

Nuevo método para extraer naringina mediante agua caliente

J. PICHARDO CAMBEYRO Y R. LÓPEZ PLANES

Departamentos de Frutas y Vegetales y de Fermentaciones, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba

Recibido: 15 de mayo de 1982

Recibido: 28 de diciembre de 1982

ABSTRACT. Poore's method to obtain naringin from grapefruit residues, using hot water was modified. So, the per cent of recuperation was duplicate. An statistical fractionaly design was used.

RESUMEN. Se modificó el método descrito por Poore para obtener naringina a partir de los residuos de toronja, usando agua caliente como solvente. El método fue simplificado y se duplicó el por ciento de recuperación. Para ello fue empleado un método de diseño estadístico experimental.

INTRODUCCION

La naringina es una flavanona glicosídica que se extrae de los residuos sólidos de la toronja, mediante agua caliente o alcohol etílico. Su recuperación ha sido motivo de interés desde hace varias décadas, ya que no requiere de complejas instalaciones industriales, a la vez que posee diversos usos en las industrias química, farmacéutica y alimentaria. Actualmente se conoce que es una fuente de compuestos de alto poder edulcorante.

El procedimiento establecido para su extracción usando agua caliente, fue publicado por Poore¹, apareciendo posteriormente (1939), una modificación del mismo, descrita por Pulley y Loeseck².

Este trabajo fue encaminado hacia una simplificación del método de Poore, tratando de adecuarlo a las condiciones existentes en la industria cítrica, así como para incrementar los rendimientos.

MATERIALES Y METODOS

Como materia prima fueron empleados los residuos de toronja consistentes en el conjunto de albedo, flavedo, eje y membranas carpelares) de la variedad Marsh (sin semillas) provenientes del Envasadero "Andre Voisin" o del Combinado Agroindustrial de Cítricos, ambos sitios en Nueva Gerona, durante las zafas desde 1976 hasta 1979.

Los residuos fueron triturados en una moladora-batidora Waring comercial, durante 3 min a velocidad máxima.

Este residuo molido fue homogeneizado y congelado hasta su procesamiento. Para cada experiencia fueron tomados 100 g del mismo, cuyo por ciento real de naringina fue evaluado según un método cromatográfico colorimétrico³.

El método de Poore¹, tomado como punto de partida en este trabajo, se basa en dos extracciones con agua caliente, (a 90 y 80°C respectivamente durante 5 min), purificación y concentración de los extractos, cristalizando posteriormente; el rendimiento reportado es de 0,75 % de naringina purificada.

Teniendo en cuenta la experiencia de la modificación planteada por Pully y Loeseck², que consiste en hacer una sola extracción, aunque siguiendo un régimen más riguroso, con el consecuente detrimento del rendimiento y tomando el método de Poore como punto central del plano, se aplicó un diseño estadístico experimental⁴ de planes factoriales fraccionarios 2^{7-4} con repetición para conocer la incidencia sobre el rendimiento de los parámetros del proceso. La Tabla I muestra los niveles escogidos para cada uno de ellos.

TABLA I

Parámetros y niveles seleccionados para aplicar el diseño experimental al método de extracción de naringina mediante agua caliente

Parámetros	Niveles asumidos	
	bajo (-1)	alto (+1)
A: partes de agua-residuo molido	2	4
B: tiempo de calentamiento (min)	5	10
C: temperatura de calentamiento (°C)	80	90
D: # de extracciones	1	2
E: medio filtrante	carbón activado 0,25 %	tierra de infusorios 1 %
F: tiempo de cristalización (d)	3	5
G: temperatura de cristalización (°C)	4	8

En cada experiencia se evaluó el peso del producto final crudo obtenido y el por ciento de naringina en el mismo. El rendimiento final fue expresado en por ciento de naringina referido al residuo molido utilizado para realizar la extracción.

El por ciento de naringina en el producto crudo fue determinado por el método de Davis, dividiendo su valor por 1,19, para estimar el contenido real del glicósido, factor que fuera determinado en trabajos anteriores⁵ y que da una relación aproximadamente constante entre el valor obtenido por el inespecífico método de Davis y el contenido real del glicósido, determinado por un método cromatográfico específico.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al aplicar el método descrito por Poore¹ se obtuvo un rendimiento de 0,30 % de naringina. La diferencia de éste con lo reportado por Poore de 0,75 % probablemente se deba al método de determinación cuantitativa, que en este caso, fue determinado mediante separación cromatográfica. Teniendo en cuenta que el contenido original del glicósido en el residuo de toronja fue de 1 %, el rendimiento representa un 30 % de recuperación.

En el análisis de algunos parámetros del proceso, realizados individualmente se observó la factibilidad de poder efectuar modificaciones tecnológicas que pudieran beneficiarlo económicamente. No obstante ello, por tratarse de un sistema complejo, se pensó en la posibilidad de aplicar un diseño experimental incluyendo todos los parámetros.

Las experiencias se concibieron según la matriz de los experimentos del diseño utilizado (Tabla II).

Al sustituir los rendimientos obtenidos en las 16 corridas experimentales, en g de producto crudo final, por ciento de naringina en dicho producto y por ciento de naringina recuperado a partir del residuo molido, en la matriz de las variables independientes, se obtuvieron los coeficientes promedios, (según el vector de coeficientes), para cada una de las tres variables dependientes tomadas, las cuales aparecen en la Tabla III.

Para lograr incrementos de los rendimientos (variables dependientes), se consideran los signos de los coeficientes, proponiendo para cada parámetro los niveles adecuados a emplear, los que también se registran en la Tabla III.

Específicamente para el por ciento de naringina recuperado del residuo, el polinomio del sistema sería:

$$y = -6A - B - 3C + 2D + 4E - 5F + 4G + 2I$$

Es evidente (Tabla III) que, en general, las condiciones que favorecen una mayor cantidad del producto, favorecen a la vez la pureza del mismo, similarmente a lo que ocurre en el proceso de extracción del glicósido hesperidina, a partir de naranja⁶. Sólo no sucede así en el parámetro, días de cristalización, ya que se probó⁵, haciendo uso de cromatografía de capa fina y espectroscopia ultravioleta, que a partir del tercer día comienzan a cristalizar impurezas. Esto explica que 5 d de cristalización sean favorables para obtener más cantidad de producto final y, sin embargo, para obtener un producto de mayor pureza, se recomiende sólo 3 d.

De la propia Tabla III se desprende que las condiciones menos drásticas de temperatura y tiempo de cocción son favorables a la pureza y al rendimiento, lo cual puede explicarse entre otras posibles causas, por el efecto hidrolítico que sufre el enlace glicosídico, descomponiéndose la naringina a altas temperaturas durante tiempos prolongados, combinado esto con la solubilización de los productos hidrolíticos resultantes.

TABLA II

Corridas experimentales realizadas según el diseño experimental para el método de agua caliente

Variables Corridas	partes de agua	tiempo de calen- tamiento (min)	tempera- tura calen- tamiento (°C)	# de extrac- ciones	medio filtrante	tiempo de cris- lización (d)	tempe- ratura de crystaliza- ción (°C)
1	2	5	80	1	t.i. 1 %	5	8
2	4	5	80	2	c. 0,25 %	3	8
3	2	10	80	2	c. 0,25 %	5	4
4	4	10	80	1	t.i. 1 %	3	4
5	2	5	90	2	t.i. 1 %	3	4
6	4	5	90	1	c. 0,25 %	5	4
7	2	10	90	1	c. 0,25 %	3	8
8	4	10	90	2	t.i. 1 %	5	8
9	4	10	90	2	c. 0,25 %	3	4
10	2	10	90	1	t.i. 1 %	5	4
11	4	5	90	1	t.i. 1 %	3	8
12	2	5	90	2	c. 0,25 %	5	8
13	4	10	80	1	c. 0,25 %	5	8
14	2	10	80	2	t.i. 1 %	3	8
15	4	5	80	2	t.i. 1 %	5	4
16	2	5	80	1	c. 0,25 %	3	4

t.i. tierra de infusorios

c. carbón

TABLA III

Coefficientes y niveles más adecuados obtenidos, tomando 3 variables dependientes diferentes, para el método de extracción a partir de agua caliente

Parámetros	producto final (g)		naringina en el producto (%)		naringina recuperada del residuo (%)	
	coeficiente	nivel propuesto	coeficiente	nivel propuesto	coeficiente	nivel propuesto
A: relación agua-residuo molido	-10,05	2:1	-3,69	2:1	-0,06	2:1
B: tiempo de calentamiento (min)	-0,95	5	-1,31	5	-0,01	5
C: temperatura de calentamiento (°C)	-8,25	80	-1,63	80	-0,03	80
D: # extracciones	2,15	2	0,82	2 v	0,02	2
E: medio filtrante	3,75	t.i. 1 %	4,12	t.i. 1 %	0,04	t.i. 1 %
F: tiempo de cristalización (d)	11,20	5	-4,37	3	-0,05	3
G: temperatura de cristalización (°C)	11,10	8	0,50	8	0,04	8

t.i. tierra de infusorios

Se puede decir que los parámetros significativos al rendimiento final con un 95 % de confianza son:

A (relación agua: residuo molido); E (medio filtrante); F (días de cristalización) y G (temperatura de cristalización).

Del estudio individual de los mismos, se pudieron hacer algunas consideraciones.

Probablemente la menor relación (2:1) de agua a residuo molido (variable A) sea favorable al rendimiento, por no haberse concentrado previamente los extractos.

La gran incidencia que la variable independiente "paso de purificación" tiene sobre el rendimiento, condujo a su estudio más profundo al extrapolar este proceso de una escala intermedia. Por razones de índole económica y de factibilidad industrial, se purificó haciendo uso de la centrifugación alcanzándose resultados satisfactorios.

La fase de cristalización también incide grandemente en los rendimientos. En cuanto a la temperatura el valor (8°C) máximo del rango estudiado, coincide con ser la temperatura límite del rango óptimo de rendimientos, por lo cual se recomienda un entorno entre 4 y 6°C.

Aunque dos extracciones favorecen la eficiencia del proceso, en la segunda sólo se extrae el 2 % de la naringina recuperable, por lo tanto, se sugiere una sola extracción.

En la Tabla IV se observa la comparación del procedimiento original y el modificado.

Haciendo uso de las condiciones más adecuadas según los resultados presentados por el diseño experimental, se alcanzaron rendimientos de hasta 0,5 %, que representa un 70 % de recuperación, con relación al contenido de naringina del residuo sólido de toronja, por lo que se logra duplicar la extracción.

CONCLUSIONES

Se simplificó el método de extracción de naringina mediante agua caliente, a partir de los residuos sólidos de la toronja, lográndose, además, duplicar la recuperación al utilizar condiciones menos enérgicas de temperatura y tiempo de cocción que las planteadas por Poore¹, lo cual evita los efectos hidrolíticos que destruyen al glicósido naringina.

Las modificaciones introducidas permiten plantear los parámetros de proceso siguiente:

Relación agua-residuo molido	2:1
Tiempo de calentamiento	5 min
Temperatura de calentamiento	80°C
# de extracciones	1
Medio filtrante	Tierra de infusorios al 1 %
Tiempo de cristalización	3 d
Temperatura de cristalización	4 a 6°C

TABLA IV

Método de extracción de naringina mediante agua caliente

Original	Modificado
Molida de los residuos	Molida de los residuos
Cocción en agua caliente a 90°C, 5 min, relación 4:1	Cocción en agua caliente relación 2:1; 80°C, 5 min
Prensado	Calentamiento a ebullición con tierra de infusorios al 1 %
Lavado residuo sólido con agua a 80°C, 5 min, relación 2:1	Filtración
Prensado	Rrefrescamiento y sembrado con naringina
Calentamiento de los extractos a ebullición con tierra de infusorios al 1%	Cristalización 3 d temperaturas de 4 a 6°C
Filtración	
Evaporación hasta 1/9 del volumen original	
Refrescamiento y sembrado con naringina	
Cristalización en frío	

RECONOCIMIENTOS

Agradecemos a la técnica Elda Roncal, del Dpto. de Frutas y Vegetales del CENIC.

REFERENCIAS

1. POORE H.D. *Ind. Eng. Chem.*, 26, 637, 1934.
2. PULLEY G.N. AND LOESECK H.W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 175, 1939
3. ROMERO J., TÁPANES R. Y PICHARDO J. Tesis de Diploma, CENIC, 1977.
4. LÓPEZ PLANES R. Notas de Estadística y Diseño Experimental, CENIC, 1977.
5. PICHARDO J. Tesis para la opción por el grado de Candidato a Doctor, CENIC, 1981.
6. HENDRICKSON R. AND KESTERSON J.W. *Proc. Florida State Hort. Soc.*, 75, 189, 1962.
7. PICHARDO J. Patente No. 35365; Cuba, 1980.