $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25 °C dentro de la zona de viscoelasticidad lineal. Amplitud de esfuerzo aplicado en cada caso: $\sigma_0= 1.5 \text{ Pa}$ (70°C, 1% EDTA), $\sigma_0= 1.8 \text{ Pa}$ (60°C, 0.5% EDTA) y $\sigma_0= 0.8 \text{ Pa}$ (Pectina comercial).	77
Figura 20	Evolución de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) con la deformación en muestras cizalladas a 1 Hz. Dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p en presencia de 5 mM de $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25°C en pectinas extraídas de la cáscara de tuna y en una pectina cítrica comercial.	78

## NOMENCLATURA

AOAC	Asociación Oficial de Química Analítica	
b. h.	Base húmeda	
b. s.	Base seca	
°C	Grados centígrados	
DCA	Diseño Completamente al Azar	
E.D.T.A.	Ácido etilen-diamino-tetraacético	
FAO	Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación	
g	Gramos	
g/L	Gramos por litro	
G'	Módulo de almacenamiento	Pa
G''	Módulo de pérdida	Pa
h	Horas	
Ha	Hectáreas	
Hz	Hertz	
K	Índice de consistencia, Modelo de Ostwald–de Waele	Pa s <sup>n</sup>
kg	Kilogramos	
L	Litros	
lb	libras	
M	Molaridad	Moles/L
n	Índice de flujo	-
N	Nitrógeno	
N m	Newton-metro	
No	Número	
pH	Potencial de hidrógeno	
Pa	Pascales	
p/v	Relación peso/volumen	
% p/v	Porcentaje peso/volumen	
% p/p	Porcentaje peso/peso	
rad/s	Radianes por segundo	
rpm	Revoluciones por minuto	°C
T	Temperatura	
t	Tiempo	s
Ton	Toneladas	
Ton/Ha	Toneladas por hectárea	
v/v	Relación volumen/volumen	
% v/v	Porcentaje volumen/volumen	
V <sub>L</sub>	Volumen de líquido	mL
V <sub>T</sub>	Volumen total	mL
(-)	Adimensional	
€	Euros	
™	Trade Mark	
®	Registrado	

## SUBÍNDICES Y PREFIJOS

m	Mili ( $1 \times 10^{-3}$ )	
$\mu$	Micro ( $1 \times 10^{-6}$ )	
máx	Máximo (a)	
mín	Mínimo	
$m_{SSE}$	Masa de polímero seco extraído, libre de cenizas	g
$m_{CS}$	Masa de cáscara seca de tuna	g
g	Gramos	
0	Inicial, al tiempo cero	

## SÍMBOLOS GRIEGOS

$\delta$	Ángulo de desfase en reología de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud	°
.		
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte	$s^{-1}$
$\gamma$	Deformación de cizalla	-
$\eta$	Viscosidad no newtoniana	Pa s
$\mu$	Viscosidad newtoniana	Pa s
$\sigma$	Esfuerzo	Pa
$\sigma_0$	Esfuerzo de cedencia en el Modelo Herschel-Bulkley o amplitud de esfuerzo en experimentos de cizalla oscilatoria	Pa
$\omega$	Frecuencia angular	rad/s

## RESUMEN

Las pectinas son hidrocoloides de amplio uso en la agroindustria debido a sus propiedades gelificantes y viscosificantes. Actualmente, la fuente principal de éstas son los cítricos, sin embargo, nuevas fuentes de pectinas pueden ser atractivas desde el punto de vista económico, tal es el caso de la tuna considerando la extensión de zonas áridas de nuestro país. Recientemente se ha reportado que en la cáscara de tuna predominan polisacáridos tipo pectina que pudieran ser de interés industrial. Por lo tanto, en el presente trabajo de investigación se evaluaron distintas condiciones de extracción a nivel frasco agitado (volumen total: 1000 mL, volumen de medio de extracción: 200 mL) para obtener polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna variedad Alfajayucan, la cual es predominante en el estado de Hidalgo. Asimismo, se realizó la caracterización reológica de los polímeros extraídos para proponer su uso como agentes viscosificantes y/o gelificantes en la agroindustria.

Se realizaron extracciones secuenciales a nivel frasco agitado usando una relación de 30 g de cáscara fresca por cada 100 mL de medio de extracción. En las primeras etapas de estas extracciones se eliminaron mucílagos y pectinas solubles en agua para finalizar con la extracción de pectinas reactivas al calcio (pectinas gelificantes). En esta última etapa se evaluaron 4 niveles de concentración de agente secuestrante de calcio (Ácido etilen-diamino-tetracético, EDTA): 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5% p/v; y tres niveles de temperatura (T) de extracción: 60, 70 y 80°C. El tiempo de extracción se fijó en 2 h. Como variable de respuesta se evaluó el rendimiento (R) definido en este estudio como el cociente entre la masa de polímero extraído (extracto libre de cenizas insoluble en alcohol) entre la masa de cáscara seca de tuna usada en la extracción.

Al término de la extracción, el residuo agotado fue eliminado por filtración y los polisacáridos extraídos se recuperaron del disolvente con etanol al 96 % v/v, usando una relación filtrado con extracto:etanol de 1:1.5. El polímero recuperado fue secado a 60°C en un horno con convección durante 24 a 36 horas, triturado en un mortero y pulverizado en un molino de café doméstico. Con las condiciones de extracción

evaluadas, los valores más altos de R se obtuvieron al incrementar la concentración de EDTA. La temperatura, independientemente de la concentración de EDTA usada, no tuvo un efecto importante en los valores de R. Las extracciones realizadas usando 1.5% EDTA generaron los rendimientos más altos (i.e. 0.18 a 0.19 g de polisacárido por g de cáscara seca), mientras que el tratamiento: 0.25% EDTA, 80°C, generó el valor mínimo de rendimiento (i.e.  $0.018 \pm 0.005$  g/g).

La caracterización reológica de soluciones acuosas de pectina mostraron que se obtienen polímeros más viscosificantes (valores del índice de consistencia entre 0.145 a 0.192 Pa s<sup>n</sup>) y más reo-fluidificantes a la cizalla (valores del índice de flujo entre 0.61 a 0.70) cuando se usan concentraciones bajas de EDTA (0.25 a 0.5 % p/v) y T=60°C. Los resultados de esfuerzo-velocidad de deformación, en las determinaciones reológicas de soluciones de pectina de tuna, se ajustaron razonablemente bien al modelo de Herschel-Bulkley ( $R^2 > 0.999$ ) y se evidenciaron diferencias en los parámetros reológicos en función de las condiciones de extracción.

Por otra parte, los resultados reológicos mostraron que las pectinas obtenidas en esta investigación generan soluciones más viscosificantes (índices de consistencia de 0.336 y 0.140 Pa s<sup>n</sup>, para pectinas extraídas con 0.5% EDTA, T=60°C y 1.0% EDTA, T=70°C, respectivamente) y con mayor fluidificación a la cizalla (índices de flujo entre 0.60 y 0.71) que las obtenidas con una pectina comercial líder en el mercado de aditivos alimentarios, la cual mostró un comportamiento newtoniano ( $\mu = 0.0132$  Pa s).

En contraste, las propiedades viscoelásticas de las muestras de pectinas de tuna analizadas no mostraron diferencias atribuidas a las condiciones de extracción. Las pectinas extraídas de la cáscara de tuna evidenciaron capacidad gelificante en presencia de calcio (0.005 M CaCl<sub>2</sub>), con espectros típicos de geles estables con el tiempo (o frecuencia de oscilación) y con módulos dinámicos hasta 3 veces superiores a los determinados en una muestra de pectina gelificante comercial.

## Capítulo 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 INTRODUCCIÓN

En México el nopal y la tuna han sido muy apreciados como alimentos y como fuente de diversos productos de uso industrial, los cuales incluyen fibras, pectinas, colorantes y aceites, obtenidos de sus pencas, frutos y semillas. El nopal se ha convertido en un factor detonante de desarrollo en zonas donde es explotado de forma inadecuada, dejándose perder gran parte de su potencial productivo y económico. La presencia de espinas en la piel de la tuna se ha considerado un factor de rechazo para su consumo por lo que actualmente se estudia la posibilidad de comercializar la tuna sin cáscara.

Dependiendo de la variedad de la tuna, la piel del fruto constituye entre el 28% (tuna chapeada) y el 50% (tuna esmeralda) del peso total del fruto (Mercado, 2004). Hasta ahora, la cáscara y las semillas de la tuna son subproductos de desecho de la tuna y no se han encontrado reportes en donde se aprovechen para generar productos con valor agregado. Por lo tanto, es importante establecer estrategias para el aprovechamiento de la cáscara de tuna considerando los volúmenes de desperdicio.

Las pectinas son polisacáridos de alto peso molecular y se encuentran en los tejidos vegetales sobre todo en los tejidos blandos como en las frutas. Genéricamente el término “pectina” designa a la familia de polisacáridos estructurales constituyentes de la pared celular primaria de tejidos vegetales. En las frutas tienen un importante papel en la textura. Las pectinas son utilizadas ampliamente en la industria de alimentos como hidrocoloides (gomas) viscosificantes o gelificantes. Adicionalmente, se ha reportado que las pectinas y/o sus fragmentos poseen actividades nutracéuticas que incluyen inmunoestimulación, efectos hipoglucémicos y de disminución de colesterol (Stintzing y

Carle, 2005). Comercialmente las pectinas se obtienen de desechos y subproductos de frutas (pomáceos, cítricos, manzana).

Recientemente se ha reportado que la cáscara de tuna es una fuente de pectinas (Majdoub *et al.*, 2001b; Habibi *et al.*, 2004b), las cuales pudieran tener aplicaciones importantes en la agroindustria similares a las sugeridas para hidrocoloides de cactáceas. Entre sus posibles usos se pueden citar: recubrimientos de frutos para alargar su vida de anaquel (Del Valle *et al.*, 2005), confitería, productos lácteos y algunos cosméticos (cremas, lociones, geles para el pelo, shampoo). Sin embargo, hasta ahora no se han reportado estudios reológicos de este polisacárido y los pocos estudios realizados hasta ahora no son coincidentes con relación a sus propiedades gelificantes. Situación similar se presentó con los mucílagos del nopal, los cuales han sido ampliamente estudiados desde hace más de tres décadas y caracterizados como agentes viscosificantes sin capacidad para gelificar (Cárdenas *et al.*, 1997; Medina-Torres *et al.*, 2000). Sin embargo, recientemente se reportó el aislamiento y la caracterización reológica de una fracción de pectina de nopal obtenida mediante un proceso alcalino con excelentes propiedades gelificantes (Goycoolea y Cárdenas, 2003).

Actualmente, la industria mundial de extracción de pectinas está basada en los desechos de cítricos de las empresas jugueras y las grandes empresas productoras de pectinas están ubicando sus plantas en países productores de cítricos, dentro de los cuales destacan México y Brasil. México se ha convertido en un país exportador de pectinas. En el periodo de Enero-Diciembre 2004 los volúmenes de exportación de pectinas fueron de 4,640 Ton mientras que los de importación fueron sólo de 289 toneladas (Secretaría de Economía, 2005). Esta situación no prevalece en otros hidrocoloides como las carrageninas, alginatos, goma guar o goma xantana. Por otra parte, los precios de las pectinas están en continuo ascenso y las grandes empresas de hidrocoloides están incorporando pectinas a su lista de productos.

No obstante que la industria de las pectinas ha explotado los cítricos y pomáceos como única materia prima, nuevas fuentes de pectinas pueden ser atractivas desde el punto de vista económico, tal es el caso de las cactáceas considerando la extensión de zonas áridas y la variedad agroclimática de nuestro país. Esto beneficiaría el cultivo de nopal tunero y dicho cultivo podría convertirse en un excelente soporte económico para las áreas marginadas, las cuales hasta hoy se han dedicado a cultivar granos con pobres resultados.

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación en donde se buscan alternativas para el aprovechamiento integral de la tuna usando procesos de extracción de polisacáridos viscosificantes y/o gelificantes de su cáscara. En particular, el interés de este estudio es desarrollar procesos de extracción acuosa de pectinas de la cáscara de tuna de la variedad Alfajayucan, y evaluar las propiedades reológicas de sus soluciones y/o geles.



## Capítulo 2

### REVISIÓN DE LITERATURA

#### 2.1 NOPAL TUNERO

El cactus del género *Opuntia* son plantas xerófilas de alrededor de 200-300 especies y son cultivadas principalmente en zonas áridas (menos de 250 mm de precipitación anual) y semi-áridas (250-450 mm de precipitación anual) (Stintzing y Carle, 2004). En México el 52.5% de la extensión territorial está ocupada por zonas áridas y semiáridas, que por las condiciones climáticas impiden el desarrollo de otros cultivos, convirtiéndose el nopal en una de las alternativas económicas más viables para sus habitantes (CONAZA, 1996). La importancia del nopal tunero en México se ha incrementado en los últimos años, hecho que se refleja en el aumento de la superficie cultivada de esa especie. En el Cuadro 1 se muestra la superficie cultivada en cinco de los principales estados productores de tuna en el país, la cual representa más del 90% de la superficie total destinada para el cultivo del nopal tunero en México.

La explotación comercial del nopal tunero se localiza principalmente en dos zonas del país: en las partes semiáridas del centro-norte de México, en los estado de Zacatecas, San Luis Potosí, Aguascalientes, Jalisco y Guanajuato; y en el centro-sur, que incluye los estados de Hidalgo, México, Tlaxcala, Puebla, Querétaro y Oaxaca. En los estados de Hidalgo, Tlaxcala y Estado de México, las nopaleras cultivadas para la producción de tuna ocupaban, en 1999, cerca del 24% del total de las existentes en México, con más de 20,000 productores de los cuales cerca de 88% pertenecían al régimen ejidal y el resto a la pequeña propiedad (ASERCA, 1999).

Cuadro 1. Superficie cultivada (Ha) de nopal tunero en los principales estados productores de México (modificada de ASERCA, 1999; SIACON, 2004).

<b>Estado</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
México	12 940	12 940	12 940	14 858	15 594	15 724	14 770	14 840
Zacatecas	13 280	13 809	14 839	13 770	14 744	14 758	15 142	15 741
San Luís Potosí	6 382	6 424	5 614	6 200	6 527	6 539	5 419	60
<b>Hidalgo</b>	<b>4 908</b>	<b>5 386</b>	<b>5 468</b>	<b>5 749</b>	<b>4 580</b>	<b>4 752</b>	<b>5 682</b>	<b>5 504</b>
Puebla	1 909	1 909	1 524	2 330	2 329	2 329	2 322	2 384

## 2.2 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA

El género *Opuntia* comprende plantas bien definidas que pueden ser rastreras, frutescentes cuando son ramificadas, o arborescentes cuando los cladidos viejos toman forma cilíndrica. Las hojas son las espinas mayores, consideradas como modificadas, ya que también cuenta con las pequeñas agrupadas –gloquídeos- en gran número llamadas ahuates. La flor es hermafrodita hemicíclica con eje largo, de color variable, protandrias por abrir sólo durante 24 horas en el caso de *O. amyclaea*. El fruto es una baya polispérmica, carnosa, más o menos ovoide, desnuda, espinosa; normalmente jugosa y comestible, considerada un fruto accesorio por desarrollarse de un ovario ínfero (ASERCA, 1999). Las opuntias constantemente se hibridizan dando como resultado nuevas formas y tipos más o menos distintos. No obstante, que la clasificación taxonómica se muestra en el Cuadro 2, no es sencillo su establecimiento por el constante surgimiento de nuevas especies y la formación de híbridos.

Cuadro 2. Clasificación taxonómica del género *Opuntia* (CONAZA, 1996)

Reino:	Vegetal
División:	Angiospermae
Clase:	Dicotiledónea
Orden:	Opuntiales
Familia:	Cactaceae
Subfamilia:	Opuntioideae
Tribu:	Opuntiae
Género:	<b>Opuntia</b>
Subgénero:	Platyopuntia
Especie:	Varios nombres

### 2.3 PRODUCCIÓN DE TUNA EN MÉXICO

El fruto del nopal varía en forma y fisiología de acuerdo a la especie; cuando tiene un sabor dulce se le conoce como tuna y cuando el sabor es ácido se denomina xoconostle. La tuna (*Opuntia* spp.) se asocia con la zonas semiáridas del mundo, este fruto es considerado uno de los pocos cultivos que pueden ser desarrollados en áreas en las cuales es escasa la posibilidad de que crezcan frutas y vegetales comunes (Saenz, 2000).

Los estados de México, San Luís Potosí e Hidalgo se han destacado como principales productores de tuna en México, con rendimientos promedio de 13.45, 8.00 y 6.89 Ton/Ha, respectivamente, en el año 2003 (Cuadro 3). La explotación más importante de poblaciones silvestres productoras de tuna se lleva a cabo en los estados de Zacatecas y San Luis Potosí, cosechándose principalmente la tuna cardona (*Opuntia streptacantha*). El nopal tunero tiene un solo periodo de cosecha al año, que se inicia a finales de junio y termina en septiembre-octubre, lo cual coincide con el periodo posterior a la época de lluvias. El nopal empieza su producción a partir del 3° al 4° año y ésta alcanza su máximo rendimiento entre el 7° y 10° año de su ciclo vegetativo, hasta alcanzar su nivel de producción (CONAZA, 1996). En el Cuadro 4 se muestran los períodos de cosecha del nopal tunero en distintas regiones del país.

Cuadro 3. Rendimiento de tuna en los principales estados productores de México (Ton/Ha) (ASERCA, 1999; SIACON 2004).

<b>Estado</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
México	9.89	10.50	7.45	9.93	10.92	11.95	10.01	13.45
Zacatecas	6.08	7.30	3.49	2.80	5.44	6.37	7.22	5.81
San Luís								
Potosí	2.86	5.23	0.72	1.67	4.39	6.44	8.00	8.00
<b>Hidalgo</b>	<b>4.72</b>	<b>6.52</b>	<b>3.02</b>	<b>4.51</b>	<b>5.23</b>	<b>5.49</b>	<b>7.65</b>	<b>6.89</b>

Cuadro 4. Períodos de cosecha del nopal tunero (CONAZA, 1996).

Región	Estados	Cosecha
Norte	Baja California, Coahuila, Nuevo León, Sinaloa y Tamaulipas.	Julio a Septiembre
Altiplano	Aguascalientes, Guanajuato, Querétaro, San Luis Potosí, Jalisco y Zacatecas	Julio a Octubre
Centro-Sur	Estado de México, Oaxaca, Puebla, Tlaxcala, Querétaro.	Julio a Septiembre

De acuerdo con las estadísticas realizadas a finales de los años 90's y principios del 2000 por la Secretaria de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural –SAGAR-, durante esa década los estados que participaron en la producción nacional de tuna fluctuaban entre 7-1990- y 15-1997-. En esa época fue destacable la producción del estado de México que logró más del 40% del total nacional y de Zacatecas con casi 30%, sumando entre ambos 72.10% de la producción nacional de tuna (ASERCA 1999). Por otra parte, fue notable el incremento en la producción de tuna en los estados de México, Zacatecas, Puebla e Hidalgo en el período de 1996 a 2003 (Cuadro 5). En ese periodo (excepto en los años 2000 y 2001), Hidalgo se ubicó como el cuarto productor de tuna a nivel nacional.

Cuadro 5. Producción de tuna (Toneladas) en los principales estados productores de México (modificada de ASERCA, 1999; SIACON, 2004).

<b>Estado</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
México	128 045	135 890	96 357	147 595	170 345	187 958	147 735	199 609
Zacatecas	75 071	89 054	33 379	29 003	61 956	76 960	92 203	75 634
San Luis Potosí	15 528	28 703	4 016	9 419	24 972	32 434	22 136	480
<b>Hidalgo</b>	<b>19 700</b>	<b>27 106</b>	<b>12 363</b>	<b>21 239</b>	<b>23 478</b>	<b>26 088</b>	<b>33 141</b>	<b>31 920</b>
Puebla	37 342	13 228	16 976	50 509	50 508	50 954	41 672	42 800

En el estado de México, en los municipios de San Martín de las Pirámides, Otumba, Teotihuacan, Nopaltepec, Temascalapa y Atlacomulco, se ha cultivado desde hace varias décadas nopal tunero con aceptable producción. Las variedades de tuna predominante son Alfajayucan y Castilla (*Opuntia amyclae* y *O. ficus indica* respectivamente), que producen dos tipos de fruto: variedad redonda y variedad alargada, que es ampliamente aceptada para consumo como fruto de mesa en los mercados del centro del país, debido a su sabor agradable, cáscara delgada, poca semilla y a que los ahuates se caen con facilidad. Otras especies cultivadas en México con estas características son *O. megacantha* y *O. lasyacantha*. A estas especies se les aplican indistintamente los nombres genéricos de “tuna fina”, “tuna mansa” o “tuna de castilla”. En algunos huertos se encuentran también otras especies como *O. robusta* (nopal tapón) y *O. sp.* (tuna morada), las cuales se usan para la elaboración de curados, mieles y quesos de tuna. Otra especie importante es *O. joconostle* (xoconostle), la cual se puede encontrar intercalada dentro de la huerta o como límite de la misma; esta especie se emplea como condimento y para la elaboración de dulces. Una característica importante de esta especie es que permanece en el nopal todo el año (Granados y Castañeda, 2003).

### 2.3.1 VARIEDADES DE TUNA CULTIVADAS EN MÉXICO.

Las principales variedades de tuna cultivadas en México son: *Opuntia amyclaea* (blanca o Alfajayucan), *O. ficus indica* (de Castilla), *O. joconostle* (tuna agria o xoconostle), *O. megacantha* (amarilla) y *O. streptocantha*; las que se recolectan en forma natural son *O. hyptiacantha* (Memelo), *O. leucotricha* y *O. streptacantha* (Cardón). En México se cultivan una gran cantidad de variedades que se han producido en número debido a los constantes ensayos experimentales. El movimiento de plantas, frutas y semillas de las cactáceas realizado por las diferentes culturas, condujo a una hibridación entre especies normalmente separadas en la naturaleza y la creación de nuevos cultivos, lo que ha dado origen a nuevas especies y un sin número de variedades, algunas de ellas corresponden a veces a una misma especie. Ejemplo de esto son las tunas de Castilla y de Alfajayucan, que de acuerdo a algunos especialistas (Bravo y Piña, 1979) corresponden a variedades hortícolas de *O. megacantha*. En el cuadro 6 se muestran algunas de las variedades de tuna cultivadas en México.

La selección del fruto depende de la finalidad que se persigue. Por ejemplo si se busca industrializar la tuna, se buscaran variedades cuyos frutos contengan suficientes azúcares y sean de buen sabor, como son la tuna “amarilla” y la tuna blanca de Alfajayucan, si la producción va a ser destinada para mercados distantes se escogerán variedades de cáscara gruesa y maciza que resista el transporte. Las variedades propias para el embarque son: “amarilla”, “Alfajayucan”, “mansa”, “blanca regional”, “naranjona”, “cascarona”, “cristal italiana”, “charola”, y “sangre de toro”, para el consumo en fresco: “cardona”, “silvestre”, “jarilla”, “blanca burrona”, “blanca calabaza”, “hawaiana”, “chapeada”, “colorada” y “apastillada” (CONAZA, 1996).

Cuadro 6. Principales variedades de tuna mexicana (Bravo, 1975 citados en Granados y Castañeda, 2003; Flores y Aguirre, 1979 citados en Granados y Castañeda, 2003; SAGARPA, 1999; Meneses y Morales, 2000; Hernández, 2003).

Variedad	Localización	Especie
Villanueva	Puebla	<i>Opuntia amyclaea</i>
Alfajayucan	México e Hidalgo	<i>O. amyclaea</i>
Castilla	México e Hidalgo	<i>O. ficus indica</i>
Burrona	Zacatecas y Jalisco	-
Cristalina	Zacatecas, Jalisco y Aguascalientes	-
Reyna	Guanajuato, Zacatecas, Tlaxcala	<i>O. amyclaea</i>
Gavia	San Luis Potosí	-
Esmeralda	Guanajuato y Querétaro	-
Rojo pelón	Guanajuato, Zacatecas, Jalisco y San Luis Potosí	-
Rubí reyna	Zacatecas y San Luis Potosí	-
Torreoja	Jalisco, Zacatecas y Aguascalientes	-
Morada	Aguascalientes	-
Amarilla	Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Jalisco	<i>O. megacantha</i>
Miquihuana	Tamaulipas y San Luis Potosí	-
Amarilla huesona	Zacatecas y Jalisco	-
Picochulo, Apastillada o naranjota	Zacatecas Jalisco y Aguascalientes	-
Tapón, bartolona, camuesa	Jalisco, Zacatecas	<i>O. robusta</i>
Xoconostle	Jalisco, México, Hidalgo, San Luis Potosí, Querétaro	<i>O. joconostle</i> , <i>O. imbricata</i>
Duraznillo	Zacatecas y San Luis Potosí	<i>O. leucotricha</i>
Cardona	Silvestre y huertos familiares en San Luis Potosí, Zacatecas, Durango Aguascalientes, Jalisco, Guanajuato, Querétaro, etc	<i>O. streptacantha</i>

### 2.3.2 TUNA BLANCA, “ALFAJAYUCAN” O “REINA” (*Opuntia amyclaea*)

Esta variedad se cultiva en los estados de México, Hidalgo, Tlaxcala y Guanajuato ocupando una superficie aproximada de 10,000 Ha. En San Martín de las Pirámides y Teotihuacan, en el estado de México, se concentra aproximadamente el 40% de la superficie cultivada. Se considera como una variedad de maduración temprana (finales de junio a finales de septiembre). El fruto es de forma oval, la cáscara es de color verde-amarillo y pulpa de color verde-claro, por lo que se le denomina “tuna blanca”. El peso del fruto es entre 120 y 140 g; el porcentaje de los azúcares es superior al 14%, de los cuales alrededor del 8% son reductores. El contenido de vitamina C es de aproximadamente 31.2 mg/100 g (CONAZA, 1996).

### 2.3.3 APROVECHAMIENTO DE LA TUNA.

El uso del nopal en México se inició a través de la recolección de tallos, frutos y flores de *Opuntia* como uno de los alimentos básicos de los antiguos mexicanos. Las tunas eran consumidas por los indígenas como fruta fresca o secada al sol, al igual que cocidas y machacadas. De acuerdo a la forma de cocimiento se obtenían: una miel ligera llamada después de la conquista “miel de tuna”; una miel espesa llamada por los conquistadores “melcocha”; una especie de mermelada y una pasta más o menos suave conocida en la actualidad como “queso de tuna”. Las tunas rebanadas y secadas al sol se conservaban para ser utilizadas en tiempo de escasez (CONAZA, 1996).

Actualmente entre las opciones agroindustriales de aprovechamiento de la tuna se encuentran:

- Queso de tuna, mermelada, licores y harina de tuna, así como néctar, fruto en almíbar y frutas cristalizadas.
- Obtención de fructuosa y otros azúcares como la glucosa y el galactamato, al igual que la extracción de ácido ascórbico.



- Extracción de aceite de la semilla de tuna. Se ha calculado una producción de hasta de 16 kg de aceite por hectárea de “tuna taponá”, dicho aceite es comestible y de buena calidad; sin embargo, su extracción sólo es económicamente factible si forma parte de un proyecto integral donde se considere la industrialización de la cáscara y pulpa de tuna.
- Aprovechamiento de las cáscaras de tuna para la formulación de alimento para ganado.
- Obtención de colorantes a partir de la pulpa de las tunas rojas como la tuna taponá (*O. robusta*), pero principalmente la cardona (*O. streptacantha*), de las cuales se ha extraído, en forma experimental, un colorante del tipo de las betacianinas (color rojo), el cual puede ser usado en alimentos, medicinas y cosméticos.
- Extracción de **pectinas** y mucílagos de la cáscara de tuna.

Actualmente existen talleres organizados para la elaboración de mermeladas de tuna y shampoo de plantas oriundas, en donde se obtiene un desperdicio de cáscaras de tuna blanca variedad Alfajayucan de alrededor de 7000 kg anuales, el cual es destinado a la alimentación de ganado de todo tipo y de composta para el campo (Hernández, 2003).

A lo anterior se suman otros procesos para la transformación del nopal, tales como: elaboración de shampoo, crema y jabón; obtención de fibra deshidratada, jugo de nopal con propiedades hipoglucemiantes y extracción de mucílago de nopal, al cual se pretende darle diversos usos (emulsificante, lubricante para perforaciones, adherente en pinturas, recubridor, cosméticos, etc.) (CONAZA, 1996; ASERCA, 1999).

## 2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE FRUTOS DE *Opuntia* spp.

Hasta ahora, la cáscara y las semillas de la tuna son subproductos de desecho de la tuna y no se han encontrado reportes en donde se aprovechen industrialmente para generar productos con valor agregado. En el Cuadro 7 se presentan los resultados de algunos análisis químicos de los principales componentes de la tuna, en donde se observa que dentro de los sólidos predominantes de la cáscara se encuentran los carbohidratos.

Cuadro 7. Análisis químico de los principales componentes de la tuna (*Opuntia amyclaea*) (CONAZA, 1996, citado por Meneses y Morales, 2000).

	<b>Cáscara</b>	<b>Pulpa</b>	<b>Semilla</b>
	<b>% p/p (b.h.*)</b>	<b>% p/p (b.h.*)</b>	<b>% p/p (b.h.*)</b>
Humedad	82-87	85-90	-----
Cenizas	0.40-1.91	0.2-0.3	1.8
Proteínas	0.35-0.51	0.5-1.0	10.3
Grasa	0.39	0-0.59	5.2-11.5
Fibra cruda	1.27	0.27	46.4
Azúcares reductores totales	4.15-4.99	8.7-11	-----
Azúcares reductores directos	0.15	2-6	-----
Acidez como ácido cítrico	0.729	0.052	0.084
pH	-	5.35	-----

\*b.h.= Base húmeda

En estudios recientes se ha reportado que la cáscara de frutos de *Opuntia* constituye hasta cerca del 50% del peso húmedo total del fruto (Mercado, 2004) y que en la composición química de ésta predominan polisacáridos no celulósicos ( $\approx 40\%$ ). En particular, la cáscara de frutos de *O. ficus indica* representa entre el 15 y el 20% del peso seco total del fruto (Habibi *et al.*, 2004a). El Cuadro 8 muestra la composición química promedio de la cáscara de frutos de *O. ficus indica*, la cual revela una cantidad importante de minerales (11.5% de cenizas), de grasas y ceras (11.0%). Sin embargo, el contenido de polisacáridos, incluyendo celulosa, es sobresaliente ( $\approx 66\%$ ).

Cuadro 8. Composición química de la cáscara de frutos de *O. ficus indica* (Habibi *et al.*, 2004a)

Componente	% p/p (b.s.)
Cenizas	11.5
Grasa y ceras	11.0
Lignina	2.4
Proteína (N x 6.25)	8.6
Mucílago	4.1
Celulosa	27.0
Otros polisacáridos	35.0

\*b.s.= Base seca

La cáscara ocupa una porción importante en la constitución de la tuna, algunos autores han realizado estudios de microscopía electrónica de barrido en muestras de cáscara deshidratada y sus observaciones revelaron que las células de la piel del fruto estaban constituidas principalmente de células del colénquima y parénquima (células que dan grosor y sostén), tejidos usualmente ricos en polisacáridos tipo pectina (Habibi *et al.*, 2004a). Estas observaciones y otros estudios realizados a finales de los años 90's (Forni *et al.*, 1994) han dado pauta a sugerir que la cáscara de este fruto pudiera ser fuente de pectinas con potencial uso en la industria agroalimentaria.

El Cuadro 9 presenta la composición química de algunas de las fracciones de polisacáridos (mucílagos, pectinas) extraídos de la cáscara de tuna. Los trabajos que se reportan en el Cuadro 9 muestran distintos tipos de extracción: ácida (comúnmente usada en la extracción de pectinas cítricas), acuosa y acuosa con agentes quelantes. Como se puede observar en la composición glucosídica, las extracciones ácidas y acuosas usando agentes quelantes y/o temperaturas altas (60-80°C) generan extractos con concentraciones de ácidos urónicos mayores al 50%, mientras que las extracciones acuosas a temperatura ambiente generan extractos con bajos contenidos de ácidos urónicos (9-14%) y ricos en azúcares neutros, principalmente arabinosa y galactosa.

De acuerdo a los resultados obtenidos por Habibi *et al.* (2004b) y Madjoub *et al.* (2001a), los polisacáridos extraídos de la cáscara de frutos de *Opuntia* pudieran ser catalogados como pectinas debido a su contenido de ácido galacturónico y éstos tendrían un potencial de aplicación como aditivos viscosificantes y/o gelificantes en la industria agroalimentaria. Es importante resaltar que en función de las condiciones de extracción se pueden obtener polisacáridos ricos en azúcares neutros con bajas concentraciones de ácidos urónicos (i.e. extracción acuosa a temperatura ambiente), los cuales se ha reportado que tienen propiedades viscosificantes sin capacidad para gelificar, por lo que se catalogan como “mucílagos”. Por otra parte, las extracciones que utilizan agentes secuestrantes de iones (quelantes) y/o temperaturas altas, así como las extracciones bajo condiciones ácidas (pH<3) dan lugar a “pectinas” con propiedades gelificantes.

Cuadro 9.- Composición glucosídica de polisacáridos extraídos de la cáscara de frutos de *Opuntia* spp. (% p/p b.s\*)

Tipo de Extracción	Ácido Glucurónico	Ácido Galacturónico	Ácidos Urónicos	Azúcares neutros					
				Ram	Glu	Gal	Ara	Xil	Man
<sup>1</sup> Acuosa (T=20°C)	-	14.2	-	4.2	1.5	23.5	32.7	4.5	-
<sup>2</sup> Acuosa (T=ambiente)	-	51.8	-	48.2	0	0	0	0	-
<sup>2</sup> Ácida/Alcohólica (T=80°C y Ultrafiltración)	-	53.1	-	46.9	0	0	0	0	-
<sup>3</sup> Acuosa con agentes quelantes (T=60°C)	-	-	64.5	3.7	-	4.0	17.2	0.9	-
<sup>4</sup> Acuosa (T=60°C)	-	-	52.0	1.4	3.3	10.8	14.2	0.9	0.5
<sup>4</sup> Ácida	-	64.0	-	0	2.6	22.0	6.0	2.1	-

\*b.s = Base seca  
<sup>1</sup>Habibi *et al.*, 2004b  
<sup>2</sup>Madjoub *et al.*, 2001a  
<sup>3</sup>Habibi *et al.*, 2004a  
<sup>4</sup>Forni *et al.*, 1994

Ram: ramnosa  
Glu: glucosa  
Gal: galactosa  
Ara: arabinosa  
Xil: xilosa  
Man: manosa

El Cuadro 10 muestra algunos de los resultados de composición química y propiedades fisicoquímicas de mucílagos y pectinas extraídas del nopal. Se puede observar que igual que en el caso de los polisacáridos de la cáscara de tuna, los mucílagos del nopal presentan grandes cantidades de azúcares neutros y una disminución de ácidos urónicos. Por el contrario, la pectina extraída del nopal tiene concentraciones de ácidos urónicos similares a las obtenidas en las pectinas de cáscara de tuna (Cuadro 9). Los estudios fisicoquímicos de pectinas y/o mucílagos del nopal tienen mayor avance que los concernientes a los obtenidos de la cáscara de tuna. Sin embargo, los bajos rendimientos de extracción de los primeros han causado cierta decepción y pocos estudios reológicos o de funcionalidad de estos hidrocoloides siguen en marcha.

Cuadro 10. Contenido de azúcares en pectinas y mucílagos de *Opuntia ficus indica* (datos reportados en % p/p).

	Pectina gelificante de nopal <sup>a</sup>	Extracto de Mucílago de nopal <sup>a</sup>	Mucílago liofilizado de nopal <sup>b</sup>	Mucílago precipitado en propanol/acetona de nopal <sup>c</sup>
Ácidos urónicos	56.3	11.0	19.4	6.4
Ramnosa	0.5	1.75	6.9	7.0
Arabinosa	5.6	17.93	33.1	44.0
Galactosa	6.5	20.99	20.3	20.4
Glucosa	0	0	1	0
Xilosa	0.9	3.06	18.7	22.1
Rendimiento (%p/p)	0.6	0.07	-	-

<sup>a</sup>Datos tomados de Goycoolea y Cárdenas (2003)

<sup>b</sup>Datos tomados de Majdoub *et al.* (2001b)

<sup>c</sup>Datos tomados de Medina-Torres *et al.* (2000)

La pectina, particularmente responsable de la viscosidad de la pulpa en todos los frutos, es un posible elemento útil en la producción de jugos, mermeladas y jaleas. Sin embargo, el contenido de ésta en la pulpa de la tuna (0.17-0.21%) no es suficiente para producir geles (Saenz, 2000). Por otra parte, el contenido de pectina en la cáscara del fruto hace que ésta no pueda utilizarse en la elaboración de aguardiente como se hace con la pulpa, debido a que la fermentación de pectina favorece la producción de

metanol en el producto final, lo cual es totalmente indeseable por la alta toxicidad que conlleva su consumo en el ser humano (CIESTAAM, 1995, citado por Meneses y Morales, 2000).

La cáscara de la tuna puede ser fuente de pectinas y por lo tanto la posibilidad de extraer dicho producto resulta factible cuando el sistema de producción es integral, es decir procesos donde se aproveche tanto el fruto como los productos derivados de tuna (Meneses y Morales, 2000). La pectina puede ser utilizada como sustancia gelificante en la industria alimentaria tecnificada, su extracción y caracterización se ha realizado a nivel laboratorio y hasta el momento no se han encontrado reportes donde la obtención de pectina a partir de la cáscara de tuna se este llevando a cabo a nivel industrial-comercial, lo que si sucede con las pectinas de origen cítrico y pomáceo.

## **2.5 PECTINAS**

### **2.5.1 ESTRUCTURA Y FUENTE DE PECTINAS**

Las sustancias pécticas comprenden un grupo de heteropolisacáridos vegetales cuya estructura básica está integrada por moléculas de ácido D-galacturónico, unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -D-(1→4), en la cual algunos de los carboxilos pueden estar en forma de sal o esterificados con metilos como se muestra en la Figura 1. Las pectinas se encuentran asociadas con otros hidratos de carbono, principalmente con hemicelulosas, en las paredes celulares de los vegetales, y son responsables de la firmeza de algunos productos. Existen otros compuestos similares a las pectinas, las protopectinas, altamente esterificadas con metanol y muy solubles en agua, que se encuentran en los tejidos inmaduros de los frutos y son responsables de su textura rígida; sin embargo, la acción de una enzima protopectinasa hace que se conviertan en pectinas solubles o ácido pectínico, en un proceso que ocurre durante la maduración y que trae consigo el ablandamiento del fruto. De todas estas sustancias, las pectinas son

las más abundantes e importantes, están en mayor cantidad en los frutos inmaduros y especialmente en algunos tejidos suaves, como en la cáscara de los cítricos (naranja, limón, toronja, lima), manzanas, peras, etc. (Valdez-Martínez, 2006).

La pared celular de las plantas superiores determina el tamaño y forma de la célula y por consiguiente la integridad y la rigidez de los tejidos de las plantas. Las pectinas son polisacáridos estructurales de las paredes celulares de las plantas y funcionan como agentes de hidratación y material de unión de la red celulósica. Aún dentro del propio vegetal existe una distribución de las pectinas; las más esterificadas están en la parte más interna y las menos esterificadas en la periferia (Schols y Voragen, 2002; Valdez-Martínez, 2006).

Por definición, las pectinas son ácidos pectínicos con diferentes grados de esterificación y neutralización, que pueden contener de 200 a 1000 unidades de ácido galacturónico (Valdez-Martínez, 2006). El término pectina es algo engañoso, ya que difícilmente implica una sola molécula. Pectina describe a una familia de oligosacáridos y polisacáridos que aunque tienen características comunes sus estructuras son extremadamente diversas. Sin embargo, todas las pectinas son ricas en ácido galacturónico. La Organización de la Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación (FAO, por sus siglas en inglés) y la normatividad de los Estados Unidos de América, estipulan que la pectina debe contener por lo menos 65% de ácido galacturónico (Willats *et al.*, 2006).

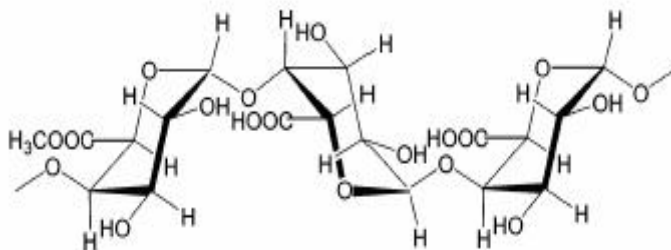


Figura 1. Estructura química de las pectinas (Nordby *et al.*, 2003).

La estructura primaria de las pectinas puede ser extremadamente heterogénea entre plantas, tejidos y aún entre células de la misma pared celular. La longitud de las cadenas y la composición glucosídica de los principales dominios estructurales pueden variar considerablemente. Recientemente se ha revisado la estructura básica de las pectinas y se ha reconocido que está constituida por tres polisacáridos “pécticos”, todos con ácido galacturónico (AGal) en su composición (Willats *et al.*, 2006):

- ❖ Homogalacturano (HG): es un polímero lineal constituido por (1→4)- $\alpha$ -D-ácido galacturónico.
- ❖ Ramnogalacturano I (RGI): polímero cuya unidad estructural básica es el disacárido [ $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-AGal-(1→2)- $\alpha$ -L-Ram-(1→)] con cadenas de azúcares, principalmente arabinosas y galactosas, unidas a las ramnosas.
- ❖ Ramnogalacturano II (RGII): llamado confusamente así, ya que su cadena principal es un homogalacturano en lugar de un ramnogalacturano, con cadenas laterales compuestas de diversos azúcares, unidas a los residuos de ácido galacturónico.

Hasta ahora se ha aceptado que el ramnogalacturano y el homogalacturano constituyen el esqueleto principal de los polímeros “pécticos” como se muestra en a Figura 2 A. Sin embargo, recientemente se ha propuesto una estructura alternativa (Figura 2 B), en la cual el homogalacturano es una cadena lateral o ramificación de la cadena principal de ramnogalacturano (Willats *et al.*, 2006).



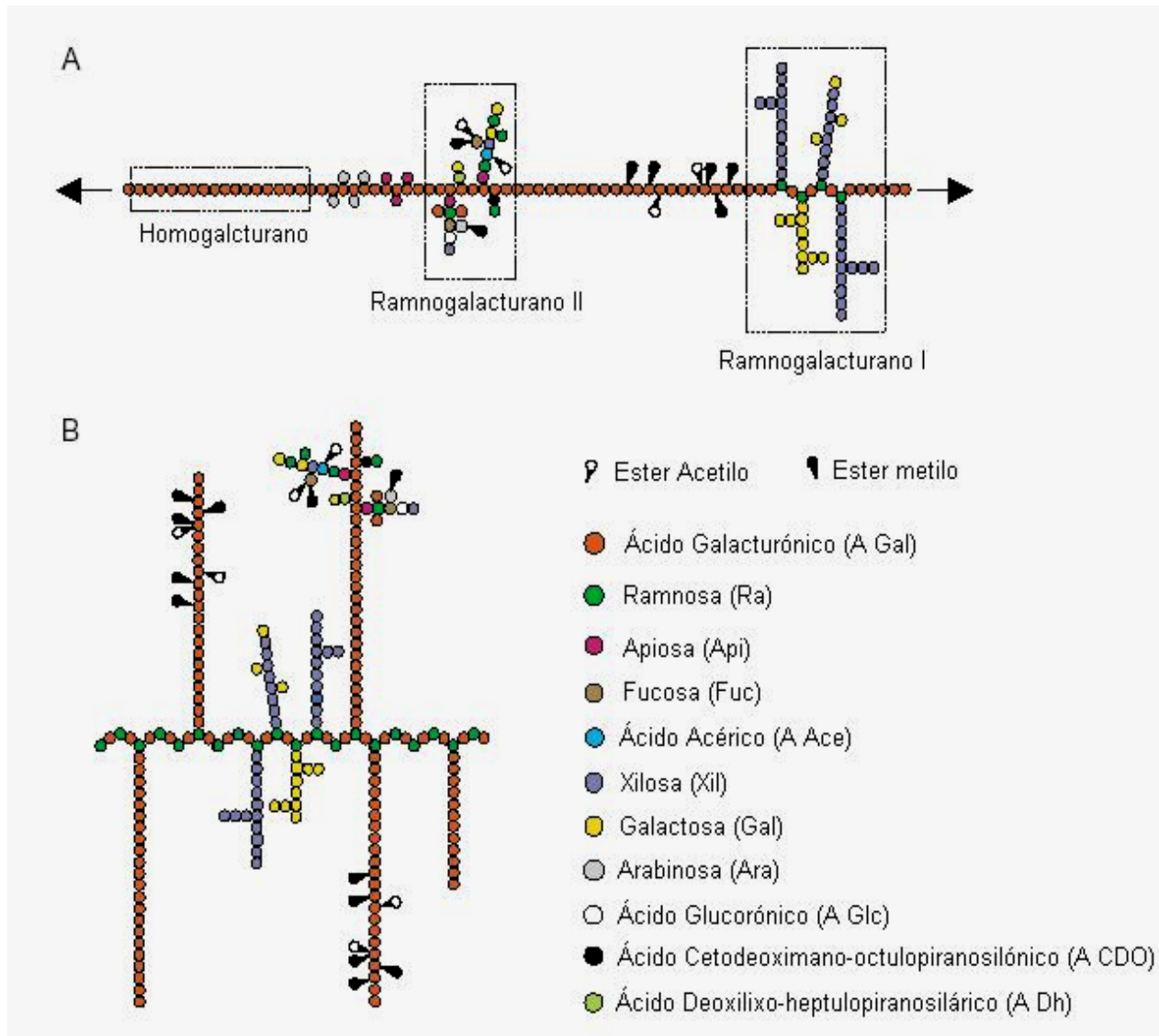


Figura 2.- Representación esquemática de la estructura de pectinas. A) Estructura convencional y (B) alternativa, recientemente propuesta. Las estructuras esquematizadas sólo intentan ilustrar algunos de los principales rasgos estructurales encontrados en muchas de las pectinas (Willats *et al.*, 2006).

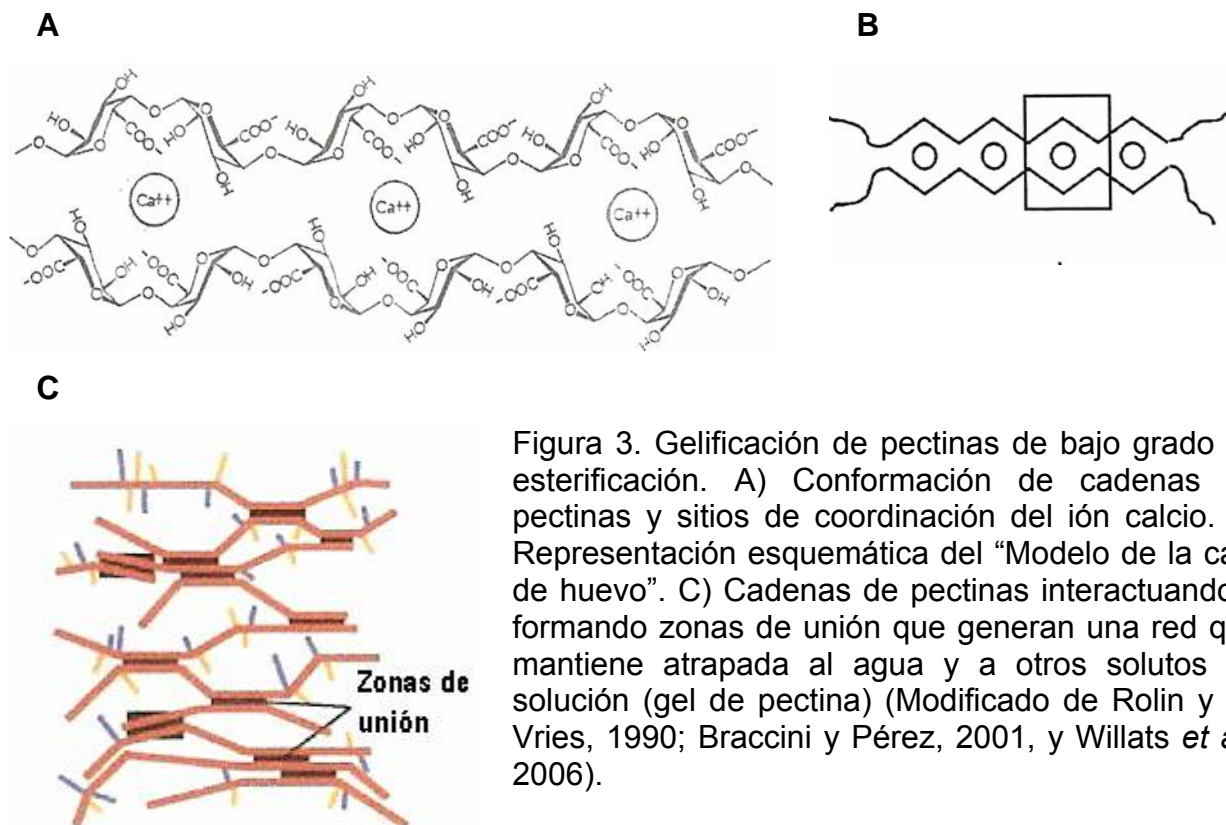
Independientemente de la estructura secundaria de las pectinas, el ácido galacturónico presente tanto en la cadena de homogalacturano como de ramnogalacturano puede estar metil-esterificado y/o acetilado; y ambos, el grado de esterificación (GE) y de acetilación (GA), tienen un fuerte impacto sobre las propiedades funcionales de las

pectinas. Tradicionalmente las pectinas se clasifican como de “alto ester” o “bajo ester” con grados de esterificación  $>50\%$  y  $<50\%$ , respectivamente (Willats *et al.*, 2006).

### 2.5.2 MECANISMOS DE GELIFICACIÓN DE LAS PECTINAS

Las pectinas son ampliamente usadas como agentes estabilizantes y gelificantes en la industria de alimentos y farmacéutica. Las pectinas gelifican cuando las cadenas de homogalacturano se entrecruzan para formar una red tridimensional en la cual el agua y los solutos se encuentran atrapados. La gelificación de las pectinas está determinada por varios factores, entre los cuales se pueden citar la temperatura, el tipo de pectina, grado de esterificación, grado de acetilación, pH, azúcar y otros solutos, y el calcio. En las pectinas de alta esterificación las zonas de unión entre cadenas de homogalacturano se forman a través de puentes de hidrógeno y atracciones hidrofóbicas entre grupos metoxilos; ambos tipos de enlaces se promueven por altas concentraciones de azúcar y valores bajos de pH (Willats *et al.*, 2006). Por otra parte, se ha sugerido que la rigidez de las moléculas de pectina está en función directa del grado de esterificación y de la concentración de azúcar en solución; y que esta rigidez tiene un papel importante en la gelificación de pectinas de alto grado de esterificación (Rolin y de Vries; 1990).

En las pectinas de bajo grado de esterificación, las zonas de unión se forman por el entrecruzamiento de cadenas mediante puentes de calcio con los grupos carboxilo libres (Willats *et al.*, 2006). El modelo de “la caja de huevo”, originalmente desarrollado para describir la gelificación de alginato de calcio, se ha popularizado para describir también la gelificación de las pectinas de bajo grado de esterificación. En este modelo (Figura 3) pares de dobles hélices de cadenas de pectina se mantienen unidas por iones de calcio entre dos grupos carboxílicos opuestos simulando el empacamiento de huevos (iones calcio) en su caja (Rolin y de Vries, 1990).



La gelificación de pectinas de bajo grado de esterificación se lleva a cabo al bajar la temperatura de soluciones de pectinas. Estas cadenas se ordenan y se forman complejos iónicos en donde participan dos secciones de cadenas diferentes de pectina y el ión calcio en solución. En algunos estudios se ha demostrado que las pectinas de bajo metoxilo pueden gelificar en ausencia de calcio cuando el pH es menor a  $\approx 3.3$ , lo cual se relaciona con la reducción de la carga neta de la molécula al disminuir el pH. La gelificación de pectinas con grupos amida sigue un comportamiento similar a pectinas de bajo grado de esterificación, sugiriendo que los residuos de amidas en el ácido galacturónico tienen una función comparable a los grupos carboxilo en pectinas de baja esterificación, en la formación de complejos con calcio (Gilsenan *et al.*, 2000).

### 2.5.3 PROPIEDADES FUNCIONALES Y NUTRACEÚTICAS DE LAS PECTINAS

Las pectinas se usan principalmente como agentes gelificantes en la industria agroalimentaria, por lo que es deseable saber controlar la textura del gel resultante y la temperatura de gelificación. Los factores que determinan la gelificación de pectinas pueden ser divididos en: (a) factores intrínsecos, concernientes sólo a la estructura molecular de la pectina: grado de metil-esterificación, grado de amidación, peso molecular, entre otros; y (b) factores extrínsecos, en donde intervienen la composición y las condiciones del sistema en el cual se encuentra la pectina, por ejemplo: pH, actividad de agua (concentración de azúcares), presencia de sales y concentración de pectina.

Las pectinas comerciales están divididas en pectinas de esterificación alta (AE) y pectinas de esterificación baja (BE). El grado de esterificación (GE), es el porcentaje de subunidades de ácido galacturónico de la estructura de las pectinas, esterificadas con grupos metilo. Por lo tanto, las pectinas de alto metoxilo o AE son por definición pectinas con un DE igual o mayor al 50%. Las pectinas de bajo metoxilo o BE son pectinas con menos del 50% de esterificación. El pectato es ácido galacturónico polimerizado insignificamente esterificado. Por otra parte, el grado de amidación (GA) es el porcentaje de subunidades de ácido galacturónico que están en forma de amida. El grado de metil-esterificación influye en las propiedades funcionales tanto de las pectinas de bajo grado de esterificación como aquéllas de alto grado, pero de manera inversa. En las pectinas AE a medida que se incrementa el grado de esterificación, se incrementa la temperatura de gelificación; mientras que en las pectinas BE, al disminuir el GE se incrementa la temperatura de gelificación y las pectinas requieren menos calcio para gelificar. Los valores típicos de grado de esterificación para pectinas AE están en el intervalo de 60-75, mientras que las pectinas BE usualmente tienen valores de 20 a 40.

La presencia de grupos amida en las pectinas tiene un efecto similar, en pectinas con alto grado de esterificación, la amidación genera una disminución en su velocidad de gelificación. La mayor parte de las pectinas comerciales de bajo grado de esterificación son amidadas, los grados típicos de amidación para esas pectinas se encuentran en el intervalo de 15 a 20. En estas pectinas, la presencia de grupos amida incrementa la temperatura de gelificación y disminuye la cantidad de calcio requerido para su gelificación (Rolin y de Vries, 1990).

Las pectinas AE destinadas comercialmente para gelificar se subdividen en: pectinas de gelificación rápida, gelificación media y gelificación lenta, de acuerdo con el tiempo requerido para la formación de un gel estándar de pectina. Los grados típicos de esterificación son: 60-64 para gelificación lenta, 65-69 para gelificación media y 70-75 para pectinas de gelificación rápida como lo muestra el Cuadro 11.

Existe una correlación positiva entre la concentración de pectina y la fuerza de gel y la temperatura de gelificación. La pectina difícilmente es usada como único agente gelificante en sistemas con menos del 20% de sólidos solubles, porque tales geles tienen una gran tendencia a la sinéresis (Rolin y de Vries, 1990).

La funcionalidad de una pectina, y por ende su posible aplicación, dependen de factores intrínsecos como su peso molecular y su grado de esterificación (que a su vez dependen de la materia prima, de las condiciones de extracción, etc.), y por factores extrínsecos, tales como el pH, las sales disueltas y la presencia de azúcares. La viscosidad de las dispersiones de pectinas, al igual que la de otros polisacáridos, se incrementa a medida que aumenta el peso molecular. En particular, en el caso de las pectinas, la viscosidad es mayor a medida que se incrementa el grado de esterificación. (Valdez-Martínez, 2006).

Cuadro 11. Gelificación de pectinas de alto y bajo grado de esterificación (Rolin y de Vries 1990).

	<b>Pectinas de alto grado de esterificación</b>	<b>Pectinas de bajo grado de esterificación</b>
Condiciones generales	Baja actividad de agua provista por los sólidos solubles (o solutos solubles en agua); pH<3.5.	Presencia de iones metálicos, por ejemplo: calcio.
Otras características fenomenológicas	El gel no es termo-reversible, existe un tiempo de transición entre las condiciones de inicio hasta la gelificación completa.	El gel es termo-reversible. Gelificación inmediata cuando las condiciones para ésta están presentes.
Mecanismo	Interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrogeno.	Puentes de calcio entre cadenas.
<b>Efecto de la estructura molecular de la pectina</b>		
GE (%)	Conforme se incrementa el grado de esterificación, se incrementa la velocidad y la temperatura de gelificación.	Conforme disminuye el grado de esterificación, las pectinas requieren de menos calcio para gelificar y la temperatura de gelificación es mayor.
DA (%)	Las pectinas de alto grado de esterificación amidadas gelifican más lentamente y a menor temperatura que las correspondientes no amidadas.	Las pectinas de bajo grado de esterificación amidadas requieren de menor cantidad de calcio que aquéllas no amidadas; además tienen un desempeño más reproducible y un intervalo más amplio de uso con calcio.
<b>Efecto de las condiciones del sistema</b>		
Sólidos solubles	Límite inferior= 55% de sólidos solubles Nivel típico de uso= 65% de sólidos solubles Existe una correlación positiva entre el porcentaje de los sólidos solubles y la temperatura de gelificación o fuerza de gel.	No hay límite inferior.  Existe una correlación positiva entre el porcentaje de los sólidos solubles y la temperatura de gelificación o fuerza de gel.
Concentración de iones calcio	No se requieren. La fuerza de gel puede ser positivamente afectada (debido a la pre-gelificación), o negativamente afectada si la pectina es sensible al calcio.	Si es requerida. Existe una correlación positiva entre la concentración de calcio y la temperatura de gelificación o la fuerza de gel.
pH	Límite superior = 3.5, pH típico ≈ 3.1 Existe una correlación inversa entre el pH y la fuerza de gel o la temperatura de gelificación.	Nivel típico: 3 a 4.5. Hay una correlación inversa entre el pH y la fuerza de gel o la temperatura de gelificación.

Adicionalmente a estas propiedades, se ha reportado que las pectinas y/o sus fragmentos poseen actividades nutraceuticas que incluyen inmunoestimulación, efectos hipoglucémicos y de disminución de colesterol (Stintzing y Carle, 2005), además de que las pectinas juegan un papel importante en la nutrición como componentes de una dieta diaria rica en fibra soluble e insoluble. Se ha reportado que las pectinas también pueden atenuar diarreas, pueden funcionar como desintoxicantes, como reguladores y protectores del tracto gastrointestinal, como estimulantes del sistema inmunológico y como agentes anti-ulcerosos y anti-nefríticos (Schols y Voragen, 2002).

#### **2.5.4 USOS DE LAS PECTINAS EN LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA**

Las pectinas desempeñan un papel muy importante en la industrialización de las frutas, como la elaboración de jaleas (manufacturadas con pectinas de bajo grado de esterificación), gelatinas (con pectinas de alta esterificación) o geles similares y, sobre todo, en lo relacionado con la elaboración de bebidas. Asimismo, las pectinas se emplean en la elaboración de productos de relleno y de glaseado en panificación, para la estabilización de productos lácteos (pasteurizados, esterilizados o acidificados) y en la industria de la confitería (Valdez-Martínez, 2006).

La turbidez, la viscosidad y el “cuerpo” de los jugos se dan debido a un sistema coloidal que depende de la concentración y del grado de polimerización de la pectina, así como el pH y de las sales disueltas en el medio; de estas características depende que el consumidor acepte el producto o no, de manera que aquél que está clarificado generalmente no tiene demanda comercial. Sin embargo, en otros casos se persigue la eliminación de las pectinas como un paso importante en la clarificación de los jugos de uva y de manzana, para lo cual incluso se añaden enzimas comerciales. Por otra parte, estos polímeros llegan a causar problemas en ciertos procesos, sobre todo en la obturación de los poros de ciertos equipos usados en la industria.

Las materias primas utilizadas para extraer pectinas a escala industrial son usualmente los subproductos de la industria de alimentos, tales como cáscaras de cítricos y pomáceos. Las preparaciones comerciales de pectina poseen generalmente más del 70% de ácido galacturónico en peso. Las condiciones de extracción típicas son pH= 1.5 a 3, temperatura entre 60-100°C y tiempos de extracción entre 0.5 a 6 h (Schols y Voragen, 2002). La pectina es recuperada del extracto por precipitación alcohólica seguida de un procedimiento de lavado para remover contaminantes tales como ácido, azúcares, polifenoles y algún otro material alcohol-soluble. El grado de metil-esterificación depende del material de inicio así como también de las condiciones de extracción usadas y puede ser disminuido a un GE deseado por saponificación bajo condiciones de pH bajos (Voragen *et al.*, 1995; Thibault y Ralet, 2001, citados por Schols y Voragen, 2002). El uso tradicional de las pectinas y que aún sigue prevaleciendo es para la confitura de mermeladas, jaleas y geles dulces acidificados (Rolin y de Vries, 1990). Algunas características de los diferentes geles de pectina se resumen en el Cuadro 12.

### **2.5.5 PANORAMA COMERCIAL DE LAS PECTINAS, CONSUMO, USOS Y CARACTERÍSTICAS DE OTROS HIDROCOLOIDES.**

El consumo mundial de pectina es estimado alrededor de 45 millones de kilogramos, con mercado global valuado en € 400 millones. En la industria de los alimentos la pectina es conocida principalmente como agente gelificante y es ampliamente usada en la producción de mermeladas y jaleas, jugos de fruta, productos de confitería y rellenos para panificación. El otro mayor uso de las pectinas es para la estabilización de bebidas lácteas acidificadas y yogures (Willats *et al.*, 2006).



Cuadro 12. Distintos tipos de geles de pectina en diversos productos alimentarios (Rolin y de Vries, 1990).

<b>Tipos de Productos</b>	<b>Textura o apariencia</b>	<b>% típico de sólidos solubles</b>	<b>pH típico</b>	<b>Tipo de pectina y dosis típica* (%)</b>
		<b>Mermelada</b>		
Ordinaria	Gel con fruta suspendida	60 – 70	3.0 – 3.3	0.2 – 0.5, AE
Baja en azúcar		30 – 55	3.1 – 3.5	0.5 – 0.8, BE
		<b>Jalea de fruta</b>		
Ordinaria	Gel brillante	60 – 70	3.0 – 3.3	0.4 – 0.8, AE
Baja en azúcar		30 - 55	3.1 – 3.5	0.6 – 1.0, BE
		<b>Geles de confitería</b>		
Saborizada con fruta	Gel firme	78	3.5	1.5% g.l. AE
No saborizada		78	4.2 - 4.8	2.0 – 2.5% BE
		<b>Mermeladas o jaleas para panificación</b>		
Resistente al calor	Gel	65 – 75	3.3	0.6-1.0% g.r. AE
Resistente al calor Termorreversible	Gel	45 – 75	3.5	0.6-1.0% n.a.BE
Gelificación fría	Gel	64 – 65	3.3 – 3.6	0.8-1.5% a.BE
	Gel	61	4.0	0.7% g.r. AE
		<b>Preparado de fruta para productos lácteos</b>		
<b>Bases frutadas</b>	Semigel/tixotrópico	30 – 65	3.6 – 4.0	0.3 – 0.6% BE
		<b>Jarabes para aderezar helados u otros productos</b>		
Jarabes	Tixotrópico	55 – 65	3.0 – 4.0	0.3 – 0.6% BE

\*AE: pectina de alto grado de esterificación

BE: pectina de bajo grado de esterificación

g.l.AE: pectina de de alto grado de esterificación gelificación lenta

g.r.AE: pectina de alto grado de esterificación de gelificación rápida

a.BE: pectina de bajo-ester amidada,

n.a.BE: pectina de bajo-ester no amidada.

La industria de los hidrocoloides alimentarios representa un mercado por encima de los  $\$3 \times 10^9$  USD. Los dos principales hidrocoloides, almidón y gelatina, representan no menos del 50% del valor total. Los almidones comprenden una categoría amplia de texturizantes, desde los nativos hasta los modificados química o enzimáticamente, de distintas fuentes: maíz, papa, trigo, tapioca y arroz, entre otros, con múltiples aplicaciones en alimentos. Por otra parte, la gelatina es probablemente el mayor producto básico en las encuestas de los hidrocoloides pero actualmente es el único con una mala imagen durante los primeros cinco años del nuevo milenio debido al surgimiento de la encefalopatía espongiforme bovina (BSE/Mad Cow Disease). La pectina es el otro extremo de la imagen del consumismo de hidrocoloides, actualmente es el más aceptado por los consumidores, debido a que es percibido como un ingrediente alimentario tradicional y saludable. La imagen de la pectina es de un ingrediente que proviene de frutas saludables tales como naranjas y manzanas, y que desde épocas ancestrales es usado para espesar mermeladas o jaleas (Seisun, 2002). El Cuadro 13 muestra una breve descripción de los hidrocoloides típicos de la industria agroalimentaria y sus principales usos.

Cuadro 13. Distintos hidrocoloides de uso alimentario (Rodríguez-Hernández, 1997; Seisun, 2004).

Hidrocoloide	Descripción y aspectos comerciales	Usos típicos en alimentos
Agar	Hidrocoloide muy usado en bacteriología, forma geles termorreversibles incluso a concentraciones bajas ( $\approx 0.01\%$ ), se puede obtener una amplia variedad de textura de geles desde el quebradizo hasta el elástico cambiando la fuente o el procesamiento. Este hidrocoloide tiene un mercado por el suministro limitado de materias primas. Dificiles prospectos de crecimiento en aplicaciones alimentarias.	Medios microbiológicos, gelatinas, geles de carnes sintéticas.
Alginatos	Hidrocoloide usado desde épocas remotas, sin nuevos usos importantes. Los alginatos se consumen principalmente en China, por lo que su consumo es aún vigente ya que goza de una buena imagen como producto de origen marino. La gelificación solo se lleva a cabo con cationes divalentes o trivalentes. Gelifica en frío formando geles claros que no funden con el calentamiento. Además puede formar geles elásticos o quebradizos de acuerdo a la proporción de ácido gularónico presente.	Análogos frutales, en productos cárnicos, extrusión de proteínas.
Almidón	Es de los hidrocoloides con mayor uso en la industria de los alimentos. A menudo adquirido como aditivo básico.	Aderezos, salsas, productos cárnicos, productos lácteos, rellenos para panificación, flanes, pudines, alimentos instantáneos.
Carragenina	Hidrocoloide multifuncional, con buen potencial a largo plazo. El uso de las carrageninas se ha expandido con su aprobación en productos cárnicos. La reactividad de las carrageninas con las proteínas de la leche las hacen estabilizadores ideales en el mercado creciente de los productos lácteos. La $\kappa$ carragenina forma geles quebradizos, con tendencia a manifestar sinéresis, la capacidad de gelificación se refuerza con los iones potasio, interacciona con las proteínas de la leche. La $\iota$ carragenina forma geles flexibles, no rígidos, no manifiestan sinéresis. La capacidad de gelificación se refuerza con iones calcio. Forma soluciones tixotrópicas.	Pudines, rellenos para panadería, yogurt, helados, postres congelados, flanes, formulaciones infantiles, estabilización de bebidas de chocolate, aderezos, fórmulas infantiles, control de sinéresis en alimentos instantáneos, etc.
CM	La celulosa microcristalina (CM) es un hidrocoloide único con algunos nichos de mercado. Durante los 70's y los 80's FMC Corporation™® fue virtualmente el único proveedor de celulosa microcristalina y se podían obtener grandes utilidades. Esto permitió esfuerzos e inversiones crecientes importantes en el desarrollo de la celulosa microcristalina. Desde ese tiempo, el mercado de la CM ha llegado a ser más competitivo.	Farmacéuticos, en conjunto con la levadura de cerveza se elaboran alimentos complementarios (dietéticos y para deportistas)
CMC	La carboximetilcelulosa (CMC) es un hidrocoloide de baja rentabilidad. Desde hace mucho tiempo la CMC es usada en el área de alimentos en los E.U.A. sin nuevos usos en puerta.	Flanes, salsas, aderezos, emulsiones.

Gelana	<p>Hidrocoloide producido por fermentación bacteriana. La goma gelana se caracteriza por ser el hidrocoloide alimenticio más caro (\$18-20 USD/lb). A pesar de esto se estima que tiene buen futuro como biopolímero, principalmente para mejorar procesos y reducir costos. Requiere la presencia de cationes para formar geles, los cuales son claros y termo-reversibles. La dureza de sus geles se mantiene estable con el pH. La naturaleza y concentración del catión afectan la temperatura de transición sol-gel y la fuerza del gel, la formación de gel se puede llevar a cabo a partir de concentraciones de 0.05%.</p>	<p>Gelatinas, mermeladas, confituras, glaseados, postres instantáneos, helados, malteadas, yogurt, pudines.</p>
Gelatina	<p>Es un hidrocoloide con capacidad de gelificar a bajas concentraciones, forma geles elásticos con la propiedad de disolverse lentamente en la boca, en soluciones muy diluidas actúa como polielectrolito floculando partículas suspendidas. Sus geles son termo-reversibles pero requieren temperaturas inferiores a la temperatura ambiente para gelificar.</p>	<p>Gelatinas, productos de confitería, productos cárnicos, productos lácteos refrigerados.</p>
Goma arábica	<p>Hidrocoloide también conocido como goma acacia, es el exudado que se obtiene de la corteza de árboles como <i>Acacia senegal</i>. Se estima una declinación en su consumo (industrial y alimentos) a medio y largo plazo. Debido a la inestabilidad de su fuente. Muy soluble comparada con otras gomas (alrededor del 50%), se obtienen soluciones newtonianas de baja viscosidad a concentraciones inferiores al 40 %.</p>	<p>Retardación de la cristalización del azúcar, en aderezos, helados, embutidos, quesos.</p>
Goma casia	<p>Un polímero relativamente nuevo en el mundo de los hidrocoloides alimentarios. Similar a la goma guar en su estructura (galactomanano). Su uso se ha aprobado en alimentos para mascotas, su aprobación en alimentos para humanos continúa en debate.</p>	<p>Alimentos para mascotas</p>
Goma de algarrobo	<p>Hidrocoloide interesante con excelentes propiedades funcionales, presenta sinergismo con goma xantana y carragenina. En este hidrocoloide se ha presentado un notorio ciclo en su disponibilidad y precio. Los precios de la goma de algarrobo se han disparado, alcanzando valores desde \$3.00 USD/lb hasta \$15-20 USD/lb (1994-1995). Esto se ha asociado a poca inversión en su producción. Soluble parcialmente en agua fría, no gelifica, forma soluciones muy viscosas a concentraciones cercanas a 0.5%.</p>	<p>Postres congelados, quesos frescos, embutidos.</p>
Pectina	<p>Actualmente uno de los hidrocoloides más interesantes. La pectina genera diferentes propiedades en términos de su composición y estructura: pectina de alto y bajo grado de esterificación, amidadas, etc. La imagen que se presenta al consumidor es de un hidrocoloide natural y saludable, lo cual lo hace atractivo</p>	<p>Mermeladas, jaleas, formulaciones frutales para productos lácteos, estabilización de bebidas lácteas y jugos de frutas, rellenos de pastelería, merengues y glaseados.</p>

---

	para alimentos procesados. Se estima un buen futuro como texturizante. El comportamiento gelificante depende del contenido de ácido galacturónico esterificado.	
Tragacanto	Es un exudado de especies de árboles <i>Astragalus</i> , de la familia de las leguminosas. Sus dispersiones presentan viscosidades generalmente muy superiores a las logradas con otras gomas, sin embargo, ha sido desplazado en alimentos por la goma xantana. Hidrocoloide caro con incierta demanda, principalmente proviene de Irán. Muy resistente a los medios ácidos, produce textura cremosa, suspensiones pseudoplásticas y forma películas.	Estabilizante de salsas, sopas, helados, derivados lácteos y productos de repostería
Xantana	Primer exopolisacárido microbiano de éxito comercial obtenido por fermentación. Se cataloga como el hidrocoloide "a elegir" por su amplio intervalo de propiedades reológicas que se obtienen a partir de él (hidrocoloide viscosificante y pseudoplástico). Su competitividad creciente ha mantenido sus precios bajos y ha atraído a muchos usuarios. No gelifica, soluble tanto en agua fría como caliente, forma soluciones muy viscosas a bajas concentraciones de polisacárido, sus soluciones son estables con respecto a la temperatura, pH y sales. Manifiesta sinergismo en sus propiedades reológicas cuando interacciona con galactomananos (goma guar, goma de algarrobo), con los cuales forma geles.	Salsas, aderezos, jugos, alimentos instantáneos, quesos, crema, postres congelados, jarabes, estabilizante de bebidas, embutidos, alimentos congelados, alimentos enlatados.

---

## 2.6 FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA

La Reología se define como la ciencia que estudia la deformación de sólidos y fluidos bajo la influencia de fuerzas mecánicas (Barbosa-Cánovas e Ibarz, 2003) y se relaciona con diferentes disciplinas, entre las que destacan la física, química, biología, ingeniería y matemáticas. El campo de acción de la Reología incide en áreas tales como: ciencia de polímeros, tecnología del concreto y asfaltos, tecnología de lubricantes, pinturas, pigmentos, adhesivos, ciencias biomédicas (estudio del flujo sanguíneo, injertos de piel, etc.), bioingeniería, cosméticos, fármacos y alimentos (Steffe, 1996). La Reología establece relaciones entre tres variables: *deformación*, *esfuerzo* y *tiempo*. El esfuerzo y la deformación se relacionan con la fuerza aplicada y con el cambio de forma que resulta de la aplicación de la fuerza (Franco-Fernández, 2005).

La reología no sólo tiene por interés los comportamientos elásticos y viscosos, Ley de Hooke y Newton respectivamente, de los materiales sino que surge además de la necesidad de entender el comportamiento complejo de materiales que presentan a la vez elasticidad y viscosidad (materiales viscoelásticos) (Rodríguez-Hernández, 2006b). Es por eso que a continuación se describen algunos conceptos reológicos básicos para mejorar el entendimiento de términos usados en este trabajo.

### 2.6.1 CONCEPTOS BÁSICOS

#### a) Funciones materiales

Son propiedades de los materiales que dependen únicamente de la naturaleza de éste. Para fluidos newtonianos existe una función material que los caracteriza, la viscosidad ( $\mu$ ), la cual en condiciones isotérmicas es constante. Por otra parte, en fluidos no newtonianos las funciones materiales dependen de la velocidad de corte, frecuencia, tiempo, entre otras variables. Estas funciones materiales sirven para clasificar fluidos y

pueden ser usadas para determinar constantes en ecuaciones constitutivas no newtonianas (Bird *et al.*, 1987). Ejemplos de funciones materiales son: la viscosidad, los coeficientes de esfuerzos normales, el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida, la viscosidad relativa, la viscosidad específica, la viscosidad reducida, la viscosidad intrínseca, etc.

### **b) Esfuerzo**

El esfuerzo ( $\sigma$ ) es definido como la fuerza por unidad de área. A diferencia de la fuerza, es un parámetro que incluye el efecto de las dimensiones de la muestra (área) y por lo tanto puede ser usado para evaluar la respuesta mecánica del material. Existen dos tipos de esfuerzo: el esfuerzo normal y el esfuerzo cortante (también llamado esfuerzo de cizalla). El primero actúa en forma perpendicular a la superficie del material y el segundo paralelamente a ésta.

### **c) Deformación**

Cambio de forma, de volumen o de ambos, en un material, resultante de la modificación de las distancias relativas entre los puntos del mismo (*deformation*). En Física se utiliza el mismo término para denominar a la medida de deformación respecto a una dimensión de referencia (longitud, área o volumen). Este concepto en inglés se denomina *strain* y puede ser expresado como porcentaje de deformación (% strain) o simplemente como deformación.

### **d) Deformación de cizalla**

Cuando un material o fluido se somete a esfuerzos cortantes, también llamados esfuerzos de cizalla, la deformación resultante se denomina “deformación de cizalla” ( $\gamma$ ) y se define de acuerdo a la Ecuación 1.

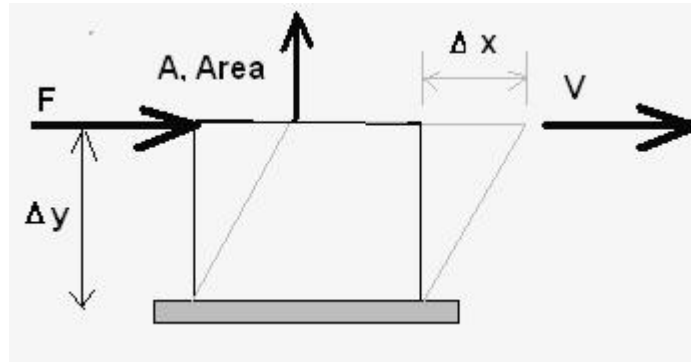


Figura 4. Ejemplo de la deformación de cizalla en un material sólido o semisólido de área transversal  $A$  en donde se aplica una fuerza  $F$ , generando un desplazamiento o deformación ( $\Delta x$ ) o una velocidad de deformación (Rodríguez-Hernández, 2006a).

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (1)$$

#### e) Velocidad de cizalla

La velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ), se define como la razón de cambio de la deformación de cizalla (Ecuación 2). Este concepto describe la velocidad a la cual superficies de fluido vecinas se desplaza unas con respecto a otras. En un sistema de flujo la velocidad de cizalla es una medida del gradiente de velocidad que se desarrolla en un fluido entre una frontera fija y una frontera moviéndose a cierta velocidad.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{dx}{dy} \right] \quad (2)$$

#### f) Viscosidad newtoniana y no newtoniana

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que describe la magnitud de la resistencia a fluir originada por fuerzas de corte en el seno del fluido. Para un fluido Newtoniano ideal, el esfuerzo cortante ( $\sigma$ ) es una función lineal de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) y la constante de proporcionalidad para la relación  $\sigma$  vs  $\dot{\gamma}$  se conoce como viscosidad



newtoniana ( $\mu$ ). La ecuación que describe este comportamiento se conoce como la Ley de Newton de la viscosidad (Ecuación 3).

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (3)$$

En el caso de los fluidos no newtonianos, en donde se incluyen algunos productos alimenticios, el coeficiente entre esfuerzos cortantes ( $\sigma$ ) y velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) no es constante, es decir estos fluidos no cumplen con la Ley de Newton, por lo que se denominan fluidos no newtonianos (Steffe, 1996).

## 2.6.2 FLUJO DE CIZALLA SIMPLE

Un flujo de cizalla es aquél en el cual:

- ❖ Existe una familia uniparamétrica de superficies materiales de fluido. Esta familia constituye las superficies de cizallamiento las cuales se mueven isométricamente, es decir, la distancia entre cualesquiera dos partículas vecinas en la superficie es constante (flujo laminar).
- ❖ El volumen de cada elemento de fluido es constante.
- ❖ Si además de estas condiciones se cumple que:
- ❖ El flujo es unidireccional pero no necesariamente estacionario reológicamente, y
- ❖ La velocidad de cizalla es constante

El flujo se denomina **flujo de cizalla simple** (Bird *et al.*, 1987).

### 2.6.3 FLUJO VISCOSIMÉTRICO

Es un flujo en condiciones de cizallamiento simple en estado estacionario (Bird *et al.*, 1987). Ejemplos de flujo viscosimétricos son: el flujo axial en tuberías, flujo rotacional en cilindros concéntricos, flujo rotacional ente cono y flujo de fluidos confinados entre dos placas, una móvil y la otra fija.

#### 2.6.3.1 PRUEBAS DE FLUJO

Comúnmente a las pruebas de flujo en cizalla simple estacionaria (flujo viscosimétrico) se les denomina pruebas de flujo. A partir de los datos experimentales de  $\sigma$  vs  $\dot{\gamma}$  ó  $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ , se determinan las curvas de flujo del fluido que describen el comportamiento reológico del fluido o bien son usadas para determinar parámetros reológicos a través del ajuste de modelos reológicos.

### 2.6.4 MODELOS REOLÓGICOS

Los modelos reológicos son ecuaciones empíricas que relacionan las variables: esfuerzo y velocidad de corte de fluidos, a través de coeficientes o parámetros que describen y clasifican su comportamiento al flujo. Se han desarrollado varios modelos para describir el comportamiento no newtoniano de fluidos, principalmente de aquéllos que tiene un comportamiento reológico independiente del tiempo. Entre los modelos más conocidos se encuentran: el modelo de Ostwald-de Waele (modelo de la Ley de la potencia), el modelo de Bingham, el modelo de Carreau, el modelo de Cross, Casson, Herschel-Bulkley, entre otros (Cuadro 14).

Cuadro 14. Modelos reológicos para caracterizar fluidos (Steffe 1996; Carreau *et al.*, 1997).

<b>Modelos de 1 parámetro</b>	
Ley de Newton	$\sigma = \mu \dot{\gamma}$
Modelo de Newton generalizado	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
<b>Modelos de 2 parámetros</b>	
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta_0 \dot{\gamma}$
Casson (Casson, 1959)	$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1 (\dot{\gamma})^{0.5}$
Ostwald de Waele (Ley de la potencia)	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$
<b>Modelos de 3 parámetros</b>	
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K (\dot{\gamma})^n$
Casson modificado	$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1 (\dot{\gamma})^{n_1}$
Herschel-Bulkley generalizado	$\sigma^{n_1} = (\sigma_0)^{n_1} + K_1 (\dot{\gamma})^{n_2}$
Ellis (1927)	$\dot{\gamma} = K_1 \sigma + K_2 (\sigma)^{n_1}$
Carreau (1972)	$\eta = \frac{n_0}{\left[1 + (t_1 \dot{\gamma})^2\right]^{\frac{(1-n)}{2}}}$
Cross-Williamson (1965)	$\eta = \frac{\eta_0}{1 +  t_1 \dot{\gamma} ^{1-n}}$
<b>Modelos de 4 parámetros</b>	
Carreau de cuatro parámetros (1979)	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{\left[1 + (t_1 \dot{\gamma})^2\right]^{\frac{(1-n)}{2}}}$

### 2.6.4.1 MODELO DE OSTWALD-DE WAELE

Es el modelo más utilizado para describir el comportamiento de los fluidos no-newtonianos; es un modelo sencillo y muy utilizado en cálculos ingenieriles aunque sólo describe la zona lineal del comportamiento reológico (Ecuación 4).

$$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (4)$$

En donde:

n = índice de flujo (-)

K = índice de consistencia (Pa s<sup>n</sup>)

Si n < 1 el fluido es Pseudoplástico

n > 1 el fluido es dilatante

n = 1 fluido newtoniano

### 2.6.4.2 MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

Es un modelo de tres parámetros que incluye un esfuerzo de cedencia,  $\sigma_0$ , (Ecuación 5). Se considera una extensión del modelo de la ley de la potencia o modelo de Ostwald-de Waele. Este modelo se utiliza para modelar el comportamiento reológico de materiales cuya viscosidad tiende a infinito (carácter sólido) conforme  $\dot{\gamma}$  tiende a cero. Los reogramas de estos materiales no muestran la meseta newtoniana a velocidades de cizalla bajas, es decir no se aprecia un valor de  $\eta_0$  como el observado en la curva 3 de la Figura 5. Por esta razón, el modelo de la Ley de la potencia puede también ser usado para describir el comportamiento reológico de estos materiales, y el parámetro  $\sigma_0$ , del modelo de Herschel-Bulkley es realmente un parámetro de ajuste matemático, al cual frecuentemente se le asocia un significado de esfuerzo de cedencia.

$$\sigma = \sigma_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

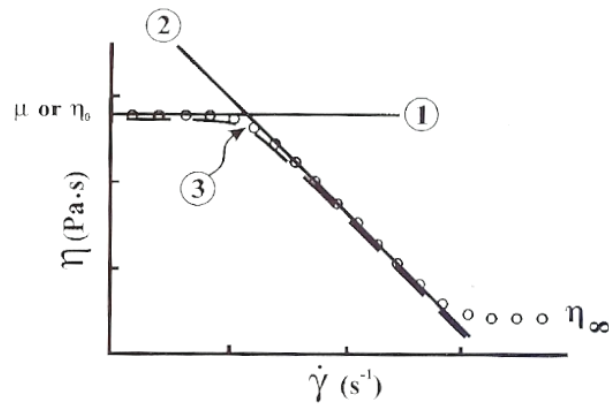


Figura 5. Representación esquemática de curvas de flujo,  $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ , en donde se aprecia el uso de modelos reológicos de uno, dos y tres parámetros (Carreau *et al.*, 1997).

### 2.6.5 VISCOELASTICIDAD

El termino “viscoelasticidad” hace referencia a la existencia de propiedades viscosas y elásticas en un material. Cuando un cuerpo es sometido a un esfuerzo o una deformación, en su interior se originan “reacomodos” moleculares que de acuerdo a la estructura del material requerirán tiempos finitos, si estos tiempos son menores al tiempo de observación, el comportamiento de este material se describe como “viscoso”. De forma contraria cuando los reacomodos en el interior del cuerpo se llevan a cabo a tiempos mayores al tiempo de observación, el comportamiento se describe como “elástico” (Rodríguez-Hernández 1997). Algunos materiales que presentan en forma conjunta propiedades típicas de “fluidos viscosos” y de “sólidos elásticos” se denominan **materiales viscoelásticos**. Los geles y algunos productos alimenticios son ejemplo de ello.

### 2.6.5.1 GEL

Un gel está constituido por una o varias macromoléculas o polímeros con capacidad de formar redes que inmovilizan todo el disolvente presente (agua, por lo general). En los geles alimenticios, las macromoléculas suelen ser polisacáridos o proteínas que, de manera previa a la gelificación, adoptan una conformación ordenada e inician una serie de entrecruzamientos entre macromoléculas vecinas, con lo cual se generan grandes zonas de unión que se extienden hasta ocupar todo el volumen de la solución (punto gel). Estos entrecruzamientos pueden ser *permanentes* o de *vida corta*, y se forman y deshacen de manera continua. En consecuencia, un gel puede presentar características típicas de un sólido (si el proceso de gelificación ha concluido y las zonas de unión son estables, de tal forma que al aplicar un esfuerzo al gel éste mantiene su estructura) o de un *fluido viscoso* (si las zonas de unión no son estables y la imposición de un esfuerzo favorece el flujo (Rodríguez-Hernández, 2006b).

### 2.6.5.2 CIZALLA SIMPLE OSCILATORIA DE PEQUEÑA AMPLITUD

Las pruebas de Cizalla Simple de Pequeña Amplitud (SAOS, por sus siglas en inglés), son experimentos que proporcionan información del material a intervalos de tiempo de observación muy cortos. El material es sometido a un esfuerzo (o deformación) oscilatorio sinusoidal a una frecuencia  $\omega$  (Hz, rad/s), si el comportamiento viscoelástico es lineal, la respuesta del material (deformación o esfuerzo) oscilará también sinusoidalmente pero estará fuera de fase con la perturbación aplicada. La diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación así como la amplitud de la deformación (o esfuerzo) resultante, se miden y se utilizan para determinar las funciones materiales propias de este tipo de prueba.

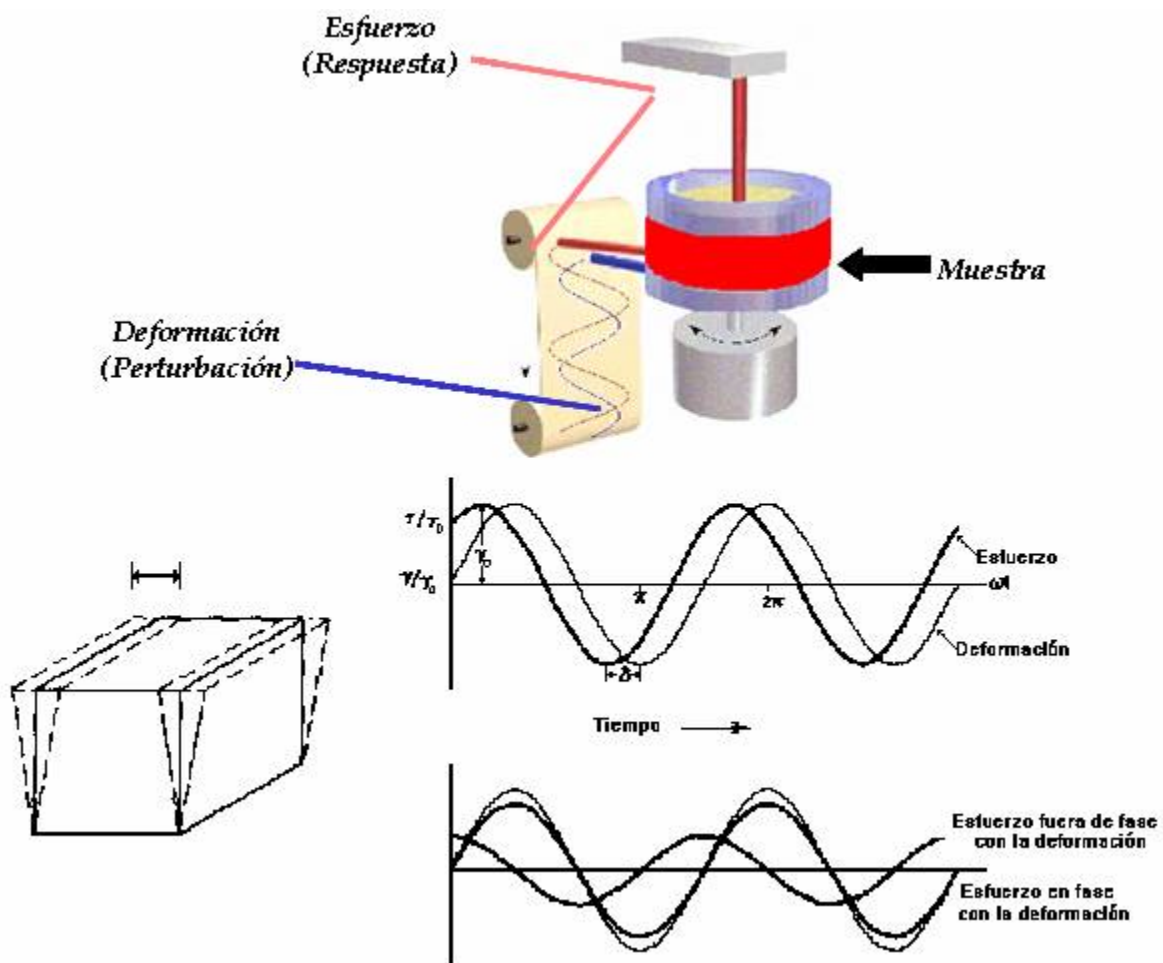


Figura 6. Geometría y perfil de tiempo de un experimento de cizalla simple oscilatoria (Rodríguez-Hernández, 1997).

El desarrollo matemático para la obtención de las funciones materiales ( $G'$  y  $G''$ ,  $\tan \delta$ ,  $\eta'$ ,  $\eta''$ ) en este tipo de experimentos, implica las siguientes suposiciones:

- Efectos de inercia despreciables
- Deformación relativa homogénea
- Oscilación armónica simple
- La amplitud del esfuerzo es proporcional a la amplitud de deformación
- El desfase ( $\delta$ ) es independiente de la amplitud del esfuerzo o deformación aplicada
- Deformación relativa lineal

Este último punto se puede verificar previo al estudio reométrico para garantizar que las funciones materiales obtenidas sean función únicamente del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo o deformación impuesta al material; lo anterior se puede hacer observando el cambio que tienen los módulos o la tangente de delta al incrementar la amplitud de oscilación, manteniendo la frecuencia constante. El intervalo de linealidad se registra donde los módulos se consideran constantes.

La función material “módulo de almacenamiento ( $G'$ )” representa la cantidad de energía que se almacena en el material en cada ciclo de deformación. El módulo de pérdida ( $G''$ ) es un indicativo de la cantidad de energía disipada durante cada ciclo de deformación. Para un sólido perfectamente elástico, donde toda la energía se almacena y recupera en cada ciclo,  $G''$  tendrá un valor de cero y el esfuerzo y deformación estarán en fase ( $\delta=0$ ). Contrariamente, para un líquido perfectamente viscoso, donde toda la energía se disipa en forma de calor,  $G'$  tendrá un valor de cero y el esfuerzo y la deformación estarán desfasados  $90^\circ$ . Por lo tanto para un material viscoelástico, donde tanto la componente elástica como la viscosa están presentes, el ángulo de desfase ( $\delta$ ) tendrá un valor intermedio entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ .

La función material  $\tan \delta$  se define también como un parámetro adimensional que relaciona la energía almacenada y la disipada en cada ciclo de deformación. El valor de delta indica la tendencia del comportamiento del material, para un comportamiento completamente elástico el valor de delta será cero y para un comportamiento completamente viscoso, delta tendrá un valor de  $90^\circ$ , por lo tanto materiales con tangentes de delta con tendencia a cero tendrán un comportamiento reológico donde predomine la componente elástica y viceversa (Rodríguez-Hernández, 1997).



**Capítulo 3****HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN****3.1 HIPÓTESIS**

De acuerdo con la revisión bibliográfica se plantea la siguiente hipótesis:

Es posible obtener polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna con propiedades gelificantes y viscosificantes de interés para la agroindustria.

**3.2 OBJETIVOS****Objetivo General**

Extraer polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna (*Opuntia* spp.) con propiedades reológicas de interés en la agroindustria.

**Objetivos particulares**

- Evaluar el efecto de la temperatura y concentración de agentes secuestrantes de calcio en el rendimiento de extracción de pectinas gelificantes de la cáscara de tuna.
- Determinar las propiedades viscosificantes de las pectinas extraídas de la cáscara de tuna en función de las condiciones de extracción (temperatura y concentración de agentes secuestrantes).
- Determinar las propiedades viscoelásticas de las pectinas extraídas de la cáscara de tuna.

### 3.3 JUSTIFICACIÓN

México es un país con una variedad importante de frutas, lamentablemente muchas de éstas se pierden en la cosecha o no se aprovechan adecuadamente. En México el nopal y la tuna han sido muy apreciados por sus cualidades alimenticias y medicinales, actualmente se cultiva en todo el país aunque la mayor producción del país se registra sólo en 9 estados dentro de los cuales se encuentra el estado de Hidalgo.

Aún cuando México ocupa el primer lugar como productor de tuna a nivel mundial y cuenta con técnicos capacitados para un adecuado aprovechamiento de esta fruta, no ha logrado mejorar su presencia en los mercados internacionales. El consumo de tuna en el país es principalmente como fruta fresca y en menor cantidad en la elaboración de melcocha, miel, jalea y bebidas fermentadas. En reportes recientes se estima que más del 60% de la fruta se pierde en el campo (Consejo Mexicano de Nopal y Tuna A. C. México, 2001) debido a la saturación del mercado en los meses de producción, disminuyendo los precios del fruto y haciendo incosteable su cosecha. Aunado a esto, no se han desarrollado tecnologías de conservación y/o aprovechamiento del fruto a nivel industrial, por lo que es urgente contar con tecnologías viables para el aprovechamiento integral y eficiente de este fruto mexicano.

Recientes estudios químicos y fisicoquímicos de polisacáridos extraídos de la cáscara de tuna han mostrado características similares a las pectinas. La extracción y la caracterización química y funcional de estos polisacáridos podrían dar pauta al aprovechamiento de la cáscara de tuna como una fuente nueva de hidrocoloides viscosificantes y/o gelificantes con potencial uso en la agroindustria, lo cual beneficiaría al cultivo de nopal tunero, hoy en día subaprovechado en nuestro país.

## Capítulo 4

## MATERIALES Y MÉTODOS

## 4.1 ESPÉCIMEN

Se recolectaron y seleccionaron tunas frescas y maduras (Figura 7) de la variedad Alfajayucan (*Opuntia amyclaea*), la cual es predominante en el estado de Hidalgo. Las muestras se obtuvieron durante el período julio-septiembre 2005. La pulpa se extrajo haciendo dos cortes transversales en los extremos del fruto y un corte longitudinal. Las cáscaras se conservaron en un congelador (marca TOR-REY modelo CH15) a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta la realización de los experimentos de extracción. El desarrollo experimental se llevó a cabo en los laboratorios de Fisicoquímica y Análisis Especiales del Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CICyTA) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

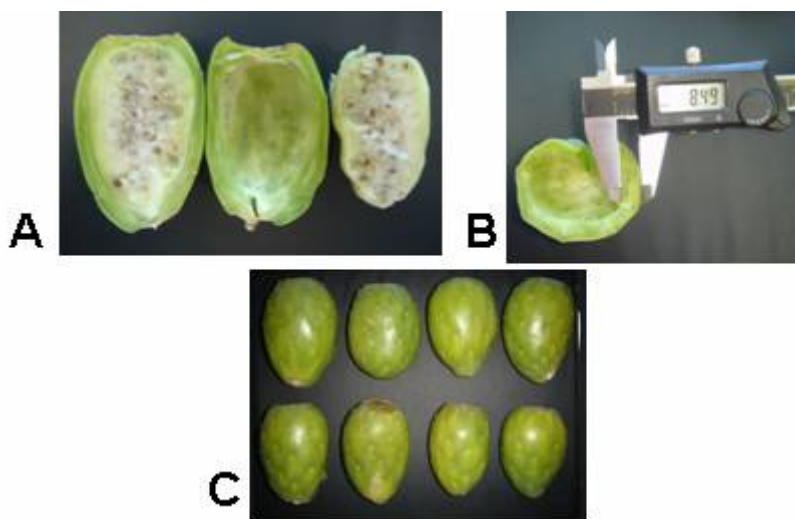


Figura 7. A) Corte longitudinal de frutos frescos de *Opuntia amyclaea* donde se aprecia la pulpa, la cáscara y el fruto completo. B) Grosor promedio ( $6.624 \pm 1.24\text{mm}$ ) de la cáscara de tuna blanca o Alfajayucan (*Opuntia amyclaea*). C) Aspecto de los frutos frescos de *Opuntia amyclaea* utilizados en este estudio.

## 4.2 VARIABLES DE ESTUDIO Y DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la extracción de las pectinas se consideraron como factores de estudio:

- Concentración de E.D.T.A. (Ácido etilen-diamino-tetracético): Agente secuestrante de iones de calcio: 4 niveles
- Temperatura: 3 niveles

Se hizo un diseño experimental completamente al azar (DCA) con arreglo factorial 3x4. La matriz de experimentos se muestra en el Cuadro 15. Cada uno de los 12 tratamientos se realizó por triplicado. La variable de respuesta fue el rendimiento de extracción (R) de polisacáridos tipo pectina ( $\text{g}_{\text{sólidos secos extraídos}}/\text{g}_{\text{cáscara seca}}$ ).

Cuadro 15. Matriz de experimentos

Número de experimento	T (°C)	S (%p/v)
1	60	0.25
2	60	0.5
3	60	1.0
4	60	1.5
5	70	0.25
6	70	0.5
7	70	1.0
8	70	1.5
9	80	0.25
10	80	0.5
11	80	1.0
12	80	1.5

T: Temperatura

S: Concentración de agente secuestrante de calcio E.D.T.A

Se realizó un análisis de varianza hecho con el programa PROC GLM del paquete estadístico SAS® versión 5 (SAS Institute, Cary, NC) y las diferencias entre las medias se obtuvieron mediante una técnica de comparación de medias de Duncan ( $P < 0.05$ ) del mismo paquete.

### 4.3 EXTRACCIONES DE POLISACARIDOS DE LA CÁSCARA DE TUNA

#### a) Nivel frasco agitado

Se realizaron diferentes extracciones acuosas en procesos discontinuos a nivel frasco agitado (1000 mL) con un volumen de operación de 200 mL, utilizando una relación cáscara húmeda/medio acuoso de 30 g/100 mL. Las cáscaras de tuna fueron cortadas en un homogenizador de cuchillas (Moulinex Type 643), hasta obtener un tamaño de partícula suficiente para mantenerlas en suspensión por medio de agitación magnética. El proceso de extracción se diseñó en 3 etapas:

- 1) extracción de polisacáridos solubles en agua a temperatura ambiente (mucílagos)
- 2) extracción de polisacáridos solubles en agua caliente (pectinas y/o mucílagos no gelificantes)
- 3) extracción de polisacáridos que forman zonas de unión con iones calcio, (pectinas solubles en soluciones acuosas de agentes quelantes, pectinas gelificantes)

En la primera etapa la cáscara troceada se suspendió en agua destilada. La extracción se realizó a temperatura ambiente (25 °C), manteniendo agitación magnética constante durante 2 horas. El extracto en solución fue eliminado y el residuo se suspendió en agua destilada durante 2 horas a 60 °C (segunda etapa), usando una parrilla de laboratorio con agitación magnética (Figura 8). Igual que en la etapa anterior, el extracto en solución fue eliminado y el residuo fue usado para la extracción de polisacáridos pécticos gelificantes (tercera etapa). En la tercera etapa se usó como disolvente una solución acuosa de ácido etilendinitrilo tetracético (EDTA). En esta etapa se evaluaron 3 temperaturas de extracción: 60, 70 y 80 °C y 4 concentraciones de EDTA (% p/v): 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5, bajo condiciones constantes de agitación magnética y tiempo de extracción (2 horas). Durante el proceso se llevó un registro del pH del medio acuoso usando un potenciómetro de laboratorio (Thermo Orion modelo 420 A plus).



Figura 8 A) Extracciones de pectinas de cáscara de tuna realizadas a nivel frasco agitado (Volumen de operación= 200 mL).B) Extracciones realizadas en tanque agitado mecánicamente (Volumen de operación= 3 L).

El residuo agotado fue eliminado por filtración y los polisacáridos extraídos se recuperaron del disolvente con etanol al 96 % v/v, usando una relación extracto-filtrado:etanol de 1:1.5 (Figura 9). El polímero obtenido fue secado a 60°C en un horno con convección (SHEL LAB modelo 1380FX) durante 24 a 36 horas, triturado en un mortero y pulverizado en un molino de café doméstico (Krupps GVX-2).

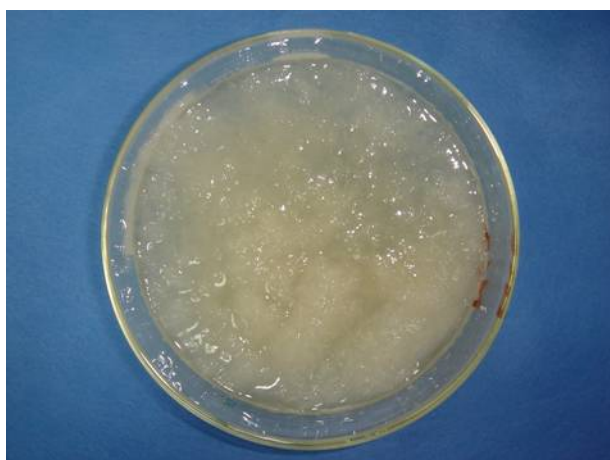


Figura 9. Recuperación de los polisacáridos extraídos de la cáscara de tuna por medio de precipitación con etanol al 96% v/v.

**b) Nivel tanque agitado mecánicamente**

Con la finalidad de obtener muestras de pectinas para la caracterización fisicoquímica y reológica, se llevaron a cabo experimentos de extracción a nivel tanque agitado, para lo cual se usó un tanque enchaquetado de vidrio de 5 L (FA-5000, SEV) y un mezclador de laboratorio (LabMaster Mixer LIGHTNIN<sup>AE</sup> SPX Process Equipment modelo L1U10F) provisto de control de torca, velocidad y sonda de temperatura, se usó un impulsor tipo turbina modelo A310 de la misma compañía colocado a un tercio de la base del reactor (Figura 8B). En esta escala sólo se reprodujeron los experimentos 2 y 7 (Cuadro 15) con el objetivo de realizar la caracterización de pectinas obtenidas en procesos con bajos y altos rendimientos de extracción, respectivamente.

Las condiciones del proceso fueron:

Volumen de operación: 3 L

Relación cáscara húmeda/medio: 30g/100 mL

Agitación: 550 rpm

Temperatura de la tercera etapa de extracción: 60° (experimento 2) y 70°C (experimento 7)

Tiempo en la tercera etapa: 2 h

Concentración de agente secuestrante: 0.5% (p/v) experimento 2 y 1.0% (p/v) experimento 7.

La recuperación del polímero se realizó de la misma forma que en los experimentos a escala frasco agitado.

### 4.3.1 DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO

Para cada tratamiento se reportó como rendimiento de extracción (R):

$$R = \frac{\text{masa de polímero seco extraído, libre de cenizas}}{\text{masa de cáscara seca de tuna}} = \frac{m_{SSE}}{m_{CS}} \quad (6)$$

En cada experimento se determinaron los sólidos secos totales, tanto en la cáscara de tuna (muestra húmeda) como en el extracto obtenido (polímero seco, Figura 10), y el contenido de cenizas en el polímero seco. Se realizaron 3 réplicas de cada tratamiento y los resultados se sometieron a un análisis de varianza con comparación de medias de Duncan ( $P < 0.05$ ).



Figura 10. Polisacárido seco, pulverizado, extraído de la cáscara de tuna.

### 4.3.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y REOLÓGICA

#### 4.3.2.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

La caracterización fisicoquímica de los polímeros extraídos de la cáscara de tuna consistió de los siguientes análisis:



**a) Humedad.** Se determinó por desecación de 0.4 g de muestra en cápsulas de aluminio (puestas previamente a peso constante) en una estufa de secado a 100° C durante 24 horas (Shell Lab, Modelo 1380FX). El porcentaje de humedad se calculó usando la Ecuación 7.

$$\% \text{ Humedad (m/m)} = \frac{(C_m - C_{ms})}{m} * 100 \quad (7)$$

Donde:

$C_m$  = Masa de la cápsula con la muestra húmeda (g)

$C_{ms}$  = Masa de la cápsula con la muestra seca (g)

$m$  = Masa de la muestra (g)

**b) Cenizas.** Se colocaron 0.15 g de muestra (pectina o cáscara húmeda de tuna) en crisoles de porcelana previamente puestos a peso constante. La muestra se calcinó bajo la flama de un mechero hasta obtener cenizas claras, posteriormente la muestra se colocó en una mufla precalentada a 200°C (Lundberg/Blue con No. de serie BH51700), continuando la calcinación a 550°C durante 8 horas. La muestra se enfrió en un desecador y se pesó. El contenido de cenizas se determinó con la Ecuación 8.

$$\% \text{ Cenizas (m/m)} = \frac{(C_c - C)}{m} * 100 \quad (8)$$

Donde:

$C_c$  = Masa del crisol con cenizas (g)

$C$  = Masa del crisol seco (g)

$m$  = Masa de la muestra (g)

**c) Extracto etéreo.** La determinación del extracto etéreo se realizó en una unidad de extracción Büchi Extraction System B-81 (No. de serie BUL 36681), usando como disolvente éter de petróleo. Se llevaron a peso constante vasos de extracción Büchi y cartuchos de celulosa, en los cuales se colocaron 0.3 g de muestra (pectina o cáscara de tuna) y se fijaron en la unidad de extracción. Se seleccionó el programa

de extracción “tipo Soxhlet” en el equipo. El primer paso, conocido como extracción, consistió en el calentamiento del disolvente, posterior a eso continuó el paso de “lavado” que inicia a partir de que haya quedado la primer copa vacía de disolvente, estas dos operaciones duraron aproximadamente 3 horas 45 minutos. Después de terminado el proceso anterior se recuperó el disolvente (etapa de secado) y los vasos se secaron en una estufa a 100 °C para eliminar el exceso de éste. Los vasos se enfriaron en un desecador y se pesaron para determinar la cantidad de extracto etéreo extraído mediante la Ecuación 9.

$$\% \text{ Extracto etéreo (m/m)} = \frac{(M_{et} - M_s)}{m} \quad (9)$$

Donde:

$M_{et}$  = Masa del vaso con el extracto etéreo (g)

$M_s$  = Masa del vaso seco (g)

$m$  = Masa de la muestra (g)

**d) Nitrógeno total.** Se determinó con el método Kjeldahl, el cual consta de 2 pasos, una digestión y una destilación. En la digestión se destruyen los compuestos orgánicos con ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ). Se utiliza sulfato de cobre II ( $CuSO_4$  II) y sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ) como catalizadores. Este último eleva el punto de ebullición y acelera el proceso, lo cual provoca que el nitrógeno se convierta en sulfato de amonio. La muestra digerida se destila en presencia de hidróxido de sodio (NaOH). Por acción de NaOH el amonio ( $NH_4$ ) se transforma en amoniaco ( $NH_3$ ). El destilado se recoge en una solución de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) diluido y se valora con ácido clorhídrico (HCl) en presencia de rojo de metilo como indicador (AOAC, 1998).

El procedimiento seguido en este trabajo se describe a continuación:

Se depositaron 0.2 g de cada una de las muestras de pectina obtenida en los diferentes tratamientos en un matraz Kjeldahl, al cual se le adicionaron 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 3 g de mezcla digestora (90.9% de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 9.1% de CuSO<sub>4</sub>). La muestra se digirió en la unidad digestora del equipo microkjeldahl (Büchi Labortechnik, 426) durante 1.15 h (20 min. en el nivel 4, 25 min. en el nivel 8). Una vez digerida la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se adicionaron 20 mL de agua destilada. La muestra digerida y enfriada se destiló en la unidad de destilación del equipo (Büchi Destillation Unit B-316) donde se le adicionó NaOH al 40% p/p en exceso y se procedió a destilar durante 3 min. El destilado fue recibido en 30 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 4% p/p. Éste se valoró con HCl 0.1 N usando rojo de metilo como indicador. La concentración de nitrógeno total (N) en cada una de las muestras se determinó con la Ecuación 10. Las determinaciones se realizaron por duplicado en cada una de las muestras.

$$N = \frac{(V - V_0)(N_{HCl})(meq)}{M_m} \quad (10)$$

Donde:

N= Nitrógeno total (g<sub>nitrógeno</sub>/g<sub>muestra</sub>)

V= Volumen de HCl gastados en el problema (mL)

V<sub>0</sub>= Volumen de HCl gastados en el blanco (mL)

N<sub>HCl</sub>= Normalidad del HCl (miliequivalentes/mL)

meq= Peso equivalente del nitrógeno (g/miliequivalentes)≅0.014

M<sub>m</sub>= Masa de la muestra (g)

Todas las determinaciones, excepto las de nitrógeno, se realizaron por triplicado. La cáscara de tuna también fue analizada con el fin de conocer su composición química.

### 4.3.2.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Los experimentos de reometría se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado AR-2000, TA Instruments (Figura 11B) usando la geometría de cilindros concéntricos de doble pared (Figura 11C) y cono y plato (Figura 11D). La elección de la geometría estuvo en función de la estabilidad del valor de torca en el equipo. Para determinaciones más sensibles se usó la geometría de cilindros concéntricos de doble pared. Todas las determinaciones se realizaron a  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y los resultados son el promedio de al menos dos réplicas experimentales.

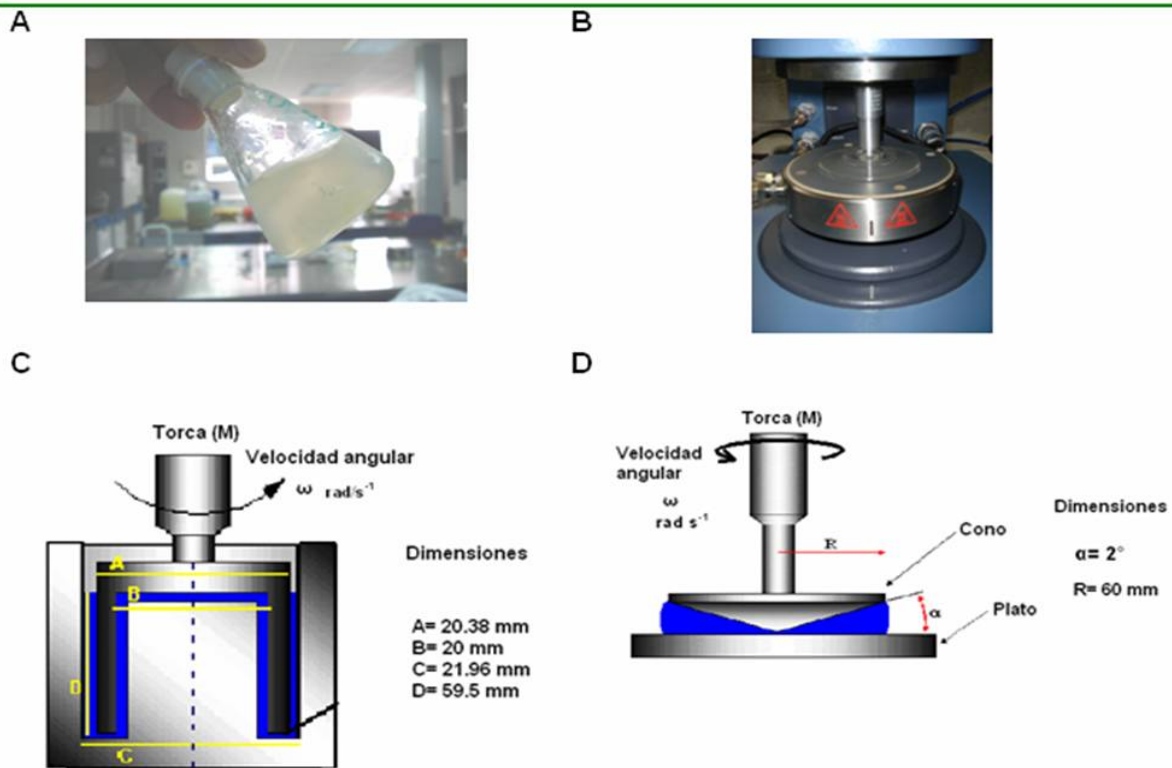


Figura 11 A) Dispersiones acuosas de pectinas de cáscara de tuna preparadas para las pruebas reológicas. B) Geometría de cono y plato del reómetro AR 2000 usada en la determinación de los parámetros reológicos de los polisacáridos extraídos. C) Dimensiones de la geometría de cilindros concéntricos. D) Dimensiones de la geometría de cono y plato.

La caracterización reológica consistió en dos tipos de pruebas: Pruebas de cizalla simple estacionaria y pruebas de cizalla de pequeña amplitud.

#### a) Pruebas de cizalla simple estacionaria

Se prepararon dispersiones acuosas al 1% y al 2 % p/p de los polisacáridos extraídos (Figura 11 (A)). Las dispersiones se calentaron hasta  $\approx 80-85^{\circ}\text{C}$  en una parrilla con agitación magnética, una vez disuelto el polímero, las soluciones se enfriaron a temperatura ambiente. Con una pipeta automática se colocaron 2300  $\mu\text{L}$  de cada solución de polisacárido sobre el plato de la geometría del equipo. Las muestras fueron cizalladas en el intervalo de 0.01 a 400  $\text{s}^{-1}$  dando un tiempo de estabilización del flujo de 30 s en cada valor de velocidad de deformación. Concluido este periodo de cizallamiento se realizó otra curva de flujo en el intervalo de velocidad de corte de 400 a 0.005  $\text{s}^{-1}$ , dando el mismo tiempo de estabilización de flujo en cada valor de velocidad de corte, para verificar si existía dependencia de las propiedades reológicas con el tiempo (tixotropía). Las curvas de flujo para cada muestra se determinaron a partir de los datos, esfuerzo-velocidad de cizalla, provenientes de señales de torca estables. Los resultados, esfuerzo vs velocidad de cizalla fueron ajustados al Modelo de Ostwald de Waele (Ecuación 11) o al Modelo de Herschel-Bulkley (Ecuación 12) usando el algoritmo de regresión no lineal Marquardt-Levenberg del software Sigma Plot® versión 9.0.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (11)$$

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (12)$$

A partir de los datos de regresión se determinaron los parámetros reológicos K: índice de consistencia ( $\text{Pa s}^n$ ), n: índice de flujo (adimensional) del Modelo de Ostwald de Waele y  $\sigma_0$ : esfuerzo de cedencia (Pa) del Modelo de Herschel-Bulkley. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) se usó como criterio de ajuste.

**b) Pruebas en cizalla oscilatoria de pequeña amplitud**

Se prepararon dispersiones acuosas al 2% p/p de los polisacáridos extraídos (Figura 11A). Las dispersiones se calentaron hasta 80 °C y se adicionó una solución de CaCl<sub>2</sub> al término del calentamiento para promover la gelificación de manera tal que la concentración final de CaCl<sub>2</sub> en las muestras fuera 0.005 M. Las dispersiones recién preparadas y calientes (~60°C) se colocaron en la geometría del reómetro, en donde se enfriaron hasta 25 °C. Posteriormente se llevaron a cabo pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud en la zona de viscoelasticidad lineal.

- a) Evolución de los módulos dinámicos,  $G'$  y  $G''$  con el tiempo. Este procedimiento se realizó para verificar el estado estacionario de los módulos previo a la obtención del espectro mecánico dinámico. Las pruebas consistieron en cizallar sinusoidalmente las muestras a un esfuerzo determinado ( $\sigma_0$ ), cuyo valor garantice la “no destrucción” de la estructura de la muestra (determinación en la zona lineal de viscoelasticidad). Las muestras fueron cizalladas a una frecuencia constante de 1 Hz durante 60 minutos a 25 °C.
- b) Espectro mecánico dinámico: Se determinaron de los módulos dinámicos:  $G'$  y  $G''$  en función de la frecuencia de oscilación ( $\omega$ ). Esta prueba se realizó sometiendo la muestra a un esfuerzo constante de oscilación ( $\sigma_0$ ), cuyo valor se estimó *a priori* considerando la “no destrucción” de la estructura de la muestra. Las determinaciones se realizaron a 25 °C en el intervalo de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s.
- c) Barrido de deformación ( $\gamma$ ) a frecuencia de oscilación constante=1 Hz. Esta prueba se realiza para verificar que el esfuerzo,  $\sigma_0$ , usado en las pruebas anteriores se encuentra dentro de la zona lineal de viscoelasticidad. De no cumplirse esta condición, la prueba se invalida, se prepara una muestra nueva ajustando el valor de  $\sigma_0$  de tal forma que los experimentos se realicen la zona de

viscoelasticidad lineal. Los barridos de deformación se realizaron a 25°C controlando la torca del equipo desde su valor mínimo detectable (10  $\mu\text{N m}$ ) hasta un valor de torca que generara valores de deformación no mayores al 100% (~10 000  $\mu\text{N m}$ ).

Todas las determinaciones se realizaron por duplicado y los resultados son el promedio de las réplicas.

## Capítulo 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 EXTRACCIÓN DE POLISACÁRIDOS

El Cuadro 16 muestra los rendimientos de extracción de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna, a nivel frasco agitado, de acuerdo con las condiciones de extracción establecidas en el diseño experimental. Con la finalidad de determinar si en los procesos de extracción que generaron mayores rendimientos (i.e. concentraciones de EDTA  $\geq 1.0\%$ ) se obtenían polisacáridos con mayores impurezas, principalmente debido a un incremento en la concentración de sales en los extractos; se procedió a determinar contenido de cenizas en los polímeros extraídos en los distintos tratamientos. El Cuadro 17 muestra el análisis de contenido de cenizas en los polímeros obtenidos en cada tratamiento. Se puede observar que al incrementar la cantidad de EDTA hasta 1.5% en el proceso de extracción, se obtienen extractos con mayor cantidad de impurezas, es decir, las muestras de polímero presentaron valores altos de cenizas ( $>19\%$ ); mientras que en las concentraciones de 0.25 a 1.0% de EDTA los polisacáridos extraídos tienen concentraciones de cenizas muy parecidas entre ellos, a excepción del polímero obtenido a 60°C y 0.5% EDTA, el cual presentó el valor mínimo de cenizas. Consecuentemente, a los resultados del Cuadro 16 se les ha eliminado la contribución de las sales presentes en los polímeros recuperados (cenizas).

Como se puede observar en el Cuadro 16, los rendimientos de extracción aparentemente no fueron afectados al incrementar la temperatura en cada nivel de agente quelante usado, a excepción de la extracción realizada a 60°C con 1.0% de EDTA. Por el contrario, sí se encontraron diferencias significativas en el rendimiento de extracción, independientemente de la temperatura, en función de la concentración de EDTA. El incremento en el nivel de agente quelante de 0.25 a 1.5% incrementó hasta en un factor de diez el rendimiento de extracción.



Cuadro 16. Rendimiento de extracción de polisacáridos pécticos de la cáscara de tuna (g/g) en función de la temperatura del proceso y concentración de secuestrante de calcio (EDTA). Los resultados están expresados en base seca.

Temperatura (°C)	EDTA (% p/v)			
	0.25	0.5	1.0	1.5
60	0.019 ± 0.001 <sup>e</sup>	0.028 ± 0.002 <sup>dce</sup>	0.041 ± 0.003 <sup>dc</sup>	0.190 ± 0.021 <sup>a</sup>
70	0.020 ± 0.009 <sup>de</sup>	0.032 ± 0.002 <sup>dce</sup>	0.076 ± 0.016 <sup>b</sup>	0.180 ± 0.005 <sup>a</sup>
80	0.018 ± 0.005 <sup>e</sup>	0.042 ± 0.003 <sup>c</sup>	0.087 ± 0.018 <sup>b</sup>	0.190 ± 0.018 <sup>a</sup>

Medias con la misma letra en cada renglón y en cada columna no presentan diferencias significativas con una técnica de comparación de medias de Duncan ( $P < 0.05$ ).

Cuadro 17. Contenido de cenizas (% p/p en base seca) en muestras de polisacáridos pécticos extraídos de la cáscara de tuna. Resultados en función de la temperatura de extracción y cantidad de secuestrante de calcio (EDTA).

Temperatura (°C)	EDTA (% p/v)			
	0.25	0.5	1.0	1.5
60	18.559 ± 1.459 <sup>ed</sup>	12.897 ± 1.612 <sup>a</sup>	17.111 ± 0.486 <sup>cbd</sup>	21.411 ± 0.315 <sup>f</sup>
70	16.270 ± 0.345 <sup>b</sup>	17.197 ± 0.693 <sup>cbd</sup>	16.418 ± 0.625 <sup>cb</sup>	20.178 ± 1.344 <sup>fe</sup>
80	15.438 ± 0.689 <sup>b</sup>	16.589 ± 0.384 <sup>cb</sup>	17.462 ± 0.351 <sup>cd</sup>	19.575 ± 1.230 <sup>fe</sup>

Medias con la misma letra en cada renglón y en cada columna no presentan diferencias significativas con una técnica de comparación de medias de Duncan ( $P < 0.05$ ).

La Figura 12 muestra el rendimiento obtenido en las extracciones de pectina de cáscara de tuna en función de la concentración de EDTA en las diferentes temperaturas de extracción. En esta figura se puede observar que el rendimiento de extracción se incrementa al aumentar la cantidad de agente quelante (EDTA), lo cual puede atribuirse a que el incremento en este agente secuestrante de iones calcio facilita la liberación de polisacáridos unidos por calcio en la estructura celular de la cáscara de tuna, incrementando la concentración del extracto en el medio acuoso. En las concentraciones de EDTA usadas en este estudio se observa una tendencia creciente en el rendimiento de extracción de pectinas al incrementar la concentración de agente quelante. No fue posible determinar si existe una concentración óptima ya que el intervalo de concentración de EDTA fue estrecho; sin embargo, en este estudio concentraciones iguales o mayores a 1.5% generaron sobresaturación de sal en el medio acuoso.

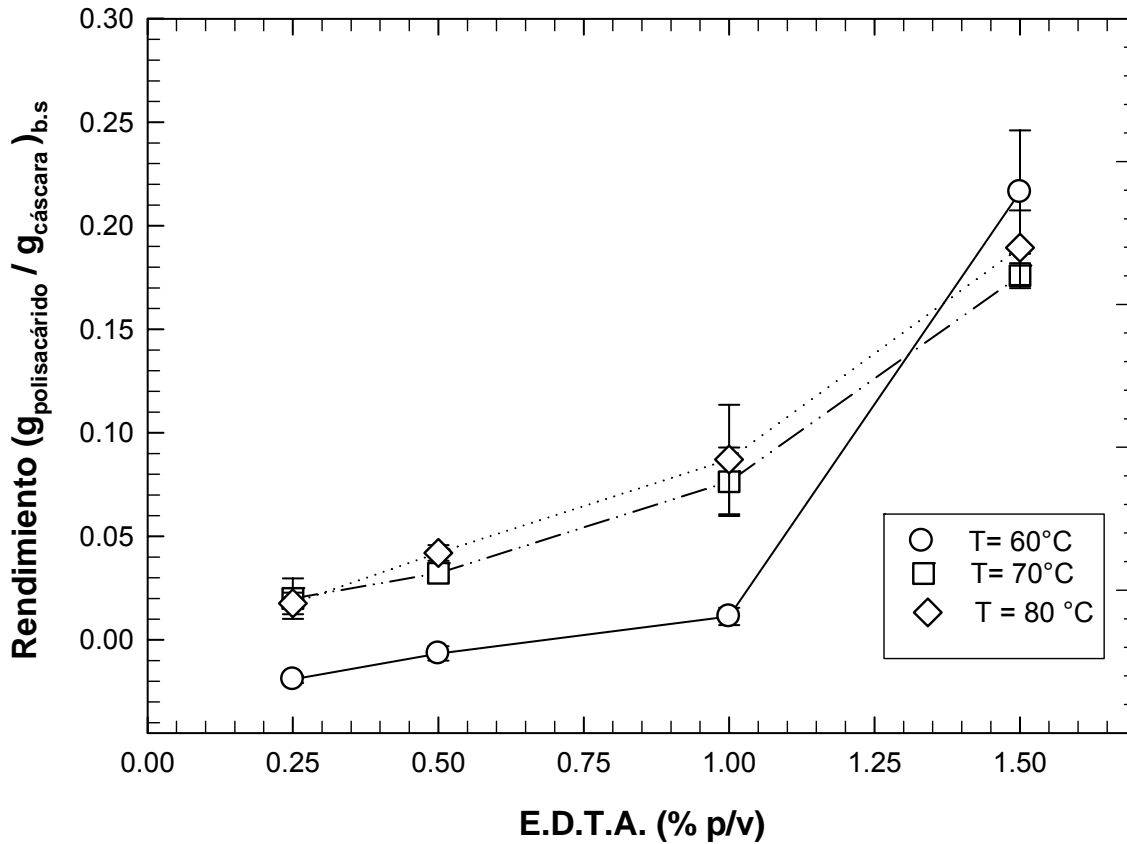


Figura 12. Rendimiento de extracción de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna en función de la temperatura de extracción y del porcentaje de agente quelante de calcio (EDTA).

Los rendimientos de extracción obtenidos en este trabajo pueden ser comparados con algunos reportados en la literatura, usando tanto condiciones ácidas (comúnmente usadas para extraer pectinas cítricas) como acuosas. En el Cuadro 18 se observan rendimientos en base seca que van desde 0.12% hasta 12.4% para pectinas de la cáscara de tuna (Forni *et al.*, 1994; Habibi *et al.*, 2004a). Sin embargo, las variedades de tuna que usó cada autor y las condiciones de extracción difieren a las usadas en este estudio. En la mayoría de los trabajos reportados se ha utilizado *Opuntia ficus indica* y pocos trabajos han evaluado el efecto de las condiciones de proceso en el

rendimiento de extracción de pectinas de cactáceas. Por otra parte es importante destacar que de acuerdo a los estudios encontrados, los rendimientos de extracción de pectinas de tuna, usando agentes quelantes, son mayores a los reportados para mucílagos y pectina de nopal.

Comparando los rendimientos de extracción de trabajos previos (Cuadro 18) con los obtenidos en este trabajo, se puede confirmar que las condiciones de extracción son determinantes en el rendimiento obtenido, factores como la temperatura, velocidad de agitación, concentración de agente quelante, tiempo, pH e incluso tamaño de partícula y grado de maduración del fruto influyen en la lixiviación de solutos en el proceso. Sin embargo, la evaluación del efecto de cada uno de estos parámetros en el proceso de extracción se complica experimentalmente. De acuerdo a los resultados de nuestro estudio, en donde el tamaño de partícula, el tiempo, la relación sólido-disolvente, la velocidad de agitación y el pH se mantuvieron constantes, se observó que el rendimiento de extracción es mayormente afectado cuando el contenido de agente quelante en el medio acuoso se incrementa. En contraste, la temperatura, en los niveles usados en este estudio, aparentemente ejerce un efecto menos importante en el rendimiento de extracción (Cuadro 16).

Cuadro 18. Valores de rendimiento obtenidos durante la extracción por lote de distintos tipos de pectinas o mucílagos de nopal y tuna.

Tipo de polisacárido	Condiciones de extracción	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de extracción (h)	Rendimiento (% p/p) en base seca	Referencia
Pectina de cáscara de tuna (proceso ácido)	Ácida	NR	NR	0.12	Forni <i>et al.</i> , 1994
Mucílago de nopal	Acetona	NR	0.5	NR	Medina-Torres <i>et al.</i> , 2000
Polisacáridos de cáscara de tuna	Acuosa a temperatura ambiente	NR	48	7.3	Majdoub <i>et al.</i> , 2001a
Polisacáridos de cáscara de tuna	Acida/Alcohólica (pH=2, 80°C)	NR	2	7.0	Majdoub <i>et al.</i> , 2001a
Mucílago de nopal	Acuosa (85°C)	NR	0.2	0.07	Goycoolea y Cárdenas, 2003
Pectina gelificante de nopal	Alcalina con agentes quelantes	NR	1.0	0.6	Goycoolea y Cárdenas, 2003
Pectina de cáscara de tuna (soluble en agua)	Acuosa (60°C, 2 etapas)	NR	2 (2 veces)	6.1	Habibi <i>et al.</i> , 2004a
Pectina de cáscara de tuna (soluble en agentes quelantes)	Acuosa con agentes quelantes (60°C)	NR	2 (2 veces)	12.4	Habibi <i>et al.</i> , 2004a
<b>Pectina gelificante de cáscara de tuna</b>	<b>Acuosa con agentes quelantes</b>	<b>550</b>	<b>2</b>	<b>1.9 (0.25% EDTA, 60°C)</b> <b>19 (1.5% EDTA 60°C)</b>	<b>Presente trabajo*</b>

\*Se presentan los resultados de sólo dos condiciones de extracción usadas en este trabajo (valor máximo y mínimo)

NR= No Reportado

## 5.2 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE SOLUCIONES DE PECTINA EXTRAÍDA DE LA CÁSCARA DE TUNA

El comportamiento reológico de dispersiones acuosas de las pectinas obtenidas fue evaluado en condiciones de flujo de cizalla simple estacionaria y las curvas de flujo obtenidas se ajustaron al modelo de Ostwald-de Waele (Ley de la potencia). Los resultados mostraron diferentes comportamientos en función de las condiciones de extracción usadas. La Figura 13 muestra los parámetros del modelo de Ostwald de Waele de dispersiones de pectina al 1% (p/p) obtenidas en el presente estudio. En esta figura se evidencia que las pectinas extraídas con concentraciones de EDTA  $\geq 1.0\%$ , en las tres temperaturas de extracción evaluadas, presentan propiedades menos viscosificantes ( $K < 0.03 \text{ Pa s}^n$ ) y tendientes a comportamientos newtonianos o débilmente pseudoplásticos ( $n > 0.8$ ). Por otra parte, las extracciones con EDTA  $< 1.0\%$  dieron lugar a pectinas con mayor pureza (menor contenido de cenizas de acuerdo a la sección previa), lo cual puede explicar los valores mayores de K (0.02 a 0.19 Pa s<sup>n</sup>) y los valores de n (0.6 a 0.87) característicos de soluciones poliméricas pseudoplásticas. Es importante destacar que la extracción a 60°C con 0.25 y 0.5% de EDTA, generó las pectinas más viscosificantes y más fluidificantes a la cizalla, lo cual para el último caso se puede deber al contenido menor de cenizas que presenta este extracto (Cuadro 17). Sin embargo, se requieren estudios químicos que revelen rasgos estructurales de los polímeros obtenidos para discutir sus propiedades reológicas en términos de su estructura. De acuerdo a lo anterior, es evidente que las condiciones de extracción que generan mayores rendimientos dan lugar a productos con propiedades reológicas pobres (bajos índices de consistencia y baja pseudoplasticidad). Por el contrario, se obtuvieron pectinas pseudoplásticas con índices de consistencia mayores cuando éstas se extraen usando bajas temperaturas y bajas concentraciones de agente secuestrante de calcio (i.e. 60°C, 0.5% EDTA), las propiedades reológicas de estas pectinas son incluso superiores a aquéllas soluciones acuosas de pectinas cítricas comerciales como se observa en el Cuadro 19 (ejemplo: Pectina cítrica Kelco®,  $K=0.007 \text{ Pa s}^n$ ,  $n= 1$  (bajo metoxilo) y Pectina DERMET,  $K=0.022 \text{ Pa s}^n$ ,  $n=0.94$  (alto metoxilo)).

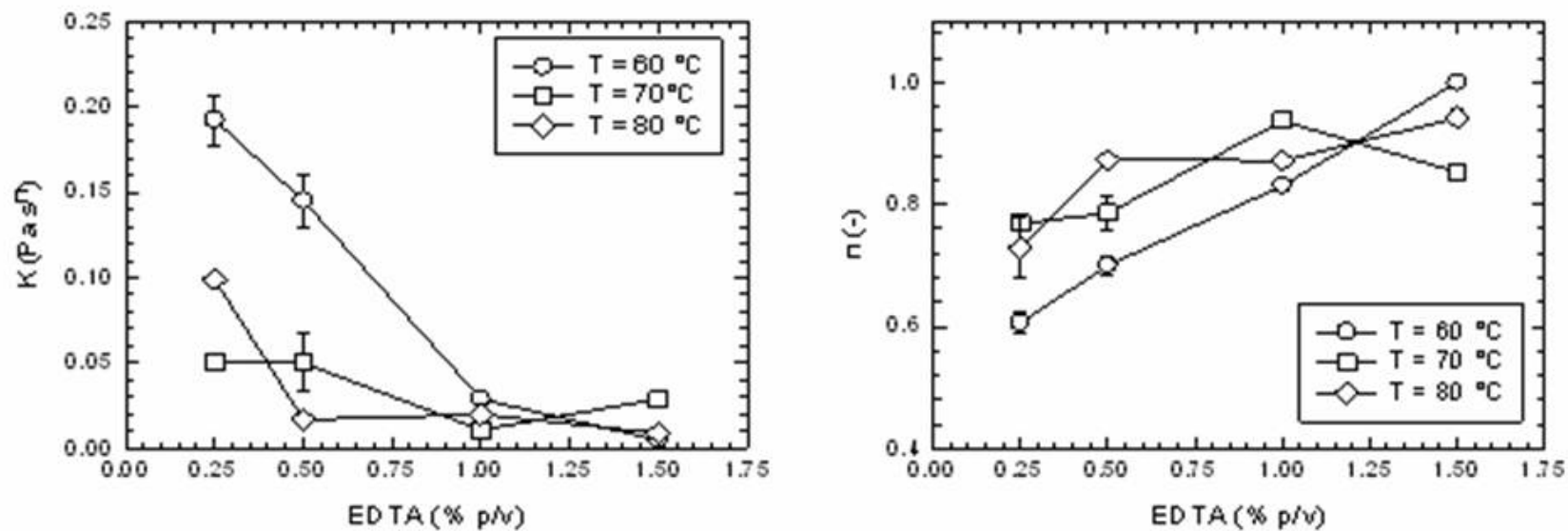


Figura 13. Parámetros del modelo de Ostwald de Waele,  $K$  y  $n$ , de dispersiones acuosas al 1 % p/p de pectinas extraídas de la cáscara de tuna, en función de las condiciones de extracción: temperatura y concentración de agente secuestrante de calcio (EDTA). Determinaciones realizadas a 25°C.

Cuadro 19. Parámetros del modelo de Ostwald de Waele de soluciones acuosas al 1% p/p de pectinas extraídas de la cáscara de tuna y pectinas comerciales. Parámetros en función de las condiciones de extracción.

<b>T=60°C</b>								
	<b>0.25% EDTA</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.5 % EDTA</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>1.0% EDTA</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>1.5% EDTA</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
K(Pa s <sup>n</sup> )	0.192±0.0147	0.996	0.145±0.0148	0.999	0.029±0.0002	0.999	0.005±0.0001	0.999
n(-)	0.606±0.0158		0.700±0.0155		0.831±0.0021		1.001±0.0038	
<b>T=70°C</b>								
K Pa s <sup>n</sup> )	0.0510±0.0045	0.999	0.050±0.0167	0.999	0.011±0.0001	0.999	0.029±0.0032	0.999
n(-)	0.769±0.0132		0.786±0.0292		0.937±0.0035		0.853±0.0124	
<b>T=80°C</b>								
K(Pa s <sup>n</sup> )	0.099±0.0350	0.999	0.017±0.0012	0.999	0.020±0.0011	0.999	0.009±0.0012	0.999
n(-)	0.729±0.0512		0.873±0.0007		0.872±0.0048		0.942±0.0131	

#### Muestras de pectinas comerciales

	Pectina KELCO *BM	<b>R<sup>2</sup></b>	Pectina DERMET *AM	<b>R<sup>2</sup></b>	Pectina CÍTRICO *BMBR	<b>R<sup>2</sup></b>
K(Pa s <sup>n</sup> )	0.007±0.0004	0.999	0.022±0.0008	0.999	0.007±0.0001	0.999
n(-)	1.00±0.0060		0.950±0.0034		1.02±0.0032	
	Pectina CÍTRICO *AM EA	<b>R<sup>2</sup></b>	Pectina CÍTRICO *BMMR	<b>R<sup>2</sup></b>	Pectina CÍTRICO *BMAR	<b>R<sup>2</sup></b>
K(Pa s <sup>n</sup> )	0.012±0.0002	0.999	0.007±0.0001	0.999	0.009±0.0001	0.999
n(-)	0.981±0.0008		1.021±0.0030		1.015±0.0014	

\*Abreviaturas:

BM= Pectina de Bajo metoxilo

AM= Pectina de Alto Metoxilo

BMBR= Pectina de Bajo Metoxilo de Baja Reactividad con Ca<sup>++</sup>

HMEA= Pectina de Alto Metoxilo Estandarizada con Azúcar

BMMR= Pectina de Bajo Metoxilo Media Reactividad con Ca<sup>++</sup>

BMAR = Pectina Bajo Metoxilo Alta Reactividad con Ca<sup>++</sup>

### 5.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Debido a la escala de los experimentos (i.e. frasco agitado de 1000 mL), se reprodujeron dos condiciones de extracción a nivel reactor de laboratorio ( $V_T=5L$ ) para obtener muestra suficiente de pectinas para los análisis fisicoquímicos y reológicos. Se decidió reproducir las condiciones: 60°C con 0.5% EDTA y 70°C con 1.0% EDTA, tomando en consideración:

- a) La pureza del extracto no fue significativamente diferente usando EDTA en el intervalo de concentración de 0.25 a 1.0%
- b) Los mayores rendimientos de extracción se obtuvieron al incrementar el porcentaje de EDTA (a excepción de la extracción a 60°C usando 1% EDTA cuyo rendimiento es similar a los obtenidos usando 0.5% EDTA)
- c) En el intervalo de 60 a 80 °C, la temperatura no tuvo un efecto importante en el rendimiento de extracción

En el Cuadro 20 se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados a algunas muestras de pectinas extraídas y al lote de cáscara de tuna usado en este estudio. No obstante que la pectina extraída a 70°C y 1.0% de EDTA posee menor contenido de humedad y mayor contenido de cenizas, lo cual puede deberse a un arrastre de minerales en la recuperación de pectinas; de forma general, las pectinas analizadas no muestran diferencias importantes en su composición proximal. Sin embargo, es necesario realizar un análisis más detallado de su composición química que incluya la composición de azúcares, grado de esterificación, contenido de ácidos urónicos, etc; además de parámetros fisicoquímicos como el peso molecular promedio, distribución de pesos moleculares, viscosidad intrínseca; que contribuirían a discutir las propiedades reológicas y funcionales de estas pectinas en términos de su estructura química.



Actualmente se dispone de pocos reportes de la composición de azúcares de polisacáridos extraídos de la piel de frutos de *Opuntia ficus indica* (Cuadro 10, Capítulo 2). Los estudios realizados hasta ahora coinciden en que tanto arabinosa como galactosa son los azúcares mayoritarios en los polisacáridos pécticos de cáscara de tuna, pero no se encontraron estudios concluyentes con relación a la estructura química de estas pectinas. Recientemente se propuso una estructura para una fracción de polisacáridos de tuna, la cual consiste en una cadena principal de O-( $\alpha$ -D-ácido galacturónico)-(1 $\rightarrow$ 2)-L-ramnosa con extensas ramificaciones de galactosas y cadenas largas de arabinosa (Habibi *et al.*, 2004b). Sin embargo, de acuerdo a los autores, esta estructura puede tener variaciones.

Cuadro 20. Análisis proximal de algunas pectinas extraídas en tanque agitado mecánicamente y del lote de cáscara de tuna usado en este estudio.

Parámetros	Cáscara de tuna	Pectina extraída a 60°C y 0.5% p/v de EDTA	Pectina extraída a 70° C y 1.0% p/v de EDTA
Humedad (%p/p)	80.95 $\pm$ 0.38	6.11 $\pm$ 1.56	3.42 $\pm$ 0.07
Cenizas (%p/p)*	11.50 $\pm$ 1.07	18.75 $\pm$ 1.34	19.35 $\pm$ 0.93
<sup>a</sup> Proteína (%p/p)*	0.03 $\pm$ 0.0028	0.10 $\pm$ 0.01	0.11 $\pm$ 0.005
Extracto etéreo (%p/p)*	0.84 $\pm$ 0.1633	1.40 $\pm$ 0.41	1.56 $\pm$ 0.05

<sup>a</sup>Utilizando un factor de 6.25

\*Datos reportados en base seca

## 5.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Se realizaron pruebas de reometría estacionaria y reometría dinámica de soluciones más concentradas de pectina que las reportadas en el Cuadro 19 (i.e 2% p/p), con la finalidad de evaluar el comportamiento reológico en un intervalo amplio de velocidad de deformación, lo cual implica obtener señales de torca dentro del límite de sensibilidad del reómetro que se garantiza incrementando la concentración del polímero. Por otra parte, las pectinas extraídas de la cáscara de tuna son sensibles al calcio y mostraron

características gelificantes en presencia de este ión, por lo que la reometría de las soluciones de estas pectinas se comparó con la correspondiente a una pectina cítrica comercial con propiedades gelificantes, líder en el mercado de hidrocoloides, “GENU® Pectin type LM-5 CS, CP Kelco”. Para los estudios reológicos sólo se usaron muestras de pectina extraídas bajo las dos condiciones siguientes: 60°C con 0.5% EDTA y 70°C con 1.0% EDTA (pectinas extraídas a nivel tanque agitado mecánicamente de laboratorio).

#### **a) Pruebas reológicas en cizalla estacionaria**

En la Figura 14 se muestra las curvas de flujo de soluciones acuosas de pectina cítrica comercial (GENU® Pectin type LM-5 CS, CP Kelco) con un grado de esterificación del 9%, y pectinas extraídas en este estudio (60°C y 0.5% de EDTA y 70°C y 1% de EDTA) las cuales se obtuvieron una vez que se verificó que no había dependencia del comportamiento reológico con el tiempo. En la Figura 15 se muestran, a manera de ejemplo, dos de las determinaciones realizadas en las muestras de pectina de tuna. En el intervalo de velocidad de cizalla evaluado (0.01 a 500 s<sup>-1</sup>) la curva de ascenso y descenso coinciden, principalmente a valores de  $\dot{\gamma} > 0.1 \text{ s}^{-1}$ , por lo que se descarta la dependencia del comportamiento al flujo con el tiempo.

No obstante que las muestras de pectinas extraídas de la cáscara de tuna son extractos crudos, sin ningún tratamiento de purificación, sus soluciones mostraron comportamientos no newtonianos, del tipo pseudoplástico, con valores mayores de viscosidad que los observados en la muestra comercial de pectina. Considerando estos resultados y los mostrados en el Cuadro 19, las pectinas obtenidas en esta investigación tienen propiedades viscosificantes superiores a algunas pectinas cítricas comerciales. Cabe destacar, que las pectinas comerciales frecuentemente se estandarizan con azúcar antes de salir a la venta, lo que tal vez explique su comportamiento Newtoniano.

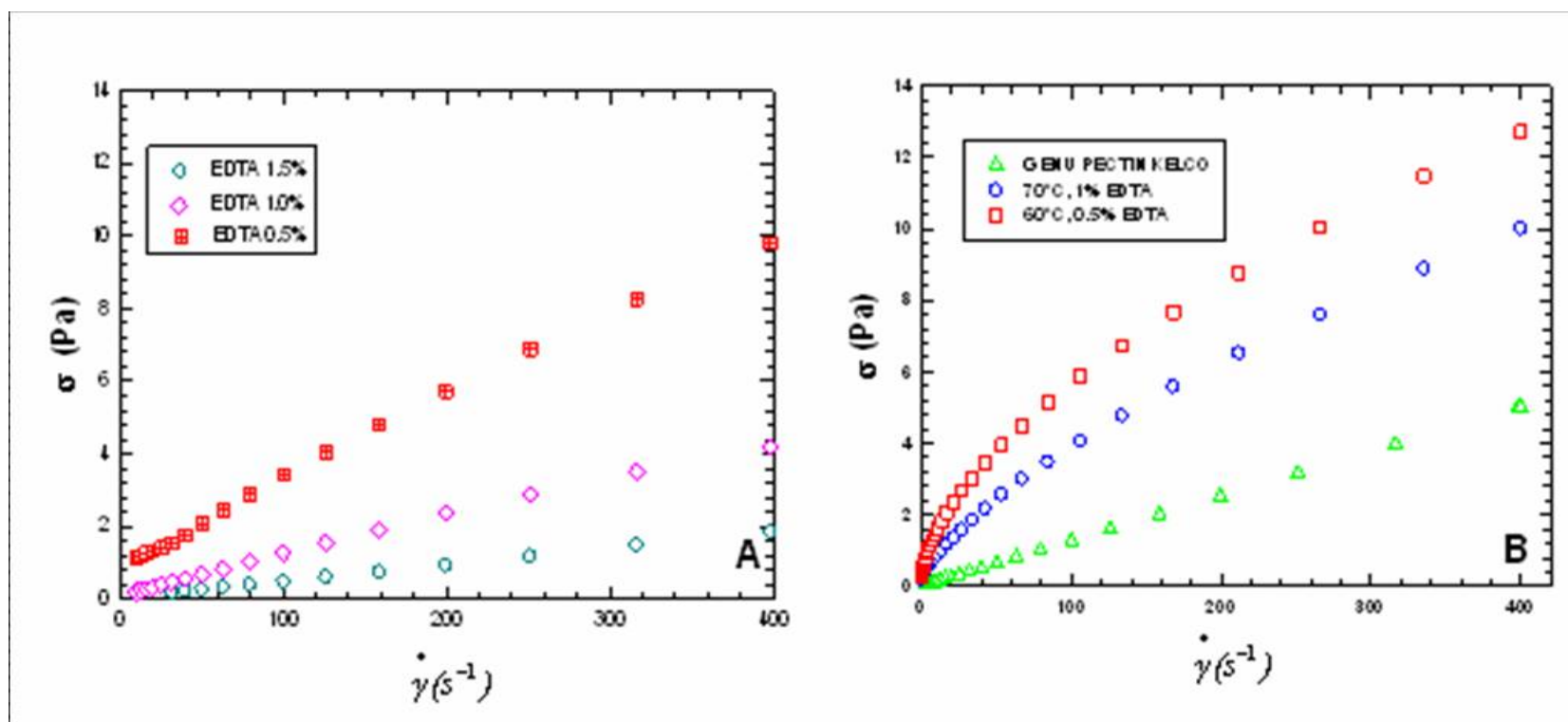


Figura 14. Curvas de flujo de soluciones acuosas de pectinas extraídas de cáscara de tuna y de una muestra de pectina cítrica comercial. A) Soluciones al 1% (p/p), pectina extraída de cáscara de tuna a 60°C con diferentes concentraciones de agente secuestrante de calcio (EDTA). Determinaciones realizadas en geometría de cono y plato. B) Soluciones al 2% p/p, pectinas extraídas a 70°C y 1% de EDTA, 60°C y 0.5% de EDTA, y una muestra de pectina cítrica comercial. Determinaciones realizadas en geometría de cilindros concéntricos de doble pared. Todas las determinaciones se realizaron a 25 °C.

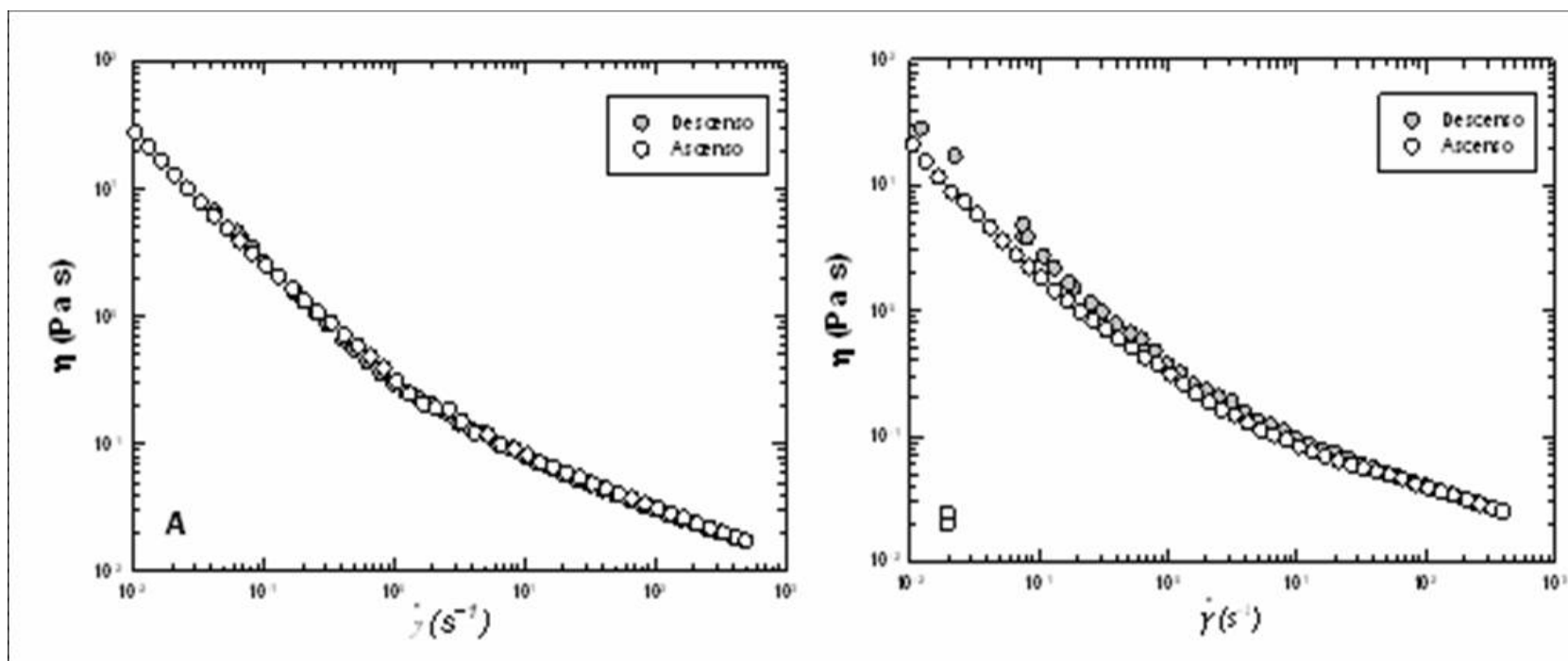


Figura 15. Curvas de flujo de soluciones acuosas al 2% p/p de pectinas extraídas de cáscara de tuna. Cizallamiento en ascenso (símbolos blancos) y en descenso (símbolos grises) en la misma muestra. Determinaciones realizadas en geometría de cilindros concéntricos de doble pared a 25 °C. A) Pectina extraída a 60°C con 0.5% de EDTA. B) Pectina extraída a: 70°C con 1% de EDTA.

En la Figura 16 se muestran los datos de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) de las muestras analizadas en la Figura 14B. En esta figura se observa que las soluciones de pectina de tuna tienen un comportamiento al flujo del tipo pseudoplástico con valores altos de viscosidad cuando  $\dot{\gamma}$  tiende a cero. Se observa también que a valores altos de  $\dot{\gamma}$  existe una región lineal con pendiente negativa menor que la observada en la región de  $\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ . Este comportamiento es característico de fluidos con un “esfuerzo de cedencia”, los cuales a valores bajos de deformación exhiben una viscosidad alta (muestran un carácter sólido) y requieren de la aplicación de un esfuerzo finito ( $\sigma_0$ ) para iniciar el flujo. Por otra parte, en las curvas de flujo de las pectinas evaluadas no se observa una meseta newtoniana a valores bajos de  $\dot{\gamma}$ , por lo que un modelo de tres parámetros como Carreau o Cross no es adecuado para modelar los resultados, ya que éstos contemplan un valor de viscosidad newtoniana a valores bajos de  $\dot{\gamma}$  ( $\eta_0$ ). Consecuentemente, se usaron los modelos de la Ley de Potencia y el Modelo de Herschel-Bulkley para caracterizar el comportamiento al flujo de las soluciones de pectina.

En el intervalo de velocidad de deformación en el cual se realizaron las determinaciones reológicas de la Figura 14 ( $0.01$  a  $400 \text{ s}^{-1}$ ), los datos experimentales mostraron mejor ajuste al modelo de Herschel-Bulkley; esto se determinó en base a los valores de los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) en cada una de las regresiones no lineales. En el Cuadro 21 se muestran los parámetros reológicos de este modelo,  $\sigma_0$ ,  $K$  y  $n$ , esfuerzo de cedencia, índice de consistencia e índice de flujo, respectivamente; de soluciones acuosas de pectina de cáscara de tuna al 2% p/p. El mismo cuadro incluye el valor de la viscosidad newtoniana de una solución acuosa de pectina comercial.

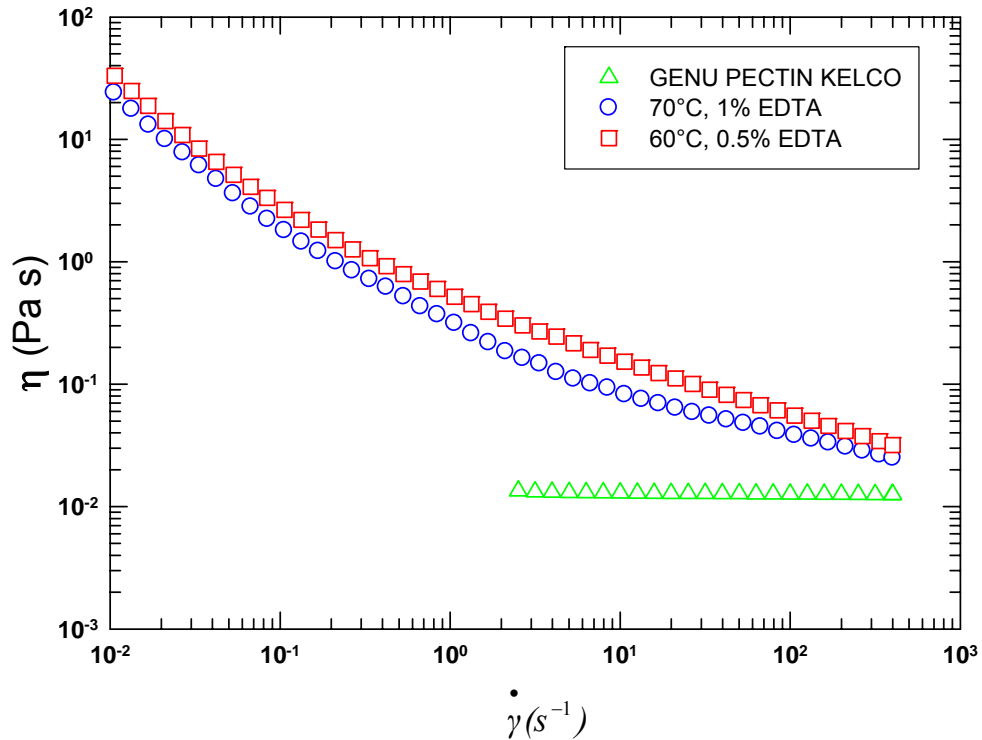


Figura 16. Viscosidad de soluciones acuosas al 2% p/p de pectinas extraídas de cáscara de tuna y de una muestra de pectina cítrica comercial. Determinaciones realizadas a 25 °C en geometría de cilindros concéntricos de doble pared.

Cuadro 21. Parámetros reológicos del modelo Herschel-Bulkley de soluciones acuosas al 2% (p/p) de pectinas extraídas de cáscara de tuna y viscosidad newtoniana de una solución acuosa al 2% (p/p) de una pectina cítrica comercial. Determinaciones realizadas a 25°C.

	$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	$R^2$
60°C y 0.5% EDTA	0.230	0.336	0.604	0.999
70°C y 1.0% EDTA	0.179	0.140	0.711	0.999
PECTINA COMERCIAL (GENU® Pectin, CP Kelco; 9% de esterificación)		$\mu = 0.0132$ Pa s		0.999

Como se puede observar en los resultados del Cuadro 21 y de la Figura 16, la pectina comercial presentó un comportamiento newtoniano con un valor de viscosidad muy bajo comparado con los valores de índice de consistencia de las soluciones de pectinas extraídas de la cáscara de tuna. Por otra parte, la solución de pectina extraída a 60°C con 0.5% EDTA mostró valores mayores en el índice de consistencia (K) y en el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_0$ ) que la obtenida a 70°C y 1.0% EDTA. Finalmente la pseudoplasticidad (n) fue ligeramente mayor en la primera. Estos resultados coinciden con los reportados anteriormente (Cuadro 19) y con los datos disponibles hasta ahora puede atribuirse a un efecto de pureza del extracto, lo cual se observa en las propiedades de flujo de pectinas extraídas a 60°C con distintas concentraciones de EDTA (Figura 14A), a menor contenido de agente quelante se obtienen polímeros con mayores viscosidades (incremento de la relación: esfuerzo/velocidad de deformación).

#### **a) Propiedades viscoelásticas**

Con la finalidad de evaluar las propiedades viscoelásticas y determinar si las pectinas extraídas de la cáscara de tuna tienen propiedades gelificantes, se realizaron pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud en dispersiones acuosas de pectinas en presencia de calcio (5 mM de  $\text{CaCl}_2$ ), ión necesario para inducir la gelificación de pectinas. Los resultados se compararon con una muestra de pectina cítrica gelificante comercial (GENU® Pectin type LM-5 CS, CP Kelco).

En la Figura 17 se presenta la evolución de los módulos dinámicos,  $G'$  y  $G''$  en función del tiempo, en soluciones acuosas de pectina extraídas de cáscara de tuna y comparadas con una pectina comercial. Los valores de los módulos se obtuvieron una vez que la muestra recién preparada se enfrió a 25 °C, después de haber sido colocada en la geometría del reómetro a 60 °C (estado sol) Como se puede observar en la Figura 17, las muestras gelifican casi instantáneamente al llegar a la temperatura de prueba ( $T=25$  °C). En todos los casos se observa que  $G'$  es mayor a  $G''$  (rasgo característico de

un material que ha gelificado) y ambos módulos alcanzan el estado estacionario antes de los 20 minutos de iniciado el enfriamiento de las muestras. Por lo tanto, siguiendo este protocolo de prueba se asegura que las pruebas posteriores (i.e. espectro mecánico dinámico) se realizan una vez que los sistemas alcanzan su estado estacionario, es decir cuando la formación de zonas de unión en la red de polímero ha concluido y es posible evaluar su comportamiento viscoelástico de forma reproducible.

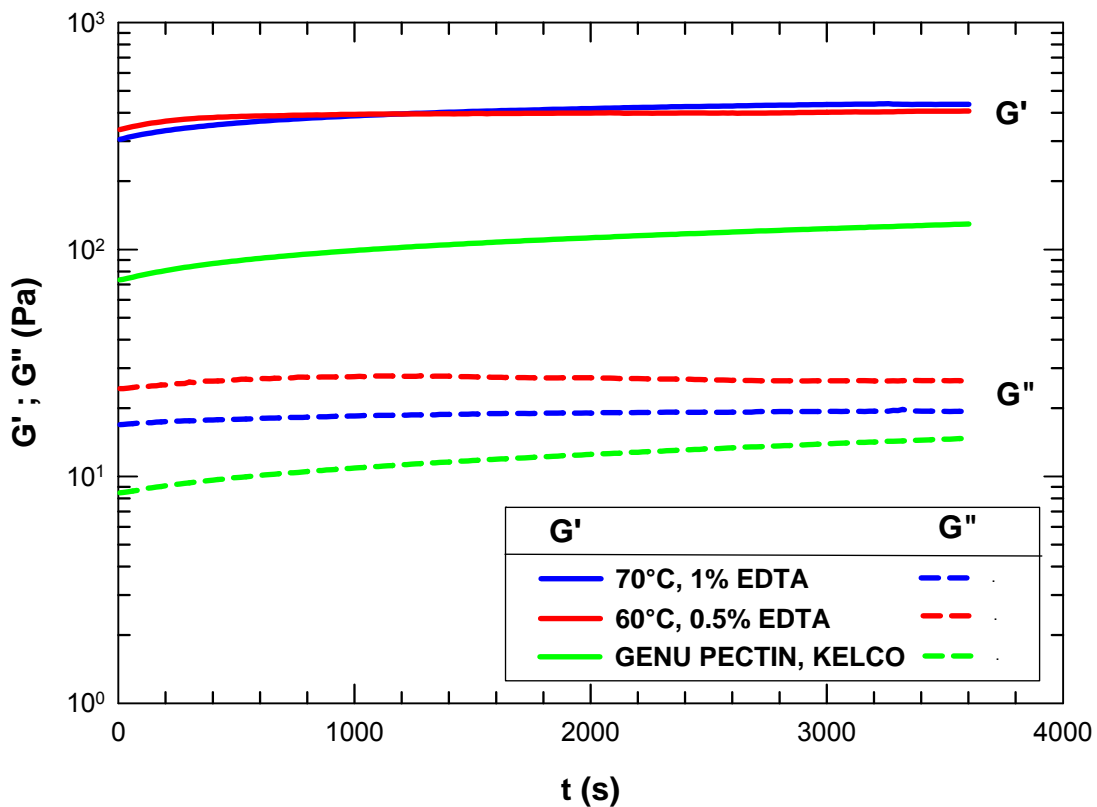


Figura 17. Evolución de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) con el tiempo, en muestras de pectinas extraídas de cáscara de tuna y en una muestra de pectina comercial. Dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p con 5 mM de  $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25 °C,  $\omega=1\text{Hz}$ ,  $\sigma_0= 1.4\text{ Pa}$  (70°C, 1% EDTA),  $\sigma_0= 1.8\text{ Pa}$  (60°C, 0.5% EDTA) y  $\sigma_0= 0.8\text{ Pa}$  (Pectina comercial). En todos los casos el esfuerzo aplicado ( $\sigma_0$ ) generó deformaciones menores al 1% en las muestras.



La Figura 18 muestra los espectros mecánicos dinámicos (evolución de  $G'$  y  $G''$  en función de la frecuencia de oscilación) de las dispersiones acuosas de pectinas de tuna extraídas a 60°C y 0.5% EDTA, 70 °C y 1.0 % EDTA, y una muestra de pectina gelificante comercial. En los tres casos se observa que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) es mayor, al menos en un orden de magnitud, al módulo de pérdida ( $G''$ ) en todo el intervalo de frecuencia evaluado. Es decir las muestras tienen un carácter sólido que predomina sobre su carácter viscoso. Este es un comportamiento reológico tipo “gel”, en donde el carácter sólido se atribuye a la formación de una red de polímero y el carácter líquido o viscoso, a la presencia del disolvente que fluye limitadamente dentro de la red. Sin embargo, comparando la dependencia de los módulos con la frecuencia, se puede observar que la pectina comercial muestra módulos con mayor dependencia, es decir, tanto  $G'$  como  $G''$  incrementan ligeramente al aumentar la frecuencia de oscilación, lo cual revela una tendencia al flujo a altas frecuencia. Por lo tanto se puede afirmar en base a estos resultados que las muestras de pectina extraídas de la cáscara de tuna pueden formar geles en presencia de calcio y éstos son más estables que los evaluados en una pectina comercial gelificante líder en el mercado de aditivos alimentarios (GENU PECTIN, Kelco).

Asimismo, las pectinas extraídas de la cáscara de tuna no mostraron diferencias importantes en el comportamiento viscoelástico. Por ejemplo los valores de  $G'$  a 6.3 rad/s de la pectina extraída a 70°C con 1% EDTA son sólo 6.3% superiores a aquéllos de la pectina extraída a 60°C y 0.5% EDTA. Es decir, las condiciones de extracción no afectaron las propiedades viscoelásticas de las pectinas. Por otra parte, los valores de los módulos  $G'$  y  $G''$  de la pectina comercial fueron inferiores a los correspondientes de las pectinas extraídas de la cáscara de tuna. Los valores de  $G'$  y  $G''$  (a  $\omega=6.3$  rad/s) de estas últimas fueron tres veces y 1 a 2 veces mayores, respectivamente, a los correspondientes de la pectina comercial evaluada.

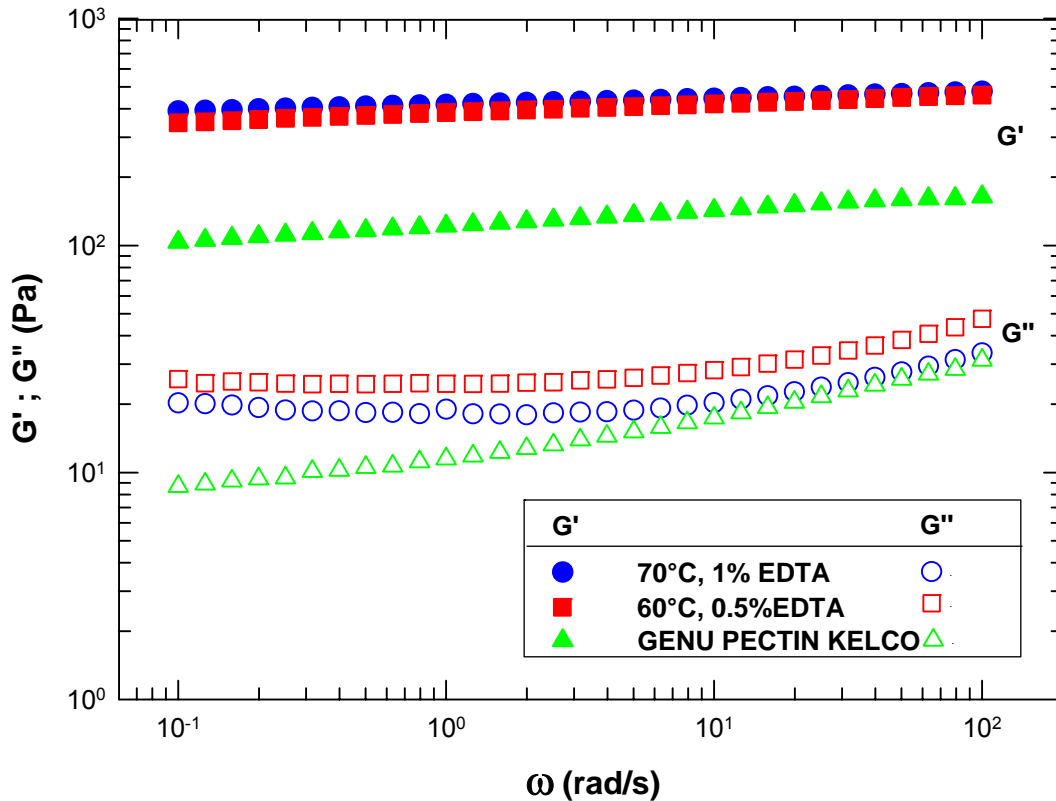


Figura 18. Espectro mecánico de dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p en presencia de 5 mM de  $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25 °C dentro de la zona de viscoelasticidad lineal ( $\gamma < 1\%$ ). Amplitud de esfuerzo aplicado en cada caso:  $\sigma_0 = 1.5$  Pa (70°C, 1% EDTA),  $\sigma_0 = 1.8$  Pa (60°C, 0.5% EDTA) y  $\sigma_0 = 0.8$  Pa (Pectina comercial). En todos los casos el esfuerzo aplicado generó deformaciones menores al 1% en las muestras.

En la Figura 19 se presenta la relación  $G''/G'$  conocida como tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ). Esta relación es útil para cuantificar qué comportamiento, elástico o viscoso, predomina en la muestra evaluada. Conforme el valor de  $\tan \delta$  se acerca a cero el carácter elástico predomina sobre el viscoso y el comportamiento reológico se describe como “sólido viscoelástico”. En las muestras estudiadas, aquellas correspondientes a las pectinas de la cáscara de tuna presentaron valores bajos de  $\tan \delta$  e inferiores a los de la pectina comercial gelificante, la cual también mostró valores que tienden a incrementarse con la frecuencia, es decir en este material el carácter viscoso predomina a altas frecuencias. Esto coincide con lo observado en el espectro

mecánico dinámico (Figura 18). Es importante recordar que las pectinas comerciales se estandarizan frecuentemente con azúcar, lo cual podría resultar en propiedades viscoelásticas pobres.

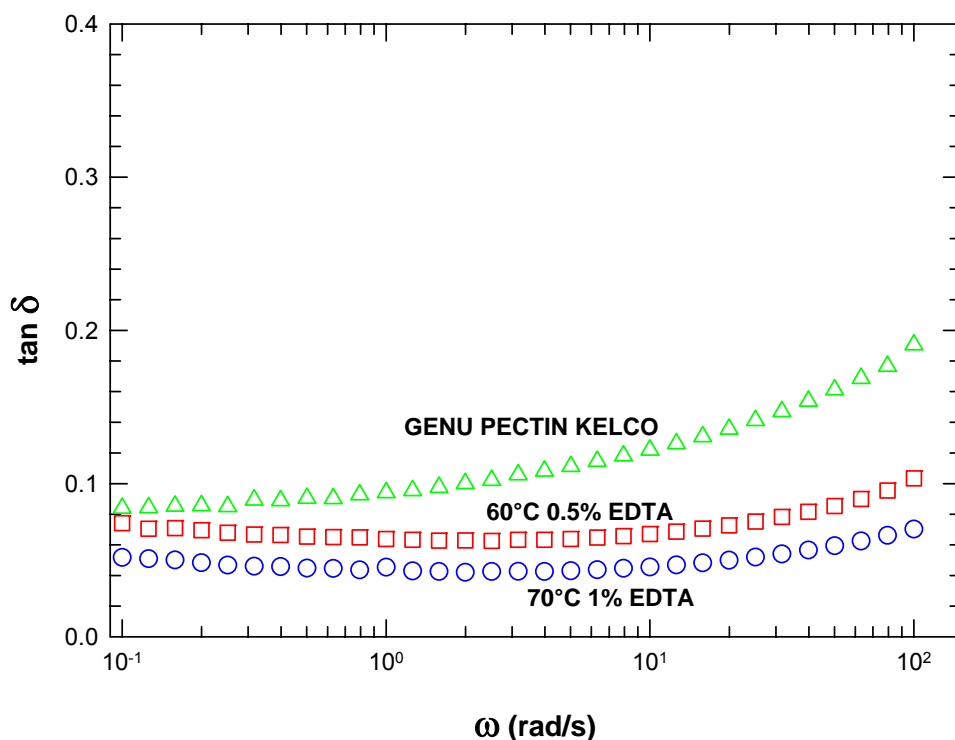


Figura 19. Tangente de delta de dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p en presencia de 5 mM de  $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25 °C dentro de la zona de viscoelasticidad lineal. Amplitud de esfuerzo aplicado en cada caso:  $\sigma_0 = 1.5$  Pa (70°C, 1% EDTA),  $\sigma_0 = 1.8$  Pa (60°C, 0.5% EDTA) y  $\sigma_0 = 0.8$  Pa (Pectina comercial).

Por lo tanto, en base a estos resultados, se puede concluir que las pectinas de cáscara de tuna son capaces de formar, en presencia de calcio, geles estables con características elásticas superiores a algunos geles de pectinas cítricas comerciales. De acuerdo a la Figura 18, las condiciones de extracción no afectaron notoriamente las propiedades viscoelásticas. En las condiciones de extracción evaluadas se obtuvieron pectinas que forman geles estables con la frecuencia de cizallamiento (i.e.  $G' > G''$  y ambos módulos son poco dependientes de la frecuencia), lo cual puede resultar en

características importantes a considerar para proponer a estas pectinas como un nuevo aditivo gelificante en la industria agroalimentaria.

Finalmente, en la Figura 20 se presentan los barridos de deformación realizados en cada muestra para verificar si los espectros obtenidos (Figura 18) se obtuvieron dentro de la zona de viscoelasticidad lineal. Como se puede observar en esa figura los módulos, principalmente  $G'$ , se mantienen prácticamente constantes hasta valores de deformación críticos ( $\gamma^*$ ). Más allá de este valor crítico de deformación se registra una caída de los módulos, lo cual corresponde a un colapso en la estructura del material y las condiciones de viscoelasticidad lineal no se cumplen haciendo inválidos los resultados. Las condiciones de cizallamiento que usaron en las determinaciones de reometría oscilatoria generaron, en todas las muestras, deformaciones inferiores al 1%; por lo que se verifica, de acuerdo con la Figura 20, que los experimentos se llevaron a cabo dentro de la zona de viscoelasticidad lineal.

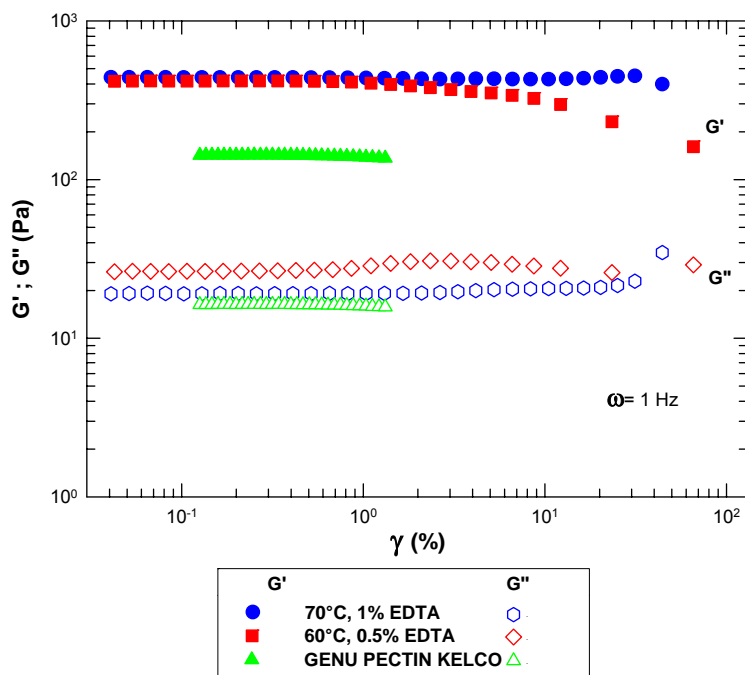


Figura 20. Evolución de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) con la deformación en muestras cizalladas a 1 Hz. Dispersiones acuosas de pectina al 2% p/p en presencia de 5 mM de  $\text{CaCl}_2$ . Determinaciones realizadas a 25°C en pectinas extraídas de la cáscara de tuna y en una pectina cítrica comercial.

**Capítulo 6****CONCLUSIONES****6.1 CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos hasta ahora demuestran que es posible extraer de la cáscara de tuna, polisacáridos tipo pectina con propiedades gelificantes y viscosificantes. Las condiciones de extracción evaluadas permitieron obtener polisacáridos de la cáscara de tuna con propiedades de flujo diversas que van desde comportamientos newtonianos hasta pseudoplásticos y por otra parte con propiedades viscoelásticas superiores a pectinas líderes en el mercado de los hidrocoloides. Sin embargo, es necesario realizar una caracterización química de los polímeros obtenidos para poder dilucidar su composición, índice de esterificación, peso molecular promedio, entre otros parámetros fisicoquímicos, y de esta forma discutir sus propiedades reológicas en términos de su estructura y composición química.

En base a los datos de volúmenes de desperdicio de tuna reportados por el Consejo Nacional del Nopal y la Tuna, A.C, así como los datos de rendimiento y propiedades reológicas de los polímeros obtenidos en este trabajo, es posible sugerir a la cáscara de la tuna como una nueva fuente de hidrocoloides que pudieran ser de amplio uso en la industria agroalimentaria (i.e. mermeladas, confituras, cosméticos, recubrimientos, espesantes y viscosificantes de alimentos, adherentes, lubricantes, emulsificantes, shampoo, cremas y jabones).

Tomando en cuenta lo anterior se enumeran las siguientes conclusiones:

- El rendimiento de extracción aparentemente no fueron afectados al incrementar la temperatura en cada nivel de agente quelante usado, pero sí se afectaron significativamente en función de la concentración de EDTA.

- 
- Los rendimientos de extracción en base a los sólidos totales de la cáscara van desde un 1.8 % (0.25% p/v EDTA, 80°C) hasta un 19% (1.5% p/v EDTA, 60 y 80°C) dependiendo de las condiciones de extracción. Mayores concentraciones de agente quelante generaron mayores rendimientos de extracción.
  - Los valores de rendimientos en base seca obtenidos en este trabajo de investigación son superiores a los reportados por otros autores (Forni *et al.*, 1994 y Habibi *et al.*, 2004) que van desde 0.12% hasta 12.4% para pectinas extraídas de la cáscara de tuna.
  - Las soluciones acuosas de pectinas extraídas de la cáscara de tuna mostraron un comportamiento no newtoniano, los datos experimentales se ajustaron razonablemente bien ( $R^2 > 0.999$ ) al modelo reológico de Herschel-Bulkley. Las propiedades viscosificantes de estas soluciones fueron superiores a las de algunas pectinas comerciales.
  - Las propiedades viscoelásticas de soluciones acuosas de pectina en presencia de cloruro de calcio, permitieron verificar la capacidad gelificante de las pectinas extraídas de la cáscara de tuna. Los valores de  $G'$  y  $G''$  (a  $\omega=6.3$  rad/s) de estas últimas fueron tres veces y 1-2 veces mayores, respectivamente, a los correspondientes de la pectina comercial evaluada. Esto implica que los geles de las pectinas extraídas en este trabajo son más “rígidos” y estables con el tiempo.

**Capítulo 7****RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS****7.1 RECOMENDACIONES**

De acuerdo a los resultados obtenidos de esta investigación, se proponen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Implementar una etapa de purificación (lavado, diálisis, filtrado, ultrafiltración o resinas de intercambio iónico), posterior al proceso de la extracción de las pectinas para poder obtener polímeros con menor contenido de cenizas e impurezas retenidas durante la precipitación con alcohol.
- Montar técnicas de electroforesis capilar, cromatografía líquida, cromatografía de exclusión de tamaño y viscosimetría para conocer la composición glucosídica y de ácidos urónicos, índice de esterificación (% metoxilo, % acetilación), peso molecular promedio, peso molecular viscosimétrico, etc., para caracterizar fisicoquímicamente a los polímeros obtenidos, discutir sus propiedades reológicas y funcionales en términos de estos parámetros y sugerir su uso como nuevo hidrocoloide con uso potencial en agroindustria.
- Evaluar tratamientos para la inhibición de pectinasas endógenas que pudieran degradar el polímero y debilitar sus propiedades reológicas.
- Optimizar la metodología de extracción a nivel reactor de laboratorio y de esta forma estandarizar el proceso para poder escalarlo a nivel industrial.
- Realizar extracciones en función del estado de madurez de la tuna para corroborar si existe algún efecto en el rendimiento de extracción y en las propiedades reológicas de los polisacáridos extraídos.

- Caracterizar en forma más completa el comportamiento reológico de estos polímeros evaluando cambios en variables como la concentración del polímero, pH, fuerza iónica y temperatura.



**Capítulo 8****REFERENCIAS****8.1 Referencias Bibliográficas**

AOAC. **1998**. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C.

[ASERCA] Apoyos y Servicios a la Comercialización Agropecuaria. **1999**. *Claridades Agropecuarias*, 71, 3-28.

Barbosa-Cánovas G. e Ibarz A. **2003**. Unit Operations in Food Engineering. Food Preservation Technology Series. CRC Press. Estados Unidos de América, pp 89-142.

Bird R. B., Armstrong R. C. y Hassager O. **1987**. Dynamics of Polymeric Liquids, Vol 1. Fluid Mechanics. Wiley Interscience, Estados Unidos de América, p 99; pp 153-159.

Braccini I. y Pérez S. **2001**. Molecular basis of Ca<sup>2+</sup>-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model revisited. *Biomacromolecules*, 2, 1089-1096.

Bravo H.H. y Piña L.I. **1979**. Algunos aspectos sobre la industrialización de los nopales. *Cactáceas suculentas de México*, XXIV, 27-31.

Cárdenas A., Higuera-Ciapara I. y Goycoolea F.M. **1997**. Rheology and aggregation of cactus (*Opuntia-ficus-indica*) mucilage in solution. *Journal of the Professional Association for Cactus Development*, 5, 152-158.

- Carreau P.J., De Kee D. C. R., Chhabra R. P. **1997**. Rheology of polymeric systems. Principles and applications. Hanser/Gardner Publications, Estados Unidos de América, pp 36-43
- [CONAZA] Comisión Nacional de la Zonas Áridas **1996** Nopal tunero *Opuntia* spp, cultivo alternativo para las zonas áridas y semiáridas de México. Instituto Nacional de Ecología. México.
- Del Valle V., Hernández–Muñoz P., Guarda A y Galotto M.J. **2005**. Development of a cactus-mucilage edible coating (*Opuntia ficus indica*) and its application to extend strawberry (*Fragaria ananassa*) shelf-life. *Food Chemistry*, 91, 751-756.
- Forni E., Penci, M. y Polesello, A. **1994**. A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) and prickly pear (*Opuntia ficus indica*) peel. *Carbohydrate Polymers*, 23, 231-234.
- Franco-Fernández M. J. **2005**. Propiedades mecánicas y de textura del queso tipo Oaxaca. Efecto del proceso de elaboración y del contenido graso. Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Tulancingo, Hidalgo. México.
- Gilsenan P., Richardson R. y Morris E. **2000**. Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin. *Carbohydrate Polymers*, 41, 339-349.
- Goycoolea F. M y Cárdenas A. **2003**. Pectins from *Opuntia* spp.: A Short Review, *Journal of the Professional Association for Cactus Development*, 2, 17-29.
- Granados S. D. y Castañeda P. A. D. **2003**. El Nopal. Editorial Trillas. México D. F., pp 62-75, 112.

- Habibi Y., Heyraud A., Mahrouz M y Vignon M. R. **2004a**. Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. *Carbohydrate Research*, 339, 1119-1127.
- Habibi Y., Mahrouz, Marais M.F. y Vignon M. R. **2004b**. An arabinogalactan from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. *Carbohydrate Research*, 339, 1201-1205.
- Hernández, C. C. **2003**. Elaboración de champú a partir de extracto de cáscara de tuna. Tesis profesional. Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Tulancingo, Hidalgo. México.
- Majdoub H., Roudesli S., y Deratani A. **2001a**. Polysaccharides from prickly pear peel and nopals of *Opuntia ficus-indica*: extraction, characterization and polyelectrolyte behavior. *Polymer International*, 50, 552-560.
- Majdoub H., Roudesli S., Picton L., Le Cerf D., Muller G. y Grisel M. **2001b**. Prickly pear nopals pectin from *Opuntia ficus-indica* physico-chemical study in dilute and semi-dilute solutions. *Carbohydrate Polymers*. 46, 69-79
- Medina-Torres L., Brito de la Fuente E., Torrestiana-Sánchez B., y Katthain R. **2000**. Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids*, 14, 417-424.
- Meneses R. G. y Morales M. G. **2000**. Determinación de la influencia de las diferentes partes de la tuna *Opuntia amyclaea* variedad Alfajayucan y del benzoato de sodio, sobre la calidad físico-química, microbiológica y sensorial en la elaboración de un producto de confitería. Tesis profesional. Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Tulancingo, Hidalgo. México.

- Mercado E. **2004**. Cultivos no tradicionales y su potencial de exportación como frutos mínimamente procesados en México. Memorias del Simposium “Estado actual del mercado de frutos y vegetales cortados en Iberoamérica”, San José Costa Rica, pp 101-113.
- Nordby M H., Kjøniksen A.L., Nyström B. y Roots J. **2003**. Thermoreversible Gelation of Aqueous Mixtures of Pectin and Chitosan Rheology. *Biomacromolecules*, 4, 337-343.
- Rodríguez-Hernández A. I. **2006a**. Apuntes de Reología y textura de los alimentos. Ingeniería en Alimentos. Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Tulancingo, Hidalgo.
- Rodríguez-Hernández A. I. **2006b**. Reología en la industria alimentaria. *Ciencia y Desarrollo*, 192, 52-55.
- Rodríguez-Hernández A. I. **1997**. Propiedades reológicas de geles formados por mezclas gelana-xantana y gelana-i-carragenina. Tesis de Maestría. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- Rolin C. y De Vries J. **1990**. Pectin. En “Food Gels”. P. Harris (ed.), Elsevier Science Publishers LTD, England, pp 401-428.
- Saenz, C. **2000**. Processing technologies: an alternative for cactus pear (*Opuntia* spp.) fruits and cladodes. *Journal of Arid Enviroments*, 46, 209-225.
- SAGARPA **1999**. Sistema Integral de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Último acceso: 1 de Mayo de 2005.  
<http://www.siea.sagarpa.gob.mx/InfOMer/analisis/antuna.html>.

- Schols H. A. y Voragen A. G. J. **2002**. The chemical structure of pectins. En "Pectins and their manipulation", G. B. Seymour y J. P. Knox (eds.), Blackwell Publishing CRC Press. Estados Unidos de América, pp 1-25.
- Secretaría de Economía **2005**. Subsecretaría de Negociaciones Comerciales Internacionales. Inteligencia Comercial. Último acceso: 1 de mayo de 2006. [http://www.economia-snci.gob.mx/sic\\_sistemas/siavi/archivos/13/A13022001.htm](http://www.economia-snci.gob.mx/sic_sistemas/siavi/archivos/13/A13022001.htm).
- Seisun D. **2002**. Overview of the hidrocolloid market. En "Gums and stabilisers for the food industry Vol. 11". P. A. Williams y G. O. Philips (eds.), Royal Society of Chemistry. United Kingdom, pp 3-7.
- [SIACON] Sistema de Información Agropecuaria de Consulta. **2004**. Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SAGARPA).
- Steffe J. F. **1996**. Rheological methods in food process engineering. Freeman Press Estados Unidos de América, pp 1-24, 49-50.
- Stintzing F. C y Carle R **2005**. Cactus stems (*Opuntia* spp.): A review on their chemistry, technology and uses. *Molecular Nutrition Food Research*, 49, 175-194.
- Valdez-Martínez S. E. **2006**. Hidratos de Carbono. En "Química de Alimentos", S. Badui (ed.), Perason Adisson Wesley, México D. F., pp 92-97.
- Willats W. G. T., Knox J. P., Mikkelsen J. D. **2006**. Pectin: new insights into an older polymer are starting to gel. *Trends in Food Science and Technology*, 17, 97-104.

# **ANEXOS**



**ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACIÓN  
Y DOCENCIA EN INGENIERÍA QUÍMICA, A.C.**

**AMIDIQ**

EN SU

**XXVII ENCUENTRO NACIONAL**

Otorga la presente constancia a:

**M. A. Lozada Carbajal, N. Chavarría Hernández, M. I. Reyes Santamaría y  
A. I. Rodríguez Hernández\***

Por la presentación del trabajo:

**EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE  
PECTINAS DE LA CÁSCARA DE TUNA (Opuntia spp.)**

**Ixtapa, Gro., 2-5 de Mayo de 2006.**

**Dr. Pedro A. Quintana Hernández**  
PRESIDENTE DE LA AMIDIQ

**Dr. J. Alberto Ochoa Tapia**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO



Universidad  
de Guanajuato



Case abierta al tiempo  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

## **EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCION EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE PECTINAS DE LA CASCARA DE TUNA (*Opuntia* spp.)**

M. A. Lozada Carbajal, N. Chavarría Hernández, M. I. Reyes Santamaría y A. I. Rodríguez Hernández\*

Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Av. Universidad km 1, Rancho Universitario, CP. 43600. Tulancingo, Hidalgo, México.  
Tel. (01)771-7172000 ext. 4641; fax (01) 771-7172125. E-mail: inesr@uaeh.reduaeh.mx

### **INTRODUCCION**

En México el nopal y la tuna han sido muy apreciados como alimentos y como fuente de diversos productos de uso industrial, los cuales incluyen fibras, pectinas, colorantes y aceites, obtenidos de sus pencas, frutos y semillas. El nopal tunero tiene un papel importante en la subsistencia de la agricultura de las zonas semi-áridas de México, por lo que se deben de realizar esfuerzos para buscar nuevas aplicaciones del nopal, la tuna y sus subproductos. Hasta ahora, la cáscara y las semillas de la tuna son subproductos de desecho de la industria procesadora de la tuna y no se han encontrado reportes en donde se aprovechen para generar productos con valor agregado. En frutos de *Opuntia* spp se ha reportado que la cáscara representa entre el 15 y el 20% del peso seco total del fruto (Mercado, 2004) y que en la composición química de ésta predominan polisacáridos no celulósicos (c.a 40%) con un alto contenido de ácido galacturónico (36 %), sugiriendo la presencia de pectinas (Forni y col, 1997).

Las pectinas son polisacáridos estructurales de las paredes celulares de las plantas y funcionan como agentes de hidratación y material de unión de la red celulósica. Estos polisacáridos son hidrocoloides viscosificantes y/o gelificantes con numerosas aplicaciones en la industria de alimentos. Adicionalmente a estas propiedades, se ha reportado que las pectinas y/o sus fragmentos poseen actividades nutraceuticas que incluyen inmunoestimulación, efectos hipoglucémicos y de disminución de colesterol (Stintzing y Carle 2005). Las pectinas se componen principalmente de unidades lineales de ácido galacturónico, que dependiendo del proceso de extracción pueden estar esterificados con metanol. De acuerdo a su grado de esterificación (GE), las pectinas forman geles en medio ácido (GE>50%) o por interacción con cationes divalentes, particularmente calcio (GE<50%). Comercialmente, las pectinas se derivan principalmente de cáscara de cítricos y desechos de manzanas. Las propiedades funcionales de las pectinas dependen fuertemente de su estructura química y consecuentemente del método de extracción usado. Con relación a las pectinas de la cáscara de tuna, estudios previos han mostrado que los polisacáridos extraídos de la cáscara de la tuna se caracterizan por poseer azúcares neutros y grandes cantidades de ácido galacturónico, por lo que se ha sugerido el uso de estos polisacáridos como aditivos viscosificantes alimentarios (Forni y col, 1994). Sin embargo, hay controversia en relación con su estructura y propiedades reológicas, mientras algunos autores consideran a estas pectinas como polisacáridos viscosificantes (Forni y col, 1994), otros sugieren que en función de su estructura pudieran tener propiedades gelificantes de amplio uso en alimentos (Habibi y col, 2004). Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la temperatura y la concentración



de agente secuestrante de calcio, usadas durante el proceso de extracción de pectinas de la cáscara de tuna (*Opuntia* spp), en el comportamiento reológico de sus dispersiones acuosas.

## METODOLOGIA

**Materiales:** se recolectaron y seleccionaron cáscaras de tuna fresca, variedad *Alfajayucan*, del estado de Hidalgo en el período julio-septiembre. Las cáscaras se mantuvieron congeladas a -15 °C hasta su uso.

**Extracción:** Se llevaron a cabo diferentes extracciones acuosas en procesos discontinuos a nivel laboratorio, utilizando una relación cáscara húmeda/medio acuoso de 30 g/100 mL. Previo a la extracción, las cáscaras de tuna fueron cortadas en un homogenizador de cuchillas, los fragmentos de cáscara resultantes se suspendieron en agua destilada a temperatura ambiente, usando agitación magnética para extraer los mucílagos. La extracción de los polisacáridos pécticos del residuo libre de mucílagos se llevó a cabo en solución acuosa de ácido etilendinitrilo tetracético (EDTA) usando agitación magnética. En esta etapa se evaluaron 4 concentraciones de EDTA (% p/v): 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5; y 3 temperaturas de extracción: 60, 70 y 80 °C. Los polisacáridos extraídos se recuperaron con etanol al 96 % v/v, se secaron a 60°C en un horno convencional y se pulverizaron. Para cada tratamiento se reportó como rendimiento de extracción (R):

$$R = \frac{\text{g sólidos secos extraídos}}{\text{g sólidos secos extraídos}} \cdot 100 \quad (1)$$

En cada experimento se determinaron los sólidos secos de la cáscara de tuna usada y del extracto obtenido. Se realizaron 3 réplicas de cada tratamiento y los resultados se sometieron a un análisis de varianza con comparación de medias de Duncan ( $P < 0.05$ ).

**Caracterización reológica:** Las determinaciones se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado (AR2000 TA Instruments) usando la geometría cono-plato (diámetro = 60mm, ángulo: 2°). Todas las determinaciones se realizaron a 25 °C y los resultados son el promedio de al menos dos réplicas experimentales.

a) *Pruebas de cizalla simple estacionaria:* dispersiones acuosas al 1% p/p de los polisacáridos extraídos se sometieron a cizalla simple estacionaria en el intervalo de cizalla de 10 a 1000 s<sup>-1</sup>. Los resultados esfuerzo-velocidad de cizalla fueron ajustados al Modelo de Ostwald de Waele (Ecuación 2) usando un algoritmo de regresión no lineal del paquete gráfico SigmaPlot® 9.0.

$$\sigma = K \gamma^n \quad (2)$$

b) *Pruebas en cizalla oscilatoria de pequeña amplitud.* Se prepararon dispersiones acuosas al 1% p/p de los polisacáridos extraídos. Las dispersiones se calentaron hasta 80 °C y CaCl<sub>2</sub> fue adicionado al término del calentamiento para promover la gelificación. La concentración final de CaCl<sub>2</sub> fue 0.005 M. Las dispersiones recién preparadas y calientes (□60°C) se colocaron en la geometría del reómetro, en donde se enfriaron hasta 25 °C. Posteriormente se determinaron los módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ) en función del tiempo para verificar el estado estacionario de éstos previo al barrido de frecuencia, el cual se ejecutó en el intervalo de 0.1 a 100 rad/s en la zona lineal de viscoelasticidad.

Posteriormente se realizó un barrido de deformación a 1 rad/s para verificar la zona lineal

de viscoelasticidad.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En el Cuadro 1 se muestran los resultados de rendimiento de extracción de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna. De forma general, los rendimientos no fueron significativamente afectados al incrementar la temperatura de extracción en cada nivel de agente quelante usado. En contraste, independientemente de la temperatura, el aumento en la concentración de EDTA incrementó hasta en un factor de diez el rendimiento de extracción. Sin embargo, los análisis de cenizas en los polímeros extraídos en los distintos tratamientos revelaron que al incrementar la cantidad de EDTA hasta 1.5% en el proceso de extracción, se obtienen polímeros con mayor cantidad de impurezas (valores altos de cenizas), mientras que las concentraciones de 0.25 a 1.0% de EDTA no generan extractos con diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) en el porcentaje de sólidos libres de cenizas.

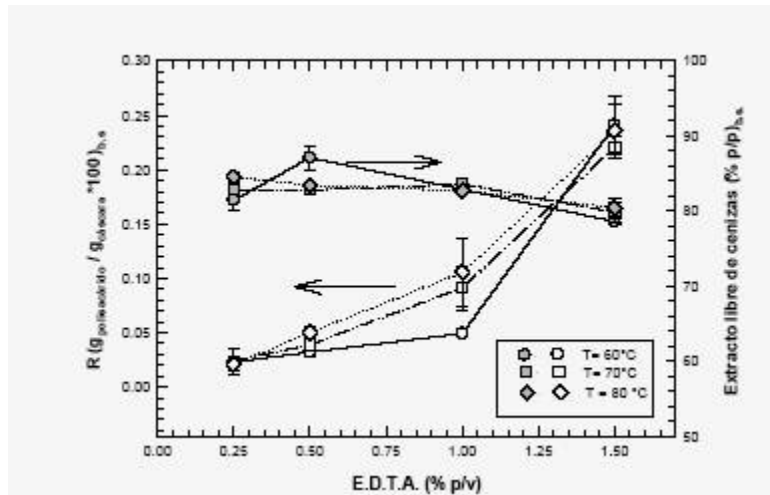
La Figura 1 muestra estos resultados.

**Cuadro 1.** Rendimiento (% p/p) de extracción de polisacáridos pécticos de la cáscara de tuna en función de la temperatura del proceso y cantidad de secuestrante de calcio (EDTA). Los resultados están expresados en base seca.

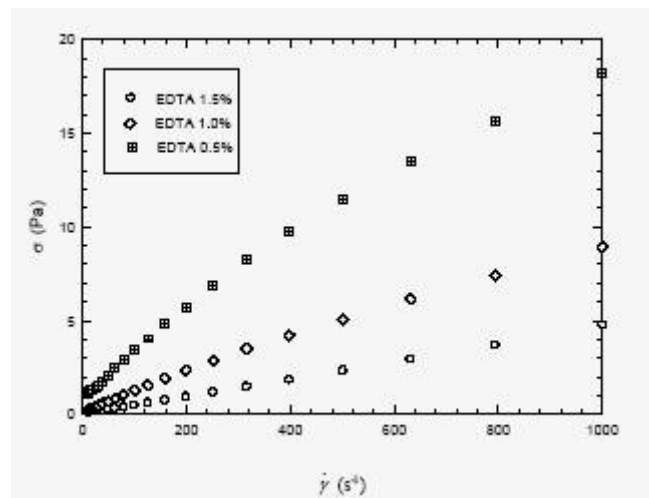
Temperatura (°C)	EDTA (% p/v)			
	0.25	0.5	1	1.5
60	0.023 +/-0.001 <sup>c</sup>	0.032 +/-0.003 <sup>c</sup>	0.049 +/-0.003 <sup>c</sup>	0.241 +/-0.028 <sup>a</sup>
70	0.024 +/-0.012 <sup>c</sup>	0.039 +/-0.002 <sup>c</sup>	0.092 +/-0.020 <sup>b</sup>	0.220 +/-0.011 <sup>a</sup>
80	0.021 +/-0.006 <sup>c</sup>	0.050 +/-0.004 <sup>c</sup>	0.106 +/-0.032 <sup>b</sup>	0.234 +/-0.025 <sup>a</sup>

Medias con la misma letra no presentan diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).

Los rendimientos de extracción obtenidos hasta ahora son bajos comparados con algunos reportados en la literatura, usando tanto condiciones ácidas como acuosas. Se han reportado rendimientos en base seca que van desde 0.12% hasta 7.3% para pectinas de la cáscara de tuna (Forni y col, 1994; Majdoub y col, 2001). Sin embargo, las variedades de tuna y las condiciones de extracción no son comparables. El comportamiento reológico de dispersiones acuosas de las pectinas obtenidas fue evaluado en condiciones de flujo de cizalla simple estacionaria y las curvas de flujo obtenidas se ajustaron al modelo de Ostwald de Waele (Ley de la potencia). Los resultados mostraron diferentes comportamientos en función de las condiciones de extracción usadas. La Figura 2 muestra las curvas de flujo de dispersiones de pectina al 1% (p/p) obtenidas a 60 °C. En esta figura se evidencia que las pectinas extraídas con mayores concentraciones de EDTA presentan propiedades menos viscosificantes y tendientes a comportamientos newtonianos o débilmente pseudoplásticos. Los parámetros K y n del modelo de Ostwald de Waele, de las dispersiones acuosas de las distintas pectinas obtenidas se presentan en la Figura 3.



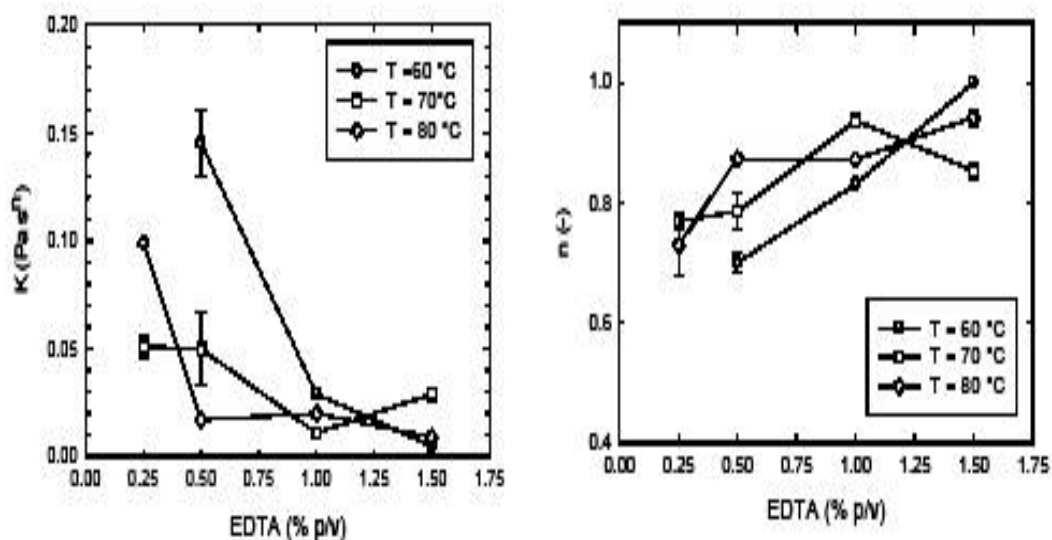
**Figura 1.** Rendimiento de extracción de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna en función de la temperatura de extracción y del porcentaje de agente secuestrante de calcio (EDTA) (símbolos blancos). La figura también muestra el porcentaje de sólidos libres de cenizas cuantificados en cada tratamiento (símbolos grises).



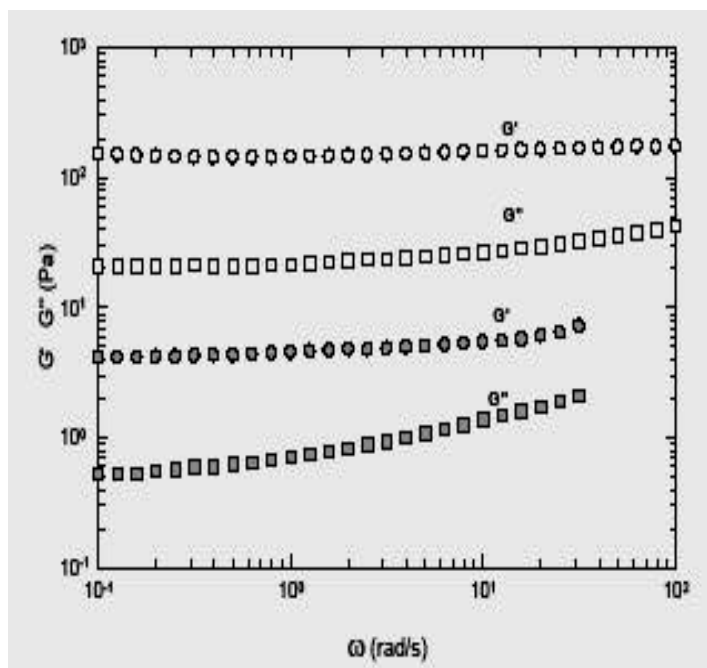
**Figura 2.** Curvas de flujo de dispersiones de pectina al 1% (p/p), extraída de cáscara de tuna a 60°C con diferentes concentraciones de agente secuestrante de calcio (EDTA).

Determinaciones realizadas a 25 °C.

Contrastando los resultados reológicos (Figuras 2 y 3) con los rendimientos de extracción (Cuadro 1) es evidente que las condiciones de extracción que generan mayores rendimientos dan lugar a productos con propiedades reológicas pobres (bajos índices de consistencia y baja pseudoplasticidad). Por el contrario, se obtuvieron pectinas pseudoplásticas con índices de consistencia mayores cuando éstas se extraen usando bajas temperaturas y bajas concentraciones de agente secuestrante de calcio (i.e. 60°C, 0.5% EDTA), las propiedades reológicas de estas pectinas son incluso superiores a aquéllas de pectinas cítricas comerciales (ejemplo: Pectina cítrica Kelco®,  $K=0.0065 \text{ Pa s}^n$ ,  $n=1$  (bajo metoxilo) y  $K=0.0216 \text{ Pa s}^n$ ,  $n=0.94$  (alto metoxilo)).



**Figura 3.** Parámetros del modelo de Ostwald deWaele,  $K$  y  $n$ , de dispersiones acuosas al 1 % p/p de pectinas extraídas de la cáscara de tuna, en función de las condiciones de extracción: temperatura y % de agente secuestrante de calcio (EDTA). Determinaciones realizadas a 25°C.



**Figura 4** Evolución de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y módulos de pérdida ( $G''$ ) de dispersiones acuosas de pectina 1% p/p con 0.005 M de  $\text{CaCl}_2$ . Pectinas extraídas a 80°C con 1.5% de EDTA (símbolos grises) y a 60 °C con 0.5% de EDTA (símbolos blancos). Determinaciones realizadas a 25 °C dentro de la zona de viscoelasticidad lineal ( $\gamma=1.5\%$ ).

Las propiedades reológicas dinámicas de las dispersiones de pectinas en presencia de calcio como ión promotor de la posible gelificación, se evaluaron en la zona de viscoelasticidad lineal. La Figura 4 muestra sólo el espectro mecánico de las dispersiones de pectinas extraídas a 80 °C y 1.5 % EDTA y a 60°C y 0.5% EDTA. En ambos casos se obtuvo un comportamiento viscoelástico típico de un gel, pero en el segundo caso se obtienen módulos mayores en magnitud y con menor dependencia con la frecuencia, lo cual es característico de sistemas bien estructurados que no muestran flujo al menos en la escala de frecuencia evaluada.

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos hasta ahora demuestran que es posible extraer de la cáscara de tuna, polisacáridos tipo pectina con propiedades gelificantes. Las condiciones de extracción evaluadas permitieron obtener polisacáridos de la cáscara de tuna con propiedades de flujo diversas que van desde comportamientos newtonianos hasta pseudoplásticos. Sin embargo, es necesario llevar a cabo la caracterización química de los polímeros obtenidos para poder discutir sus propiedades reológicas en términos de su estructura y composición química.

### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realiza dentro del marco de la “Cátedra Coca-Cola en Ciencia y Tecnología de Alimentos 2005”, otorgada en México a uno de los autores (A. I. Rodríguez Hernández).

### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Forni E., Penci, M. y Polesello, A, 1994, A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) and prickly pear (*Opuntia ficus indica*) peel, *Carbohydrate Polymers*, **23**, 231-234.
- Habibi Y., Heyraud A., Mahrouz M y Vignon M.R, 2004, Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits, *Carbohydrate Research*, **339**, 1119-1127.
- Majdoub H., Roudesli S., y Deratani A, 2001, Polysaccharides from prickly pear peel and nopals of *Opuntia ficus-indica*: extraction, characterization and polyelectrolyte behavior. *Polymer International*, **50**, 552-560.
- Mercado E, 2004, Cultivos no tradicionales y su potencial de exportación como frutos mínimamente procesados en México. Memorias del Simposium “Estado actual del mercado de frutos y vegetales cortados en Iberoamérica”, San José Costa Rica, pp 101-113.
- Stintzing F. C y Carle R, 2005, Cactus stems (*Opuntia* spp.): A review on their chemistry, technology and uses, *Molecular Nutrition Food Research*, **49**, 175-194.