

DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE VITAMINA C EN NARANJA Y MANDARINA

García-González, C.; Álvarez-Chuncho, L.; Gutiérrez-Peralta, N.; Cabrera-Gia, C.; Yanez-Jara, F.; Ajila-Solorzano, K.

Universidad Técnica de Machala

cgarcia@utmachala.edu.ec

RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo evaluar electroquímicamente el contenido de vitamina C en frutos cítricos “naranjas y mandarinas” cuantificando cual presenta mayor concentración de esta vitamina, que se consumen en la provincia del Oro. La vitamina C o también conocido como ácido ascórbico es un nutriente esencial que el organismo no puede sintetizar y lo adquiere externamente de las frutas, hortalizas y suplementos vitamínicos por eso su importancia. Para su determinación se aplicó técnicas electroquímicas como la voltimetría de barrido lineal, empleando Potenciostato, tres electrodos: electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl y un contra electrodo de platino, se midió en una solución electrolítica preparada con NaNO₃/HNO₃, 1M. Para las mediciones voltamétricas de la solución patrón se realizaron diluciones con electrolito y zumo de naranja y mandarina secuencialmente, con volúmenes de forma ascendente 5mL, 12 mL, 17 mL, 25 mL, 35 mL de solución patrón y 5 mL de zumo, enrazando con el electrolito en balones volumétricos de 50 mL. Para la mandarina se utilizaron volúmenes de forma ascendente 5mL, 12 mL, 17 mL, 25 mL, 35 mL de solución patrón y 5 mL de zumo enrazando con el electrolito en balones volumétricos de 50 mL. En ambas mediciones se purgo la celda con nitrógeno por 9 minutos, antes de realizar cada lectura. Para la cuantificación se estableció una relación entre el volumen de cada dilución y la respuesta del pico en intensidad de corriente máxima en μ A. Con los datos obtenidos en los voltagramas se elaboraron las curvas de calibración. La vitamina C varió entre la Naranja 58.63 y la mandarina 36.74 mg de ácido ascórbico/100 g. Lo que se recomienda en la actualidad es ingerir diariamente de 75 mg/día para mujeres y 90 mg/día para hombres por lo tanto en esta investigación se puede manifestar que con 150 g de naranja o mandarina cubriríamos dicho requerimiento.

Palabras clave: Vitamina c, naranja, mandarina, potenciometría, electrolito.

ABSTRACT

The present investigation had as objective to evaluate electrochemically the vitamin C contain in citrus fruits “oranges and mandarins” quantifying which presents the highest concentration of this vitamin, that is consumed in “El Oro” province. Vitamin C or also called as ascorbic acid is an essential nutrient that the organism cannot synthesize and it’s obtained externally from fruits, vegetables and vitamin supplements, for that reason is so important. For its determination, it was used electrochemical techniques

such as linear sweep voltammetry, applying potentiostat, three electrodes: working electrode vitreous carbon, Ag/AgCl/KCl reference electrode and a counter platinum electrode, then it was measured in an electrolytic solution prepared with NaNO₃/HNO₃, 1M. For the voltammetric measurements of the standard solution, it was carried out with dilutions with electrolyte and orange and mandarin juice sequentially, with ascending form volumes, 5mL, 12 mL, 17 mL, 25 mL, 35 mL of standard solution and 5mL of juice, dilute to in 50mL volumetric flasks with the electrolyte. For mandarin we used ascending form volumes of 5mL, 12 mL, 17 mL, 25 mL, 35 mL of solution standard and 5mL of juice diluting in 50mL volumetric flasks with the electrolyte. In both measurements the cell was purged with nitrogen during 9 minutes, before realizing each reading. For the quantification it was established a relation between the volume of each dilution and the peak response at the maximum current intensity in uA. With the data obtained in the voltagrams it was elaborated the calibration curves. Vitamin C had a variation between the orange 58.63 and the mandarin 36.74 mg of ascorbic acid/100 mg. Nowadays it's recommended the daily ingestion of 75mg/day for woman and 90mg/day for men, hence in this research it can be demonstrated that with 150 g of orange or mandarin, we could cover such requirement.

Keywords: Vitamin C, orange, mandarin, potentiometry, electrolyte.

INTRODUCCIÓN

Los cítricos y sus derivados son productos de gran consumo a escala mundial (Maya, 2017), con una producción de 96 millones de toneladas (Montenegro, 2015). No solo es útil por su aporte nutricional en la dieta diaria sino por los beneficios asociados a la disminución de patologías en el ser humano, sobre todo sus efectos en enfermedades neurodegenerativas, cancerígenas, cardiovasculares, diabéticas (Cardeñosa et al., 2015). La actividad biológica y capacidad antioxidante de los cítricos, especialmente, las frutas (Magwaza, Mditshwa, Tesfay & Opara, 2017), se relaciona con la presencia de metabolitos activos, entre ellos, fenoles, flavonoides y vitaminas (Stinco et al., 2015).

La naranja es una de las frutas cítricas más cultivadas y comercializadas (Smil & Kobayashi, 2013), la cual es una fuente alta de biocomponentes químicos los cuales son conocidos como compuestos nutraceuticos que le confieren la utilidad esencial. (Escobedo-Avellaneda, Gutiérrez-Urbe, Valdez-Fragoso, Torres & Welti-Chanes, 2014). La naranja contiene carotenoides, fenoles, pero es más notable por su alto contenido de vitamina C (Martí, Mena, Cánovas, Micol, & Saura, 2009).

La mandarina es reconocida por sus propiedades efectivas en problemas gastroentéricos (Cardoso, Afonso, Lourenço, Costa & Nunes, 2015), asma. Posee carotenoides, flavonoides, fructosa, vitamina E y vitamina C como parte de su composición (Lee, Eun & Hwang, 2016).

Ambas frutas cítricas presentan elevado contenido de ácido ascórbico, reportándose valores de 46 mg/100 g en naranjas y 41 mg/100 mg en mandarinas (De Ancos, Cilla,

Barberá, Sánchez-Moreno & Cano, 2017). Debido a sus propiedades el ácido ascórbico ha sido utilizado ampliamente en el sector farmacéutico y en la industria alimenticia. Por lo cual se necesita conocer un método selectivo, simple y preciso para determinar la concentración de AA y el valor nutricional en una muestra real (Gheibi, Karimi-Maleh, A.Khalilzadeh & Bagheri, 2015).

Las técnicas electroanalíticas son sensibles, con procedimientos sencillos, siendo una alternativa útil para la cuantificación de ácido ascórbico (Bolaños, y otros, 2014). La voltametría fue desarrollada a partir de la polarografía descubierta a inicios del año 1920 por el químico Jaroslav Heyrovsky (Segura, Jimenez & Giraldo, 2016). La voltametría es una técnica electroquímica basada en reacciones de óxido-reducción que consiste en la medición de la corriente circulante la cual es proporcional a la concentración de las especies electroactivas que se encuentran en la disolución a estudiar (Cobas, Valdés & Pavoni, 2005).

Uno de los equipos más usados para los procesos electroquímicos es el potenciostato que nos permite realizar control de algunas variables determinadas mediante la medición del flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia que se encuentran en una celda electroquímica (Segura, Jimenez, & Giraldo, 2016). La energía dada al sistema de electrodos es programada por el potenciostato y este puede ser implementado de diversas formas como barrido lineal, cíclico, etc. (Segura, Jimenez, & Giraldo, 2016).

La voltametría de barrido lineal consiste en dos señales de impulsos, la intensidad de corriente (amperios) en función a una corriente potencial (voltios), donde el potencial varía entre dos valores aumentando linealmente hasta un potencial determinado y después disminuye linealmente (Segura, Jimenez & Giraldo, 2016).

La celda electroquímica es conectada a un sistema de tres electrodos (electrodo de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo) (Cobas, y otros, 2007). Para mantener el electrodo de trabajo a un potencial constante, debe evitarse que circule corriente por el electrodo de referencia y para contrarrestar este efecto se sugiere que se incluya un contraelectrodo (Segura, Jimenez, & Giraldo, 2016).

La vitamina C o conocida también como ácido ascórbico es una vitamina hidrosoluble hallada en altas concentraciones en el plasma sanguíneo y tejidos corporales. Se sintetiza por medio de la glucosa, sin embargo, el ser humano no posee la enzima encargada de la síntesis “L-glunolactona oxidasa” (Du, Cullen & Buettner, 2012), por lo cual se debe ingerir en la dieta diaria por la alimentación (Jaén, 2014).

La FDA como organismo regulador dictamina una cantidad de 60-100 mg/dl concordando con la FAO la cual menciona cantidades de 45-90 mg diarios de vitamina C en la ingesta (FAO, 2014). Investigaciones mencionan que la vitamina C posee muchos beneficios en el ser humano, entre ellas destacan reparación de arterias, actividad anti infecciosa, efectos en sistema inmune (Mauro-Martín; Garicano-Vilar, 2015), mantenimiento de material intracelular (Bastías & Cepero, 2016), mejoramiento en la absorción de hierro, actividad antioxidante (Grosso, y otros, 2013) importante

indicador de calidad en comidas y bebidas (Popa, Danet, Jipa, & Zaharescu, 2012), prevención de problemas cardiovasculares (Illnait ferrer, 2009).

Del mismo modo, la vitamina C previene la formación de radicales libres los cuales influyen en el envejecimiento e incluso procesos tumorales (Oxilia, 2014). Otros análisis deducen que el ácido ascórbico es importante en la prevención de mutación en el genoma humano (Oliveira, Peixoto, Machado, Costa, & Ana, 2011).

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación geográfica: El estudio se efectuó en la Universidad Técnica de Machala – UACQS a T° 28°C y humedad de 60-83%. Longitud: 79°59'0" W. Latitud: 3°16'0" S.

Tipo de investigación: Estudio explicativo-experimental basado en la determinación de contenido de vitamina C en frutas cítricas (naranja y mandarina), a base de picos de intensidad de corriente a diferentes concentraciones de solución patrón.

Diseño del experimento: Se desarrolló el análisis por triplicado de ácido ascórbico a distintas concentraciones (5, 12, 17, 25, 35ml) agregando 5ml de extracto de naranja y mandarina para cuantificación de la concentración del analito por medición de pico de intensidad de corriente (uA).

Equipos: Se empleó balanza analítica, tres electrodos: uno de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contra electrodo de Platino. Se usó un Potenciostato (Princeton Applied Research) calibrado adecuadamente.

Reactivos y materiales: Se utilizó reactivos de adecuada pureza (HNO₃; NaNO₃; C₆H₂O₆; H₂O desionizada), preparadas en recipientes color ámbar evitando oxidaciones. Los materiales empleados fueron: espátula, morteros, embudos, papel filtro, vasos de precipitación, balones volumétricos, pipetas volumétricas.

Solución Inicial (HNO₃ 0,1M): Para preparar la solución de HNO₃ 0,1M, se midió 6.9 ml de HNO₃ concentrado y se aforo en un balón de 1000 ml con agua desionizada.

Electrolito de soporte: Se pesaron 2,5 g de NaNO₃ aforando a un volumen de 250 ml con solución inicial de HNO₃ 0,1M

Solución patrón: A partir de un compuesto puro de ácido ascórbico se pesan 0,5 g del analito, se diluye y afora con 100 ml de electrolito de soporte.

Muestra: Se seleccionaron 5 variedades de frutas cítricas como mandarina y naranja en la ciudad de Machala, de las cuales se extrajo el zumo de cada una hasta la obtención de 50 ml de cada muestra. Se realizó un análisis por triplicado.

Método de Voltametría Lineal: El método aplicado está basado en la relación de la respuesta entre corriente y potencial de un electrodo. Se obtienen diluciones de 50ml con electrolito de soporte y 5ml de extracto de la fruta analizada. Previamente a la lectura, se realiza la purga de la celda electrolítica con Nitrógeno y la limpieza del electrodo de carbón vítreo con microalbumina. El método nos permite conocer y cuantificar la concentración del ácido ascórbico presente en las naranjas y mandarinas estudiadas mediante la agregación de solución patrón de concentración definida. El pico obtenido establece la concordancia entre el volumen de patrón agregado y la respuesta del pico de intensidad de corriente. Los resultados obtenidos en el voltagrama se usaron para la graficación de la recta de calibración. Se empleó el análisis estadístico, calculando las medias y desviaciones estándar de las diferentes concentraciones del analito empleado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 1. Aplicando el método de voltametría lineal en el potencióstato, y se obtuvo picos de intensidad de corriente (μA) de naranja y mandarina



Figura 2. Voltagrama de picos de intensidad de corriente (μA) de naranja

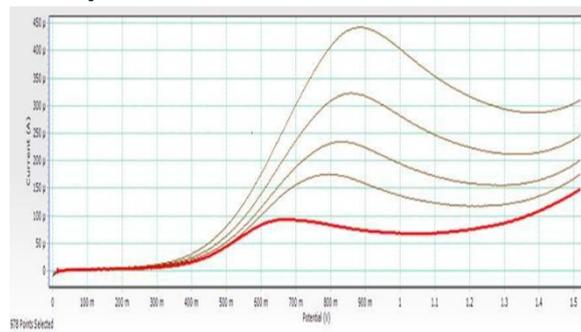


Figura 3. Voltagrama de picos de intensidad de corriente (μA) de mandarina

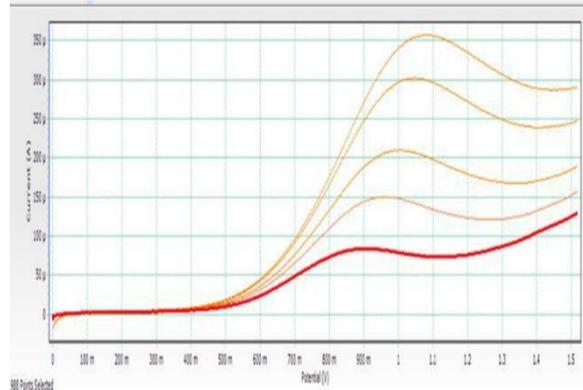


Figura 4. Potencial de vitamina C en naranjas y mandarinas

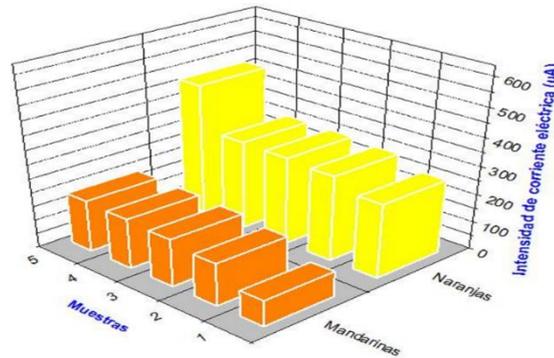
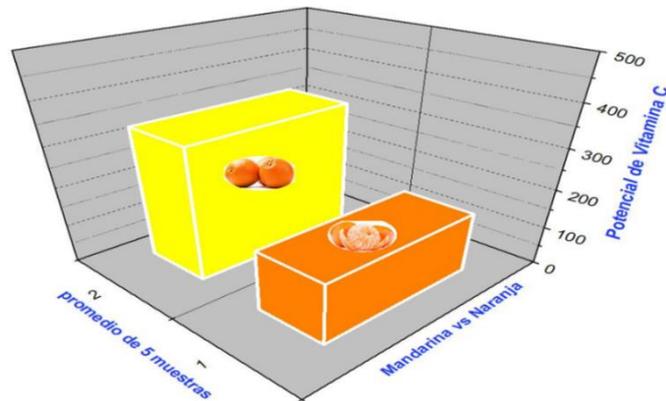


Figura 5. Promedio del Potencial de vitamina C de naranjas y mandarinas



El método de Potenciometría se lo viene utilizando también por otros autores (Barragán R., Giraldo G., Agreda B., & Moreno P., 2010; Luna, 1989; Pezzotti** Luperini, 1900; Ramirez & Pacheco, 2011) se determina que la concentración de vitamina C mediante Voltametría lineal de la naranja es más alto que la mandarina (Ceballos, Francisco C, Ugalde, 2010; Hidalgo, 2011; Parco, 2014).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se pudo conocer que tanto la mandarina como la naranja son fuentes importantes de vitamina C para el organismo humano. Se determinó concentraciones de ácido ascórbico en muestras de mandarina y naranja aplicando análisis estadístico que nos corroboró las diferencias significativas de contenido de vitamina C entre las muestras estudiadas. Los resultados obtenidos de los análisis establecieron 58,63 mg/100 g y 36,74 mg/100 g para naranja y mandarina respectivamente. Con los datos obtenidos en los voltagramas se elaboraron las curvas de calibración. Se empleó el método electroquímico de voltametría lineal, el cual por medio de la medición de la intensidad de corriente cuantifica las concentraciones de vitamina C en variedades de frutas, productos y sus derivados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bastías, J. & Cepero, Y. (2016). La vitamina C como un eficaz micronutriente en la fortificación de alimentos. *Rev Chil Nutr*, 43(1), 81–86.

Bolaños, K. et al. (2014). Optimización de la técnica de voltamperometría de adsorción (Adsv) en la determinación de amaranth sobre electrodos serigrafados de carbono. Efecto de surfactantes en la sensibilidad. *Scielo*, 180(2).

Cardeñosa, V. et al. (2015). Different Citrus rootstocks present high dissimilarities in their antioxidant activity and vitamins content according to the ripening stage. *Journal of Plant Physiology*, 174, 124–130.

Cardoso, C. et al. (2015). Bioaccessibility assessment methodologies and their consequences for the risk benefit evaluation of food. *Trends in Food Science & Technology*, 5-23.

Cobas, H. et al. (2007). Aplicación de la voltametría en el análisis del crecimiento microbiológico. *VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería*.

Cobas, H., Valdés, E. & Pavoni, S. (2005). Sistema basado en la instrumentación virtual para mediciones voltamétricas. *XI Workshop International Iberchip*.

De Ancos, B. et al. (2017). Influence of orange cultivar and mandarin postharvest storage on polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity during gastrointestinal digestion. *Food Chemistry*, 225, 114–124.

Du, J., Cullen, J. & Buettner, G. (2012). Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer. *Biochimica et Biophysica Acta*, 443-457.

Escobedo-Avellaneda, Z. et al. (2014). Phytochemicals and antioxidant activity of juice, flavedo, albedo and comminuted orange. *Journal of Functional Foods*, 6(1), 470–481.

FAO. (2014). Necesidades Nutricionales. *Fao*, 30–64.

Gheibi, S., Karimi-Maleh, H., Khalilzadeh, M. & Bagheri, H. (2015). A new voltammetric sensor for electrocatalytic determination of vitamin C in fruit juices and fresh vegetable

juice using modified multi-wall carbon nanotubes paste electrode. *Journal of Food Science and Technology*, 276-284.

Grosso, G. et al. (2013). Effects of vitamin C on health: A review of evidence. *Front Biosci-Landmark*, 1017-1029.

Illnait Ferrer, J. (2009). Importancia del ácido ascórbico y los ácidos grasos omega tres.

Jaén, A. (2014). Efecto del zumo de mandarina sobre el estrés oxidativo: Estudio experimental y en patologías mediadas por radicales libres.

Lee, K., Eun, J. & Hwang, S. (2016). Physicochemical properties and sensory evaluation of mandarin (*Citrus unshiu*) beverage powder spray-dried at different inlet air temperatures with different amounts of a mixture of maltodextrin and corn syrup. *Food Science and Biotechnology*, 25(5), 1345–1351.

Magwaza, L., Mditshwa, A., Tesfay, S. & Opara, U. (2017). An overview of preharvest factors affecting vitamin C content of citrus fruit. *Scientia Horticulturae*, 216, 12–21.

Martí, N., Mena, P., Cánovas, J., Micol, V. & Saura, D. (2009). Vitamin C and the role of citrus juices as functional food. *Natural Product Communication*, 4(5), 677-700.

Martín, M. y Vilar, G. (2015). Papel de la vitamina C y los β -glucanos sobre el sistema inmunitario: revisión. *Rev Esp Nutr Hum Diet*, 19(4), 238–245.

Maya, C. (2017). Mexican fruit citrus in Japan's market: Experiences and opportunities for Sinaloa. *México y la Cuenca del Pacífico*, 6(16), 107–142.

Montenegro, A. (2015). Los cítricos y su potencial. *El Debate*.

Oxilia, R. (2014). Estrés Oxidativo y Sistema de Defensa Antioxidante. *Revista del Instituto de Medicina Tropical*, 23-27.

Oliveira, D. et al. (2011). Vitamina C, carotenoides, fenólicos totais e atividade antioxidante de goiaba, manga e mamão procedentes da Ceasa do Estado de Minas Gerais. *Acata Scientiarum. Health Science*, 89-98.

Ortiz, R. & Martínez, Y. (2013). *Voltametría*. Mérida: Universidad de los Andes.

Parcero, R. (2014). Calidad y potencial antioxidante del Pimiento Morrón desarrollado con abonos orgánicos y arena en invernadero, 25(9), 62.

Pezzotti, I. & Luperini, A. (1900). Construcción de un biosensor amperométrico y su instrumentación usando microelectrodos de 4 pozos. *Revista Politécnica*, 9(16), 9–19.

Popa, C. et al. (2012). Determination of total antioxidant capacity of some fruit juices and noncarbonated soft drinks by a FIA.CL method. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 978- 983.

Ramírez, A. & Pacheco, E. (2011). Composición química y compuestos bioactivos presentes en pulpas de piña, guayaba y guanábana. *Interciencia*, 36(1), 71–75.

Segura, B., Jimenez, F. & Giraldo, L. (2016). Prototipo de potenciostato con aplicaciones en procesos electroquímicos. *Scielo*, 10(19).

Smil, V. & Kobayashi, K. (2013). Japan's Dietary Transition and Its Impacts, *ReserachGate*, 159–160.

Stinco, C. et al. (2015). Hydrophilic antioxidant compounds in orange juice from different fruit cultivars: Composition and antioxidant activity evaluated by chemical and cellular based (*Saccharomyces cerevisiae*) assays. *Journal of Food Composition and Analysis*, 37, 1–10.