



PROCESAMIENTO DE JUGOS DE FRUTAS POR MEMBRANAS SEMIPERMEABLES

Beatriz Castro*, Camillia Cascardo, Diego Moreno y Lucía Xavier
DEPARTAMENTO DE OPERACIONES UNITARIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS.

INSTITUTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA.

*E. mail. beatrizc@fing.edu.uy



Palabras clave: ultrafiltración, destilación osmótica, jugos cítricos.

RESUMEN

Los productores de jugos de frutos, para poder suplir productos más saludables, de buen sabor y a precios competitivos tienden a usar cada vez más, principios de procesamiento que tiendan a asegurar un daño mínimo sobre el alimento de forma de maximizar la preservación de las características sensoriales y nutricionales de la materia prima, así como una rápida producción con un rendimiento óptimo

En las últimas décadas, debido a las mayores exigencias del mercado en cuanto a la calidad integral de los productos alimenticios, se han desarrollado procesos de clarificación que eliminan el uso de tierras filtrantes así como procesos de concentración alternativos a la evaporación por calor que se basan en membranas semipermeables.

La filtración por membranas presenta ventajas sobre procesos tradicionales de clarificación, concentración y deacidificación de jugos, en economía de producción, calidad del producto, condiciones de trabajo y residuos a disponer, siendo una tecnología limpia en franco desarrollo y aplicación en la industria alimentaria mundial.

En este trabajo se presentan los resultados promisorios obtenidos en la clarificación de jugos de limón y mandarina por micro y ultrafiltración y en la concentración de jugo de naranja por una variedad de la tecnología de membranas, la destilación osmótica, la cual es a nivel mundial una tecnología emergente.

ANTECEDENTES

La tendencia en la producción de jugos de frutas a nivel internacional, es suplir productos cada vez más saludables, de buen sabor y aroma y a precios competitivos usando principios de procesamiento que maximicen la preservación de las características sensoriales y nutricionales y posibiliten una rápida producción y un rendimiento óptimo

Se puede lograr una buena clarificación del jugo por filtración a través de Tierras Diatomeas o Perlitas. Ambas sustancias tienen excelentes cualidades filtrantes pero originan en el producto sabores secundarios, involucran costos significativos porque no pueden ser reusadas y se deben descartar luego de su uso, muchas veces a alto costo.

Por otro lado el manejo de estas sustancias filtrantes involucra riesgo de inhalación con riesgo específico de silicosis, una enfermedad de los pulmones causada por la inhalación de partículas de silicio. Hace 30 años las centrífugas eran a nivel mundial una parte integral de la tecnología aplicada a los jugos de frutas, pero su uso resulta en un aumento de requerimientos energéticos y costos.

La filtración por membranas presenta ventajas sobre procesos tradicionales de clarificación, concentración y deacidificación de jugos, en economía de producción, calidad del producto, condiciones de trabajo y residuos a disponer, siendo una tecnología limpia en franco desarrollo y aplicación en la industria alimentaria mundial.

La filtración por membranas semipermeables engloba un grupo de tecnologías, mediante las cuales especies en solución se separan, concentran o fraccionan. Estas membranas actúan como una barrera selectiva, permitiendo que algunas especies (moléculas, partículas, microorganismos), con ciertas características específicas (tamaño, velocidad de difusión, carga eléctrica) las atraviesen, mientras que otras son rechazadas

Para realizar la operación de separación se requiere un potencial aplicado a través de la membrana, que dependiendo del proceso podrá ser de presión hidráulica, presión de vapor, voltaje, etc (Tabla 1).

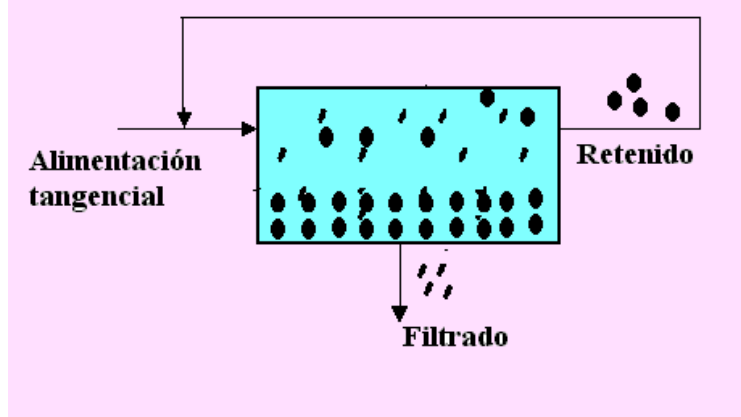
Tabla 1
Varietades de Operaciones con Membranas

Operación	Potencial
Microfiltración	Presión Hidráulica
Ultrafiltración	Presión Hidráulica
Nanofiltración	Presión Hidráulica
Ósmosis Inversa	Presión Hidráulica
Electrodialisis	Voltaje
Ósmosis directa	Presión Osmótica
Destilación por Membrana	Presión de Vapor
Destilación Osmótica	Presión de Vapor

Las membranas están disponibles empaquetadas en módulos de diferentes geometrías (planas, tubulares, fibra hueca, espiral) y son fabricadas a partir de diferentes materiales: cerámica, polímeros naturales y sintéticos.

Industrialmente la filtración se conduce casi exclusivamente en el modo tangencial (Figura 1) para minimizar las resistencias a la filtración.

Figura 1
Esquema de Filtración Tangencial



Las resistencias a la filtración son la propia de la membrana, la de ensuciamiento o “fouling” y la de polarización de la concentración.

El “fouling” o ensuciamiento se da por interacciones fisicoquímicas entre membrana y solutos, puede ir creciendo con el tiempo de operación y no se puede revertir durante la operación sino suspendiendo la operación y lavando.

La resistencia originada por polarización de la concentración es originada por los solutos que por su tamaño no atraviesan la membrana forman una capa próxima a ella que actúa en serie con la resistencia de la membrana y se puede minimizar aumentando la velocidad de recirculación pues ésta ejerce un efecto de barrido en las zonas próximas a la superficie de la membrana. Si esta resistencia no se controla la capa de solutos próxima a la membrana, puede depositarse sobre ella aumentando el fouling.

Usar membranas para filtrar y clarificar jugos cítricos significa menor requerimiento de energía y costo, evitar el polvo y los barros (formación / descomposición), posibilidad de temperaturas de procesos más bajas con lo que se reduce el daño térmico que pueda sufrir el producto y un más simple diseño del proceso.

Estos equipos son modulares y no requieren para su utilización de un tamaño mínimo de planta y al no necesitar la aplicación de calor para realizar cambios de fase, no sólo reducen los costos de energía sino que también eliminan el uso de grandes volúmenes de agua de enfriamiento.

Actualmente para la clarificación de jugos dentro de los procesos de separación por membranas la ultrafiltración es el modo dominante (1). Estas membranas esencialmente retienen los materiales (en especial polisacáridos) que son los responsables de los fenómenos de turbidez y sedimentación que afectan al jugo almacenado.

Con respecto a la concentración de jugos de frutas, la concentración por membranas con potencial de presión hidráulica tienen a altas concentraciones del producto, limitaciones que

obligan a una etapa de evaporación por calor o a etapas de ósmosis inversa con exigencias de altas presiones de operación.

En los últimos años han surgido trabajos señalando las ventajas de concentrar alimentos líquidos utilizando Destilación Osmótica (DO) con costos de inversión muy menores a los requeridos por la evaporación, la evaporación a vacío o la ósmosis inversa.

La DO está basada en la pérdida de agua de la solución a concentrar cuando, a temperaturas cercanas a la ambiente y a presión atmosférica, se la pone en contacto a través de una membrana hidrofóbica con una solución hipertónica salina. El agua se evapora del jugo, atraviesa la membrana y condensa en la solución salina, pudiéndose concentrar jugos de frutas a valores mayores a 75 °Brix, los concentrados son de alta calidad, ya que el producto no es sometido a condiciones térmicas desfavorables en ninguna etapa del proceso de concentración

En este trabajo presentamos resultados obtenidos al clarificar jugos por micro y ultrafiltración y al concentrar jugo de naranja por Destilación Osmótica.

CLARIFICACIÓN DE JUGOS DE LIMÓN Y MANDARINA.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Todos los exprimidos de frutas se prefiltraron por 5 micras antes de su filtración por membranas en el equipo de la Figura 2. Se utilizaron membranas de fibra hueca y espiral y cortes/poros de micro y ultrafiltración: 0.1 y 0.2 micras, 500, 300 y 30 kDa. La temperatura de operación fue de 20 °C y se utilizó un esquema de filtración tangencial. Durante las experiencia de filtración se midieron los flujos de la alimentación y del filtrado y la presión transmembránica de operación, datos que permitieron modelar el flujo de filtrado

Figura 2
Equipo banco de clarificación con membranas



Se realizó en los clarificados finales y en la materia prima determinación de sólidos solubles totales (°Brix) y de vitamina C. La Vitamina C se determinó por HPLC en un equipo SHIMADZU. Se utilizó una columna SPHEREX 10 NH₂ (150*4.6 mm, 10 micron). Las determinaciones de Sólidos Totales se realizaron por secado con microondas, en un equipo marca CEM, modelo LabWave 9000. Se realizaron análisis sensoriales y estudios de estabilidad en los jugos clarificados a través de tierras y en los clarificados por micro y ultrafiltración. Los análisis sensoriales se realizaron con un panel de 10 personas, a las que se entrenó para comparar las cualidades del jugo clarificado con membranas con las de jugos comerciales filtrados a través de tierras. La estabilidad de los productos se estudió durante dos meses, a una temperatura de 8°C.

RESULTADOS OBTENIDOS

JUGO DE LIMÓN

Los resultados obtenidos son muy prometedores en lo que concierne al potencial de las operaciones con membranas para sustituir con ventajas a la clarificación tradicional del jugo de limón a través de tierras.

Se diseñó una operación de filtración sencilla que no requiere pretratamiento enzimático para el jugo y que obtiene velocidades de filtración adecuadas a los estándares industriales. Se utilizaron membranas configuradas en espiral y con una etapa de prefiltración por 0.2 micras se obtuvieron velocidades de filtración adecuadas a los estándares industriales.

Los análisis sensoriales mostraron una calidad general del jugo filtrado por membranas, superior al filtrado por tierras aunque expresan disconformidad en lo que concierne al color del jugo obtenido.

A pesar de la limpidez de los jugos obtenidos, el tenor en sólidos solubles totales es mayor en los jugos filtrados por membranas que en el jugo comercial clarificado con tierras.

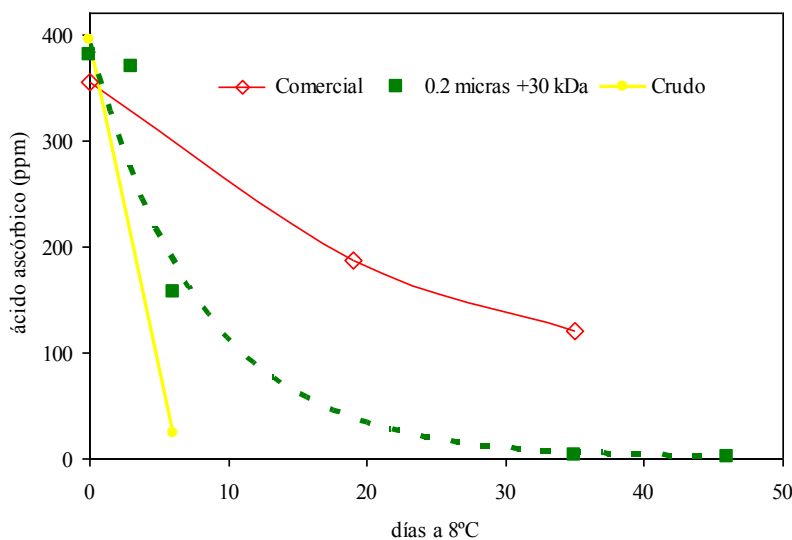
No se aprecian diferencias significativas entre la calidad sensorial de jugos filtrados a través de membranas de ultrafiltración de diferentes cortes.

Con respecto a la comparación entre membranas de ultra y microfiltración, el jugo filtrado a través de estas últimas mostró en los inicios del período de almacenamiento mayor aceptación que el obtenido por ultrafiltración. Esta mayor aceptación se debió fundamentalmente a su color más cercano al natural, sin embargo mostró menos vida útil que el ultrafiltrado. Similarmente a lo ocurrido en la filtración de jugo de manzana (2), esto indica que a medida que decrece el poro o corte de la membrana, ésta retiene mayor cantidad de las especies que contribuyen a la inestabilidad del jugo.

La filtración del jugo a través de la combinación 0.5 micras+30 espiral kDa mostró una excelente preservación de la vitamina C, mayor a la correspondiente al filtrado a través de tierras. Las otras membranas utilizadas no mostraron igual desempeño.

La sola clarificación por membranas no alcanza para proteger el ácido ascórbico durante su almacenamiento a 8 °C. La Figura 3 indica una cierta protección de contenido vitamínico dado por la filtración a través de membranas, dado que el tenor en ácido ascórbico desciende más lentamente que en el jugo crudo sin filtrar. Sin embargo el descenso de esta vitamina es en los jugos filtrados por membranas, mayor que en el jugo comercial al que se le adiciona conservante químico.

Figura 3
Ácido Ascórbico durante el almacenamiento de jugo de limón



JUGO DE MANDARINA

La resistencia a la filtración del jugo de mandarina crudo es superior al del jugo de limón, sin embargo el modelo de flujo es muy similar. Luego de que el exprimido es prefiltrado por 0.2 micras, la ultrafiltración transcurre a velocidades adecuadas para los estándares industriales y similares para membranas con cortes de 30 a 300 kDa. Fue posible evidenciar junto a la resistencia debida al ensuciamiento de la membrana o fouling una resistencia debida a la polarización de la concentración

El panel sensorial prefirió desde el día 0 al jugo de mandarina comercial. Esta preferencia se acentuó cuando evaluaron el jugo a la semana de filtrado. En el caso del jugo de mandarina, y similarmente a lo que ocurre con el jugo de naranja, las preferencias del público son hacia productos que conservan la pulpa del jugo fresco.

En este trabajo el retenido de pulpa de las diferentes membranas se pasteurizó con la aplicación de calor y luego se devolvió en parte al jugo. Creemos que esta operación de reconstitución debe ser más estudiada para poder lograr el color y la viscosidad del jugo fresco. Similarmente a lo ocurrido con el jugo de limón, el panel prefirió los jugos filtrados por membranas de corte menor

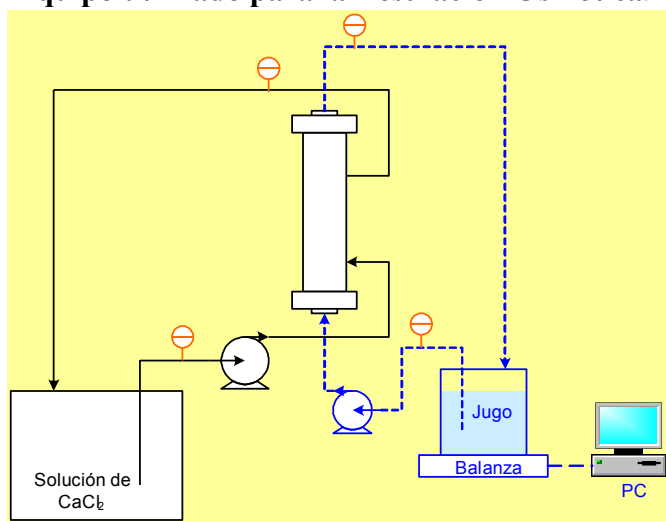
La recuperación de vitamina C en el filtrado por membranas del jugo de mandarina fue similar a la obtenida durante la clarificación de jugo de limón.

CONCENTRACIÓN DE JUGO DE NARANJA POR DESTILACIÓN OSMÓTICA

MATERIALES Y MÉTODOS.

La materia prima fue exprimidos de jugo de naranja antes de ingresar a las etapas de clarificación o jugos comerciales y se estudiaron diferentes opciones de pretratamiento para el exprimido que ingresa a la operación de Destilación Osmótica (DO)

Figura 4
Equipo utilizado para la Destilación Osmótica.



La operación de destilación osmótica se realizó utilizando el equipo esquematizado en la Figura 4. Se realizaron una serie de experiencias variando el pretratamiento del jugo a concentrar, la velocidad de la solución hipertónica y la disposición de flujos de la corriente a concentrar y de la solución hipertónica. Todas las operaciones se condujeron en forma isotérmica y a temperaturas en el rango de la ambiente.

Se utilizaron dos tipos de membrana comerciales: Fiber Capsule (Fiberflo), MV-C-30-L, 0.03 μm / 2.5 ft². y Líqui Cell (Celgard), Microporosa, 1.4 ft², ambas de fibra hueca y fabricadas a partir de polipropileno:

Como se indica en la Figura se utilizaron cuatro manómetros, dos bombas peristálticas, un tanque de 50 litros para la solución de CaCl₂ y uno de 3 lt para el jugo de naranja. Una conexión RS232 a PC desde la balanza OHAUS Adventurer permitió registrar la variación de la masa del jugo de naranja o de la solución hipertónica con el tiempo de operación. La temperatura de operación se controló sumergiendo recipientes con hielo, perfectamente sellados, en el tanque de la solución hipertónica. Durante las experiencias de concentración

fueron relevados datos de potenciales y flujos los cuales permitieron identificar las resistencias controlantes y modelar el flujo de filtrado.

Sobre la materia prima y los productos se realizaron las mismas determinaciones detalladas para la clarificación de jugos de limón y mandarina y además en este caso determinó actividad de agua de los jugos y de la solución hipertónica con un equipo Aqualab CX2 T con el fin de poder determinar los potenciales de la operación..

La materia prima fue el exprimido de naranja antes de ingresar a las etapas de clarificación. Se estudió el pretratamiento más adecuado de esta corriente desde el punto de vista de los flujos obtenidos tanto en el pretratamiento como en la concentración por DO. Las opciones ensayadas fueron: decantación, microfiltración, ultrafiltración y combinaciones de micro y ultrafiltración.

Se estudió también la variación del flujo de filtrado con la variación de la temperatura de operación en un rango cercano a la temperatura ambiente y con la velocidad de la solución hipertónica. En todas las experiencias realizadas el jugo de naranja se bombeó a la membrana a una velocidad de 5.4 l/h.

RESULTADOS OBTENIDOS

Con la membrana MV-C-30-L de 0.03 μm se obtuvieron concentrados de jugo de naranja con un tenor de sólidos de aproximadamente 45 °Brix y con la membrana CELGARD se obtuvieron concentrados de jugo de naranja con un tenor de sólidos de aproximadamente 65 °Brix. La membrana MV-C-30-L no resultó lo suficientemente hidrofóbica para asegurar un ángulo de contacto que a valores mayores a 45 ° Brix evitara su .humidificación con la consiguiente pérdida de especies solubles en agua.

La recuperación de los sólidos totales en los concentrados fue superior al 65% cuando se recirculó el jugo por las fibras y la solución hipertónica por la carcasa del módulo filtrante y descendió al 60% cuando se revirtió esta disposición de corrientes.

Las condiciones muy favorables de temperatura y presión de operación permitieron la recuperación cuantitativa de la actividad antioxidante. Por otro lado los análisis del contenido en Vitamina C de los diferentes productos muestran un apreciable aumento de la protección del poder antioxidante en el tiempo de los jugos de naranja filtrados o concentrados por membranas (Tabla 2), aumento ya evidenciado en trabajos anteriores (3).

Los flujos de filtrado obtenidos fueron del orden de los informados en la literatura y aumentan linealmente con el incremento de la temperatura de operación, aunque no conviene superar los 25°C, temperatura a la cual se acelera el deterioro del producto. El pretratamiento más adecuado para el exprimido de naranja que ingresa a la operación de destilación osmótica resultó ser en este trabajo una combinación de micro y ultrafiltración (0.2 micras +300 o 500 kDa).

Tabla 2
Contenido de Ácido Ascórbico en jugos y concentrados de manzana a diferentes días de almacenamiento

Descripción del Producto	Contenido en Á. Ascórbico (ppm)	Recuperación Sólidos Solubles, (ST) %	Recuperación A. Ascórbico en ST %
Jugo Comercial con conservante	414,4		
Jugo Comercial con conservante (32 días a -15°C)	201,9		
Jugo Pretratado (32 días a -15°C)	409,3		
Concentrado 1.6 veces (32 días a -15°C)	445,3	66	100
Exprimido fresco	368,2		
Exprimido fresco (30 días a -15°C)	102,3		
Jugo Pretratado (30 días a -15°C)	297,4		
Concentrado 5.1 veces (30 días a -15°C)	1133,9	66	98
Exprimido fresco	352		
Exprimido fresco (15 días a -15°C)	252,4		
Jugo Pretratado (15 días a -15°C)	306,5		
Concentrado 7.7 veces (15 días a -15°C)	1913,6	67	94
Exprimido fresco	421,6		
Exprimido fresco (4 días a -15°C)	402,9		
Jugo Pretratado (4 días a -15°C)	361,4		
Concentrado 6 veces (4 días a -15°C)	1536,6	60	98

En todas las operaciones de concentración el flujo de filtrado, en función del contenido de solutos en el jugo (tiempo de operación), siguió un modelo lineal de pendiente muy próxima al eje horizontal, con valores independientes de la circulación del jugo por las fibras o la carcasa y que aumentó con el incremento de la velocidad de la solución hipertónica.

Se evidenció al aire como factor fundamental en el aumento de la resistencia a la filtración y la disposición vertical de la membrana con circulación cocorriente hacia arriba de las dos soluciones resultó exitosa para la eliminación del aire.

REFERENCIAS:

1. Jiao, B., Cassano, A. and Drioli, E. 2004. "Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review". J. Food Eng. 63: 303-324
2. Castro, B. and Gerla, P. (2004). Clarificación de jugo de manzana por ultrafiltración Memorias del XII Seminario de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Montevideo, Uruguay. Octubre 2004
3. Castro, B.N. y Gerla, P.E. 2005. "Pasteurization of orange juice by membranes filtration". Proc. ENPROMER.C4-P-2.

AGRADECIMIENTOS:

A Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) y al Programa de Desarrollo Tecnológico (PDT) por financiar los siguientes proyectos:

- Obtención De Concentrados De Jugos De Manzana De Alta Calidad Utilizando Procesos No Térmicos, Proyecto PDT 66/05.
- Concentración de Jugo de Naranja por Destilación Osmótica, Proyecto CSIC, 2005-2007.
- Estudio de la aplicación de la Tecnología de Membranas a la Producción de Cítricos en el Uruguay, Proyecto CSIC, 2002-2004