

Tesis de Posgrado

Estudio de pectinas comerciales argentinas

Carrazzoni, Nélica Esther

1958

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Carrazzoni, Nélica Esther. (1958). Estudio de pectinas comerciales argentinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0969_Carrazzoni.pdf

Cita tipo Chicago:

Carrazzoni, Nélica Esther. "Estudio de pectinas comerciales argentinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1958.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0969_Carrazzoni.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE PECTINAS COMERCIALES ARGENTINAS

RESUMEN del

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA de
Nélida Esther Carrazzoni

- 1958 -

Res. de Tesis: 969

Se ha considerado posible y útil la realización de un estudio resumido y global, de las propiedades físicas y químicas de las pectinas sólidas comerciales argentinas y la comparación crítica de las mismas con respecto a las pectinas de otros países.

Para ello, se han conseguido en el comercio once muestras de pectina en polvo; una de ellas, la número diez, es de manzana e importada y las demás, nacionales. Estas son de manzana o cítricas y una de ellas, preparada en nuestro país según las especificaciones del National Formulary de los Estados Unidos.

El trabajo está dividido en seis partes. La primera, consta de una "Introducción" en la que se refiere el objeto del trabajo y una sinopsis, que orienta al lector, acerca del contenido del mismo. La segunda parte, de "Generalidades", reúne los tres primeros capítulos: en el primero se citan resumidamente los trabajos efectuados sobre el tema por varios investigadores y las conclusiones a las que arribaron desde el descubrimiento y origen de las sustancias pécticas en 1825 por Braconnot, hasta nuestros días; en el segundo, titulado "Composición química", se aclara la confusa y compleja nomenclatura usada en la literatura: protopectina, pectina, sustancias pécticas, ácidos pectínicos, ácidos pécticos, etc., se limita el alcance de esos términos y se dan algunas fórmulas químicas atribuidas a cada una de esas sustancias por diferentes investigadores y por último, en el tercero, de "Métodos de caracterización y dosaje" de sustancias pécticas, se citan el del pectato de calcio, el de precipitación por acetona o alcohol y otros. Para cada uno de ellos, se discute el método a emplear, su fundamento y su técnica.

La tercera parte se refiere a la "Industria de las pectinas" y consta de un sólo capítulo: el de "Fabricación" de las mismas, el cual está dividido en dos incisos: el primero, se refiere a la extran-

jera y el segundo, a la nacional. En ambos, se tratan separadamente las fuentes o materia prima empleadas, las zonas geográficas y el volumen de producción y por último, la descripción detallada del proceso de obtención del producto que se estudia.

La cuarta parte, "Experimental", que es la más importante del trabajo, reúne dos capítulos. El primero, de "Determinaciones analíticas" y el segundo, que bajo el título de "Composición y algunas propiedades de pectinas comerciales" se resume y tabula globalmente todo lo expuesto y analizado en el anterior. En este último, dividido en incisos a) hasta k) inclusive, se exponen las determinaciones analíticas efectuadas por el autor. Son ellas las siguientes:

- a) Determinación de cenizas.
- b) " " " humedad.
- c) " " " metoxilos.
- d) " " " pectato de calcio.
- e) " " " ácido péctico (por el método volumétrico y gravimétrico).
- f) Acidez libre.
- g) pH de soluciones al 1 %.
- h) Peso equivalente o peso de combinación.
- i) Grado de gelatinización.
- j) Viscosidad.
- k) "Setting time" (Tiempo de fijación).

Para todas las determinaciones se discute el método a emplear, se describe la técnica empleada y se dan los datos experimentales obtenidos, reunidos en Tablas y se los compara con los extraídos de la literatura especializada y obtenidos por distintos investigadores, cuyas referencias pueden conocerse y ampliarse, recurrien-

do a las notas bibliográficas citadas en cada caso particular. Para la viscosidad, se construyó curvas de relación de esa propiedad con la concentración de soluciones pécticas, que ejemplifican el comportamiento típico de las mismas.

La quinta parte se refiere a los "Usos y aplicaciones" de las pectinas y se divide en dos incisos: 1.- En el extranjero y 2.- En nuestro país. En el primero de ellos se relatan los usos y aplicaciones en la alimentación; en el campo médico y farmacéutico y en otras industrias y actividades.

La sexta y última parte reúne el Capítulo VIII de "Conclusiones" y el IX de Bibliografía e Índice del trabajo.

En las "Conclusiones" se discuten y analizan los resultados obtenidos experimentalmente y se trata de justificar el comportamiento de las muestras comerciales "lavadas" y "sin lavar", según un método de purificación con alcohol-ácido, que se emplea en todos los casos y cuyo uso se recomienda para la obtención de datos fieles, reproducibles, que permiten reconocer la calidad del producto en estudio, ya que se eliminan las impurezas que lo acompañan y las sustancias extrañas que provienen de su "Standardización" comercial y para poder prever correctamente, su aplicación o aprovechamiento posterior.



Agosto de 1958.

-
-o-
o-o-o
-o-
-



Nélida E. Carrazzoni

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

o-o

ESTUDIO DE PECTINAS COMERCIALES ARGENTINAS

o-o

TESIS: 969

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA de
Nélida Esther Carrazzoni

- 1958 -

Se agradece al Dr. Adolfo L. Montes el apadrinar este trabajo y al Dr. Tomás Riqués, la valiosa y siempre pronta colaboración prestada, que posibilitó la realización del mismo.

POFBA.

Sería imperdonable el olvidar la colaboración desinteresada y efectiva prestada al autor por diversas personas, las cuales se enumerarán a continuación como demostración de sincero agradecimiento:

- Director del Instituto Nacional de la Nutrición, dependiente del Ministerio de Salud Pública de la Nación Dr. Boris Rothman.

- Jefe de la División de Química del citado Instituto Dr. Juan Félix García Crespo y personal técnico universitario.

- Decano de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad Nacional de Buenos Aires Ing. A°. Luis A. Foulón.

- Profesor Titular del Instituto de Industrias Agrícolas I (Lácticas y de Conservación) de la Facultad de Agronomía de Bs. As. Ing. A°. Julio César Vitoria.

- Profesor Adjunto de la Cátedra citada en último término Ing. A°. J. A. Ventura y Jefe de Trabajos Prácticos Ing. A°. José Campos.

- Jefe de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de la ciudad de Buenos Aires, Dr. Andrés Fortunato.

- Jefe de la División Productos Derivados de la Dirección de Investigaciones Forestales del Ministerio de Agricultura de la Nación, Dr. Luis L. Pardo.

- Heliógrafo del Laboratorio citado en el párrafo anterior, Sr. J. Girlanda.

- Director Técnico de la Casa Sanderson S.A.I.C. Dr. A. Di Giacomo y Sr. jefe administrativo Juan A. Devereux.

- Casa Frubé; José Teichmann e Hijo; Dra. Delia Elizari.

1a. Parte: INTRODUCCION

OBJETO DEL TRABAJO : Se ha creído posible y útil , la realización de un estudio resumido y global , de las propiedades químicas y físicas de las pectinas sólidas comerciales argentinas y la comparación crítica de las mismas con respecto a pectinas de otros países .

Para ello se han conseguido en el comercio once muestras de pectina en polvo ; una de ellas , la número 10 , es de manzana e importada y las demás , nacionales . La número 1 y la número 3 son de manzana y del mismo origen que la 12 que es neutra , para helados . Las muestras número 8 y 9 , también de manzana , pertenecen a un conocido distribuidor de plaza . Las número 4 , 5 , 6 , 11 y 13 son cítricas y del mismo fabricante ; la 11 fué preparada en nuestro país según las especificaciones del National Formulary de los Estados Unidos .

(En la hoja siguiente se ha confeccionado un cuadro sinóptico que resume el contenido de este trabajo , el cual puede resultar útil para el lector) .

2a. Parte : GENERALIDADES

CAPITULO I.- DESCUBRIMIENTO Y ORIGEN de las sustancias pécticas .

El término "sustancias pécticas" sirve para identificar carbohidratos complejos, que forman soluciones acuosas de naturaleza coloidal y que se encuentran presentes generalmente en todos los tejidos de plantas y especialmente en el albedo o mesocarpio de algunas frutas. Entre ellas pueden citarse ; manzanas, limones, naranjas, pomelos, membrillos.

Descubrimiento: El descubrimiento de las pectinas se efectuó en el año 1824-1825 por el investigador BRACONNOT (1) quien sugirió por primera vez la existencia en los tejidos vegetales de una sustancia gelatinosa, parcialmente soluble en agua, a la que denominó sustancia péctica. (2) Braconnot dió la primera definición de pectina en su memoria, en el año 1824, en la ciudad de Nancy (Francia) y expresó es "el principio gelatinoso de los frutos". Estableció que la sustancia que aisló de los tejidos vegetales era un ácido que llamó "ácido péctico". MULDER (1838) indicó la presencia en diversos jugos de frutas de una sustancia soluble relacionada al ácido péctico y la llamó "pectina". PAYEN (1856) afirmó que las sustancias pécticas se encuentran en la pared de las células como pectato de calcio y que se hallan principalmente en la región de la lámina media. FREMY (1848-1849) describió una serie completa de sustancias y de sus productos de degradación. Llamó "pectosa" la sustancia madre, insoluble, que existe en la pared celular íntimamente asociada con la celulosa. Señaló que esta pectosa insoluble se convertía en pectina soluble hirviéndola con ácido o bien de una manera progresiva por la acción del jugo celular durante el proceso de maduración de los frutos. MANGIN (1891-1892-1893) estudió el problema desde el punto de vista

botánico y químico a la vez. Coincidió con Payen, en que la lámina media estaba compuesta de pectato de calcio. Además estableció que la pectosa, la pectina y el ácido péctico eran las únicas sustancias pécticas que existían de manera definida; mientras que los otros ácidos pécticos que describió Frémy debían considerarse tan sólo como mezclas indeterminadas. (3) Los primeros trabajos sistemáticos se deben al experimentador von FELLEBERG publicados en 1918, quien se refiere a la constitución de la molécula péctica, destacando la importancia de los grupos metílicos que esterifican los grupos carboxilos. A partir de esta época se han realizado muchas investigaciones entre las que se destacan las efectuadas por H.J. WICHMANN, quien publicó durante los años 1922, 1923 y 1924, en extensos trabajos, los primeros ensayos sobre determinación cuantitativa de pectinas en plantas y jugos. M.H. CARRE y D. HAYNES, emplearon desde 1922, las sales de calcio para determinaciones cuantitativas basadas en la formación de pectato cálcico insoluble. Este método que en un principio tuvo gran aceptación, perdió la misma dado que estudios posteriores demostraron que puede producir errores hasta del 30%, debido a la retención de agua por el precipitado gelatinoso. R. SUCHARIPA en 1925, publicó un trabajo que se titula: "Die Pektinstoffe" y que reúne todos los datos que sobre el tema se habían publicado, además de sus propias investigaciones realizadas durante los años 1923 y 1924 sobre la naturaleza de la molécula péctica y la forma en que ésta se encuentra ligada a los elementos de la planta. D.R. NANJI, F.J. PATON y A.R. LING en 1925 y 1926 realizaron estudios sobre la decarboxilación de los polisacáridos ácidos y su aplicación a la estabilidad de la constitución de las pectinas y la determinación de las mismas, por la medida de los carboxilos ácidos. El primero de los investigadores junto con A.G.

NORMAN, en el año siguiente estudiaron un micrométodo para la determinación del alcohol metílico y su aplicación al estudio de las condiciones necesarias para la esterificación de la molécula péctica. (4) OGG en 1924, BRANFOOT en 1929 y ONSLOW en 1931, tratan de reunir todo el material posible que se relacione con los estudios efectuados sobre pectina, para facilitar su conocimiento y estudio. (5) C.P. WILSON del "Instituto Norteamericano de Cooperación" estudió en 1928 el aprovechamiento del excedente de frutas cítricas, dándole una gran importancia a la industrialización de la pectina, sustancia que extraía en buena proporción de las cáscaras de las frutas y luego aprovechaba en la fabricación de dulces y jaleas. Sus colaboradores se ocuparon del estudio de la gelificación desde el punto de vista práctico. G.G. SCHNEIDER y H. BOCK, en trabajos posteriores, estudiaron la estrecha relación que existe entre el poder gelificante y el tamaño de la molécula péctica. Repitieron los métodos de precipitación con sales de calcio, llegando a la conclusión de que los resultados obtenidos eran falsos porque los fundamentos teóricos en los que se basan son también falsos y propusieron para la determinación de pectinas el método del alcohol, con el que se llega a resultados cuantitativos muy satisfactorios. E.W. BENNISON y F.W. NORRIS, en 1939, se refirieron a la relación que existe entre la composición de las distintas clases de pectina y la consistencia de las jaleas que las mismas producen. En 1940, C.L. HINTON (6), en un extenso estudio, completó los trabajos referentes a formación de jaleas, dando valores cuantitativos para el pH de la solución y las primeras medidas de disociación; estudió también la posibilidad de neutralizar en parte la acidez de la solución a condiciones óptimas de pH. Relacionó finalmente la gelificación con la disociación de la molécula péctica, estableciendo valores numéricos

para la constante de disociación. KERTESZ (7) publicó en 1951, un extenso manual sobre la materia, en el cual se ha recopilado todo lo efectuado hasta esa fecha por gran número de investigadores y por el mismo Kertesz. J. B. S. BRAVEMAN en 1949 (8), editó un trabajo sobre la composición química y propiedades de los productos cítricos. En él se analizan con detención las propiedades y la técnica de fabricación de las pectinas cítricas especialmente.

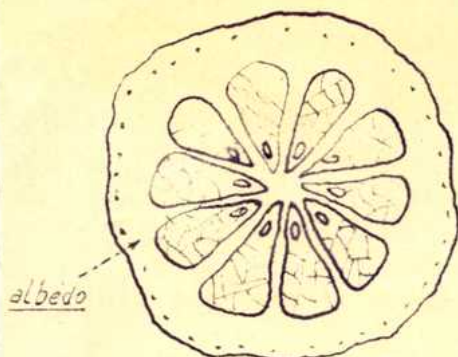
Papel fisiológico de las pectinas en el vegetal: Las pectinas son también fisiológicamente muy importantes; pueden servir en los vegetales a varios y diferentes propósitos. Aunque existen algunas dudas, una de las más importantes funciones conocidas, es la contribución de los compuestos pécticos insolubles a la rigidez de la lámina media.

La lámina media del albedo o mesocarpio-que es el lecho de los alvéolos entre cada una de las paredes celulósicas-(9) está compuesta, la mayoría de las veces, enteramente de sustancias pécticas. En la piel de los cítricos jóvenes, las pectinas se forman a menudo en tal grado de abundancia que forman extensos canales por impulsión y apartado activo de las celdillas (ver Figura N°1, pág. 9).

Como un coloide por excelencia, las pectinas tienen la propiedad de embeber grandes cantidades de agua. Debido a esta capacidad juegan un importante rol en el período incipiente de desarrollo de la fruta, cuando los alvéolos todavía dependen muy separadamente y en un grado comparativamente grande, de la distancia a los vasos de conducción de agua. Las sustancias pécticas entonces, absorben rápidamente agua y la transfieren entre los alvéolos más fácilmente que lo que podría ser efectuado por la propiedad osmótica de las mismas celdillas.

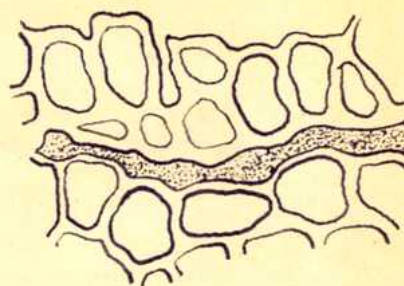
Mientras las sustancias pécticas están en las plantas, se

FIGURA N° 1



A. Representación esquemática de un corte de una fruta cítrica.

(extraída de Braverman, o.cit., pág. 25)



B. Canales de pectina bajo el microscopio.

(extraída de Braverman, o.cit., pág. 88)

creo que están íntimamente asociadas con la celulosa en la región de la lámina media o en las otras paredes celulares. En esta forma, como es un precursor de las propiedades pécticas, la sustancia es llamada "protopectina".

La protopectina es insoluble en agua y de acuerdo con Carré y Horne (10), puede observarse microscópicamente usando rojo rutenio como colorante; ver Figura N° 2 de la página 10. Ella muestra solamente (11) las estructuras coloreadas por rojo rutenio. Las regiones negras entre las células representan la lámina media de sustancias pécticas. Sucharipa (Ripa) (12), creyó tener aislada protopectina pura a partir del albedo de limón, por tratamiento de su compuesto de cobre insoluble con ácido acético. Esto sin embargo, no ha sido confirmado por varios investigadores posteriores. Ello sugiere (13) que la protopectina es a veces un anhídrido de pectina o que está formada por la unión de pectina y celulosa por

eliminación de moléculas de agua.

Cuando el albedo cítrico se calienta con ácido o agua acidificada, la protopectina es liberada de su unión con celulosa y se hidroliza en pectina, la que es rápidamente soluble en agua. La misma transformación o hidrólisis de la protopectina puede tener también lugar por la acción de una enzima llamada "protopectinasa", la cual se presume que se forma en los tejidos de la planta durante el proceso de maduración. Cuando la fruta cítrica no está todavía madura, la mayor parte de las sustancias pécticas están presentes en el albedo como protopectina insoluble y solamente una muy pequeña cantidad de pectina soluble puede extraerse de la misma con agua fría. A medida que continúan los procesos de maduración de la fruta, más y más protopectina es convertida en pectina soluble, de tal forma que normalmente en las frutas cítricas maduras, alrededor de las dos terceras partes de las sustancias pécticas están presentes en forma soluble.

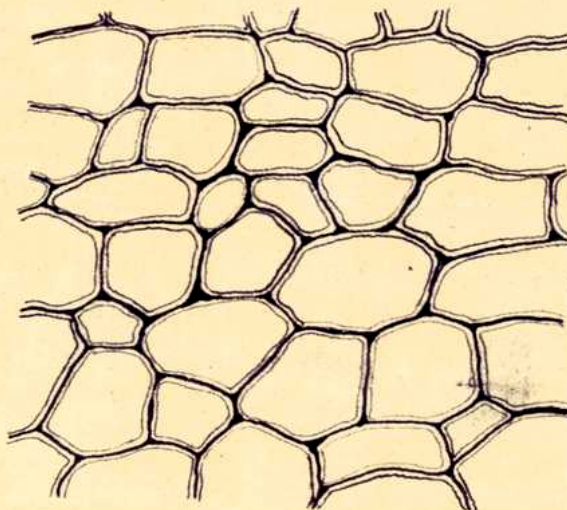


FIGURA N°2

*La lámina media en una manzana inmadura.
(x 1350). (extraída de Hertesz Z. l. o. ct. .pág. 267)*

CAPITULO II .- CONSTITUCION QUIMICA

Las "sustancias pécticas" son carbohidratos y más exactamente, son poliuronidos, compuestos en su mayoría por un número relativamente grande de moléculas de ácido galacturónico anhidro. La estructura básica de estos materiales, el ácido poligalacturónico, se opina ahora que está compuesto enteramente de residuos de ácido galacturónico anhidro, aunque algunos autores (14) todavía sostienen que hay otros carbohidratos presentes, por ejemplo arabinosa, galactosa, sorbosa, ramnosa (15), que están ligados a las cadenas formadas por unidades de ácido galacturónico anhidro. Además hay sólidas afirmaciones acerca de que los grupos acetilo, pudieran estar presentes en algunas pectinas, por ejemplo, en los azúcares de raíces de remolacha (16), (17). Los grupos carboxílicos, en los poligalacturónidos pécticos están ya libres o bien parcialmente esterificados con alcohol metílico o en forma de sales, con varios cationes.

Los límites del término "sustancias pécticas" no están perfectamente definidos. Esta incertidumbre es especialmente aguda en lo concerniente al peso molecular mínimo. Como se verá se elude simplemente esta importante cuestión usando la expresión "ácidos poligalacturónicos coloidales", término que es aún ambiguo pero que es el mejor que podemos manejar en este momento (18). Las características y composición de las preparaciones de pectina dependen de las fuentes de que provienen y del método de preparación. La mayoría de ellas incluyen otras sustancias (galactosa, arabinosa, etc.), algunas de las cuales están presentes con tal regularidad que fueron consideradas por muchos como componentes efectivos de los materiales pécticos. La extrema heterogeneidad de las sustancias pécticas con-

tribuye pues, en gran parte, a la inseguridad de su definición.

La nomenclatura de las sustancias pécticas ha sido bastante confusa. Es necesario aclarar ciertos términos que hoy se emplean y por esa razón se adopta la nomenclatura de Kertesz (19) que se transcribe y que ha de emplearse a lo largo de este trabajo.

Con el nombre de "sustancias pécticas", como ya se ha aclarado, se designa un grupo de derivados complejos de carbohidratos, de naturaleza coloidal, que están presentes en los vegetales o son preparados a partir de los mismos y contienen una gran proporción de unidades de ácido galacturónico anhidro los cuales están unidos en una cadena lineal. Los grupos carboxílicos de los ácidos poligalacturónicos pueden estar parcialmente esterificados por grupos metílicos y parcial o completamente neutralizados por una o más bases.

El término "protopectina" ("pectosa" para Frey) es aplicado a las sustancias pécticas madres, insolubles en agua, que están presentes en las plantas y que sometidas a una hidrólisis restringida, dan ácidos péctínicos.

El término "ácidos pectínicos" es usado para designar ácidos poligalacturónicos de naturaleza coloidal que contienen más que una proporción despreciable de grupos de ésteres metílicos. Los ácidos pectínicos, bajo condiciones dadas, son capaces de formar geles (jaleas) con azúcar y ácido, si el contenido en metoxilos es convenientemente bajo y en presencia de ciertos iones metálicos.

El término general de "pectinas" designa a aquellos ácidos pectínicos solubles en agua, que poseen un contenido variable de metoxilos y su grado de neutralización también es variable; son capaces de formar además geles con azúcar y ácido bajo condiciones determinadas.

(Debemos destacar y tener presente que las expresiones "so-

lubles" y "soluciones" son usadas para las sustancias pécticas, pero en el sentido estricto de la palabra, como coloides, no son solubles en agua ni son capaces de formar verdaderas soluciones. El uso de otras expresiones sin embargo, sería poco práctico).

Las llamadas pectinas con "bajo contenido en ésteres" o "bajo contenido en metoxilos" no caerían incluidas dentro del espacio del término "pectina" definido más arriba, porque las ahora consideradas forman jaleas con azúcar-ácido, pero bajo condiciones diferentes de las pectinas típicas. La línea de demarcación entre unas y otras está mal definida. Además hay variación considerable en el grado de esterificación. La definición de las pectinas de bajo contenido en ésteres se complica además por el hecho de que estos compuestos deben tener presentes cationes polivalentes (generalmente calcio) para formar jaleas, las cuales en parte, están compuestas de pectinatos ácidos de calcio.

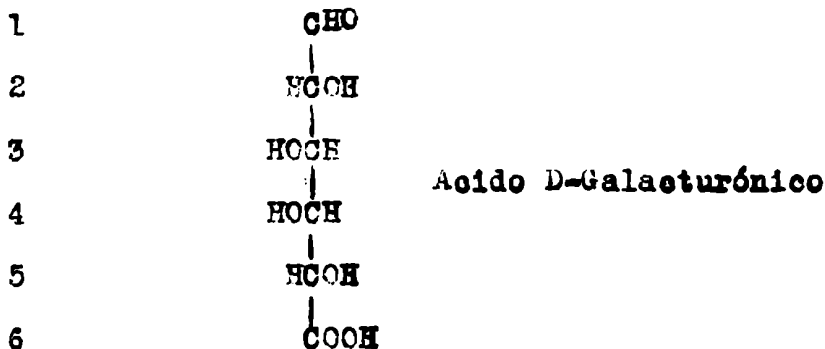
El término "ácido péctico" es aplicado a las sustancias pécticas compuestas en su mayoría por ácidos poligalacturónicos de naturaleza coloidal y esencialmente libres de grupos metoxilos.

Dos grupos de polisacáridos acompañan casi invariablemente a las sustancias pécticas en las plantas y en las preparaciones "crudas". Son ellos, los arabanos y galactanos que no deben ser considerados como sustancias pécticas y su presencia en la preparación de pectina se cree sea accidental, o más correctamente, el resultado de una gran similitud en sus propiedades físicas. Es posible que las cadenas de pentosanos y hexosanos se encuentren yuxtapuestas a las de pectinas a las cuales están ligadas genéticamente.

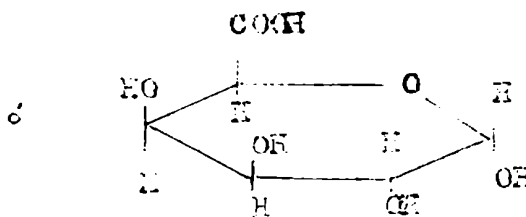
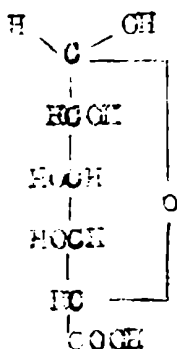
Las pectinas pueden sufrir hidrólisis por ácidos o álcalis o por la acción de enzimas. La relación entre las sustancias pécticas varias puede observarse en la Figura N° 3 de la página 14, que ha sido extraída de Braverman (20) y que facilita aún más la com-

presión, de la nomenclatura adoptada.

De acuerdo con la definición los ácidos poligalacturónicos están compuestos de unidades de ácido galacturónico anhidro y constituyen el esqueleto básico de las sustancias pécticas. Por ello es que éstas últimas reflejan las propiedades y la conducta del ácido galacturónico (21). De los tres isómeros del ácido galacturónico : D , L y D-L solamente la forma D ha sido encontrada en los productos naturales.



Aparentemente, está presente en las sustancias pécticas naturales solamente en la forma piranósida.



Acido D-galacturónico
(forma piranósida)

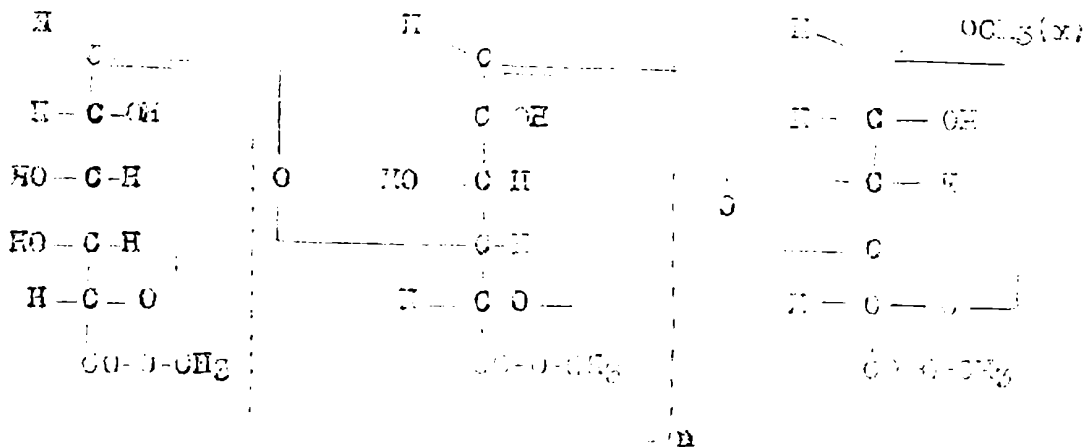
FIGURA N° 4

De acuerdo con la presente concepción, el esqueleto básico de las sustancias pécticas está pues compuesto por residuos de ácido galacturónico. También como ya se ha expresado, están presentes junto a las sustancias pécticas pero no formando parte de las mismas : la arabinosa, la galactosa y también parece ser la ramnosa y la sorbosa.

Algunos autores han adjudicado a las sustancias pécticas una molécula con peso constante y formado por 4, 5, 6 u 8 ó cualquier otro número de residuos de ácido galacturónico. Parece poco razonable sin embargo, que la naturaleza altamente coloidal de los materiales pécticos podría ser originada por un pequeño contenido de moléculas como 4 ó aún 8 residuos de ácido galacturónico. Como consecuencia de ello, durante la década 1930 a 1940 se ha vuelto a considerar el ácido poligalacturónico, núcleo de las sustancias pécticas, como formado por una larga cadena lineal y esencialmente con peso indefinido.

Morell, Baur y Link (22) fueron los primeros en refutar definitivamente la teoría del ácido tetragalacturónico como también la sostenida estructura anillada de las sustancias pécticas. Estos investigadores metilaron el ácido péctico. El éster metílico del ácido metil poligalacturónico (o metil galacturenido) fue purificado y después saponificado con álcali diluido. La fórmula dada por los autores citados, para la pectina y que muestra un ácido poligalacturónico completamente esterificado, puede observarse en la Figura N° 5 de la página 17.

Los análisis efectuados por dichos autores parecían indicar que los ácidos poligalacturónicos estudiados por ellos debían contener un número de 8-10 unidades en la cadena polímera. Pero una reciente reconsideración de este tema por Jansen, Mc Donnell y Ward (23),



Fórmula dada por Link y colaboradores

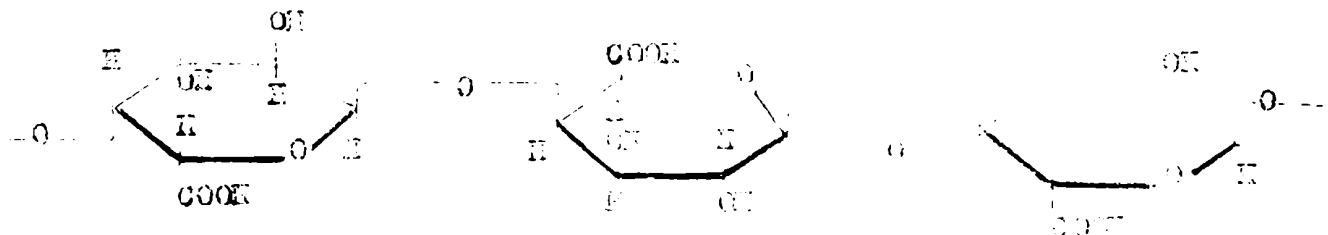
FIGURA N° 5

indicaron que las unidades de ácido poligalaeturónico están compuestas por 21 residuos de ácido galaeturónico anhidro. La estructura sugerida por Link y colaboradores es todavía extensamente usada. Esta fórmula difiere de la que se encuentra naturalmente por la presencia del grupo metil-glucosídico (marcado en la Figura N° 5 con una x), el cual ha sido introducido durante la metilación.

Después de largas discusiones de varios investigadores, los estudios más modernos sobre la materia, parecen demostrar que la pectina es una larga cadena, parcialmente metilada, con un número variable de unidades, cada una de las cuales consiste de ácido galaeturónico anhidro (24).

La verdadera disposición espacial está mejor representada por una fórmula hexagonal sugerida por Haworth y que ahora se usa mucho, (24), (25), (26), (27), (28). El siguiente diagrama muestra una parte (del sin fin de unidades) de una cadena de ácido poli-

galacturónico (ácido péctico) :



Fórmula sustituida por Haworth

FIGURA N° 5

La característica de la cadena pectínica son los grupos metil-éster ($-\text{COOCH}_3$) . La molécula completamente demetilada contiene grupos ácidos libres (Figura N° 6). En este estado constituye el ácido péctico y tiene entre otras propiedades la de formar pectatos. Al ácido péctico le corresponde la fórmula general : $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4.\text{COOH})_n$, en la cual las unidades de la cadena tienen un peso molecular de 176. Una cadena parcialmente metilada, característica de las pectinas comerciales, tiene una fórmula general de: $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_n(\text{COOH})_m(\text{COOCH}_3)_{(n-m)}$, en la cual las unidades de la cadena metilada, de fórmula $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4.\text{COOCH}_3$ tienen un peso molecular de 190, (29).

La configuración de la estructura básica de las sustancias pécticas muestra analogía con la estructura de la celulosa. Ello fué demostrado por investigaciones efectuadas por algunos estudiosos alemanes (30). Aunque estos trabajos han dado lugar a muchas discusiones, el estado actual del asunto es que existen varias hipótesis que tratan todavía de explicar su verdadera estructura. El número de residuos de ácido galacturónico los cuales forman o constituyen el ácido poligalacturónico es todavía una materia de debate. Un grupo de investigadores (Schneider y colaboradores) (31),

creo que hay alrededor de ochenta unidades en la estructura. Otros piensan que un número más grande o más pequeño de unidades componen la estructura básica y que la asociación de cadenas más pequeñas de ácido poligalacturónico de una manera diferente (con uniones glucosídicas 1-4) , es responsable de sus propiedades coloidales.

Además, las pectinas derivadas de fuentes diferentes cuentan con diferentes proporciones de grupos ácidos libres, grupos éster metílicos y grupos ácidos los cuales han sido neutralizados para formar sales. También varían el tamaño y la distribución de las cadenas de ácido poligalacturónico. La constitución química y por consiguiente las propiedades químicas y coloidales de la pectina varían además, en forma notable, con los distintos métodos de preparación de la misma.

Se puede concluir, asegurando sin embargo, que el ácido péctico tiene moléculas alargadas. Si se consideran (32) los ácidos poligalacturónicos de una pectina, como mostrando una estructura siempre idéntica; descuidando por el momento la estereoquímica y otras consideraciones similares hay dos formas extremas de moléculas bajo las cuales la interacción entre las mismas no se presenta: (1) la forma polímera puede tomar el modelo de una cadena extendida completamente y constituida por un grupo de unidades monómeras; o bien (2) la cadena puede estar plegada estrechamente en un cuerpo esférico. Todas las configuraciones entre estos dos extremos son teóricamente posibles. Si existe la interacción entre las unidades de ácido poligalacturónico, el número posible de modelos diferentes se vuelve muy grande. No hay tampoco razón además, para creer que el modelo de cualquier macromolécula de esta clase sea constante.

Un estudio reciente con rayos X sobre pectato de sodio y ácido péctico realizados por Palmer y Lotzkar (33), han expuesto

algunas informaciones interesantes sobre la estructura espacial de estas moléculas. Los poligalacturónidos difieren de otros polisacáridos en que la unión C-O glucosídica, forma un ángulo de 90° con el plano del anillo piranosido, en contraste con el ángulo de 20° de la celulosa, por ejemplo. Estos autores extrajeron la conclusión de que como resultado de esta estructura, las cadenas de ácido poligalacturónico parecen ser menos flexibles que las cadenas celulósicas.

También se ha discutido mucho el verdadero peso molecular atribuible a la molécula péctica; no es fácilmente determinable, pero con toda probabilidad es muy alto. El peso molecular de las pectinas de naranjas se divulga (34) como más alto que el de otras frutas cítricas (40.000-50.000). Además, (35) se las encontró menos metoxiladas que las de limones (36).

Sobre la base de medidas de viscosidad, Baker y Goodwin (37) calcularon el valor de 280.000 para el peso molecular de una muestra de ácido pectínico de manzana. Sæverbom (38) obtuvo los pesos moleculares: 67.000 ; 89.000 y 62.000 a partir de las viscosidades de soluciones de pectina comercial de manzana, de limón y de remolacha, respectivamente. Recientemente Owens, Lotskar y Maclay (39) determinaron las viscosidades de una serie de ácidos pectínicos y obtuvieron valores entre 27.000 y 115.000.

Esta escasa documentación es suficiente para mostrar la falta de acuerdo entre los resultados de diferentes autores sobre las distintas sustancias pécticas. Debemos tener presente, como indica Kertesz (40), que ellas representan una clase o un orden de pesos moleculares y la proporción de los valores hallados dependerá de las estructuras de los componentes, así como también de la distribución proporcional de los mismos. En segundo lugar, los valores obte-

nidos pueden ser números proporcionales al peso verdadero y aún obtenido el orden numérico real de éste, podrá variar de acuerdo con el método de determinación empleado.

CAPITULO III .- METODOS DE CARACTERIZACION Y DOSAJE

Puesto que la composición y las propiedades de las distintas sustancias pécticas son tan diferentes, no existe un método ideal de determinación el cual puede ser usado con precisión suficiente. Para propósitos técnicos, especialmente en fabricación de dulces, es importante determinar la capacidad de formación de jalea sin diferenciar entre la composición química de las distintas sustancias pécticas implicadas (41) .

Para propósitos de estimación general del material que contiene pectina son suficientemente buenos los siguientes métodos : el del pectato de calcio, el de precipitación por acetona y el de precipitación por alcohol.

a) Método del pectato de calcio (de Carré y Haynes) (41)

Fundamento del método: Se basa en la saponificación de la molécula péctica mediante el ataque con álcalis diluidos como el hidróxido de sodio y la posterior determinación de los productos obtenidos - ácidos pécticos - como pectatos de calcio.

Técnica: Se toma una cantidad de pectina que dé aproximadamente 0,02 - 0,03 gramos de pectato de calcio. La solución se neutraliza y luego se diluye con agua a un volumen tal que después de la adición de todos los reactivos, el volumen total mida aproximadamente 500 ml.. Enseguida se añaden 100 ml. de hidróxido de sodio 0,1 N y se deja reposar la mezcla una hora por lo menos, (preferentemente una noche). Se agregan entonces 50 ml. de ácido acético 1 N y luego de 5 minutos se añaden 50 ml. de cloruro de calcio 1 M. La mezcla se deja reposar una hora y luego se hierve durante unos pocos minutos. Se filtra a través de un papel de filtro previamente

acanalado. Si la precipitación se llevó a cabo correctamente, la filtración es rápida. El lavado se continúa con agua caliente hasta reacción negativa de cloruros. Luego de esto el precipitado se vuelve al vaso, se hierve y se filtra nuevamente. Se prueba de nuevo la presencia de cloruros y este procedimiento se repite hasta reacción negativa de cloruros. El precipitado se transfiere finalmente a un Gooch que ha sido previamente secado a 100°C. El precipitado obtenido se seca hasta constancia de peso, también a 100°C, (42).

Discusión del método: La insolubilidad del pectato de calcio fué usada por Carré y Haynes como base de un método para estimar pectina. Establecieron las condiciones necesarias para obtener el pectato en forma satisfactoria, para lavar y filtrar fácil. El proceso se adoptó rápido y fué usado ampliamente como método "standard" (43). Sin embargo es necesario destacar lo expresado sobre el método por Serantes (44) : la precipitación es lenta y se presenta como el espesamiento del líquido, con dificultad para agrumarse durante el calentamiento. El método del pectato de calcio resulta así poco conveniente por la falta de seguridad en los resultados. Ello ocurre especialmente cuando se trata de dosar pectina en productos no purificados, pues entonces debido a la retención de agua por el precipitado se aumentan falsamente los resultados; de allí que el método sea más digno de confianza cuando se lo practica sobre sustancias previamente purificadas (45). Llevado a cabo sobre materiales sin purificar es inexacto porque el precipitado obtenido es gelatinoso, retiene mucha agua y se seca mal. Los autores admiten errores hasta del 30-40%, (46). (La discusión de este método y sus modificaciones, se ampliará en el Capítulo V de Determinaciones Analíticas, inciso d) .-).

b) Método de precipitación por acetona

Fundamento del método: Se basa en la propiedad no específica de las pectinas de precipitar con acetona 50-60%.

Técnica: descrita por Hinton (47) en 1939. A alrededor de 100 ml. de solución con aproximadamente 0,1 gramo de pectina se le agrega agitando, suficiente cantidad de acetona, hasta obtener una concentración final de acetona de alrededor de 50%. La mezcla se deja estacionar por algunos minutos y se filtra. Cuando el precipitado está casi libre de su líquido, se vuelve al vaso de precipitados que lo contenía y se redisuelve en 100 ml. de agua fría. Si es necesario se calienta la solución, se enfría y se reprecipita con acetona como se efectuara en un principio. Se filtra sobre un filtro tarado libre de cenizas, lavado con 60% de acetona y secado hasta constancia de peso (preferentemente durante una noche en una estufa a 100°C). Para obtener resultados más exactos, el filtro y el precipitado, previamente secados, se los lleva a cenizas y se pesan otra vez. La diferencia en el peso es la sustancia precipitada considerada como pectina (48). La corrección es sólo aproximada pues a mayor cantidad de ceniza pierde exactitud (49).

Discusión del método: En un tiempo la insolubilidad de las pectinas en alcohol o acetona fué la única propiedad usada para su estimación. Pero cuando se usa este método, hay muchas otras sustancias que precipitan conjuntamente con la pectina. Los resultados obtenidos pueden ser entonces, ocasionalmente altos debido a la coolución de sustancias no pécticas precipitadas por la acetona, (50). Serantes, en su trabajo ya citado, (51) obtuvo datos más bajos al usar este método, con respecto a los obtenidos al precipitar el pectato de calcio, con las mismas muestras. El hecho lo explica diciendo de que probablemente la precipitación sea incompleta en las condiciones establecidas (52). El autor cree sin embargo, que los resultados

con el método del pectato son siempre más altos que los obtenidos con otros métodos, por las razones ya señaladas en el inciso a) de este capítulo.

e) Método de precipitación por alcohol:

Fundamento del método: Una determinación similar a la anterior es descripta por la Association of Official Agricultural Chemists (A.O.A.C.) usando alcohol 96% en lugar de acetona (53). Pero otros autores recomiendan o indican otras concentraciones de alcohol para la precipitación del material péctico y su separación más o menos completa de las sustancias que lo acompañan, (54), (55), (56).

Técnica: El siguiente procedimiento es usado por Kertesz (57) en su laboratorio:

"A 50 c.c. de la solución, conteniendo preferentemente alrededor de 0,1 - 0,25 gramos de sustancias pécticas, se agrega suficiente cantidad de ácido clorhídrico concentrado para ser 0,15 N. Luego se mezcla y se agregan 100 c.c. de alcohol etílico de 95% que se introducen por gotas y con agitación constante. Después se deja reposar por lo menos una hora; el precipitado es filtrado por papel "rápido", lavado con una mezcla de agua y alcohol etílico (1:2) conteniendo ácido clorhídrico 0,05 N y disuelto a través del papel con agua caliente para dar un volumen total de 50 c.c.. Si se tropieza con dificultades en la disolución del precipitado deben agregarse varias gotas de álcali diluido al agua caliente. El filtrado se neutraliza y completa hasta los 50 c.c.. Entonces se agrega ácido clorhídrico y etanol como se describe más arriba. El precipitado se filtra y se lava con mezcla etanol-agua hasta reacción neutra; luego se enjuaga con etanol de 95%, se transfiere a una cápsula de platino, con agua caliente, se evapora, seca, pesa, calcina y por último se pesa nuevamente. En ausencia de materiales extraños, la dife-

rencia es la cantidad de sustancias pécticas presentes; en presencia de materiales interferentes (como en extractos de plantas, etc.) ello da el valor máximo para las sustancias pécticas en la solución", (58).

Discusión del método: En un tiempo, la única propiedad usada para la estimación de pectina, fué la insolubilidad en alcohol. Pero hay muchas otras sustancias orgánicas presentes en los extractos que precipitan con alcohol (como gomas y algunas sales de ácidos de las frutas). Book y Schneider mostraron que el alcohol de aproximadamente 50% puede usarse para eliminar la mayor parte de los pentosanos acompañantes, pero algo de pectina se solubiliza; (ésta es de bajo grado de polimerización y tiene bajo poder gelificante), (59).

El método del alcohol puede recomendarse pues se obtiene una precipitación regular, rápida y resultados concordantes dentro de lo que puede exigirse a un procedimiento de control industrial, (60).

El método analítico más reciente, basado en la propiedad citada y útil para la determinación de sustancias pécticas disueltas, consiste en la precipitación con dos volúmenes de alcohol, filtración, secado y pesada del precipitado. Es muy usado en el caso de sustancias pécticas puras pero ha fallado mucho cuando se usó sobre mezclas desconocidas, especialmente extractos de plantas. Proteínas, almidón, dextrinas, hemicelulosas y otros muchos constituyentes comunes de los vegetales son también precipitados. Además, los ácidos pectínicos dejan de precipitar bajo ciertas condiciones a partir de soluciones conteniendo menos de 0,05% de ácido pectínico, (61). Hasta 1922 no había método "standard" para la determinación de ácidos pectínicos como precipitado etanólico. En ese año, Wichmann (62) describió un método, el que con ligeras modificaciones es dado todavía

como una "tentativa" para el procedimiento del "precipitado alcohólico", en el "Official and Tentative Methods of Analysis", (63).

d) Otros métodos:

Las sustancias pécticas solubles pueden determinarse por electrodeposición pues están cargadas negativamente y por lo tanto pueden ser recogidas sobre el ánodo de un sistema electrolítico preparado convenientemente. Brown (64) fué el promotor de la deposición del ácido pectínico electrolíticamente pero sus trabajos no tuvieron éxito porque las soluciones acuosas contenían grandes cantidades de electrolitos. Griggs y Johnston (65) observaron que el ácido pectínico es floculado hacia el ánodo por electrólisis directa con una corriente de 110 voltios. Más recientemente Williams y Johnson (66) describieron un procedimiento completo para la determinación de compuestos pécticos solubles por electrólisis precedido por eliminación de la mayoría de los electrolitos presentes en la solución. Los detalles del método pueden verse en la obra citada y en Kertesz (67). En una serie de análisis efectuados por este método, Williams y Johnson obtuvieron resultados 9 a 13% más altos que por la determinación como pectato de calcio, por el procedimiento de Emmett y Carré (68) para soluciones de ácido pectínico. Estos autores expresan que el procedimiento es preferible al método del pectato de calcio pues se emplea menos tiempo y se requiere menos atención del analista.

Una densa variedad de otros métodos son sugeridos en la literatura, entre los que pueden citarse las medidas turbidimétricas y la estimación del producto en base a la rotación óptica. En cuanto a la turbidez de una solución de ácido pectínico, varía con diversas condiciones y por lo tanto la determinación es engorrosa y poco práctica.

3a. Parte : INDUSTRIA DE LAS PECTINAS

CAPITULO IV.- FABRICACION

1.- Fabricación extranjera

a) Fuentes o materia prima

La pectina está presente como protopectina en el "albedo" o mesocarpio de todas las frutas cítricas inmaduras. En la naranja, representa alrededor de la tercera parte del peso de esta parte de la fruta y es el componente comercial más importante del hollejo y la corteza. La producción total de pectina de los E.E.U.U. a partir de los cítricos excede actualmente a las pectinas fabricadas a partir de manzanas (69).

Aunque las sustancias pécticas están comúnmente presentes en las plantas, el número de las fuentes que pueden ser usadas para la fabricación comercial de pectinas es muy limitado. Una razón para que esto ocurra, es que las sustancias pécticas presentes en la mayoría de los tejidos de las plantas, no son aconsejables para la preparación de las jaleas usuales con la relación de "pectina-azúcar-ácido". Además, una "planta industrial" representa una inversión considerable de dinero y para justificar los gastos que representa y sostener la industria, la fuente de materia prima debe ser provechosa y eficaz durante períodos extensos para obtener grandes cantidades del producto y a un precio razonable. Por estas razones hay todavía dos fuentes principales de pectina comercial: las manzanas y las frutas cítricas, especialmente limón (70).

Entre las fuentes secundarias podemos citar, la remolacha como aprovechamiento de un subproducto de la fabricación de azúcar, como la de mayor importancia. Esta última fuente citada ha sido usada en Rusia y también con algún éxito en Alemania (71), (72).

El bagazo de uvas ha sido también usado para la fabricación de pectinas. Aunque este material contiene sólo un 2% y a ello se debe que esta fuente no sea importante.

Muchas otras fuentes han sido sugeridas varias veces, especialmente durante períodos de merma. Por ejemplo se ha citado el posible uso del receptáculo de las semillas de girasol; las zanahorias-cuyo jugo contiene tanta pectina aproximadamente, como el bagazo de manzanas- y las batatas (73), luego de la eliminación del almidón por enzimas diastásicas. También algunas plantas tropicales han sido frecuentemente sugeridas como fuente de fabricación.

Es posible, por supuesto, que como son descubiertos nuevos tipos de sustancias pécticas y aplicadas a nuevos usos, algunas de las materias primas anteriormente citadas podrán alcanzar significado. Es más que probable, por ejemplo, que el descubrimiento científico de las pectinas de bajo contenido en ésteres, permita un uso eventual de algunas de las materias primas citadas. Las fuentes consideradas al principio, fueron hechas sobre la base exclusiva de su aplicación para la pectina usual y de alto contenido en ésteres, aconsejable para la producción de jaleas las cuales contienen una alta proporción de azúcar.

Este tema requerirá muy posiblemente una reconsideración en tiempos no muy lejanos, en vista de los nuevos horizontes que ya se vislumbran para las pectinas de bajo contenido en ésteres y otras sustancias pécticas, para su uso en jaleas de bajo contenido en azúcar y otros productos.

b) Zonas geográficas y volumen de producción

La naturaleza estacional de las operaciones es un factor importante en la industria de los cítricos y por consiguiente, en la industria de las pectinas obtenidas de los mismos.

Das características de la producción de naranjas en California, por ejemplo, resultan del proceso de estación, los cuales son mucho menos estacionales que en el caso de la mayoría de las frutas y vegetales. Un factor es que las naranjas "de ombligo" maduran más temprano que las naranjas Valencia; ambas variedades son extensamente cultivadas. El otro factor es la extensa distribución de cítricos en las áreas de producción. El mercado y los procesos de estación son de este modo sustancialmente prolongados (74).

De la producción de los E.E.U.U. no hay datos concernientes a la cantidad de pectina fabricada antes de 1937. La producción entre 1937 y 1946 se puede observar en la TABLA N° 1.

TABLA N° 1 : PRODUCCION DE PECTINA DE LOS E.E.U.U. (datos recogidos de varias fuentes e incluyendo todo tipo de productos) (75)

AÑO	Producción de pectina TOTAL (sobre la base de pectina sólida de 100% en libras	AÑO	Producción de pectina TOTAL (sobre la base de pectina sólida de 100% en libras
1937	2.000.000	1943	6.300.000
1938	2.500.000	1944	6.300.000
1940	2.500.000	1945	6.500.000
1942	6.000.000	1946	6.200.000

1 libra = 460 gramos

El aumento de producción de 1940 a 1942 fué verdaderamente espectacular. En 1942, alrededor del 66% de la pectina producida era sólida en polvo y el resto en forma de concentrados líquidos.

En el momento actual, la producción de pectina en los E.E.U.U. es inestable, por un número grande de factores que no se entrarán a

considerar.

La información sobre la producción de pectina de otros países del mundo, es pobre y escasa; la mayor parte de la misma es conocida a partir de diarios y fuentes similares.

En Alemania, por ejemplo, esta industria progresó antes de la guerra pasada y se usó para ello manzanas, aunque entonces se comenzaron a usar remolachas. El cambio se debió sin embargo, a la carencia de pomacina de manzana y no a la preferencia de la pectina de remolacha. La producción total de Alemania durante 1935 fué de alrededor de 7223 toneladas, mientras que en 1943-1944 la producción anual era de alrededor de 20.000 toneladas. Durante 1950, se sabe que fabricantes alemanes exportaron este producto (75).

La producción de pectina comercial de manzana fué iniciada en Inglaterra en 1917, por Williams Evans y Cía., quien es todavía el fabricante más antiguo en ese país. La cantidad producida en Inglaterra, nunca fué aparentemente suficiente para satisfacer las necesidades internas y ello está demostrado por las grandes cantidades que fueron regularmente importadas de los E. U. U.; de Alemania, especialmente antes de la última guerra y también, probablemente, del Canadá.

La producción de pectina fué iniciada en Rusia en 1930, pero no hay información extensa sobre lo que representa actualmente en la economía rusa.

Francia se sabe que tiene dos "plantas" de producción.

Italia, fué uno de los primeros productores de pectina (sólida y concentrada). La mayor parte de la fabricación de estos productos se encuentra ubicada alrededor de Messina, en Sicilia. (La casa central de nuestra filial argentina de la casa Sanderson S.A.I.C., funciona en ese lugar de la península).

La producción de Canadá fué de alrededor de 4.500.000 y

4.000.000 de libras de extracto líquido en 1944 y 1945, respectivamente.

En Palestina también es obtenida a partir de subproductos de la industria de los cítricos, (76).

Brasil inició la producción en 1942 en Sorocabana, estado de San Pablo.

c) Proceso de fabricación de pectina cítrica (77)

La empresa Sunkist de los E.E.U.U., elabora grandes cantidades de pectina de naranjas, según el proceso que se describirá a continuación. Un esquema del mismo puede observarse en la Figura N° 7 (en la hoja IV.- 6 ; 34).

A la cáscara que se ha prensado para extraer el aceite, se le agrega agua y la masa húmeda es bombeada a través de un tubo de acero limpio, de $5\frac{1}{2}$ pulgadas (13,97 cm.), a la planta de pectina la cual está situada en una construcción diferente a una distancia de 550 pies (167,75 m.). Alrededor de 400 galones (1517,2 litros) por minuto de agua son usados para transportar las cáscaras, teniendo un desplazamiento de 20 galones (90,86 litros) por minuto. El agua es apartada por un aspa rotativa de 36 pulgadas (91,44 cm.) de diámetro conteniendo perforaciones de $\frac{3}{8}$ de pulgada (0,95 cm.) y girando a 15 revoluciones por minuto. El agua desagotada vuelve a circular y las cáscaras son transferidas a una de las dos máquinas picadoras, cada una de las cuales corta 4 toneladas de cáscara por hora en trozos de $\frac{1}{8}$ de pulgada (0,32 cm.) cada uno. La cáscara picada es transferida a tanques extractores de pino, de 1200 galones (5451,6 litros) de capacidad y equipados con agitadores. Aquí se usan 650 galones de agua (2952,95 litros) para cada tanque. La masa es llevada a ebullición con vapor saturado introducido directamente a través de un tu-

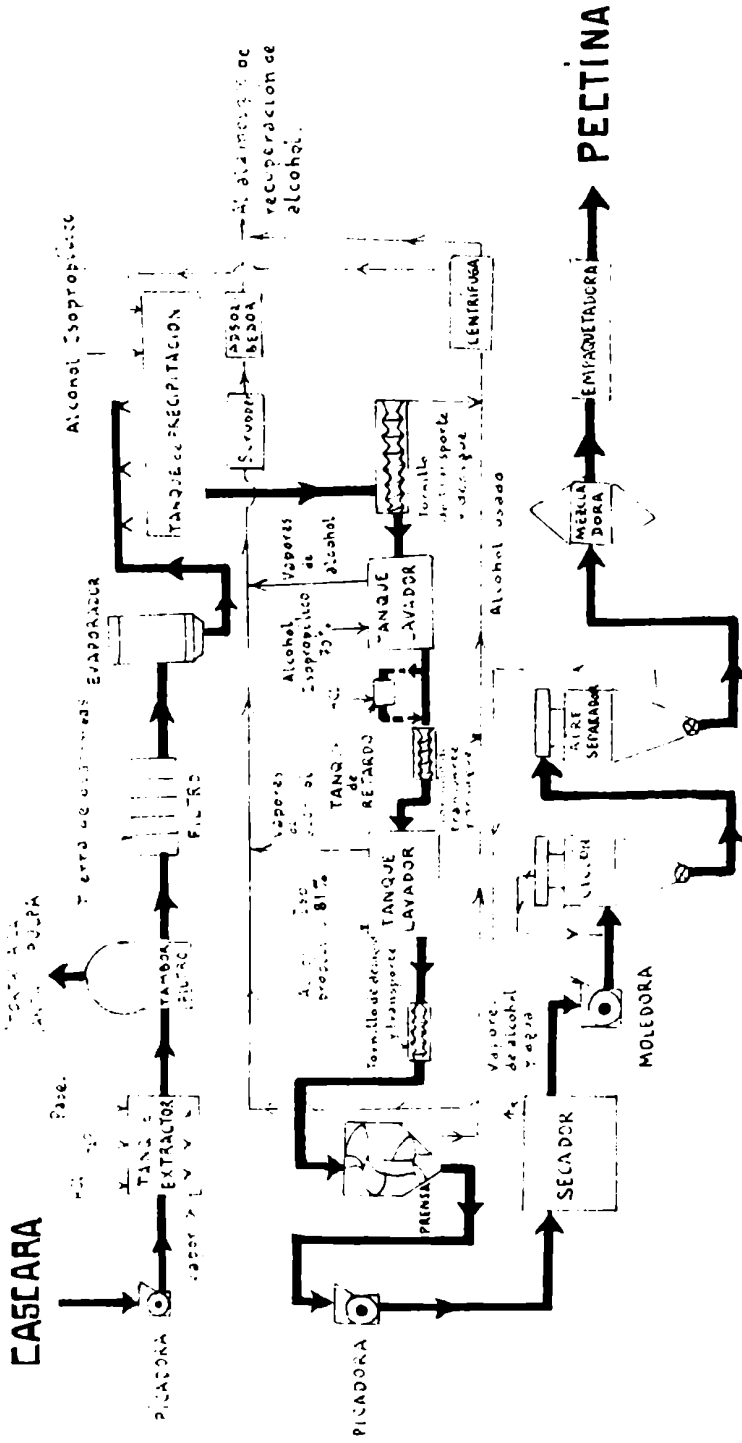
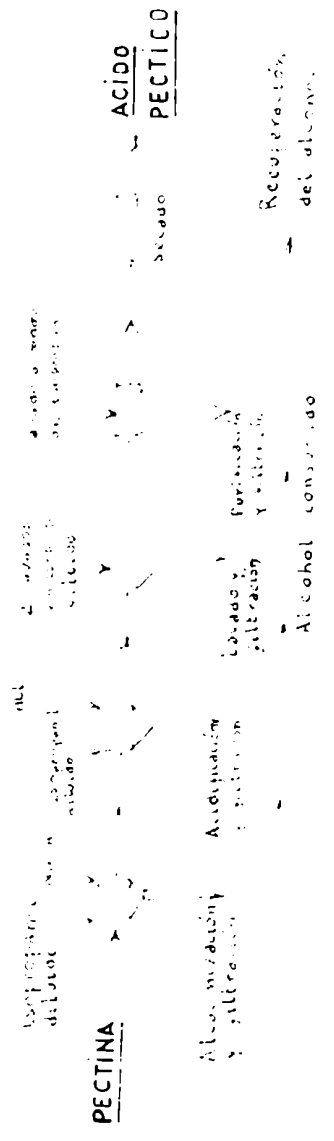


FIGURA N° 7: PLANTA DE PROCESOS EN SEME

(Extraída del Ind. Enc. Chem. 45, p. 276-810-(1955).)

FIGURA N° 8:

(Extraída del Ind. Ing. Chem. c.cit. p. 83, 885)



bo perforado . Luego se agrega ácido clorhídrico concentrado para llevar a pH inferior a tres y la mezcla se mantiene a temperatura durante treinta a cuarenta y cinco minutos. Después se agregan 20 libras (9200 gramos) de papel picado que sirven para favorecer la filtración. Durante el calentamiento la protopectina insoluble se hidroliza a pectina soluble. La separación de la masa de pulpa de papel del líquido que contiene la pectina es perfecta mediante una filtración al vacío, a través de filtros de fibras, similares a las usadas en la industria del papel. El tambor usado en esta etapa es de 10 pies (3,05 m.) de diámetro y 12 pies (3,66 m.) de largo: la filtración al vacío es de 5 a 10 pulgadas (12,7 a 25,4 cm.) y el vacío para secado de la mezcla es de 22 pulgadas (55,88 cm.). Las partes metálicas son construídas de Inconel y la fibra usada es de Orlon; se ha descubierto que ello resulta muy satisfactorio. La capacidad del filtro es de 2000 a 3000 galones (9086 a 13622 litros) de filtrado por hora. La mezcla obtenida es transportada al departamento de secado. El líquido proveniente del tambor de filtro es bombeado mediante cuatro filtros prensa. Los marcos y los platos de los mismos están hechos de pino Douglas y se usa un filtro constituido por un paño de cadena trenzada Dynel. Se agrega tierra de diatomeas (1% en peso) para favorecer la filtración. Cada filtro descarga aproximadamente 10 galones (45,43 litros) de filtrado claro, color ambarino, por minuto. El licor clarificado es concentrado en uno de dos tubos verticales, evaporadores, que operan con un vacío de 12 a 16 pulgadas. Los evaporadores son construídos de Inconel. La entrada de los tubos tiene 1% de pectina y descarga 3% . La descarga es pulverizada mediante pulverizadores extremos (ventiladores), dentro de un tanque de precipitación revestido con 3/16 pulgadas de goma y que contiene 1½ partes de alcohol isopropílico por cada parte de la

solución de pectina. La masa fibrosa precipitada gotea en un tornillo de desagote y transporte donde el alcohol es separado de la pectina cruda y recuperado para su uso posterior. La pectina pasa a una serie de tres tanques lavadores, revestidos de goma. En los dos primeros, se usa alcohol isopropílico al 70% como medio de lavado y en el último, se introduce alcohol fresco de 81%. Cada lavado requiere aproximadamente diez minutos. Los tornillos de transporte y desagote separan la pectina proveniente de los lavados. La pectina lavada es desagotada en forma de gotas en una prensa vertical cilíndrica que contiene perforaciones de 1/32 de pulgada; en el interior de la prensa gira un eje cónico provisto de aletas. La pectina descargada contiene aún aproximadamente, 50% de materia volátil (alcohol y agua) y cae por gotas a un molino desintegrador. Es allí donde la pectina se deseca hasta poseer un contenido de humedad entre 6 y 10% en un secador a aire. En este secador, un vástago de ½ pulgada extiende el producto obtenido sobre un acero perfectamente limpio, provisto de un cinturón convertidor de alambre tejido de 6 pies de ancho por 32 pies de largo, a través del cual circula aire caliente hacia abajo, a 150°-190°F durante treinta minutos. El aire se hace pasar a través de un sistema absorbedor de carbón activado donde el alcohol es recuperado para su uso posterior. La pectina es entonces pulverizada en un molino portátil y pasada a través de aire separador. En muchos productos comerciales la pectina obtenida de naranjas es mezclada con la obtenida de limones, antes de salir al mercado.

Mediante la variación de las técnicas de producción pueden producirse diversos tipos de pectina. En el campo alimenticio, la colocación de variedades "rápidas" y "lentas" son de principal importancia. Las de clase "rápida" son usadas en dulces que contienen frutas o bayas, a las cuales contribuyen a hacer flotar si el dulce no

se fija rápidamente. Para obtener productos de tipo "lento", los cuales no fijarían las jaleas, la pectina es almacenada en una solución de ácido clorhídrico, en tanques revestidos de goma, durante 8 a 18 horas y a 30° a 40°F antes del proceso, como se ha descrito anteriormente. El tiempo, la temperatura y el pH son variados y varían con las características de las cáscaras que tengan que usarse y del tipo de pectina que se desea obtener. El retardo de la clase resulta de una parcial desesterificación, mientras que la reacción es acelerada mediante la regulación de la temperatura y la acidez.

La pectina N.F. es un producto que reúne las especificaciones rígidas del "National Formulary" para uso en productos farmacéuticos y resulta de una purificación ulterior de la clase de pectina "rápida".

La pectina puede también ser convertida en ácido péctico. Para ello es desesterificada por medio de un tratamiento con hidróxido de sodio, formándose pectato de sodio. Este es lavado con alcohol isopropílico diluido para remover el exceso de álcali. El ácido péctico se obtiene a partir del pectato de sodio por tratamiento con ácido clorhídrico alcohólico; luego la mezcla de ácido péctico obtenida, es lavada dos veces con alcohol isopropílico y por último desecada.

Otros detalles interesantes de la industria péctica: Las variaciones en los refuerzos de personal que trabaja en la industria de las frutas, causa serios problemas en el trabajo en general, en los E.E.U.U. (78). Ontario, por ejemplo, está situado en un área de expansión industrial y debe competir para su refuerzo estacional de personal, con otras industrias, incluyendo entre ellas varias fábricas de acero importantes, la mayoría de las cuales ofrecen trabajo durante todo el año. Es por eso que las mujeres son usadas en la industria

de las pectinas, toda vez que sea necesario y posible, especialmente en la inspección y manipuleo de las frutas, porque muchas de ellas no desean trabajo durante todo el año.

El mantenimiento del ritmo de trabajo, durante los meses fuera de estación, es efectuado por personal clave, como medio de balancear el crecimiento versátil de empleados. Toda operación que pueda ser efectuada en los meses de invierno y primavera son acumuladas para ese período. La recolección y almacenaje de cáscaras se efectúa durante el invierno. La "planta" de pectina debe necesariamente obtener fruta suficiente para mantenerse en funcionamiento, alrededor de once meses del año (79).

2.- Fabricación nacional

a) Fuentes o materia prima

Las materias primas usadas en nuestro país, para la obtención de pectinas, son exclusivamente las frutas cítricas (especialmente limones) y las manzanas. Las razones para que ello ocurra, pueden notarse en las observaciones efectuadas en el inciso 1.-, de este trabajo.

La producción de frutas cítricas en nuestra Mesopotamia y en toda la zona del Delta es importante y reconocida. Igual concepto puede vertirse de nuestra producción de manzanas en la región de Cuyo. Sin embargo, razones puramente extrañas al volumen y calidad de las frutas de que dispone nuestro país, por ejemplo en la última zona señalada, han impedido el florecimiento de una industria péctica, que podría convertirse en fuente de divisas mediante el comercio y la colocación de los productos obtenidos, en el mercado sudamericano y aún mundial. Otra producción desaprovechada es la de manzanas de Río Negro, donde se tiran las cáscaras y restos de esas frutas,

con lastimoso desperdicio de una valiosa materia prima.

b) Zonas geográficas y volumen de producción

Es obvio señalar que las materias primas usadas en esta industria, circunscriben las zonas geográficas de la misma, señaladas más arriba.

El volumen de producción anual de pectina (incluyendo todo tipo de productos sólidos y líquidos) oscila en los dos últimos dos años, entre las 10-12 toneladas anuales, de las cuales 6 toneladas corresponden a las pectinas cítricas y 4 toneladas a las pectinas obtenidas de manzanas, (90).

c) Proceso de fabricación

Se señalarán concisa y esquemáticamente, las operaciones que implica el proceso de fabricación de las sustancias pécticas en la casa Sanderson S.A.I.C. ubicada en Concordia-Entre Ríos. Allí se emplean frutas cítricas y casi exclusivamente limones.

Las operaciones pueden esquematizarse del siguiente modo:

- 1.- Obtención de las cáscaras ;
- 2.- Molido de las mismas ;
- 3.- Pasteurización ;
- 4.- Extracción con ácidos inorgánicos ;
- 5.- Filtración ;
- 6.- Precipitación con sales de aluminio ;
- 7.- Frensado del pectato de aluminio obtenido ;
- 8.- Purificación con alcohol-ácido ;
- 9.- Filtración ;
- 10.- Secado ;
- 11.- Molido ;
- 12.- Realización de mezclas para la "standardización" de la pectina antes de salir a la venta ;
- 13.- Empaque (los productos fabricados se expenden en cajas de cartón parafinado de dos kilogramos y de cinco kilogramos y también en cuñetes de 50 kg..)

En las distintas operaciones realizadas en fábrica se emplean hombres, en cambio para el molido y la mezcla de la pectina - para

"standardizar" el grado de gelatinización del polvo - se emplean mujeres. Únicamente es fijo el grupo de empleados técnicos y capataces, mientras que los demás son obreros tomados "por zafra" o sea por temporada. Esta es única durante el año y dura casi exclusivamente durante los meses de mayo, junio y julio, durante los cuales se obtiene la fruta fresca. Las cáscaras son secadas en parte para la realización de pedidos complementarios de mercadería, en cuyo caso se fabrican usando cáscaras secas. La cáscara que se reserva es de los primeros meses (inmadura) porque es de mejor rendimiento, (81).

4a.- :PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO V .- DETERMINACIONES ANALITICAS

Debemos destacar, que para poder caracterizar bien una pectina comercial, es necesario conocer principalmente su contenido en ácido galacturónico, en metoxilos y en cenizas. Deben también determinarse su contenido en humedad, la acidez libre de las mismas y su peso equivalente o peso de combinación. Son de fundamental importancia comercial, la determinación del grado de gelatinización (poder gelatinizante o fuerza de jalea) y la viscosidad y pH de soluciones de las pectinas a distintas concentraciones. La discusión de los métodos a emplear, sus ventajas y los resultados experimentales obtenidos se pasan a considerar en este capítulo. La relación que guardan entre sí algunas de las propiedades con otras, las conclusiones que de ello es posible extraer y la discusión de los resultados, pueden observarse en el Capítulo VIII de Conclusiones.

El agregado de sustancias extrañas, comúnmente usadas como: azúcares y ácidos orgánicos, empleadas para "standardizar" el grado de las pectinas y que a veces significan el 50% de las mismas y la presencia normal de otras sustancias que acompañan naturalmente a las pectinas comerciales como: arabinosa, galactosa, xilosa y metil glucósidos, hacen necesario que para que los resultados de determinaciones analíticas, sean comparables y se pueda llegar a conclusiones generales y particulares correctas, que el producto complejo sea lavado como indican muchos de los investigadores que han trabajado con él, (82), (83), (84), (85).

Para tener valores exactos y dar un juicio sobre una pectina comercial, se deben efectuar lavados según las sugerencias de Olsen (86) y De Luca (87), con alcohol-ácido, hasta que el alcohol de lavado no contenga iones metálicos y sucesivamente con alcohol neu-

tro hasta que desaparezca la reacción de los cloruros. Sólo de esta manera se puede estar seguro de haber eliminado todas las sales agregadas y se liberan los carboxilos que estaban en parte salificados con iones monovalentes. Después de este tratamiento, las pectinas se prestan bien para el análisis volumétrico que da de este modo valores reproducibles y constantes.

Se han analizado 11 distintas pectinas cuyo origen puede verse en las tablas respectivas. Todas se han lavado con alcohol al 60% conteniendo el 5% en peso de ácido clorhídrico, durante un período de más de quince minutos y luego con alcohol neutro hasta reacción negativa de cloruros, (86), (87). Por último se filtró a través de un Büchner y con trompa de vacío. El producto insoluble obtenido sobre el filtro y posteriormente secado a temperatura ambiente, se considera como pectina lavada.

Todos los análisis se realizaron ANTES y DESPUES del lavado y en adelante, siempre se referirán los resultados a pectinas sin lavar (comerciales "standardizadas") y lavadas (purificadas según el procedimiento indicado más arriba). Además, todos los datos obtenidos se expresan respecto del % del producto húmedo.

a) DETERMINACION DE CENIZAS

Técnica empleada: Se pesa alrededor de 125-150 mg. del producto, cuando se trata de pectina lavada y alrededor de 500 mg. de pectina sin lavar. Se extiende uniformemente sobre el fondo de una cápsula de 6 a 8 cm de diámetro y se calcina suavemente en un baño de arena hasta que no haya desprendimiento de gases. Luego se calcina el conjunto en una mufla durante cinco horas. Después de dejar enfriar en desecador, se pesa y se vuelve a calcinar hasta obtener constancia de peso. Di Giacomo calcina a 500°C por tres horas (88) (89).

Se calculó la cantidad de cenizas obtenidas con respecto a 100 gramos de sustancia sin lavar o lavada, según el caso.

Resultados experimentales obtenidos: En la TABLA N° 2 de página 45 confeccionada con datos obtenidos por el autor, pueden observarse la cantidad de cenizas en g / g de pectinas sin lavar y lavadas. A continuación de esa tabla se pueden observar los datos obtenidos por otros investigadores, reunidos en las TABLAS respectivas N° 3 y N° 4.

Las conclusiones a las cuales se arriba de la comparación de las mismas, pueden leerse en el Capítulo VIII.

b) DETERMINACION DE HUMEDAD

Técnica empleada: Se pesa alrededor de 200 mg. del producto, cuando se trata de pectinas lavadas y alrededor de 500 mg. de pectina sin lavar. Se extiende uniformemente sobre el fondo de una cápsula de 6 a 8 cm. de diámetro y se lleva a una estufa a 100°C durante 4 horas. Después de dejar enfriar en desecador, se pesa y se vuelve a desecar en estufa hasta constancia de peso. Di Giacomo determina la humedad colocando la pectina a 100°C durante 4 horas (90).

Se calculó la humedad refiriéndola a 100 gramos de producto lavado y sin lavar según el caso .

Resultados experimentales obtenidos: En la TABLA N° 5, confeccionada con datos obtenidos por el autor, pueden observarse el % de humedad de las pectinas estudiadas, lavadas y sin lavar. A continuación de esa tabla se pueden observar los datos obtenidos por diferentes investigadores, extraídos de la bibliografía y reunidos en las TABLAS respectivas N° 6 y N° 7 (Ver páginas 47 y 48).

Para el estudio de la discusión de los resultados se remite al lector al Capítulo VIII.

o) DETERMINACION DEL CONTENIDO EN METOXILOS

Discusión del método: Para determinar el contenido en metoxilos se puede usar el método aceptado de Zeizel (91), que consiste en la determinación del ioduro de álcali formado por la acción de ácido iodhídrico sobre los grupos metoxilo. Recientemente, sin embargo, ha sido demostrado (92) que el contenido en metoxilo medido por el método recién citado, es un 20% más alto que los valores verdaderos debido al alcohol retenido en las pectinas. Ehrlich y Kosmahly (93) encontraron que los resultados coincidían con los obtenidos por Zeizel. También afirmaron lo mismo Myers y Baker (94) usando fenolftaleína en la titulación por retorno en el exceso de álcali, a pesar de que esto no da el punto de neutralidad exacto. Por esta razón ha sido propuesto por Hinton y otros (95), (96), (97), un método de saponificación (que usó el autor en este trabajo) que consiste en disolver pectina (humedecida previamente con un poco de alcohol) en agua tibia, en un frasco erlenmeyer y titular la solución fría con hidróxido de sodio 0,1 N, usando el indicador de Hinton. Después se agrega hidróxido de sodio y se deja estacionar el frasco y la reacción de la mezcla, 30 minutos a temperatura ambiente; sobre esto se agrega ácido clorhídrico 0,1 N y la solución se titula por retorno con hidróxido de sodio 0,1 N. Esta última titulación corresponde al valor de saponificación (97).

El éster metílico en ácidos pectínicos es fácilmente saponificado con hidróxido de sodio. Por lo tanto su contenido en metoxilos puede ser calculado entonces, por la cantidad de álcali consumido. Esto requiere efectuar la saponificación de un éster, que es uno de los métodos clásicos de la química orgánica. Ha sido aplicado a los ácidos pectínicos por Ehrlich (98) y Kosmahly (99), Romeo (100), Myers y Baker (101), Olsen, Stuewer, Fehlberg y Beach (102), Hinton (103),

Kertesz (104), Braverman (105) y muchos otros investigadores.

Este método es a menudo útil para obtener datos comparativos y aproximados. El procedimiento descrito por Hinton y adoptado por otros después, tiene varias ventajas sobre métodos anteriores y es ahora preferido por la mayoría de los investigadores. Insume menos tiempo que el de Zeisel y requiere además menos instrumental específico. Es elegante y trabajando en las condiciones impuestas por sus descubridores, se obtienen datos constantes, reproducibles y comparables.

Hinton, creador del método que se ha usado en este trabajo y cuya parte experimental se puede observar más abajo, ha usado en el mismo, un indicador que es la mezcla de varios otros y que resulta adecuado para la determinación volumétrica de pectinas. Dicha mezcla está compuesta de un volumen de azul de bromo timol al 0,4%, un volumen de rojo de cresol al 0,4%, un volumen de agua destilada y tres volúmenes de rojo fenol al 0,4%. El investigador citado, expresa sus resultados como gramos de hidróxido de sodio % gramos de pectina seca y libre de cenizas. Parece más lógico para Kertesz (106) sin embargo, usar el equivalente de metoxilos calculado de la manera descrita más adelante. El autor expresará los resultados obtenidos en gramos de metoxilos % gramos de pectina y en gramos de metoxilos % gramos de ácido péctico, para poder comparar con los resultados obtenidos y expresados de igual forma por De Luca (107) ya que se ha trabajado con técnicas de lavado indicadas por este último autor. Los datos obtenidos y los de De Luca pueden verse en las tablas respectivas N° 8 , 9 , 10 y 11 de las páginas 52 y 53. Sólo con el objeto de comparar resultados se realizaron los cálculos como indica Hinton, o sea expresando los resultados en gramos de hidróxido de sodio % gramos de pectina , (Ver tablas N° 12 y 13 de

página N° 54). Aunque se ha usado el método volumétrico recomendado por Hinton, se cree que es efectivamente más lógico y da una idea más clara sobre el contenido en metoxilos, el expresar los resultados de las dos primeras formas indicadas.

Técnica empleada: Alrededor de 40 cc. de una solución conteniendo alrededor de 0,4 gramos de ácido pectínico se coloca en un erlenmeyer de 200 cc., se agregan 2 ó 3 gotas del indicador de Hinton y la solución se neutraliza por adición cuidadosa de hidróxido de sodio 0,1 N. El punto final se toma cuando el color rojo, indicador de pH 7,5, persiste durante 30 segundos. Luego se agregan 10 cc. de NaOH 0,1 N, se tapa el frasco y se lo deja estacionar durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, el exceso de álcali se titula con HCl 0,1N cuidando de no pasarse en el punto final. Un ensayo en blanco se realiza exactamente de igual manera. La diferencia entre las dos titulaciones da la cantidad de álcali usado en la saponificación, (108), (109).

El factor utilizado y al que se ha hecho referencia en párrafos anteriores, es el siguiente:

1 cc. de NaOH N/10 = 0,0031 gramos de CH_3O^- (110)

Resultados experimentales obtenidos: Las TABLAS N°8, 10 y 12, confeccionadas con datos obtenidos por el autor, dan la cantidad de CH_3O^- % g. de pectina y % g. de ácido pectico y los g. de NaOH % g. de pectina, obtenidos para las 11 muestras estudiadas (lavadas y sin lavar). En cada caso se han confeccionado cuadros similares con datos obtenidos por diferentes investigadores. Los resultados se discutirán en el Capítulo VIII al que se remite al lector para la mejor comprensión de los mismos.

DETERMINACION DE METOXILOS en g % g de PECTINA por método volumétrico (antes y después del lavado con alcohol-ácido. Comparación con datos de la bibliografía).

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 8

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
1	de manzana - 1955	2,88	3,81
2	" " - 1956	3,59	3,81
4	" cítricos- 1958	4,43	,18
5	" " - "	4,43	6,13
6	" " - "	3,19	3,81
8	" manzana - "	2,11	3,96
9	" " - ? ("lenta")	4,31	3,42
10	" " en polvo IMPORTADA	4,37	3,13
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	2,82	4,13
12	Para helados NEUTRA-1954	2,67	4,62
13	de cítricos- 1957	4,42	5,33

Continúa

... Datos extraídos de la revista Industrial y Comercio
Artículo de G. de Luz - 1958 (197).

TABLA N° 9

N° de pectina	CHARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
I	RAPID (de helados)	3,30	3,13
II	NEW (lenta)	3,02	3,13
III	RAPID	,	,
III		,	,
I		3,30	

DETERMINACION DE METOXILO en g / 5 g de ACIDO PECTICO (antes y después del lavado con alcohol-ácido. Comparación con datos de la bibliografía).

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 10

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
1	de manzana - 1955	6,29	5,31
3	" " - 1956	8,17	5,61
4	" cítricos - 1956	6,71	5,81
5	" " - "	6,11	5,18
6	" " - "	7,09	5,58
8	" manzana - ?	2,66	6,07
9	" " - ? ("lenta")	6,67	6,83
10	" " en polvo IMPORTADA	11,60	5,39
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	5,51	4,72
12	Para helados NEUTRA - 1954	5,94	5,22
13	de cítricos- 1957	5,97	6,15

2.- Datos extraídos del artículo de G. de Luca de la revista "INDUSTRIA CONSERVES" (107).

TABLA N° 11

N° de pectina	Características	ANTES	DESPUES
I	RAPID ("rápida")	13,01	10,70
I	SLOW ("lenta")	11,15	9,72
II	RAPID	11,74	10,28
II	SLOW	10,95	9,25
III	? (a)	8,12	6,36
IV	? (a)	9,67	8,38

(a) (?) en el original (107).

DETERMINACION DE METILO como g de NaOH % g de PECTINA

(Comparación con datos de la bibliografía)

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 12

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
1	de manzana - 1955	3,72	6,72
3	" " - 1956	4,63	6,86
4	" cítricos - 1956	5,71	6,66
5	" " - "	5,75	7,91
6	" " - "	6,70	6,73
8	" manzana - ?	2,72	7,69
9	" " - ? ("lenta")	5,56	6,99
10	" " en polvo IMPORTADA	6,89	6,66
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	3,25	5,37
12	Para helados NEUTRA - 1954	3,44	5,96
13	de cítricos- 1957	5,70	7,26

2.- Datos extraídos del libro de Hinton (b) (108).

TABLA N° 13

N° de pectina	Características	CH ₃ O ⁻ en g NaOH % g de pectina	CH ₃ O ⁻ en g % g pectina (Zeizel)
1	de manzana	10,26	10,38
2	cítrica	9,76	9,80
3	de manzana	12,10	-
4	" "	6,10	-
5	" naranja	7,60	-

(b) Obtenidos sobre PECTINAS SIN LAVAR (y sobre MATERIA ORGANICA SECA) .Obsérvese que los valores así expresados, coinciden con los obtenidos por el autor citado(108), con el método de Zeizel.

d) DETERMINACION DE SUSTANCIAS PECTICAS COMO PECTATO DECALCIO.-

Discusión del método: Existen en la literatura muchas citas, sobre la extrema insolubilidad del pectato de calcio en agua. Carré y Haynes (111) expusieron un método para la estimación cuantitativa de ácidos péctico y pectínico, disueltos, bajo la forma de pectato de calcio insoluble. Este procedimiento, con algunas modificaciones, se ha convertido en uno de los varios métodos "standard", usados en la investigación de pectinas (112), (113), (114), (115), (116). Similarmente a esos métodos obtenidos para el ácido péctico, los valores hallados por dicho procedimiento, indican la proporción de ácido poligalacturónico como una sal neutra de calcio. Por lo tanto, los términos frecuentemente usados "sustancias pécticas como pectato de calcio", no dan el peso del compuesto original pero sí el del pectato de calcio derivado del mismo, independientemente de su grado original de esterificación. Tales resultados son también, a menudo, designados como "valores de pectato de calcio" o "composición en pectato de calcio". El método, con la modificación recomendada más adelante, resulta más o menos conveniente.

Como los grupos éster y la mayor proporción de iones acompañantes son eliminados durante las operaciones preliminares, la operación es normalmente gobernada por el tamaño molecular del ácido poligalacturónico. Por ello es que el método permite conocer el contenido de ácido poligalacturónico, deduciendo de los datos obtenidos, el % de peso correspondiente al calcio en el pectato de calcio determinado gravimétricamente. Los datos así obtenidos y la comparación con los volumétricos pueden observarse en el inciso e) de este capítulo.

Mediante ensayos cuidadosamente "standardizados", el método

original de Carré y Haynes, permitía conocer el contenido en pectato de calcio, pues éste se puede precipitar aún de soluciones muy diluídas, como un producto de composición química perfectamente definida. Hay tres pasos principales involucrados en la precipitación: (1) Saponificación, (2) acidificación con ácido acético y (3) formación de la sal de calcio. Carré y Haynes trabajaron intensamente en el método que luego recomendaron y para el cual expusieron las mejores condiciones para su realización. El procedimiento es muy tedioso y la manipulación requiere transferir el precipitado, del papel de filtro a una cápsula y luego a un Gooch. La filtración lleva mucho tiempo y requiere varios días recoger y lavar y luego secar y pesar el precipitado, en el crisol. Los resultados son bastante reproducibles.

Carré y Haynes encontraron una constante aproximada del contenido de calcio en el pectato preparado de esta manera, especialmente igual a 7,6 %. Este valor concuerda bien con el valor teórico de 7,66 % (117) calculada a partir de la fórmula actualmente abandonada de Fellenberg (118) para sustancias pécticas. La concepción polimolecular presente de los ácidos poligalacturónicos lineales, sin embargo, requiere un 10,2 % de calcio en el pectato insoluble. La discrepancia entre este último valor teórico y el 7,6 % de calcio encontrado generalmente en los pectatos de calcio, es probablemente causado ya sea por la presencia de grupos carboxílicos, los cuales por alguna razón no son valorados por la formación de sales de calcio, o bien por la presencia de otros iones como sales, los cuales no son reemplazados por calcio durante la precipitación.

Varios investigadores criticaron el método de Carré y Haynes. Wichmann (119) encontró que el lavado continuado, la ebullición y la filtración reducían eventualmente el contenido de calcio y

causaban disolución parcial del precipitado. Tutin (120) estableció que el procedimiento da sólo las sales de calcio de algunos de los ácidos que pueden estar presentes en la muestra y que son insolubles en ácido acético diluido. Ambas críticas son correctas y modificaciones posteriores del método ayudaron a la eliminación de estas posibles fuentes de errores.

Mehlitz (121) criticó el método citado pues aseguraba que el tiempo de tratamiento con álcali es insuficiente. Experiencias posteriores basadas en esto justificaron a Carré y Haynes. Por ejemplo, en experiencias realizadas por Hinton (122) el rendimiento total en pectato de calcio obtenido luego de la saponificación con NaOH N/25 fué del 96 % en 5 minutos. Estos resultados se obtuvieron con concentraciones de pectina cien veces mayores que en las experiencias de Carré y Haynes o Mehlitz, condición que podría haber disminuído la velocidad de saponificación. Mehlitz, además, recogió el precipitado después de una única ebullición. También ensayó usar la composición de pectato de calcio para expresar la utilidad comercial de una preparación de pectina o extracto péctico. Pero, como estableció Ripa (123), no indica valor comercial y los ácidos pectínicos pueden también ser degradados y perder su valor como "formadores de jalea" con solamente ligeros cambios en la composición de pectato de calcio, (124). Mehlitz corrigió los valores obtenidos mediante su modificación del método del pectato, por sustracción del 8 % a partir del peso del precipitado, por la cantidad promedio de calcio que encontró presente.

Como respuesta a algunas de estas críticas Emmett y Carré (125) tomaron a su cargo y garantizaron nuevos detalles de investigación. Para evitar la precipitación de otras sales insolubles de calcio que no fueran pectatos, recomendaron como un paso preliminar

que los ácidos pectínicos (o pectinatos) fueran precipitados con cuatro volúmenes de alcohol 95 % conteniendo ácido clorhídrico N/10. El precipitado permanece en el alcohol-ácido durante una noche, luego se filtra, se disuelve en agua caliente y se usa posteriormente para la determinación de la composición en pectato de calcio. Esto es indudablemente un paso muy importante y ha sido incorporado, con algunas modificaciones, en el método recomendado más adelante y empleado por el autor en este trabajo para la obtención de los resultados resumidos en la TABLA N° 14 .

Appleman y Conrad (126) encontraron que el pectato de calcio precipitado directamente a partir de un extracto de tomates, contenía una gran parte de material no péctico. Estos autores purificaron previamente el precipitado obtenido por digestión durante 45 minutos (hirviendo con una solución de citrato de amonio al 1 %). El residuo que se obtuvo después de filtrado y lavado, se secó y pesó. Este peso fué restado del peso de pectato de calcio original "no purificado" para dar el contenido "verdadero" de pectato de calcio. Más tarde, Heinze y Appleman (127), corrigieron y evitaron la coprecipitación de material no péctico, mediante la determinación del contenido en nitrógeno de los precipitados, multiplicando el peso de nitrógeno encontrado por el factor usual de 6,25 y restaron este peso como una corrección. La aplicación de tales correcciones puede ser justificada bajo ciertas condiciones específicas pero es generalmente una práctica peligrosa. Una purificación preliminar de la solución del ácido pectínico es definitivamente preferida al uso de tales correcciones.

Poore (128) describió un procedimiento simplificado para esta determinación. Su modificación requiere mucho menos tiempo que el método original y da valores muy reales. Ha sido usado por Kertesz (124)

durante varios años en su laboratorio y descrito por Braverman(129). El método empleado en este trabajo y que se describe en el párrafo siguiente, es una combinación de los aspectos convenientes de procedimientos de varios autores diferentes.

Técnica empleada: (método modificado de Carré y Haynes) (130)

Aproximadamente 0,05 a 0,1 g. de muestra, se colocan en un vaso de precipitados grande (de más de 500 cc.) y se diluyen sólo a 40 cc. con agua destilada. (Resulta muy conveniente mojar la pectina pesada con 2 ml de alcohol 96°, para que la disolución sea completa; suspender bien y agregar por último y con agitación constante, 38 ml. de agua ligeramente tibia). Luego se agregan 263 gotas de fenolftaleína y la solución se neutraliza con NaOH N/2 aproximadamente y se agrega un exceso de 20 cc. de álcali; se deja todo $\frac{1}{2}$ hora a temperatura ambiente. Se diluye a 400 cc. con agua; se agrega 50 cc. de ácido acético N/1 y 5 minutos después, 50 cc. de cloruro de calcio M/1 revolviendo bien. Después de una hora la solución se hierve por unos pocos minutos y se filtra por papel de filtro acanalado. El precipitado se lava primero en el filtro con agua caliente, luego en el vaso y se hierve por último con algunos centenares de agua durante 10-15 minutos. Se filtra todo de nuevo y el filtrado se prueba con nitrato de plata. Si hay cloruros, el precipitado se transfiere de nuevo al vaso para hervir más. Se repite hasta observar reacción negativa de cloruros. Por último se pasa el precipitado del filtro al vaso y de aquí es transferido a un papel de 9-11 cm. que ha sido cuidadosamente secado hasta constancia de peso, en una estufa a 100-105 °C. El precipitado también se seca en estufa hasta constancia de peso.

Resultados experimentales obtenidos: Pueden observarse en la

TABLA N° 14 de la página 61 y cotejarse con los datos de la bibliografía resumidos en las TABLAS N° 15 y 16 de las páginas 61 y 62 , respectivamente.

e) DETERMINACION DE LA ACIDEZ TOTAL O ACIDO POLIGALACTURONICO

Discusión del método: El ácido poligalacturónico, que es el armazón o esqueleto básico de todas las sustancias pécticas, puede ser aislado y titulado mediante la estimación del ácido péctico en una solución o extracto. Esta idea ha sido aprovechada periódicamente en la química de las pectinas y especialmente por Ahmann y Hoeker (132) que fueron los primeros en describir un método completo de determinación basado en este principio. El método de titulación de los autores citados da resultados en jugos de frutas y otras sustancias similares y parece ser más exacto que la determinación directa por el método del pectato de calcio. Aunque, sin embargo, si este último método se usa después de una precipitación preliminar mediante alcohol-ácido (como hemos aconsejado en el inciso anterior), las ventajas del método de titulación desaparecen en lo que se refiere a exactitud. Pero el método volumétrico es menos engorroso que el gravimétrico y requiere menos tiempo para su realización . Por ello resulta aconsejable para las determinaciones de rutina de gran número de muestras. Hinton (133), autor e investigador varias veces citado, investigó el método de titulación mediante la determinación de ácido péctico. Como este método tiene aplicación por ser simple y práctico, está dado en detalle a continuación y es el que se ha adoptado para la realización de este trabajo.

Técnica empleada: (133), (134) Se preparan 40 cc. de solución de pectina al 1% ; (para una perfecta disolución, emplear la técnica

señalada en párrafos precedentes - Ver determinación de pectato de calcio). Se coloca la solución en un matraz aforado de 200 cc. y se titula cuidadosamente con hidróxido de sodio 0,1 N usando pH 7,5 como punto final. Para ello se emplea como indicador la mezcla indicador de Hinton, cuya composición se ha dado con anterioridad (ver determinación volumétrica de metoxilos); el color rojo violáceo que persiste durante 30 segundos, indica pH 7,5. Después que se ha completado la titulación se agregan 10 cc. más de álcali. El matraz se tapa - para evitar anhídrido carbónico de la atmósfera (133) - y se deja estacionar durante 30 minutos a temperatura ambiente. El exceso de álcali se titula con ácido clorhídrico 0,1 N, teniendo especial cuidado en el punto final para no pasarse. Inmediatamente después se agregan exactamente 50 cc. de ácido clorhídrico 0,1 N ; el matraz se agita circularmente y luego se coloca en un baño de agua hirviente durante 10 minutos .En ese tiempo se agita de vez en cuando. Luego el matraz y su contenido se enfrían y se lleva con agua destilada hasta el enrase de 200 cc.; se mezcla y se filtra. Una parte alícuota grande (sea por ejemplo 150 cc.) del filtrado se titula con hidróxido de sodio 0,1 N , siendo el punto final usado, el mismo que en la titulación preliminar de la acidez libre. (En todos los casos necesarios se efectúa un ensayo en blanco). Para la última de las titulaciones debe calcularse el gasto del álcali que se hubiera requerido para el todo, o sea para los 200 cc. de mezcla. (Se desprecia el volumen ocupado por el precipitado de ácido péctico).

Para calcular los grupos ácidos se emplea el valor promedio de 16 % para el equivalente de la titulación, expresado como hidróxido de sodio:

Fórmula empleada:

$$\text{Gramos de ácido pécico de la muestra} = \text{cc. de NaOH 0,1 N usados por el ppdo, áo.pécico} \cdot 0,004 \cdot \frac{100}{16}$$

Con este dato es inmediato el cálculo de la acidez total en g % g de nuestra pectina. (Teóricamente 1 cc. de hidróxido de sodio 0,1 N equivalen a 0,177 gramos de ácido poligalaoturónico puro o ácido pécico), (135).

Resultados experimentales obtenidos: Los valores obtenidos de la acidez total de las pectinas estudiadas - lavadas y sin lavar- y obtenidos por el método volumétrico recién explicado, pueden verse en la TABLA N° 17 de la página 65.

De los datos obtenidos para el contenido de pectato de calcio de las mismas muestras se ha deducido el 1,8 % , que es la cantidad aproximada de calcio presente en el pectato de calcio, según De Luca (136), para poder así comparar con los resultados dados por dicho autor. De esta forma se obtiene, por un método gravimétrico-cuyas ventajas y desventajas se han discutido ya al discutir el método correspondiente - valores de la acidez total. La comparación de los datos así obtenidos pueden observarse en la TABLA N° 20 de la página 67. En la página siguiente pueden compararse los datos extraídos de la bibliografía citada (136) y obtenidos de la misma forma - TABLA N° 21 .

Las conclusiones alas cuales se arriba de la observación crítica de los datos obtenidos, pueden leerse en el Capítulo VIII de Conclusiones.

a.- Datos extraídos de "THE PECTIC SUBSTANCES" de Kertess
Z.I. 1931 (135)

TABLA N° 19

N° de postura	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES (a)
4	de manzana de Alemania -1934	44,60	-
9	" cítricos " E.E.U.U. -1935 Slow set	65,70	-
10	ídem N° 9	82,20	-
11	" " "	79,50	-
12	de cítricos-E.E.U.U. -1939 Pura, ptada. por etanol	-	80,00
13	ídem N°12, ptada. coloidalmente	-	86,00
14	de cítricos-California - E.E.U.U. - 1934	61,00	-
15	ídem N° 14 de 100°	76,00	-
16	" " " 80°	49,00	-
17	de cítricos -E.E.U.U. -1929	62,90	-
18	ídem N° 17 -1931	63,70	-
19	de limón -E.E.U.U. -1934	62,60	-
20	ídem N° 19	79,50	-
22	" " " -1939	80,50	-
23	ídem N° 22	86,00	-
24	ídem N° 22, slow set -1934	70,20	-

(a) Ver nota al pie de tabla N°4 .

ESTIMACION DE ACIDO POLI D-GALACTURONICO POR METODO GRAVIMETRICO

DIFERENCIA ENTRE LOS 08 para pectinas lavadas y sin lavar. Comparación con

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 20

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS		ANTES
1	de manzana - 1955	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	33,24 43,70 7,54
2	" - 1956	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	- 43,89 -
3	de cítricos - 1956	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	37,86 36,10 1,76
4	" - "	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	83,14 73,00 12,14
5	" - "	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	86,71 73,25 13,46
6	manzana - 7	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	91,21 79,50 11,71
7	" - 7 (lenta)	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	84,75 64,60 20,15
10	" " en polvo IMPORTADA	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	57,45 43,90 13,55
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	49,30 45,70 3,60
12	Para helados NEUTRA - 1954	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	- 44,90 -
13	de cítricos- 1957	Gravimétrico Volumétrico Diferencia	85,53 74,10 11,43

ACTUACIONES POR METODO GRAVIMETRICO Y VOLUMETRICO.-

adadas y sin lavar. (Comparación con la Bibliografía)
ora:

	ANTES	DESPUES
Gravimétrico	33,24	11,70
Volumétrico	43,70	9,1
Diferencia	7,54	2,37
Gravimétrico	-	-
Volumétrico	43,89	91,30
Diferencia	-	-
Gravimétrico	67,86	53,16
Volumétrico	66,10	50,77
Diferencia	1,76	6,39
Gravimétrico	83,14	99,97
Volumétrico	73,00	90,01
Diferencia	12,14	0,96
Gravimétrico	86,71	95,70
Volumétrico	73,25	90,20
Diferencia	13,46	5,48
Gravimétrico	91,21	99,57
Volumétrico	79,50	98,10
Diferencia	1,71	1,47
Gravimétrico	84,73	60,93
Volumétrico	64,60	70,40
Diferencia	20,13	1,42
Gravimétrico	57,45	99,40
Volumétrico	43,90	90,70
Diferencia	13,55	3,73
Gravimétrico	49,30	63,57
Volumétrico	45,70	88,30
Diferencia	3,60	0,27
Gravimétrico	-	-
Volumétrico	44,90	88,60
Diferencia	-	-
Gravimétrico	85,53	10,33
Volumétrico	74,10	51,50
Diferencia	11,43	3,55

2.- Datos extraídos de la revista "INDUSTRIA CONSERVE" -
Artículo de G. de Luca (136) .

TABLA N° 21

N° de pectina	CARACTERISTICAS		ANTES	DESPUES
I	RAPID ("rápida")	Gravimétrico	70,03	82,44
		Volumétrico	60,72	84,04
		Diferencia	9,51	1,60
I	SLOW ("lenta")	Gravimétrico	75,44	85,60
		Volumétrico	58,08	75,18
		Diferencia	17,56	7,42
II	RAPID	Gravimétrico	71,58	92,48
		Volumétrico	62,43	86,24
		Diferencia	9,10	6,24
II	SLOW	Gravimétrico	84,47	98,63
		Volumétrico	48,40	91,92
		Diferencia	6,07	6,71
III	? (a)	Gravimétrico	43,43	94,30
		Volumétrico	42,24	89,76
		Diferencia	1,19	4,54
IV	? (a)	Gravimétrico	86,12	87,59
		Volumétrico	73,04	87,12
		Diferencia	13,08	0,47

(a) (?) en el original (136) .

f) DETERMINACION DE LA ACIDEZ LIBRE

Del estudio y observación de la técnica volumétrica empleada para la determinación de metoxilos y acidez total, puede deducirse que resulta inmediata la determinación de la acidez libre, porque la primera operación que se realiza para ambas determinaciones, es la neutralización cuidadosa de los grupos carboxílicos libres de las pectinas estudiadas.

Resultados experimentales obtenidos: Los resultados obtenidos expresados como gramos de hidróxido de sodio % gramos de pectina, pueden observarse en la TABLA N° 22 de la página 71 .

g) DETERMINACION DEL pH DE SOLUCIONES AL 1 %

Las determinaciones volumétricas citadas en los párrafos precedentes, implican trabajar sobre soluciones al 1 % de pectinas. Es por ello, que mediante un cálculo simple puede determinarse el pH de dichas soluciones, una vez conocida su acidez libre.

Olsen y colaboradores (137) expresan que las soluciones al 1 % de pectinas lavadas, tienen un pH de 2,5 a 2,8.

Resultados experimentales obtenidos: Los datos obtenidos para las pectinas estudiadas, pueden observarse en la TABLA N° 24 de la página 72. La TABLA N° 25 permite comparar esos datos con los obtenidos por Hinton (133).

h) DETERMINACION DEL PESO EQUIVALENTE O PESO DE COMBINACION

Esta determinación es de efectiva importancia en el estudio de pectinas (137), porque como se ampliará más adelante en el Capítulo VIII, pueden aportar un juicio para su caracterización. Se utiliza la fórmula dada por Di Giacomo (138) pues los datos requeridos por la misma pueden obtenerse de las determinaciones volumétri-

cas que anteceden.

El peso equivalente o peso de combinación se calcula según la fórmula :

$$E = \frac{1000}{x \cdot 0,1} \cdot p$$

donde p indica el peso de pectina exento de humedad y cenizas y x los cc. de hidróxido de sodio empleados./Para titular la pectina completamente demetilada (o sea determinar el peso equivalente del ácido péctico - como se ha efectuado en este trabajo -) x representa la suma de los cc. de hidróxido de sodio empleados en la titulación de la acidez libre y los consumidos en la saponificación (dato este último, obtenido en la determinación de metoxilos por el método volumétrico).

Resultados experimentales obtenidos: pueden observarse en la TABLA N° 26 de la página 73. En las TABLAS N° 27 ,28 y 29 figuran datos recopilados de la bibliografía.

Para la discusión crítica de los resultados obtenidos en los incisos f),g) y h) puede verse el Capítulo VIII.

DETERMINACION DE ACIDEZ LIBRE en g NaOH % g PECTINA, antes y después del lavado con alcohol-ácido. Comparación con datos de la bibliografía .-

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 22

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
1	de manzana - 1955	2,91	9,86
3	" " - 1956	3,25	9,50
4	" cítricos - 1956	5,90	9,31
5	" " - "	6,29	9,43
6	" " - "	9,17	9,06
8	" manzana - ?	5,07	7,79
9	" " - ? ("lenta")	8,06	8,83
10	" " en polvo IMPORTADA	4,61	7,66
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	10,02	9,53
12	para helados NEUTRA - 1954	6,32	8,86
13	de cítricos- 1957	5,24	7,99

2.- Datos extraídos del libro de Hinton (133) :

TABLA N° 23

N° de pectina	ORIGEN y características	ANTES	DESPUES
1	de manzana	1,3	-
2	" limón	1,4	-
3	" "	4,5	-
4	" manzana	0,9	-
5	" "	4,1	-
6	" "	3,8	-
7	" "	4,8	-
8	" "	4,0	-
9	" "	3,8	-
10	" "	4,6	-
11	" "	2,3	-

DETERMINACION DEL pH DE SOLUCIONES AL 1% DE PECTINA (antes y después del lavado con alcohol-ácido. Comparación con datos de la bibliografía).

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 24

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
1	de manzana - 1955	2,14	1,61
3	" " - 1956	2,09	1,62
4	" cítricos - 1956	1,83	1,63
5	" " - "	1,80	1,63
6	" " - "	1,64	1,64
8	" manzana - ?	1,90	0,71
9	" " - ? ("lenta")	1,70	1,66
10	" " en polvo IMPORTADA	1,94	1,72
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	1,60	1,62
12	Para helados NEUTRA - 1954	3,11	1,65
13	de cítricos- 1957	1,88	1,70

2.- Datos extraídos del libro de Hinton (133). (x)

TABLA N° 25

N° de pectina	ORIGEN y características	ANTES	DESPUES
2	de limón	4,00	-
3	" "	2,96	-
4	" manzana	4,16	-
5	" "	2,66	-
6	" "	2,70	-
7	" "	2,63	-
8	" "	2,62	-
9	" "	2,77	-
10	" "	2,66	-
11	" "	-	-

(x) Estos datos no se obtuvieron por cálculo a partir de la acidez libre, sino que se determinaron experimentalmente con electrodos de hidrógeno en algunos casos y con quinhidrona, en otros. (133).

DETERMINACION DEL PESO EQUIVALENTE DEL ACIDO PECTICO.-

1.- Datos obtenidos por el autor:

TABLA N° 26

N° de pectina	ORIGEN Y CARACTERISTICAS	ANTES	DESPUES
1	de manzana - 1955	316	182
3	" " - 1956	264	180
4	" cítricos - 1956	245	199
5	" " - "	233	173
6	" " - "	165	171
8	" manzana - ?	229	160
9	" " - ? ("lenta")	233	226
10	" " en polvo IMPORTADA	251	158
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY	306	178
12	Para helados NEUTRA - 1954	306	177
13	de cítricos- 1957	203	163
	Promedio:	250	172(a)

(a) El valor más bajo obtenido hasta ahora ha sido indicado por Hirst(139), quien indicó el valor teórico de 176, obtenido para ácidos pécticos muy puros, compuestos enteramente de residuos de ácido galacturónico.

3.- Datos extraídos del artículo de Olsen y colaboradores(137)

TABLA N° 28

N° de pectina	CH ₃ O/ COOH	Peso equiv. calculado (b)	% metoxilo	
			calcul.	determinado (c)
1	7:1	1706	12,7	-
2	6:2	846	11,0	10,6 (910)
3	5:3	559	9,2	10,1 (560)
4	4:4	416	7,4	7,3-7,4(402-420)
5	3:5	330	5,6	5,7 (340)
6	2:6	273	3,8	-
7	1:7	232	1,9	0,56 (240)
8	0:8	201	0,0	-

(b) Peso equivalente de ACIDOS PECTINICOS de pectinas purificadas .

(c) Valores de metoxilo hallados para ácidos pectínicos, cuyo peso equivalente figura entre paréntesis .

2.- Datos extraídos del folleto de G. Ríspoli - Di Giacomo (138)

TABLA N° 27

N° de pectina(d)	ANTES	DESPUES
1	211	-
2	242	-
3	275	-
4	220	-
5	222	-
6	215	-
7	232	-
Promedio:	231(e)	-

(d) Son todas pectinas cítricas .

(e) Los valores oscilan entre 210 y 280 .

4.- Datos extraídos del libro de Kertesz (135) .

TABLA N° 29

N° de pectina (f)	ANTES	DESPUES
1	-	185
2	-	180
3	-	178
4	-	177
5	-	176
6	-	176
7	-	176
8	-	176

(f) Se desconoce el origen de las muestras .

1) DETERMINACION DEL GRADO DE GELATINIZACION O "FUERZA" DE JALEA .-

Discusión del método: la capacidad de formar jaleas y geles es la propiedad más importante de las pectinas aisladas de fuentes vegetales. Tal es así, que la mitad de la pectina producida en todo el mundo, es usada en la preparación de jaleas de frutas y otros productos similares como dulces, confituras y mermeladas, para las cuales se exige una gelificación total o parcial.

En las páginas anteriores de este trabajo, fué a menudo mencionada la capacidad o aptitud de las pectinas de formar jaleas, ya que es el factor que permite satisfacer algunas exigencias en un alimento humano y por ello el "grado" de gelatinización, "grado" de jalea, "fuerza" o "rigidez" de jalea, determina el valor comercial del producto. Sin embargo, a pesar de su evidente importancia, hay todavía poco acuerdo sobre los métodos con los cuales debe determinarse esta propiedad característica. Como resultado de ello, un número diferente de procedimientos son usados por los fabricantes y hay hasta ahora una discrepancia notable y poco satisfactoria, entre el grado establecido sobre el contenido de pectina y el determinado por un método arbitrariamente seleccionado para su valoración. Una comisión de productores, consumidores e investigadores (140) han trabajado para alcanzar algún acuerdo sobre los métodos a usar. Kertesz (135) cita la reunión de investigadores que también se ha realizado con igual objeto en el año 1950. Mehlitz (141) y otros, al mismo tiempo, creyeron que las determinaciones de pectato de calcio eran aconsejables, para establecer la utilidad comercial de las preparaciones de pectina. Pero resulta claro que tales medidas, como las demás determinaciones analíticas anteriores citadas, también importantes, dan información directa muy pequeña, sobre la utilidad de

una preparación de pectina para su uso en la fabricación de jaleas. Hoy se reconoce que el contenido en metoxilos tampoco es un criterio de capacidad de formación de jaleas, con la excepción de que el contenido mínimo de alrededor de 7 % (para el método de Zeisel) es necesario para la formación de las jaleas usuales con pectina-ácido-azúcar con un contenido de sólidos solubles de alrededor de 65% (135).

A pesar de todo, siempre los fabricantes han demostrado una atención considerable a la determinación de esta propiedad, porque pretendieron "standardizar" sus productos y el grado de jalea fué definido por primera vez como se hace actualmente por Wilson (142), en 1926. Estableció que "la pectina en polvo seca está graduada de acuerdo con la cantidad de azúcar necesaria para formar una jalea; así por ejemplo, si una libra de pectina necesita 100 libras de azúcar par la preparación de la jalea standard, es una pectina de 100°⁵ O como es costumbre establecer hoy, el grado de jalea es la proporción de azúcar (143) o número de partes de azúcar (144), que una parte de pectina sólida o extracto de pectina es capaz de transformarse, bajo condiciones determinadas, standardizadas, en una jalea con características convenientes (143), de una firmeza standard (144). De uno de nuestros Reglamentos Bromatológicos (145), se ha extraído la siguiente definición que forma parte de una disposición alimentaria, que se transcribe a continuación: "Su GRADO DE GELATINIZACION (de los preparados sólidos o líquidos de PECTINAS destinados a usos alimenticios-preparación de confituras, mermeladas, postres de cocina, etc.-), es decir, las partes en peso de azúcar que con la adición normal de agua y ácido (pH 3) son transformadas con una parte en peso de pectina en una jalea sólida que contenga 65 % de azúcar, no podrá ser menor de 80 en los preparados sólidos y de 10 en los flúidos".

Los métodos de valoración pueden dividirse en aquéllos que determinan el grado por alguna propiedad diferente de la capacidad de formar jaleas y aquéllos en los que el mismo se determina con jaleas "test".

Los primeros, son ahora en su mayoría, de interés sólo histórico, aunque algunos son usados para valoraciones aproximadas y previas. Ogg (146) usó un viscosímetro para el estudio de la relación que existe entre la viscosidad y el grado de jalea. Myers y Baker (147) hicieron un estudio detallado de esa relación y encontraron un método bastante útil, en el caso de una serie de preparaciones de origen similar. Mediante el uso de curvas de calibración, se puede obtener una buena aproximación. Pero el método es de menor aceptación para su uso en pectinas de origen desconocido o para aquéllas derivadas de fuentes diferentes. Baker y Woodmansee (148) recomendaron este método para averiguar la cantidad de pectina necesaria para preparar las jaleas "test".

Entre los segundos, debemos citar por su importancia, los que emplean medios mecánicos para la medición de la fuerza de jalea. Como indica Kertesz (149), las mayores dificultades con estos métodos, están en seleccionar primero la propiedad que ha de medirse de la jalea "test"; luego, el recurso a emplear para la medición y por último, elegir la "fijación" standard (Standard set) para el método específico elegido. No existe acuerdo entre los científicos y técnicos en alguna de estas tres materias. Durante los últimos veinte años, más de una veintena de métodos (149) se han descrito, los cuales usan medios mecánicos y dan resultados reproducibles. Estos pueden clasificarse en dos grupos: (1) aquéllos en los cuales la rigidez o elasticidad de la jalea es medida sin excederse en los límites de la elasticidad y en los cuales por lo tanto, no se pro-

duce un cambio permanente en la jalea. (2) Aquéllos en los cuales el límite de elasticidad es excedido, causando la ruptura o deformación permanente de la misma (150).

Entre los más importantes métodos que han sido sugeridos y que han logrado muy posiblemente la mayor extensión, para la determinación del grado que ningún otro, debe citarse el que usa el llamado "Probador de fuerza o rigidez de jalea Delaware", que pertenece al segundo tipo de métodos señalados. El instrumento fué descubierto por Tarr (151) y Baker (152); la descripción del mismo y de su funcionamiento pueden leerse en el apartado siguiente.

Para medir el porcentaje de deformación dentro del límite elástico de la jalea debido a la fuerza de su propio peso, ha sido recientemente descubierto un aparato por Cox y Higby (153), cuyo uso también se ha generalizado (149), (154), (155). Pertenece al primer tipo de los métodos indicados.

Técnica empleada: (Un gelómetro o probador de fuerza de jalea tipo Tarr-Baker ha sido construido por el Ingeniero Agrónomo J.A. Ventura (156) y se usa en el Instituto de Industrias Agrícolas I, Lácticas y de Conservación, de la Facultad de Agronomía y Veterinaria, de la Universidad de Buenos Aires. El mismo ha sido cedido temporariamente con todo desinterés, para la realización de este trabajo).

Descripción del gelómetro y su funcionamiento:

El gelómetro (156) funciona de la siguiente manera: por una cubeta superior llena de agua sale un tubo que se comunica con una cubeta inferior que sólo contiene aire. El agua que cae de la cubeta superior produce una presión constante de aire en la cubeta inferior. Este aire actúa sobre dos piezas: por un lado sobre

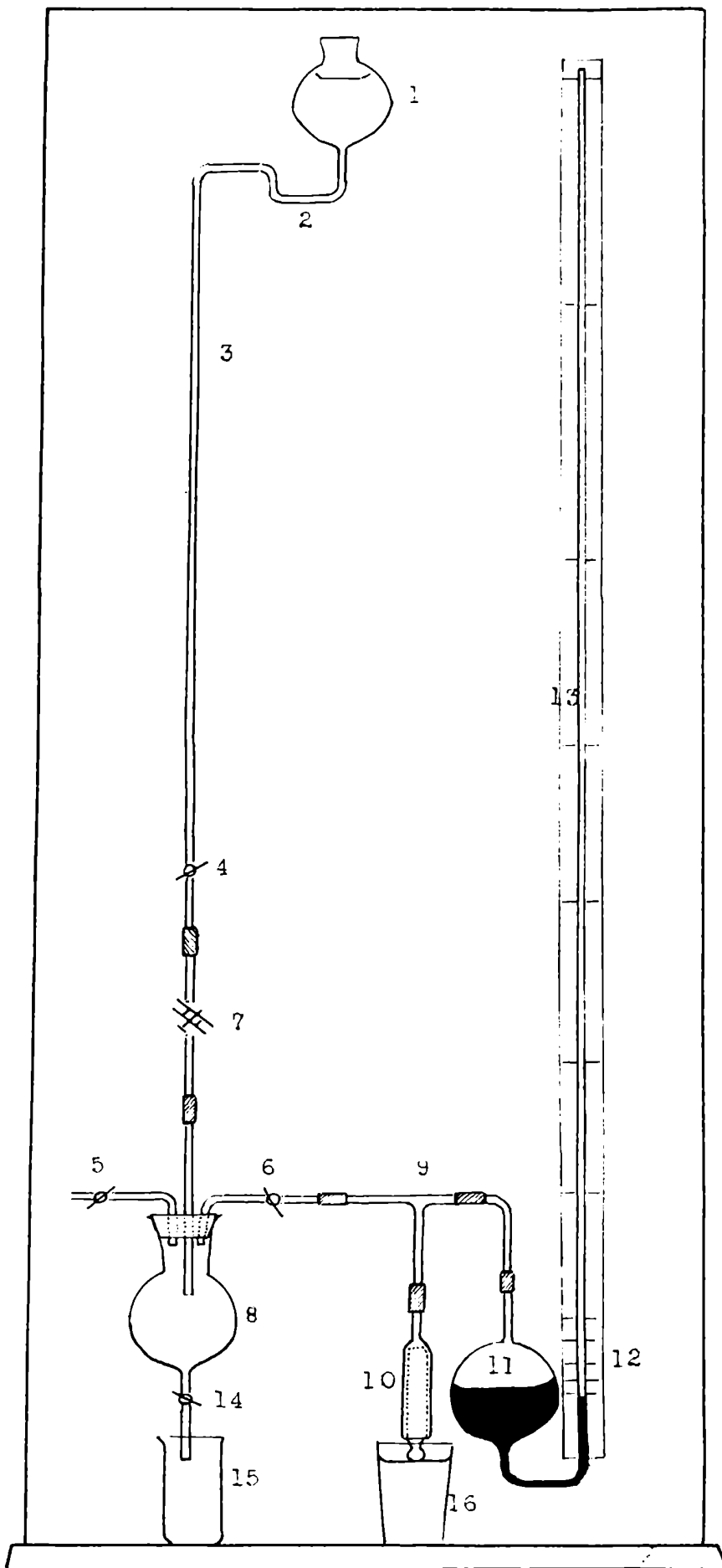


FIGURA N°9

Gasómetro

1877

un émbolo que presiona la superficie de la jalea "test" hasta romperla y por otro lado sobre un manómetro, compuesto de una cubeta llena de un líquido coloreado y por un tubo capilar apoyado sobre la escala del gelómetro.

La presión necesaria para quebrar la jalea se lee en la escala del gelómetro. Llenando una sola vez el receptáculo de agua puede determinarse la fuerza de varias muestras de jalea.

El gelómetro usado puede verse en la Figura N° 9 de la página 78 y consta de las siguientes partes:

1.- Cubeta superior abierta de agua de 200 cc. de capacidad.

2.- Tubo de vidrio curvado que permite la centralización de la cubeta de agua sobre su base.

3.- Tubo de vidrio de 0,5 cm. de diámetro interior.

4.- Llave para dar paso a la corriente de agua.

5.- Llave para soltar la presión.

6.- Llave para controlar y facilitar la medición.

7.- Llave de Hoffman que regula el paso de agua del tubo 3, a la cubeta 8, de tal modo que desarrolle una presión determinada en el tiempo de un minuto.

8.- Cubeta inferior cerrada en la cual entra gradualmente agua para desalojar el aire y desarrollar presión. En la misma cubeta, por el tapón de goma pasan los tubos de las llaves 4, 5 y 6.

9.- Vidrio en "T" para conectar la fuente de presión 8, con el émbolo 10 y la cubeta del manómetro 11.

10.- Émbolo (para ello se usa una jeringa Llier de 10 cm.). Se debe usar sin aceite ni agua obturadora y debe estar siempre limpio para evitar que se pegue. (156) El émbolo debe operar con un mínimo de fricción y para ello deben usarse algunas gotas de gli-

cerina, para su lubricación (149)).

11.-Cubeta del manómetro a medio llenar con agua coloreada (la cantidad de líquido es tal, que la superficie libre del mismo en el tubo capilar 13, coincide con el cero de la escala 12, al comenzar una determinación, antes de abrir la llave 4).

12.-Escala del manómetro. (La construcción se efectuó con jaleas "test" preparadas con pectinas en polvo, de "grado" perfectamente conocido (156)).

13.-Tubo capilar del manómetro, de 1,5 mm. de diámetro interior.

14.-Llave para extraer el agua después de las mediciones.

15.-Receptor de agua al terminar una determinación. (El agua se reintegra inmediatamente a la cubeta 1.).

16.-Vaso de aluminio para las jaleas.

Todas estas partes fueron armadas sobre una base de madera.

Es importante señalar que todas las conexiones y llaves deben cerrarse herméticamente antes de usar el aparato.

Preparación del aparato para su uso (156): Se coloca dentro de la cubeta del manómetro agua coloreada y después se unen las diversas secciones del aparato con las conexiones de goma. Luego se cierra la llave 4 y se llena con agua la cubeta 1. Después se abre la llave 4 para permitir entonces que el tubo 3 se llene completamente de agua; inmediatamente que esto ocurre se cierra la llave 4.

Con el objeto de controlar el funcionamiento del aparato y prevenir las posibles pérdidas de aire, se dejan abiertas al comenzar el ajuste, las llaves 5, 6 y 14; luego se coloca un objeto sólido debajo del émbolo de la jeringa para que éste permanezca bien cerrado mientras se efectúan las pruebas y mediciones. Un trozo de madera por ejemplo, colocado debajo del émbolo evitará que éste caí-

ga fuera de la jeringa, mientras se efectúa el ensayo.

Se cierran las llaves 14 y 5 y se abre completamente la llave 4 permitiendo que el agua penetre en la cubeta cerrada 8. El aire que se desplaza desde la cubeta hará presión sobre la superficie del agua coloreada contenida en la cubeta 11 y la obligará a ascender por el tubo 13. Cuando el agua coloreada alcanza en el manómetro 30 cm. de altura en un minuto, significa que el aparato está listo para su uso; si esto no sucede se deben revisar las conexiones y asientos de las llaves para hallar el lugar donde se produce la pérdida de aire. Cuando el aparato ya está ajustado, se gradúa también por medio de la llave de Hoffman 7, la entrada de agua a la cubeta 8, para lograr que el agua coloreada del manómetro ascienda 30 cm. en un minuto.

La llave 6, que se usa para facilitar la lectura del manómetro, puede utilizarse para librar de presión la cubeta cerrada 8, mientras se mantiene la altura del agua en el manómetro.

La presión de la cubeta 8, debe ser eliminada antes de cada medición, para evitar la obtención de resultados erróneos, por medio de las llaves 5 y 6.

Preparación de las jaleas "test" (156), (149), (157): La jalea "test" se prepara de acuerdo con la fórmula siguiente:

Pectina de grado desconocido	:	0,5 gramos
Sacarosa	:	60,0 gramos
Agua destilada	:	55,0 cc.

Primero se mezclan 10 gramos de azúcar con unas gotas de agua y se agrega la pectina en polvo previamente pesada, revolviendo vigorosamente. Por último se agrega a esta mezcla 15 cc. de agua tibia (50°-60°C) y se deja todo en reposo durante una hora. Esta mezcla se prepara en un vaso de precipitados. Aparte, se pesan 50 gramos de

azúcar. Luego del reposo, se echan sobre los 50 granos de azúcar pesados, la primera preparación y se lava el vaso que la contenía con 40 cc. de agua tibia, que se agregan a la nueva preparación, contenida en un vaso de precipitados de 150-200 cc..

Luego se lleva todo a Baño María para evaporar - con agitación constante - hasta obtener un peso de 98 gramos (para lograrlo, se calienta la mezcla en el baño durante unos pocos minutos y si fuera necesario, en el caso de que la evaporación ha sido mayor, se agrega agua suficiente para completar los 98 gramos). Por último se vuelca todo en caliente, a un vaso de aluminio (de aproximadamente 150 cc.) y se agregan 2 cc. de ácido tartárico al 50%.

Es necesario destacar, que existen vasos de medidas bien definidas, que recomiendan Tarr - Baker (151)(152). El autor usó vasos de aluminio de igual medida para todas las determinaciones, de manera que los resultados obtenidos fueran reproducibles y comparables entre sí.

Las jaleas así preparadas se dojan reposar durante 24 horas antes de probar su fuerza en el gelómetro.

Prueba de las jaleas : Para probar la fuerza de una jalea se comienza por cerrar la llave 4 y se dejan abiertas las llaves 5 , 6 y 14. La jalea se coloca debajo del émbolo de la jeringa 10, permitiendo que el mismo descanse suavemente sobre el centro de la superficie de la jalea. Luego se cierran las llaves 14 y 5 y se abre la 4; cuando la presión dentro del aparato haya desarrollado suficiente fuerza para que el émbolo de la jeringa rompa la superficie de la jalea, se cierra la llave 6. La presión necesaria para romper la jalea se determina con el manómetro, que da el grado de la pectina "standard". Después de finalizada la prueba se abren las llaves 5 , 6 y 14, se retira la jalea ya rota y el émbolo, que se limpia con

una tela húmeda. El aparato queda así listo para una próxima determinación.

Fórmula empleada para hallar el grado (158):

$$\text{GRADO pectina desconocida} = \frac{\text{Grado pectina standard} \cdot \text{gramos ídem}}{\text{gramos de muestra}}$$

En nuestro caso : Gramos de muestra : 0,5

" " pectina "standard" : 1,0 (156)

El grado de pectina "standard" lo da la escala del gelómetro en la determinación.

Resultados experimentales obtenidos: El grado o fuerza de jalea de las pectinas estudiadas, lavadas y sin lavar, puede observarse en la TABLA N° 30, de la página 84.

Como para las demás propiedades hasta ahora estudiadas, se remite al lector al Capítulo VIII, donde se han expuesto las conclusiones a las cuales se arriba de la discusión crítica de los resultados obtenidos.

DETERMINACION DEL PODER GELATINIZANTE , GRADO DE GELATINIZACIONO FUERZA DE JALEA en un aparato tipo Tarr-Baker.(151),(152),(156).

1.-Datos obtenidos por el autor :

TABLA N° 30

N° de pectina (a)	ANTES del lavado				DESPUES del lavado			
	1a.Det	2a.Det	Prom.	GRADO	1a.Det	2a.Det	Prom.	GRADO
	Gradopect.Standard			PECTINA	Gradopect.Standard			PECTINA
1	80,0	81,0	80,5	161,0	88,0	87,0	87,5	175,0
3	85,0	84,0	84,5	169,0	90,0	88,0	89,0	173,0
4	66,0	66,5	66,5	133,0	81,0	80,5	81,0	162,0
5	43,0	43,0	43,0	86,0	72,0	74,0	73,0	146,0
6	46,0	47,0	46,5	93,0	60,5	62,0	61,5	123,0
8	79,0	80,0	79,5	159,0	85,5	80,0	83,0	166,0
9	sin fuerza (b)	sin fuerza (b)	sin fuerza (b)	-	sin fuerza (b)	sin fuerza (b)	sin fuerza (b)	-
10	68,0	64,0	66,0	132,0	84,0	83,0	83,5	177,0
11	44,0	47,0	45,5	91,0	51,5	51,5	51,5	103,0
12	45,0	45,0	45,0	90,0	84,0	83,0	83,5	167,0
13	77,0	75,0	76,0	152,0	84,5	81,0	83,0	166,0

(a) Ver origen y características en alguna de las tablas anteriores : N° 2 ; N° 5 ; N° 8 ; N° 17 .

(b) Dió una jalea granulosa , blanda que no toma la forma del vaso que la contiene.

J) DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD

Discusión del método: Es obvio indicar, que es necesaria una mayor información acerca de las propiedades físicas de las pectinas, para facilitar su valoración y su aplicación a nuevos usos, los cuales pueden ser adaptados particularmente al campo farmacéutico, (159).

La viscosidad es la resistencia ofrecida por un líquido a fluir. Es una propiedad característica que resulta de la fricción entre las capas adyacentes del líquido moviéndose unas después de otras.

La alta viscosidad de algunos jugos de frutas y extractos atrajeron la atención de los químicos hace algunos 120 años (160) y condujo al descubrimiento de las sustancias pécticas. Desde entonces, la literatura abunda en referencias sobre esta propiedad que es actualmente considerada como una característica importante y típica de las soluciones de ácidos pectínicos. La invención del viscosímetro capilar por Graham produjo un instrumento magnífico para la investigación de las relaciones de viscosidad de coloides en general y de ácidos pectínicos en particular. La viscosidad es a menudo un indicador sensible de diferentes cambios en las soluciones coloidales. La mayoría de las veces, es de fácil medida y como consecuencia ha sido usada en investigaciones de coloides, más que ninguna otra propiedad. Desafortunadamente, la interpretación cuantitativa de los resultados es la mayoría de las veces difícil y a menudo, imposible. Además, pocos de los trabajos efectuados hasta hace algunos años sobre la viscosidad de soluciones de ácido pectínico, resultaron ser de valor duradero. Debido al estado poco desarrollado de la química de las pectinas, las preparaciones usadas en tales estudios eran mal determinadas y contenían en la mayor parte de

los casos, grandes proporciones de materiales no pectínicos, de naturaleza no especificada. Indudablemente, algunos de estos últimos materiales, "disolvían" a menudo los efectos debidos a los verdaderos componentes pectínicos, mientras en otros casos esos materiales enmascaraban el comportamiento viscoso de los ácidos pectínicos. Igualmente es un factor importante, la presencia de pequeñas proporciones de ciertos elementos, especialmente iones metálicos polivalentes, que ejercen influencia pronunciada sobre la viscosidad de soluciones pécticas, (160). En el pasado, la mayoría de las preparaciones de ácido pectínico estudiadas no estaban libres de cenizas y aún ahora las preparaciones puras a menudo retienen una pequeña proporción (0,1 a 1,0 %). Este pequeño contenido de ceniza residual tendrá poca influencia sobre la viscosidad de ácidos pectínicos con contenidos altos en metoxilos pero debe cambiar considerablemente el valor de dicha propiedad cuando el contenido en ésteres metílicos es bajo, (160). Aunque en la literatura hay muy pocas y fragmentarias observaciones sobre las características de la viscosidad de soluciones de pectina, respecto de su contenido en metoxilos.

Debemos destacar también la influencia que tiene la concentración de las soluciones estudiadas sobre la propiedad física señalada. También es importante la variación del pH de las primeras. Curvas de relación que evidencian lo expresado, pueden observarse más adelante, con datos extraídos de la literatura especializada y con los obtenidos por el autor en este trabajo (Ver Figuras N° 10-AyB; 11-AYB; 10-11 C).

Cuando se hacen determinaciones comparativas de simple rutina, puede usarse cualquier tipo de aparato para la determinación de la viscosidad. Olsen, Stuewer, Fehlberg y Beach (161) emplearon los viscosímetros Ostwald y Engler y las soluciones se mantuvieron

a 25°C. Además, los autores citados recomiendan que si se trabaja con pectinas en polvo, las soluciones deben ser preferiblemente preparadas unas cuatro horas antes de la determinación. Si se usan inmediatamente después de hechas, la viscosidad será ligeramente más alta, (obteniéndose datos aparentemente erróneos), se observará que cae gradualmente por varias horas y que los valores disminuyen según una curva asintótica, (160), (162).

Según Kertesz (160), la pipeta capilar de Ostwald es el instrumento más comúnmente usado para soluciones de ácido pectínico. Contrariamente a lo que dice Rosen (163) la forma y el tamaño de la pipeta no tienen influencia sobre los resultados (164).

Los ensayos son generalmente efectuados en baños controlados de temperatura constante a 25°C ó a 30°C, (siendo la más baja de estas temperaturas la más comúnmente usada). Es importante usar además, un volumen constante en la pipeta. Todas esas precauciones señaladas permiten que las determinaciones sean comparables.

Las mediciones sobre soluciones muy viscosas (viscosidades relativas altas) tienden a hacerse irrealizables y por esta razón se diluyen las soluciones al 1 %, 0,5 % ó menos y son éstas las que se usan.

Además, antes de las determinaciones, las pectinas deben ser cuidadosamente lavadas para dejarlas libres de constituyentes de cenizas, que son eliminados mediante lavado con alcohol-ácido al 50-60 %, después del cual, el ácido remanente debe ser eliminado por lavado con alcohol neutro. Las soluciones preparadas con pectinas lavadas y secadas, deben ser por último ajustadas a un pH definido, con soluciones de hidróxido de sodio (161).

La viscosidad ha servido durante mucho tiempo como una indicación práctica de la "fuerza" o "grado" de los extractos de pecti-

na (como ya se ha sugerido en el inciso anterior). Sin embargo, su empleo como índice del "grado" no es una guía completamente segura, excepto para comparaciones diarias de rutina, entre los extractos preparados de la misma forma -por ejemplo, en operaciones normales de fábrica - o para la comparación de soluciones de pectina, que se sabe que fueron preparadas por el mismo procedimiento.

Técnica empleada : Se empleó el viscosímetro Ostwald.

Se prepararon soluciones de pectinas lavadas y sin lavar, al 1 %, 0,5 % y 0,25 %. El pH de la solución al 1 % se ajustó a 2,9 con solución de hidróxido de sodio. En todas las determinaciones se usó un volumen de 20 cc. de la solución correspondiente, a 25°C de temperatura. (El viscosímetro y la solución empleada se dispusieron en un baño de agua a la temperatura constante de 25°C).

Para hallar la viscosidad relativa de las soluciones pécticas, se determinó de manera similar, la viscosidad del agua a la misma temperatura indicada.

Las soluciones se prepararon de la manera siguiente: la muestra sólida pesada (aproximadamente 0,2 gramos) se colocó en un vaso de precipitados. Sobre el polvo se echó de a poco y agitando, el volumen de agua correspondiente (20 cc. para las soluciones al 1 %). Se agitó la solución durante media hora aproximadamente y luego se dejó reposar durante cuatro horas. Por último se agregó la cantidad necesaria en cada caso, de hidróxido de sodio N/2, para llevar las soluciones al pH arriba señalado, antes de la determinación definitiva.

Para la medición de los tiempos se usó un cronómetro que permitió efectuar lecturas con la aproximación de 1/5 de segundo.

(Observación: en el caso de que las soluciones debieran per-

manecer en reposo por períodos más largos de cuatro horas, será necesario guardarlas en refrigerador para inhibir la acción bacteriana), (161).

Resultados experimentales obtenidos : Pueden observarse en la TABLA N° 31 de la página 90.

Con los datos finales de viscosidades relativas, halladas para las distintas pectinas comerciales estudiadas, se han construído curvas, para facilitar el estudio de la variación de la viscosidad con la concentración de las soluciones de pectinas, lavadas y sin lavar; (ver Figuras N° 10-A y 11-A, 10-B, 11-B y 10-11 C de las páginas 91, 92 y 93 respectivamente). Otras curvas extraídas de la bibliografía, son útiles para ejemplificar todo lo expuesto (ver Figuras N° 12, 13, 14, 15 y 16 de las páginas 94 y 95).

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 37

Ancho: 26

Descripción: Tabla 31: Determinación de la viscosidad relativa a 25°C, de soluciones de pectina (antes y después del lavado con alcohol-ácido)

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

FIGURA N° 10-A) Efecto de la CONCENTRACION sobre la VISCOSIDAD de soluciones de pectinas de MANZANA SIN LAVAR .

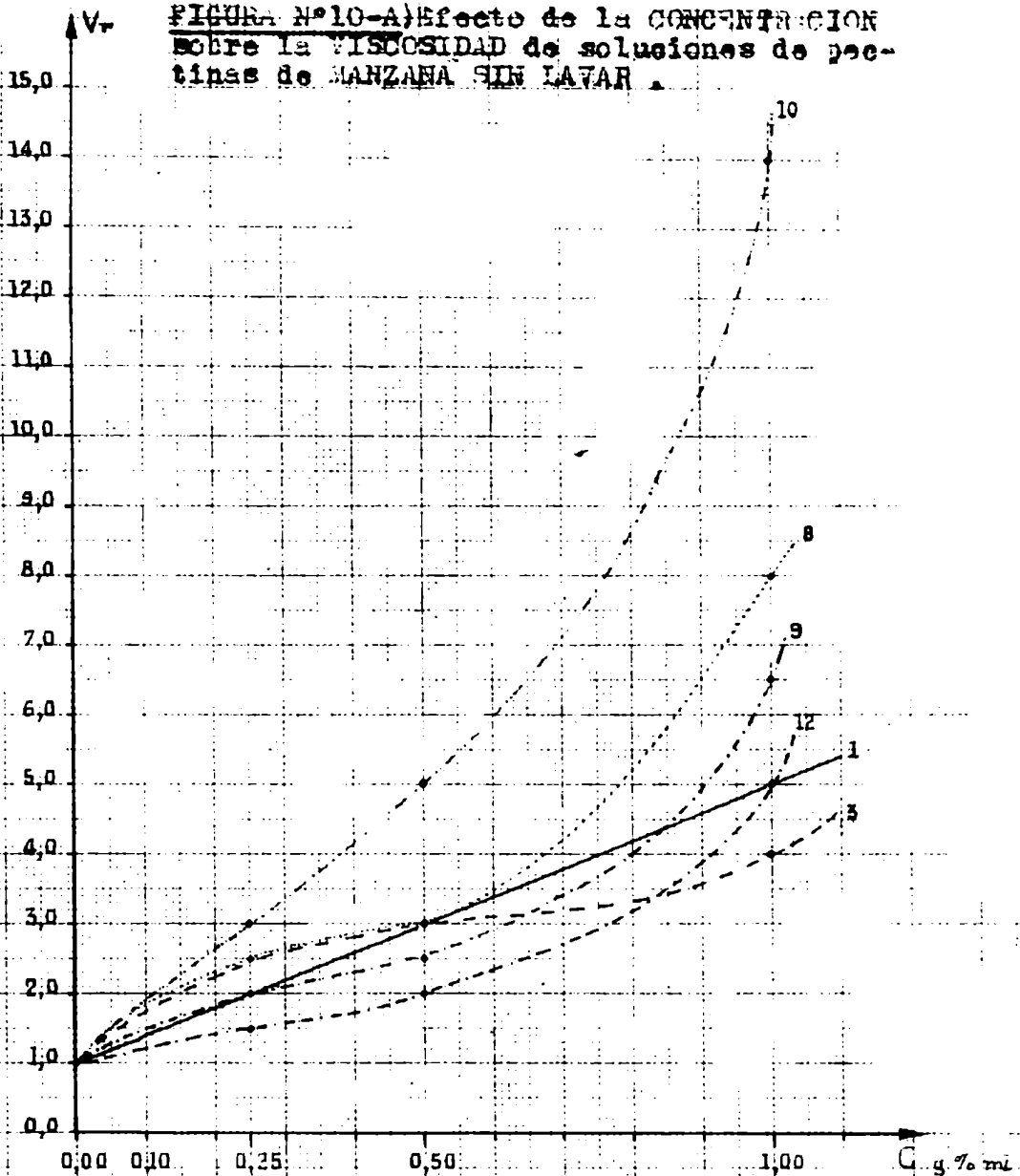
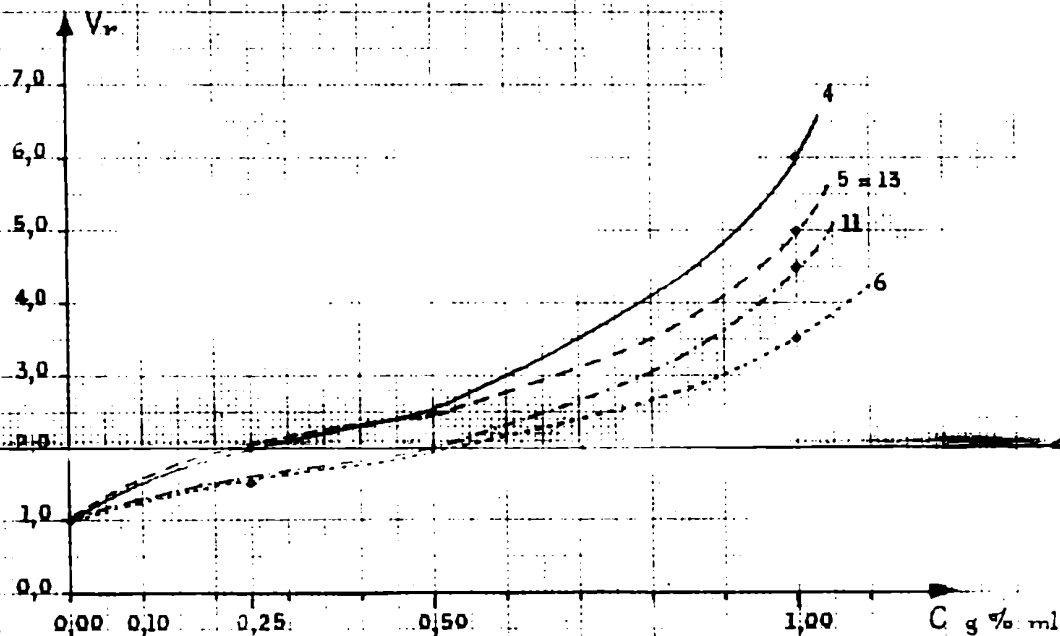


FIGURA N° 11-A) Efecto de la CONCENTRACION sobre la VISCOSIDAD de soluciones de pectinas CITRICAS SIN LAVAR .



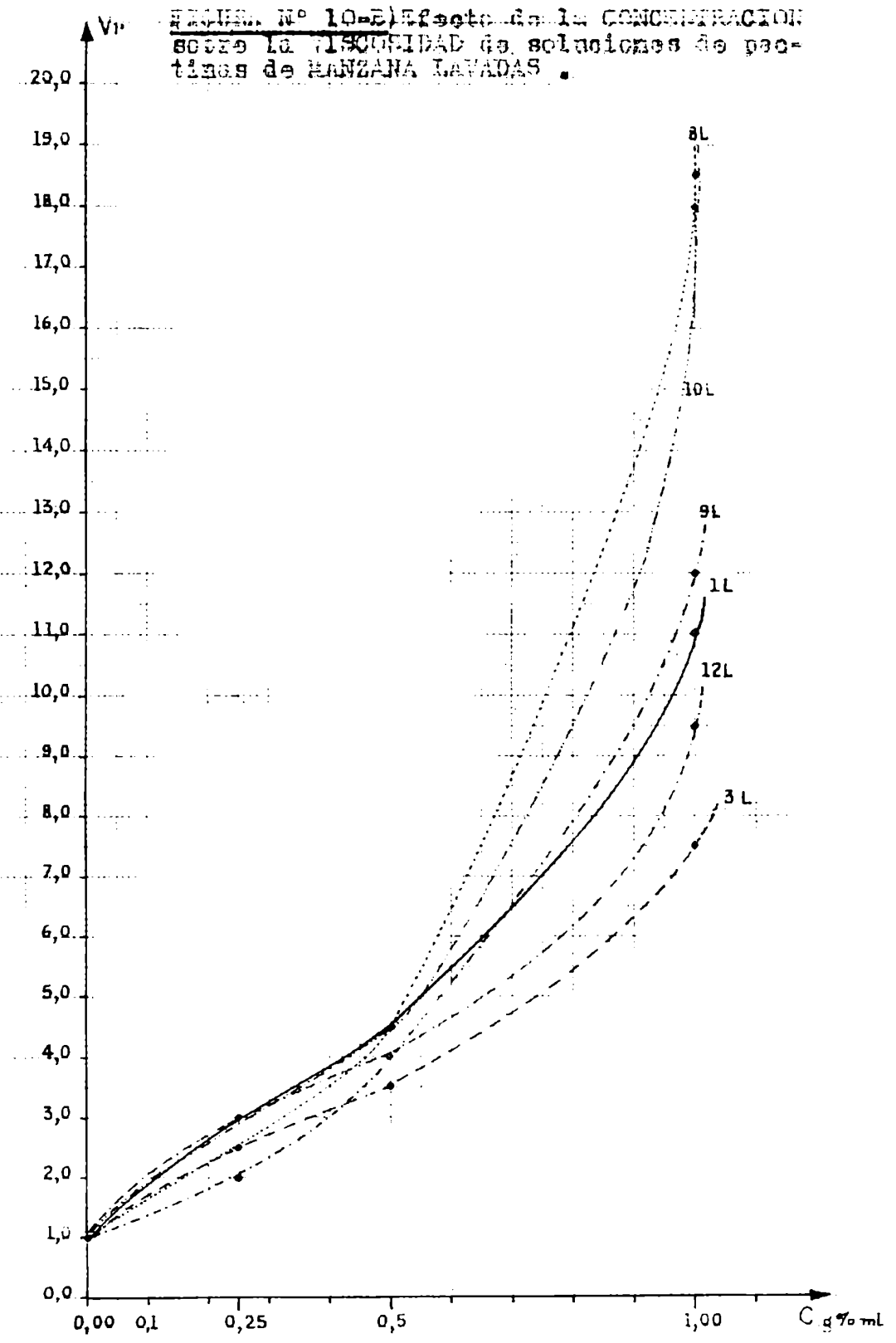


FIGURA N° 11-Efecto de la concentración sobre la viscosidad de soluciones de tintas químicas lavadas.

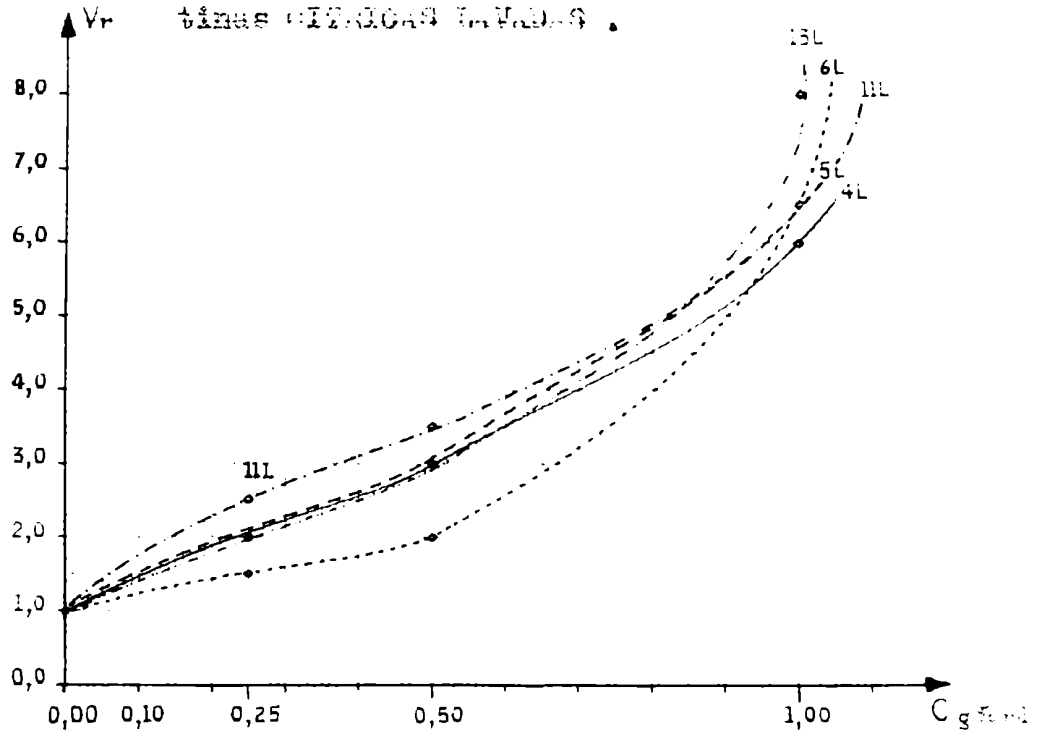
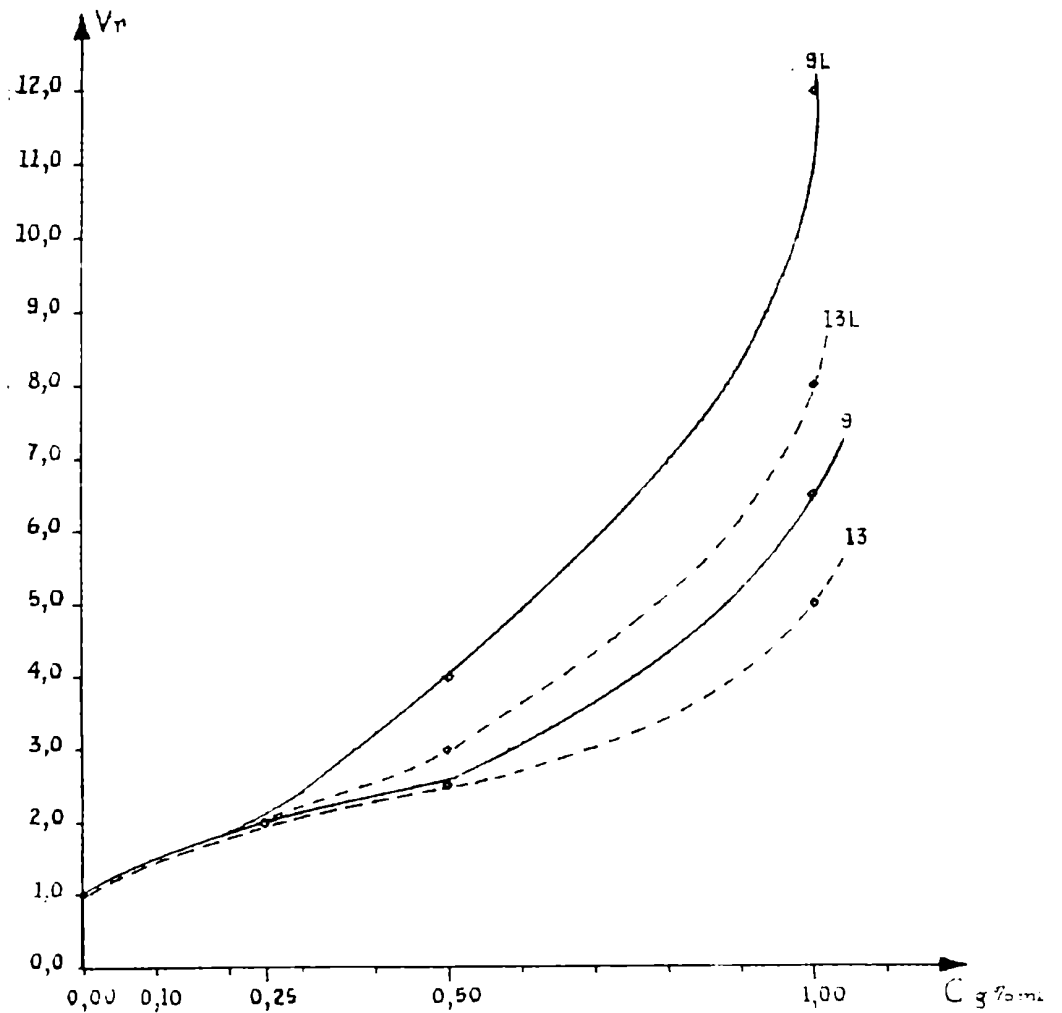


FIGURA N° 10-11. Efecto de la concentración sobre la viscosidad de soluciones de pectina N° 9 de cañahua (sin lavar y lavada) y N° 13 química (sin lavar y lavada).



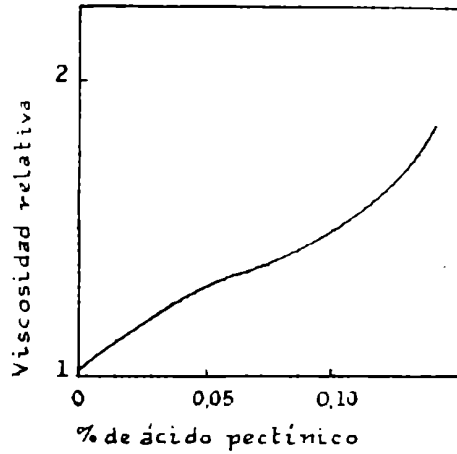


Figura N° 14. Ilustración esquemática del efecto de la concentración sobre la viscosidad de una solución de pectina.

(Extracción de Kertész, c. cit. figura N° 14 - página 154)

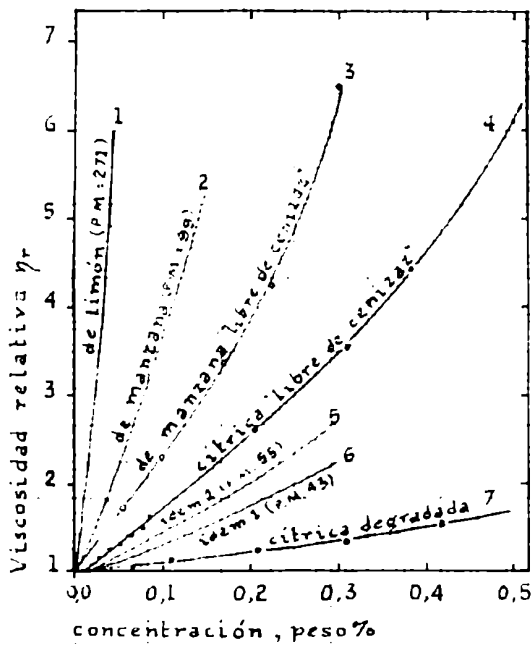


Figura N° 15. Viscosidad relativa en función de la concentración de varias soluciones de pectinas.

(Extracción del S. M. Chem. Soc., 65, 1179, 1944; figura N° 1.)

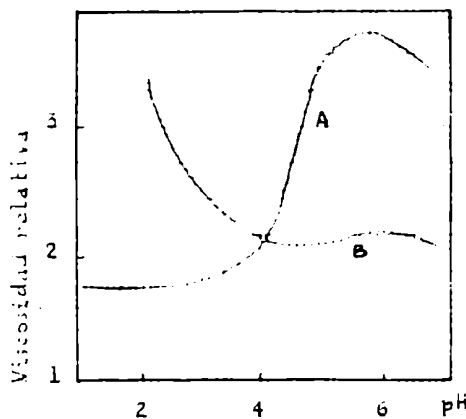


Figura N° 16. Ilustración esquemática del efecto del pH sobre la viscosidad de una solución de ácido pectínico.

A.- Con alto contenido en éster.
B.- Con bajo contenido en éster.

(Extracción de Kertész, c. cit. - fig. 13, página 154)

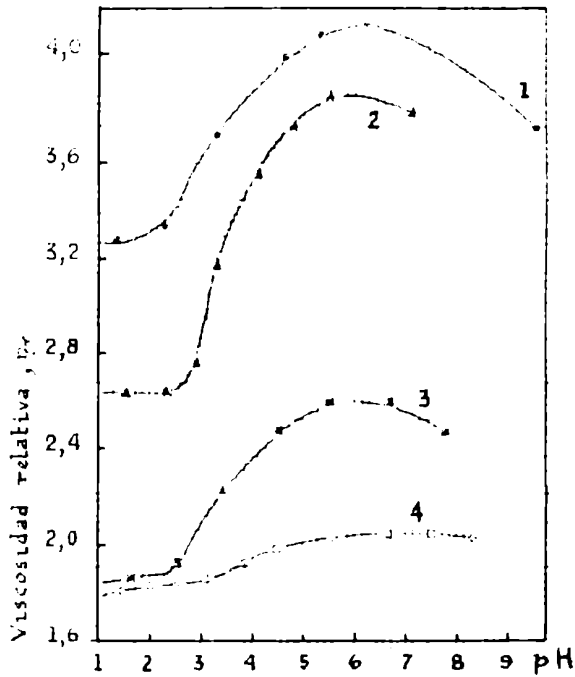


FIGURA 1: Viscosidad relativa de las soluciones de peactina.

1.- 0,5 %
 2.- 0,15 % (libre de cenizas-cáusticas)
 3.- 0,15 % (de cenizas-cáusticas)
 4.- 0,5 % (citrón degradado)

(Extracción del J. Am. Chem. Soc., 56, 1131, (1944)-Figura 1. 3)

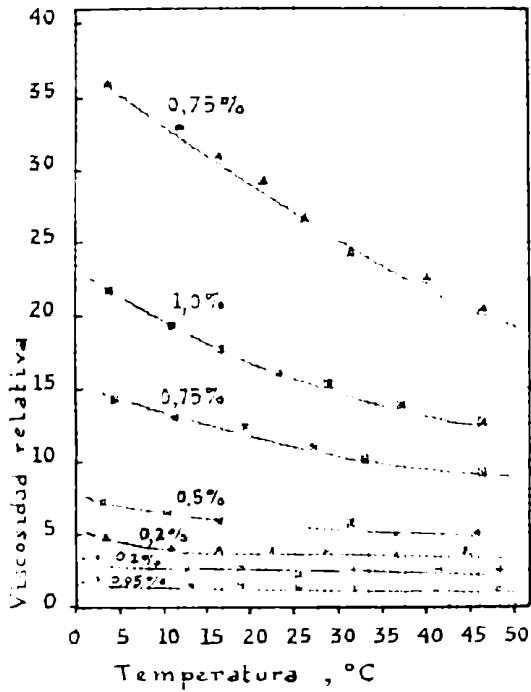


FIGURA 2: Viscosidad relativa de soluciones de peactina a varias temperaturas.

▲ de cenizas libre de cáusticas.
 ● citrón libre de cenizas.

(Extracción del J. Am. Chem. Soc., 56, 1131, (1944)-Figura 1. 4)

k) DETERMINACION DEL "SETTING TIME"

El "setting time", es el tiempo que transcorre entre el instante que todos los constituyentes de una jalea ya preparada y cocida (azúcar-pectina-ácido) son colocados en el vaso o recipiente final, y el momento en el que puede observarse que la gelificación es completa o sea que todo se ha convertido en una masa coherente. (166). En adelante, siempre que se mencione esta propiedad - en este trabajo - se la llamará : tiempo de "fijación" de la jalea.

Se creyó en un tiempo, que cualquier tipo de pectina sería enteramente satisfactorio para la fabricación de dulces, confituras, mermeladas y jaleas. La experiencia ha demostrado que los fabricantes de dulces y mermeladas, requieren un producto que "fije" rápidamente en una masa sólida, mientras que por el contrario, los elaboradores de jaleas prefieren una pectina que las solidifique lentamente. Por estas razones algunos industriales, ponen sus preparaciones comerciales en el mercado, con las designaciones de "rápida" o "rapid set" (de "fijación" rápida) o "lenta" o "slow set" (de "fijación" lenta); éstas son entonces elegidas de acuerdo con el producto que se ha de fabricar y el procedimiento usado (167).

El tiempo que tardan las jaleas en fijarse varía mucho. Para una pectina dada, el tiempo de "fijación" está influenciado por el método de preparación de la jalea, por la acidez, por la concentración de azúcar y en cierto grado por las sales presentes. Para determinadas condiciones fijas de trabajo, el tiempo de "fijación" de las pectinas variará con el grado de demetilación. Las altamente metiladas son de tiempo de "fijación" rápido y las moderadamente demetiladas son de tiempo de "fijación" lento. Mientras que aquellas que tienen un contenido todavía más bajo de metoxilos vuelven otra vez a tener tiempo de "fijación" rápido, (168).

Aunque las variaciones en los tiempos de "fijación" de distintas pectinas puede ser considerable, la razón de ese comportamiento no está todavía completamente clara. Hoy se cree que efectivamente, el contenido en metoxilos es uno de los principales factores que determinan el tiempo de "fijación". El método de preparación de la jalea, la concentración de azúcar como también la presencia de sales, influyen sobre esta determinación física. En la mayoría de los casos a pH más bajos se producen gelificaciones más rápidas. En cuanto al efecto de las sales, el de los iones bivalentes es especialmente notable. Pero indudablemente (167), han de ser otros los factores que influyen y que todavía son hoy desconocidos. Aunque tal vez tal información esté en manos de algunos fabricantes, pero la literatura muestra una triste carencia en datos, sobre esta importante cuestión.

Técnica empleada: El tiempo de "fijación" es fácilmente observado en forma cualitativa, por observación directa y simple, a intervalos, de la fijación de una jalea, después de haberla vertido en el vaso "standard" y de haber agregado el ácido tartárico. Dicha observación puede también facilitarse moviendo suavemente el vaso que contiene la jalea, controlando la solidez de la misma y además viendo cuándo dejan de moverse las pequeñas burbujas que se han formado en su seno.

(También puede efectuarse una medición cuantitativa del fenómeno, mediante un aparato que permite conservar la jalea y el vaso, dentro de un baño termostático. Los tiempos se leen con cronómetros y la observación del seno de la jalea se facilita por la existencia de una pequeña abertura, a modo de "ventanita", en el vaso que la contiene).

Resultados experimentales obtenidos: Sólo se efectuaron
medidas cualitativas. Todas fueron "rápidas" a excepción de la 9.

CAPITULO VI.- COMPOSICION QUIMICA Y ALGUNAS PROPIEDADES DE PECTINAS COMERCIALES.

Hay tres tipos principales de pectinas en el comercio: (1) pectina "standardizada", sólida, en polvo, que se usa en la fabricación de jaleas, dulces y mermeladas; (2) pectina líquida o más correctamente concentrados o extractos de pectina comercial, para la misma aplicación que la primera; (3) pectina comercial en polvo, preparada para usos diferentes de los nombrados y especialmente con aplicación casi exclusiva en el campo médico y/o farmacéutico.

De uno de nuestros Reglamentos Bromatológicos se ha extraído el artículo N° 602 cuyo texto se transcribe y que ilustra al lector sobre las características que debe tener el producto que se ofrece en el comercio. El citado artículo dice lo siguiente: "Los preparados sólidos o líquidos de pectinas destinados a usos alimenticios (preparación de confituras, mermeladas, postres de cocina, etc.) deberán venderse con la indicación de su origen: pectina de limón (citropectina), de manzana (pomosina), de naranja, de grosella, etc. y estarán exentos de almidón, mucílagos vegetales y sustancias extrañas", (169).

En otros países también se venden otros productos: pectina con bajo contenido en ésteres (cuya naturaleza e importancia se ha citado en capítulos anteriores), "pulpa" de pectina (protopectina), ácido péctico, pectatos y pectinatos.

Aunque la composición de las pectinas comerciales varía considerablemente, la clase de constituyentes diferentes es perfectamente claro al lector, puesto que este tema ha sido tocado muchas veces desde las primeras páginas. Lo mismo podría decirse de las propieda-

des pues se han tratado con extensión en el Capítulo anterior. En éste se mostrará solamente en conjunto el cuadro esquemático de las mismas, que facilitará su estudio completo y permitirá su discusión crítica en el último Capítulo de este trabajo.

En los productos sólidos, la proporción de pectina en polvo con respecto a los materiales no pectínicos, varía en las diferentes preparaciones; la variación es extensa e inevitable. La pectina que ha sido manufacturada muestra grandes diferencias por ejemplo, en el grado de jalea si se compara con el correspondiente valor obtenido con la purificada. Esto se debe justamente a que la "standardización" del producto, consiste en la "dilución" del grado de la pectina original mediante la mezcla de la pectina dada con diferentes productos esencialmente inertes: sales "tampones", ácidos orgánicos y muy especialmente carbohidratos solubles. De este modo, es necesario usar diluyentes, a veces sólo en pequeña proporción y en otros casos en grandes proporciones, para alcanzar el grado de jalea "standard" deseado o buscado, para poder colocar el producto en el comercio. Para Kertesz el grado de pectinas comerciales varía entre 50 y 180 con una tendencia a considerar la pectina de 100° como la "standard" (170). De la observación de la TABLA N° 30 de la página 84 puede concluirse que en nuestro comercio los valores varían entre 86° y 169° para las pectinas "standardizadas" - ver los dos valores extremos de las mismas. En cuanto a las pectinas puras, originales, los valores oscilan en un promedio de 154°, (excluida la pectina 10 que es importada).

Ya hemos visto que para poder caracterizar bien una pectina es necesario conocer principalmente su contenido en galacturónidos, en metoxilos y en cenizas, entre las propiedades químicas. Pero esas determinaciones no son suficientes ya que raramente las pecti-

nas del comercio, obtenidas por precipitación con sales de aluminio y sucesivos lavados con alcohol-ácido, se encuentran al estado natural. El último lavado se hace con alcohol neutro y a la pectina ya seca se le agregan comúnmente otras sustancias ya citadas, que la hacen más estable y adaptada a los usos comerciales. Las sustancias más comúnmente usadas (171) son: citratos y tartratos de metales alcalinos, ácidos cítrico y tartárico, sales de calcio, bajo forma de semipeptatos solubles, bicarbonato de sodio, fosfatos, sacarosa o dextrosa y sales "tampones" en general, con el fin de neutralizar parcialmente la pectina, de tal manera que una solución de ésta al 1 % tenga un pH alrededor de 3 para transformarlas en más solubles y a unidades gelificantes constantes y con el objeto de solubilizar el calcio, que de no ser así, en pectinas considerablemente desesterificadas, provocaría fenómenos de pregelificación.

En casi todas las cenizas de pectinas (171), antes del lavado se han encontrado cantidades notables de pentóxido de fósforo, que con respecto a los valores hallados después del tratamiento pues entonces, desaparecen. El pentóxido de fósforo se suele agregar en forma de fosfatos de calcio, sodio y potasio o de hexametáfosfato de sodio, todas sales que las hacen más solubles y límpidas.

Las TABLAS N° 32 , 33 , 34 y 35 muestran algunos análisis divulgados en la literatura (172), (171) y (173) y los obtenidos por el autor respectivamente.

La TABLA ° 36 muestra varios de los elementos que se presentan en algunas pectinas sólidas como ha manifestado Joseph (174). La gran diferencia causada por el método de fabricación está bien demostrado en esta TABLA .

Jeppesen, Eastmond y Logan (175) encontraron 0,23 mg. % de plomo en una muestra de pectina comercial de cítricos. En una pectina vendida para propósitos farmacéuticos Fish y Dustman (176) en-

contraron: 9,75 % de humedad , 82,3 % de ácido urónico , 8,65 % de metoxilos y 0,53 % de cenizas.

Las TABLAS N° 32 , 33 , 34 y 35 ,muy ejemplificadoras del tema que se trata,pueden observarse en las páginas 103 ,104,105 y 106 respectivamente.

TABLA N° 32.- COMPOSICION QUIMICA Y ALGUNAS PROPIEDADES DE PECTIN

DESIGNACION	ORIGEN	Año a- proxi- mado de análi- sis	N ° refe- rencia	Humedad %	Cenizas %	Metoxilo %	Peso comb naci ác.p tini
Manzana, "rapid set"	E. S. U.	1938	1481	-	-	9,5	120
" " "slow " "	"	"	"	-	-	9,1	57
" Certo N°1 (a)	"	1940	1482	-	0,5	11,2	52
" " " "	Alemania	1934	1483	-	4,2	8,4	52
" " " "	"	1925	1485	11,9	-	-	-
" " "rapid set"	E. S. U. U.	1934	1481	-	-	7,8	52
Cítricos, " " " "	"	1935	1481	-	-	10,7	75
" " " "slow set"	"	1938	1481	-	-	10,1	56
" " " " "	"	1935	1485	12,1	7,9	7,9	-
" " " " "	"	"	"	14,9	0,6	2,5	-
" " " " "	"	"	"	14,1	0,4	7,9	-
" " " "para (c)	"	1939	1486	9,0	1,5	10,2 (e)	-
" " " " (d)	"	"	"	7,2	0,5	10,4 (e)	-
" " California	"	1934	1483	-	11,7	10,6	-
" " " 160°	"	"	"	-	5,0	9,6	-
" " " 20°	"	"	"	-	7,5	8,1	-
" " " "	"	1929	1484	8,7	8,6	7,8	-
" " " "	"	1931	"	14,1	7,9	7,9	-
Limón	"	1934	"	14,9	0,6	8,8	-
" " " "	"	"	"	14,1	0,4	8,8	-
Uvas, "slow set"	"	1938	1481	-	-	9,8	51
Cítricos(?)	"	1939	1486	9,9	2,0	9,6 (e)	-
" " " "	"	"	"	6,9	0,9	9,4 (e)	-
Slow set	"	1934	1485	-	1,8	9,3	-
Manzana	"	1934	1485	89,5	-	-	-
" " " "	"	1925	"	89,4	-	-	-
Extracto Pectin M	Alemania	?	"	-	2,0	-	-
" " " "	"	?	"	-	-	-	-
" " " "	"	?	"	-	-	-	-
" " " "	"	?	"	92,4	-	-	-
" " " "	"	?	"	90,5	-	-	-
" " " "	"	?	"	87,9	-	-	-
Opakt.	"	1934	1484	90,1	0,3	0,5	-

(a) "General Food Corporation"

(b) Coagula

(c) Precipitada por etanol

(d) " " coloidalmente

(e) Respetto del producto libre de cenizas

(f) " " de sustancia seca

NOTA del autor: Se desconoce el método empleado para la determinación de m

PECTINAS COMERCIALES .- (172)

Pectina	Peso de combinación % p.e. técnico	Solubilidad (CO ₂ .4) %	Pectato de Calcio %	Setting time min.	Grado de gelatinización			Acidez como málico %
					Mét. de De-laware	Mét. de Lüers	"Finger test"	
	1200	-	-	5	167	-	105	-
	570	-	-	100	476	-	264	-
	220	-	-	-	-	-	270	-
	100	42,6	47,9	-	-	-	("moderado")	-
	400	-	32,4	-	-	-	-	-
	751	-	-	-	(b)	-	376	-
	650	-	-	15	131	-	80	-
	100	-	-	120	162	-	32	-
	100	65,7	-	-	200	216	-	-
	100	79,5	-	-	130	207	-	-
	100	79,5	-	-	280	443	-	-
1(e)	100	80,5	-	-	-	-	-	-
4(e)	100	86,0	-	-	-	-	-	-
100	100	61,4	77,7	-	-	-	("muy bueno")	-
100	100	76,0	92,4	-	-	-	" "	-
100	100	49,0	60,7	-	-	-	(" " pobre)	-
100	100	62,9	-	-	130	-	-	-
100	100	67,7	67,4	-	200	116	-	-
100	100	62,8	73,2	-	130	207	-	-
100	100	79,5	87,4	-	280	443	-	-
100	510	-	-	120	434	-	265	-
100	100	80,5	-	-	-	-	-	-
100	100	86,0	-	-	-	-	-	-
100	100	70,2	97,0	-	-	-	("bueno")	-
100	100	-	2,1	-	-	-	-	-
100	100	-	1,5	-	-	-	-	1,0
100	100	-	4,0	-	-	-	-	2,4
100	100	-	2,1	-	-	-	-	-
100	100	-	1,0	-	-	-	-	2,7
100	100	-	3,0	-	-	-	-	-
100	100	-	3,5	-	-	-	-	1,8
100	100	-	4,1	-	-	-	-	1,5
100	100	-	8,0	-	-	102(r)	-	-

ción de metoxilos, peso de combinación, pectato de calcio y "setting ti

COMPOSICION QUIMICA Y ALGUNAS PROPIEDADES DE PECTINAS COMERCIALES .-

TABLA N° 33 (Extraída del artículo de G. de Luca - 171) de la revista "

	CENIZAS %		ACIDO GALACTURONICO %		GALACTURONIDO %		METOXILO pectina %	
	ANTES del lavado	DESPUES del lavado	ANTES del lavado	DESPUES del lavado	ANTES del lavado	DESPUES del lavado	ANTES del lavado	DESPUES del lavado
I RAPID	2,62	1,05	60,72	84,04	64,29	88,31	7,90	9,45
I SLC	1,45	0,78	58,08	83,60	61,16	87,45	6,82	8,52
II RAPID	2,40	0,76	62,48	86,24	65,98	90,44	7,75	9,30
II SLOW	1,75	0,45	48,40	91,92	50,92	95,51	5,58	8,83
III	1,88	0,77	42,24	89,76	43,85	92,63	3,56	6,35
IV	5,10	0,51	73,04	87,12	76,33	90,55	7,28	7,59

ndustria Conserve")

METOXILO galacturónico %		Unidad GELIFICANTE pectina		Unidad GELIFICANTE galacturónico		PECTATO de CALCIO	
ANTES del lavado	DESPUES del lavado	ANTES del lavado	DESPUES del lavado	ANTES del lavado	DESPUES del lavado	ANTES del lavado	DESPUES del lavado
13,01	10,70	168	210	261	237	77,20	89,60
11,15	9,72	177	227	289	259	82,00	82,80
11,74	10,28	165	235	250	259	77,80	101,60
10,95	9,25	165	258	324	270	59,20	107,20
8,12	6,36	-	222	-	239	47,20	102,50
9,67	8,38	163	200	213	220	93,60	95,20

ALGUNOS DATOS SOBRE COMPOSICION Y PROPIEDADES DE PECTINAS
extraídos del artículo de Di Giacomo (173)(x)

TABLA N° 34

N° de pectina	PODER gelatiniz.	HUMEDAD %	CENIZAS %	PESO EQUIVALENTE	
				Acido pectínico	Acido péctico
1	249	8,20	0,61	1012	211
2	145	8,18	0,80	609	242
3	161	6,15	0,71	800	275
4	238	9,20	1,10	900	220
5	200	7,77	0,92	821	222
6	201	8,20	1,18	785	215
7	188	9,50	1,50	790	235

(x) Todos los datos de pectinas sin lavar .

TABLA N° 35.- COMPOSICION QUIMICA Y ALGUNAS PROPIEDADES DE PECTINA

N° de Pectina	Origen y Características	CENIZAS		HUMEDAD		ASTORIA g/g pect.
		g	% g pect.	g	% g pect.	
1	de manzana - 1955	1,72	0,80	24,10	10,86	2,98-5
3	- 1956	1,57	0,75	32,30	12,13	3,59-5
4	cítricos - 1956	1,97	0,58	9,37	11,03	4,43-5
5	-	2,60	0,83	10,96	10,54	4,46-6
6	" " - "	2,45	1,61	13,18	12,10	5,19-5
8	" manzana - ?	2,99	0,95	14,36	11,74	2,11-5
9	" " - ? ("lenta")	3,94	2,33	14,17	11,15	4,31-5
10	" " en polvo IMPORTADA	1,28	0,46	12,38	10,42	4,95-5
11	Medicinal NATIONAL FORMULARY (d)	3,18	1,46	14,02	12,82	2,52-4
12	Para helados NEUTRA - 1954 (e)	2,03	1,43	10,70	10,34	2,67-4
13	de cítricos - 1957	3,68	0,62	9,10	10,76	4,42-5

(a).- No alcanzó muestra para efectuar dicha determinación .

(b).- Sin fuerza. Dió jalea blanda , granulosa .

(c).- Figuran siempre dos datos en una misma columna: el primero

(d).- Es una muestra cítrica argentina , preparada según las espec

(e).- Pectina de manzana del mismo origen que las muestras 1 y 3.

NOTA: Todos los datos son con respecto a pectina húmeda .

FINAS SOLIDAS COMERCIALES . (c)

MILLES (método volumétrico)			PECTATO de calcio g % g pect.	ACIDO PECTICO		ACIDEZ LIBRE g NaOH g pect.
pect.	g/g ácido pectico	g NaOH %g pectina		mét.volumét. g/g pect.	mét.gravim. g/g pect.	
6-5,21	6,29-5,31	5,72-5,72	54,22-102,64	45,70-98,31	63,24-100,79	2,51-9,
9-5,32	8,17-5,61	4,63-5,86	(a) - (a)	43,89-94,80	(a) - (a)	3,25-9,
6-5,16	6,71-5,81	5,71-6,66	69,10- 96,90	66,10-88,77	67,86- 95,16	5,90-9,
6-6,13	6,11-6,18	5,75-7,91	86,70-101,80	73,00-99,02	85,14- 99,97	6,29-9,
9-5,81	7,09-5,58	6,70-6,73	88,30- 98,50	73,25-93,25	86,71- 96,73	9,17-9,
1-5,96	2,66-6,07	2,72-7,69	82,70-101,40	79,50-98,10	81,21- 99,57	5,07-7,
1-5,42	6,67-6,83	5,56-6,99	86,30- 82,30	64,60-79,40	84,75- 80,82	8,06-8,
5-5,16	11,60-5,39	6,89-6,66	58,50-101,30	43,90-95,70	57,45- 99,48	4,61-7,
2-4,16	5,51-4,72	3,25-5,37	50,20- 90,20	45,70-88,30	49,30- 88,57	10,02-9,
17-4,63	5,94-5,22	3,44-5,96	(a) - (a)	44,90-88,60	(a) - (a)	0,32-8,
12-5,63	5,97-6,15	5,70-7,26	87,10- 97,00	74,10-91,50	85,53- 95,35	5,24-7,

ero se refiere al de la pectina SIN LAVAR y el segundo a la de la LAVADA
 especificaciones del NATIONAL FORMULARY (ver página N° 37) y del mismo ori
 y 3.

DIBEZ LIBRE NaOH % pect.	pH (soluciones al 1 %)	PESO EQUIVAL ácido péctico	GRADO DE GE- LATINIZACION (gelómetro Tarr-Baker)	VISCOSIDAD RELATIVA (Ostwald a 25° C		
				conc. aprox 1,00 %	conc. aprox. 0,50 %	conc. apr. 0,25 %
81-9,86	2,14-1,61	316-182	161,0-173,0	5,0-11,0	3,0-4,5	1,5-2,0
25-9,50	2,09-1,62	264-180	159,0-173,0	4,0- 7,5	3,0-4,5	1,5-2,5
90-9,31	1,83-1,63	245-199	152,0-172,0	6,0- 6,0	2,5-3,0	1,0-2,0
29-9,43	1,80-1,63	233-172	96,0-142,0	5,0- 6,5	2,5-3,0	2,0-2,0
17-9,06	1,64-1,64	165-171	93,0-123,0	3,5- 6,5	1,0-2,0	1,5-1,5
07-7,79	1,90-0,71	229-160	159,0-166,0	7,0-18,0	3,0-4,5	2,5-3,5
06-8,83	1,70-1,66	233-226	(b) - (b)	0,5-12,5	1,5-1,0	1,0-1,0
61-7,66	1,94-1,72	251-158	122,0-177,0	12,0-11,5	3,0-1,5	3,0-3,0
02-9,53	1,60-1,62	306-172	91,0-102,0	4,5- 6,5	1,0-2,5	1,5-2,5
32-8,86	3,11-1,65	306-177	90,0-137,0	4,0- 9,5	2,0-1,0	1,5-3,0
24-7,99	1,88-1,70	203-163	152,0-166,0	5,0- 3,0	2,5-3,0	1,0-2,0

AVADA .

o origen que las MUESTRAS 4 , 5, 6 y 13.

PROPORCIÓN DE VARIOS ELEMENTOS (en mg. %) EN CIERTAS PECTINAS COMERCIALES NORTEAMERICANAS determinados por análisis espectrográfico (adaptado por Joseph) (174).

TABLA N° 36

Elemento	Pectina cítrica ppda. por etanol	ppda. coloidalmente	Ordenes en otras 4 pectinas comer- ciales(1937 - 40)
Hierro	40,0	6,0	60 - 2800
Plomo	0,1	0,2	0,3- 1,0
Estafío	0,3	0,5	(0,3)
Aluminio	40,0	200,0	30 - 180
Cromo	1,5	1,0	0,3- 1,5
Cobre	1,5	6,0	4 - 100
Níquel	0,5	1,0	0,3- 9,0
Manganeso	0,5	0,2	1 - 5
Sodio	30,0	10,0	100 - 3000
Potasio	600,0	Y (a)	1 - 3900
Calcio	1000,0	8,0	30 - 2800
Magnesio	300,0	1,0	60 - 1800
Bario	4,0	0,2	3 - 100
Silicio	10,0	200,0	3 - 100
Boro	0,3	0,02	3 - 1
Fósforo	10,0	Y (a)	Y - 30

(a): Y indica que el elemento está presente en una proporción menor de 0,001 % en la pectina.

5a. Parte : USOS Y APLICACIONES

CAPITULO VII. - USOS Y APLICACIONES

1.- En el extranjero

a) Sus usos y aplicaciones en la alimentación: Como ya se ha destacado en diversas oportunidades, el uso más importante de las pectinas, es su utilización en la fabricación de dulces, mermeladas y jaleas.

El hecho que permitió el desarrollo de pectinas de bajo contenido en ésteres, es precisamente que ellas hicieron posible la producción de dulces de frutas, jaleas y productos similares, con menos del 50 % del contenido en azúcares.

Las sustancias pécticas además, juegan un papel importante en la estabilización del sistema coloidal de los jugos de frutas.

Hay muchas observaciones en la literatura, acerca del uso de los materiales pécticos en la fabricación de la cerveza. Aunque sin embargo, hay también algunas opiniones de que la malta no contiene sustancias pécticas. Esta confusión puede deberse a dos factores: (1) la determinación de las sustancias pécticas en cereales es muy difícil; (2) si no se toman precauciones especiales, las enzimas péctolíticas que la malta contiene, pueden destruir las sustancias pécticas que en ella están disueltas, (177).

Como juegan un importante papel en los alimentos vegetales naturales ya que influyen en su textura, rigidez y consistencia, se ha estudiado su utilización en el congelamiento y deshidratación de las frutas y vegetales. También se han usado en la preparación de varios productos congelados, con algún éxito.

Además se emplean en productos de lechería. Joseph (178) opinó que la adición de 0,2-0,3 % sobre leche fresca, pasteurizada u

homogeneizada la coagula en 10-30 minutos. La coagulación ocurre a valores de pH tan altos como 6,4-6,5 y no es impedido por calentamiento de la leche a 80-100°C por cinco minutos. Un coágulo preparado por la adición de 0,8 % de pectina contiene 78 % de proteínas, 16 % de la lactosa original y toda la pectina agregada. Ello es útil por cierto, en la industria de los quesos y según algunos autores, el uso del método para precipitar caseína mejora algunos quesos.

La pectina es extensivamente usada en la industria alimenticia moderna para preparar gran variedad de aderezos de ensaladas (179); como estabilizador de cremas heladas y helados y en productos de panadería. Las manzanas, en varias formas, se han usado frecuentemente para mejorar la calidad del pan. Más tarde se ha reconocido que los beneficios se debían a los constituyentes pécticos de la fruta.

Además, ha sido conocida durante muchos años como un agente emulsionante eficiente. Se usó con ese propósito en emulsiones de aceites esenciales, para la emulsión del aceite de castor y aceites minerales, como también como emulsionante de productos alimenticios, como por ejemplo, para la preparación de mayonesa, en tiempos en que las gomas no eran eficaces. La pectina como emulsionante ha sido comparada (180) con la goma de tragacanto, Karaya y de acacia y se ha encontrado que es ligeramente mejor para el aceite de semilla de algodón y lo mismo para el aceite de oliva. Como emulsionante de aceites minerales, se ha mostrado claramente superior a otros agentes (179). El principal problema de su aprovechamiento para tales propósitos no es su efectividad, la cual está bien establecida, sino su costo comparado con el de las gomas comunes (177).

b) Sus usos y aplicaciones en el campo médico y farmacéutico:

Se ha usado y se usa aún propósitos farmacéuticos y médicos. En algunos países, tales como Alemania, se han vendido preparaciones especiales de pectina, durante más de veinticinco años con esos fines. En los E. E. U. U., en cambio, el desarrollo de pectinas específicas para uso farmacéutico fué más bajo. Una de las principales razones para esto pudo haber sido el hecho de que las preparaciones de pectina seca de alta pureza fueron fácilmente aprovechadas en este último país. Alrededor de 1940, sus fabricantes, en colaboración con la Asociación Farmacéutica Americana (177), desarrollaron especificaciones para pectinas de uso farmacéutico o médico; esta descripción del producto y sus usos fueron incorporados en la séptima y en una última edición del National Formulary (181). Los requerimientos de estas pectinas son pureza muy estricta y libre de metales. Se pueden preparar a partir de productos "standard", de tipo "rápido" (182), por purificación ulterior o bien pueden ser fabricadas específicamente por métodos que permiten obtener las características de composición y pureza deseadas. Actualmente se usan la combinación de métodos específicos y una purificación ulterior, que consiste en muchos casos en el lavado con alcohol-ácido seguido de alcohol neutro y secado.

Es por cierto muy conocida, la "dieta de manzana" usada para el tratamiento de diarreas, especialmente en niños. Las preparaciones de pectina son ahora extensamente usadas con tales propósitos, (183). El mecanismo de la efectividad del producto en el tratamiento de esta enfermedad no está claro. Se ha sugerido que el efecto desintoxicante del ácido galacturónico es responsable de los beneficios obtenidos, (184).

Se han usado también en el tratamiento de heridas. Haynes, Tompkins, Washburn y Winters (185) obtuvieron resultados satisfac-

torios cuando la usaron en soluciones acuosas para la cicatrización de heridas, incluyendo osteomielitis y otras heridas profundas, como así también superficiales que no respondían con otros tratamientos. El efecto benéfico de las pectinas en la cicatrización de heridas ha sido atribuido a su declarada acción bactericida (185) pero otros autores creen ahora que son más importantes otros efectos (186), pero el mecanismo exacto es todavía desconocido.

La pectina es también usada como agente hemostático o aglutinante de la sangre. Existen en la literatura algunas opiniones sobre el éxito del uso de soluciones pécticas en los casos de hemofilia (177) y en el tratamiento de hemorragias intestinales (179).

Durante la segunda guerra mundial se han empleado soluciones de cierta concentración, como sustitutos del plasma, pero su uso se mantuvo en forma limitada durante los años posteriores.

En 1825, Braconnot (1) sugirió que las sustancias pécticas son buenos antídotos en los envenenamientos producidos por metales pesados por la insolubilidad de los compuestos que forman.

Posteriormente, se han usado para disminuir la toxicidad (187) y para aumentar la solubilidad de las "sulfas", (188). Además, preparaciones de pectina-penicilina son producidas ahora comercialmente, (189). El empleo cada vez más difundido de las pectinas como solución retardante en la administración de los antibióticos, ha puesto en evidencia la necesidad de perfeccionar su determinación analítica (190).

La acción de muchas otras drogas, tales como la adrenalina, efedrina, hormonas sexuales y estreptomocina, pueden también prolongarse por la inyección de ellas junto con pectina (191).

El ácido péctico es usado como acidulante en varios productos farmacéuticos, especialmente en mezclas efervescentes y en ta-

bletas de desintegración rápida, (182).

c) Sus usos y aplicaciones en otras industrias y actividades:

Las sustancias pécticas también se emplean en la preparación de pastas para cosmética y en pastas dentífricas (177). Diversas pastas farmacéuticas y bases de ungüentos pueden ser estabilizados con pectina (179). Distintos experimentos (192) mostraron que tales pastas y bases son muy estables a temperatura ambiente, pero a 55°C se vuelven descoloridas y gelifican después de cinco meses de almacenaje.

También se han empleado en medios de cultivo en bacteriología. Las pectinas comunes con alto contenido en ésteres no son particularmente aconsejables para tales propósitos porque requieren más del 50 % de azúcares para formar jaleas. Jones (193) describió la preparación de medios bacteriológicos con pectinas comerciales con bajo contenido en ésteres.

Prácticamente no tiene fin la enumeración de los distintos usos para los cuales las sustancias pécticas han sido recomendadas.

También se han usado por sus propiedades adhesivas. Las colas y los mucílago están también hechos ha menudo con pectinas (179). Rooker (194), opina sin embargo, que aunque una solución 3,6 % de pectina purificada, hace un buen mucílago de escritorio, efectivo sobre papel así como también sobre estaño, madera y vidrio (195), la pectina puede apenas competir con la variedad de materiales más baratos, usados ahora para este propósito. Una desventaja es también que los microorganismos la atacan y destruyen fácilmente y por lo tanto deben agregarse preservativos usuales.

Uno de los usos más singulares de las pectinas y pectatos es en el endurecimiento de aceros y otras aleaciones. El calor de conductividad de una solución de pectina al 0,2-4,0 % es del mis-

mo rango que el de los aceites usados en el enfriado y las soluciones de pectina tienen la ventaja que la extensión de su efectividad puede ser controlada fácilmente por el cambio de la concentración, (179), (177).

Las pectinas cítricas y los pectatos han sido recomendados para ser usados como excelentes agentes en la industria de la goma látex (196) y también se ha sugerido su empleo en la de los plásticos.

Wilson y Baier (patente U.S.-1940), prepararon varios insecticidas con distintos alcaloides y ácido péctico. El primero de los autores citados sugirió (patente U.S.-1947), el uso de pectatos metálicos para la clarificación de líquidos conteniendo sólidos suspendidos, (177).

2.- En nuestro país

Su uso es limitado casi exclusivamente a la fabricación de dulces, mermeladas, jaleas y confituras.

También se venden con fines farmacéuticos y para la preparación de jaleas de belleza y de pastas de dentífrico (197).

En pequeña proporción se han empleado las sustancias pécticas en la industria de los quesos y sólo con fines experimentales y en la fabricación de helados.

6a. Part 1: CONCLUSION

CAPITULO VIII.- CONCLUSIONES

I) El contenido en cenizas varía con la "standardización" y con los métodos de fabricación, pues el mismo se unifica y disminuye al purificar el producto. La diferencia se debe a las sustancias agregadas comercialmente. Lo mismo puede expresarse de la humedad ya que los valores son más constantes para las pectinas lavadas. El contenido en cenizas en este último caso es de alrededor de 0,84 % y el de humedad de alrededor de 11,35 %.(Ver TABLAS N° 2 y 5 de páginas 45 y 47 respectivamente).

II) La mayoría de las pectinas estudiadas tienen un contenido en metoxilos que es más bajo que los valores encontrados en la literatura. Es posible que el método volumétrico aquí usado no sea el más aconsejable, sobre todo tratándose de pectinas poco metoxiladas. El error cometido debe magnificarse aún más en el caso de productos no purificados o sea cuando la proporción de constituyentes no pécticos en la preparación es alto.

No obstante, se puede concluir que los valores hallados no parecen tener relación con el "grado" de gelatinización y no puede inferirse a la luz de las determinaciones de que existe una relación de dependencia directa entre una y otra propiedad. (Ver TABLA N° 35 de página 106).

Si observamos la TABLA N°8 y la N°10 de las páginas 52 y 53, vemos que cuando se expresa el % de CH_3O^- respecto del ácido péctico, todos los valores en general bajan, como es lógico esperar, después de lavar el producto. Aparecen algunos valores incongruentes como el de la pectina 8 y 8L (L : lavada) para la cual el valor de metoxilos sube. Ello se explica si observamos la TABLA N° 17 de la

página 65 que da los valores de ácido péctico. Las pectinas 1 y 8, ambas de manzana, tienen valores próximos después de lavadas, pero antes de lavar, la 8 tiene un % de ácido péctico mayor. Posiblemente se deba al agregado de sustancias de reacción ácida. Luego, al comparar respecto de ese valor irreal y aparentemente alto, resulta un valor de CH_3O^- más bajo de lo que en realidad debe ser.

III) El hecho significativo de que el contenido en ácido péctico, calculado a partir del pectato de calcio obtenido para una pectina purificada se aproxima extraordinariamente al dato volumétrico correspondiente, evidencia que las impurezas contaminantes y sustancias no pécticas extrañas pueden eliminarse con lavados con alcohol-ácido y el método del pectato de calcio es digno de confianza cuando se lo practica sobre productos purificados. (Ver TABLAS N° 20 y 21 de las páginas 67 y 68). Al determinar ácido péctico se observa que las diferencias entre los métodos gravimétrico y volumétrico es notable, especialmente en el caso de la pectina no lavada. A pesar del lavado el método gravimétrico da valores más altos, debido a que junto con el ácido péctico deben precipitar otras sustancias que acompañan normalmente a la pectina natural y que no se eliminan. (Llama la atención que el valor obtenido para la pectina 9, cuando se emplea el método gravimétrico dé un valor ligeramente mayor antes del lavado. Ello se debe quizás al agregado de sustancias que precipitan con calcio como citratos, por ejemplo).

La purificación permite concluir que las "lavadas" contienen casi el 100 % (80-100 %) de ácido péctico; en cambio, las correspondientes sin lavar tienen hasta cerca del 50 % de materiales no pécticos. El contenido en ácido péctico aumenta notablemente después del lavado debido a la eliminación efectiva de todas las sustancias extrañas y además en algunos casos, por el hecho de que antes

del tratamiento se encuentran valores bajos debido a la parcial neutralización de la pectina examinada.

IV) La acidez libre varía entre ciertos límites y es obvio agregar que ello también se debe a los métodos de extracción, fabricación y purificación. Además, la "standardización" efectuada con el agregado de ácidos orgánicos, hace que los valores sean a veces ligeramente mayores antes del lavado. (Ver pectinas 6 y 11 en la Tabla N°22 de la página 71). En la mayoría de los casos sin embargo, las pectinas comerciales están parcialmente neutralizadas, de allí que la acidez libre aumente y los valores de pH bajen después del lavado.

En general, las pectinas nacionales son menos metoxiladas que las extranjeras y paralelamente presentan una acidez libre mayor y por lo tanto, un pH bajo.

V) Del estudio de la TABLA N° 26 de la página 73, que muestra los pesos equivalentes de ácido péctico obtenidos, se infiere que los valores referidos a una pectina comercial varía entre límites definidos (165 - 316) y con un promedio de 250 (excluyendo la pectina 10 - importada) y que para las pectinas puras da un valor promedio de 172. (Se destaca que el valor teórico es para este caso de 176). Por lo tanto, el valor del peso equivalente de un producto lavado contribuye a conocer su grado de pureza. Algunas pectinas cítricas como la 5 , 6 y 11 son notablemente puras; lo mismo puede decirse de la 12 de manzana.

VI) En cuanto a la determinación de la fuerza de jalea, propiedad tan importante para definir el valor comercial, dada la diversidad de métodos que pueden emplearse y las condiciones estrictas y "standardizadas" para cada uno de ellos, los valores obtenidos en este trabajo no se han comparado con otros, como se ha

efectuado con las demás determinaciones. Además, los ensayos fueron realizados en un aparato que no es el original de Tarr-Baker el cual no dió valores muy reproducibles y por lo tanto no pueden compararse con los similarmente obtenidos que registra la literatura. Sólo tienen valor para ser comparados entre sí, (Ver TABLA N° 30 de la página 84) y para dar una idea del valor comercial del producto. Los valores más altos se obtuvieron generalmente con pectinas de manzana.

Es necesario destacar que en el método usado se tropieza con la desigualdad de la presión aplicada, aún tomando precauciones y que conduce a la obtención de valores no siempre reproducibles.

VII) La viscosidad no está vinculada al contenido de metoxilos (Ver TABLA N° 35 de la página 106).

Las curvas realizadas (Ver figuras N° 10-A), 10B), 11A), 11B) y 10-11 C) de las páginas 91, 92 y 93) permiten concluir que la viscosidad y la concentración de soluciones pépticas, están vinculadas según curvas típicas, en las cuales puede reconocerse tres regiones. Para la mayoría de las soluciones muy diluidas la relación es constante; todas tienden a tener la misma viscosidad y la pendiente de la curva se hace más rápida en esta zona. En la siguiente o media, la pendiente por lo general, disminuye. En cambio, para concentraciones de 1 % ó mayores aumenta mucho y la viscosidad de las soluciones se eleva al punto de convertirse en indeterminables. Se alcanza así el límite de la obtención de datos para dicha determinación, que sería en la mayoría de los casos, la de la solución al 1 %. (Se debe destacar que sólo una de las pectinas - la 1 sin lavar - dió una relación lineal de las propiedades citadas. Se trata de una de las muestras más viejas - año 1955).

Las pectinas lavadas siempre tienen una viscosidad mayor

que las no sometidas a purificación (a excepción de la 10 - con - concentración 0,50 %). Además, los valores más altos hallados corresponden a pectinas de manzana.

Para concentraciones 1,00 % y 0,50 % la viscosidad de las pectinas lavadas es más alta y las correspondientes de manzana son por lo general más viscosas que las cítricas a la misma concentración. Para concentraciones de 0,25 % ó menores, todas las muestras (cítricas y de manzana - lavadas y sin lavar) tienen igual o muy parecida viscosidad.

El autor se limite a expresar conclusiones descriptivas y sólo estadísticas de los hechos observados ya que cualquier tentativa de una explicación intrínseca del fenómeno físico-químico, sería un atrevimiento objetable, ya que se desconoce la verdadera estructura química que podría justificar su comportamiento.


VIII) Resumiendo:

a) En todos los casos, al purificar el producto se estabilizan los valores de humedad, cenizas, metoxilos y ácido péctico, porque entonces ellos no dependen del método de fabricación empleado y de la "standardización", sino del producto natural, original y purificado, que tiende a poseer una estructura y composición química definida, (Ver TABLA N° 35 de la página 106).


b) Las pectinas 1 , 3 y 12 ; 4 , 5 , 6 , 11 y 13 ; 8 y 9 son del mismo origen. Puede observarse que sus propiedades son en general muy semejantes. Ello se hace aún más evidente al lavarlas.

c) De todo lo expuesto, se concluye que no puede caracterizarse e identificarse una pectina comercial, aún siendo del mismo origen, sin un lavado previo con alcohol-ácido que permita eliminar las sustancias extrañas agregadas por los productores para su "standardización". Sólo de este modo, es posible reconocer la calidad y

pureza del producto y prever correctamente su aplicación o aprovechamiento posterior, por obtención de datos constantes y reproducibles.



Agosto de 1958


Nélida E. Carrasconi

XXXXXXXXXXXX

CAPITULO IXBibliografía

- (1).- BRACONNOT Henry - Ann. chim. e phys., 30, 96-102 (1825) (citado en el Ind. Ing. Quim. 1953)
- (2).- SERANTES Néilda Dora - Tesis de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales: "Contribución al estudio de la obtención de jugos pécticos de orujo de manzana para la formación de jaleas de frutas" - año 1943.
- (3).- VENTURA Jorge Alberto - Tesis de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires: "Pectina de limón-Influencia del procedimiento de extracción sobre la cantidad y fuerza de la pectina obtenida" - año 1946.
- (4).- SERANTES N. D. - trabajo citado.
- (5).- VENTURA J. A. - trabajo citado.
- (6).- HINTON C.L. - "Fruit Pectins. Their chemical Behaviour and jellying properties". Chemical Publishing Co. New York, 1940.
- (7).- KERTESZ Z.I. - "The pectic substances". New York State Agricultural Experimental Station, Cornell University, Geneva, N.Y. - Ed. 1951 - Interscience Publishers, Inc. New York.
- (8).- BRAVERMAN J. B. S. - "Citrus Products". Chemical composition and chemical technology. Ed. 1949.
- (9).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada pág. 88.
- (10).- CARRE y NORRE - "An investigation on the behaviour of pectic materials in apples and other plant tissues", Ann. Bot. 41, 1, (1927) (citado en Braverman).
- (12).- SUCHARIPA A. - "Protopectin and some other constituents of lemon peel". J. Amer. Chem. Soc. , 46 , 145, (1924)

- (11).- KERTESZ Z. I. - obra citada página 367 - Figura n° 18
- (12).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada página 89 .
- (14).- R. SPICER - J. Polymer Sci., 2, 281 (1947) (citado por Kertesz página 5).
- (15).- MARTIN G.J. y KUTTER F.E. - Nature, 164, 373 (1949) (citado por Kertesz página 5).
- (16).- EHRLICH F. y Von SCHMIDT R. - "Composition of the pectic substances from the sugar beet". Biochem. 1926.
- (17).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 5.
- (18).- " " "
- (19).- " " "
- (20).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada página 91, Figura n° IX.
- (21).- KERTESZ Z. I. - obra citada página 13.
- (22).- MORELL S., BAUR L. y LINK K.P. - J. Biol. Chem., 106, 1 (1934).
- (23).- JANSSEN E. F., MAC DONNELL L.R. y WARD W.H. - Arch. Biochem., 21, 149 (1949) (citado por Kertesz página 50).
- (24).- DESCHREIDER A.R. y VAN DER DRIESSCHE Simone - Food Manufacture, 23, n°2, 77 (1948).
- (25).- MEYER - "Natural and synthetic high polymers" Interscience N.Y., 1942 , página 367 (citado en el Food Manufacture 1948).
- (26).- HULL Williams C., LINDSAY C.W. y BAIRER Willard E. - "Chemicals from oranges". Industrial and Engineering Chemistry. 45, N°5, 876-890 (1953).
- (27).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada .
- (28).- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (29).- Food Manufacture , 23, N°2, 77 (1948).
- (30).- HEINGLEIN F.A. y SCHNEIDER G., Ber., 69, 309 (1936) (citado en Kertesz página 51).
- (31).- SCHNEIDER, G.G. y BOCK H. - "Ueber die konstitution der

- pektinstoffe", Ber. Dtsch. chem. ges., 70, B, 1617 (1937), (citado en Braverman página 91).
- (32).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 57.
- (33).- PALMER K.J. y LOTZKAR H. - J. Am. Chem. Soc., 67, 883 (1945).
- (34).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada página 90.
- (35).- NORRIS F.W. - "Pectic substances of plants", IV The pectic substances in the juice of oranges. - Biochem. J., 20, 993, (1926).
- (36).- NORMAN A.G. - "Studies in pectin. III, The degree of esterification of pectin in the juice of the lemon". - Biochem. J. 22, 749, (1928).
- (37).- BAKER G.L. y GOODWIN M.W. - University Delaware Agr. Expt. Sta., Bull. N°216 (1939) (citado en Kertesz página 64).
- (38).- SAVERBORN S. - Kolloid.Z., 90, 41, (1940). (citado en Kertesz página 64).
- (39).- OWENS H.S., LOTZKAR H., SCHULTZ T.H. y MACLAY W.D. - Journal Am. Chem. Soc., 68, 1628, (1946).
- (40).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 66.
- (41).- CARRE M.H. y HAYNES D. - "The estimation of pectin as calcium pectate and the application of this method to the determination of the soluble pectin in apples", Biochemical Journal, 16, 60, (1922).
- (42).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada página 95.
- (43).- HINTON C.L. - obra citada.
- (44).- SERANTES N.D. - tesis citada.
- (45).- HINTON C.L. - obra citada.
- (46).- SERANTES N.D. - tesis citada.
- (47).- HINTON C.L., - obra citada.
- (48).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada páginas 94 - 95.

- (49).- HINTON C.L. - obra citada.
- (50).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada página 94-95.
- (51).- SERANTES N.D. - tesis citada.
- (52).- " " " .
- (53).- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS ("O.A.C.).
- (54).- SERANTES N.D. - tesis citada .
- (55).- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (56).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada.
- (57).- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (58).- " " " .
- (59).- HINTON C.L. - obra citada.
- (60).- SERANTES N.D. - tesis citada.
- (61).- CARRE M.H. - Biochemical Journal, 16, 704, (1922).
- (62).- WICHMANN H.J. - J. Association Offic. Agr. Chemists, 6, 35, (1922).
- (63).- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS - "Official and tentative methods of analysis", 6th. Edition, 1945.
- (64).- BROWN J.C. - Arn. Vinegar Ind., 2, 14, (1923). (citado en Kertesz página 218).
- (65).- GRIGGS M.A. y JOHNSTIN R. - Industrial Engineering Chemistry, 18, 623, (1926).
- (66).- WILLIAMS K.T. y JOHNSON C.M. - Industrial Engineering Chemistry, Anal. Edition, 16, 23, (1944).
- (67).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 218-19.
- (68).- BEMETT A.M. y CARRE M.H. - Biochemical Journal , 20, 6 (1926).
- (69).- HULL Q. William, LINDSAY C.W. y BAIER W.E. - Industrial and Engineering Chemistry, 45, N°5, 876, (1953).
- (70).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 412.
- (71).- HINTON C.L. - Final Rept. N°388-Item N°22 - H.M. Stationery Office , London (1946). (citado en Kertesz página 412).

- (72).- KERTESZ Z.I. - Joint Intelligence Objective Agency, Fiat Final Report N° 567 (1945).(citado en Kertesz página 412).
- (73).- YANOVSKY E. - Food Industries ,11,710 (december ,1939).
- (74).- Industrial Engineering Chemistry ,45,N°5,876-890(1953).
- (75).- KERTESZ Z.I. - obra citada "The pectic substances" página 406 - Tabla N° 66.
- (76).- Anonymous - Soap,perfums y cosmetics,17,337(1944).(citado en Kertesz página 412).
- (77).- Industrial and Eng. Chem.,45,N°5,876-890(1953).
- (78).- " " " " " " " " .
- (79).- " " " " " " " " .
- (80).- Consulta personal con el Dr. A.Di Giacomo ,Director Técnico de la Casa SANDERSON S.A.I.C.
- (81).- Consulta personal con el Dr.Di Giacomo ,(ya citado).
- (82).- Guido DE LUCA - "Caratterizzazione delle pectine commerciali" .Revista "Industria Conserve".Año XXVIII,N°2(Aprile-Giugno-1953).Publicazione ufficiale della Stazione Sperimentale per L'Industria delle Conserve Alimentari in Parma.
- (83).- OLSEN A,G.,STUEWER R.F.,FUEHLBERG E.R. y BEACH N.M. - "pectin Studies-Relation of combining weight to other properties of commercial pectins" . Industrial and Engeneering Chemistry 31,N°8,1015-1020(august,1939).
- (84).- KERTESZ Z.I. - obra citada .
- (85).- A.Di Giacomo - consulta personal.
- (86).- OLSEN y COLABORADORES - Ind.Eng.Chem.(1939)(ya citado).
- (87).- DE LUCA G. - Industria Conserve(1953).(ya citado).
- (88).- RISPOLI G. y DI GIACOMO A,- "La determinazione volumetrica delle pectine".Estratto dal N°3,1-8(luglio-settembre 1951), del Bollettino dei Laboratori Chimici Provinciali.Bologna.
- (89).- GLENN H.Joseph,Bulletin of the National Pharmaceutical Committee,

- (oct.1940) página 19.(citado en Rispoli y Di Giacomo N°3 página 6).
- (90).- RISPOLI G. y DI GIACOMO A. - folleto ya citado página N° 6.
- (91).- SCOTT Wilfred W. - "Standard Methods of Chemicals Analysis". 5th.Ed.,1891-1893(1940).
- (92).- JANSEN E.F., WAISBROT S.W. y E. RIETZ - "Errors in the Zeisel methoxyl values for pectin due to retained alcohol". Industrial and Engineering Chemistry, 16, 523(1944).
- (93).- EHRLICH F. y KOSMAHLY A. - Biochem.Z., 212, 162(1939)(citado en Kertesz página 234).
- (94).- MYERS P.B. y BAKER G.L. - University Delaware Agric.Expet. Station. Bull.N° 187(1934).(citado en Kertesz página 234).
- (95).- HINTON C.L. - obra ya citada.
- (96).- KERTESZ Z.I. - obra ya citada.
- (97).- BRAVERMAN J.B.S. - obra ya citada.
- (98).- EHRLICH F. y KOSMAHLY A. - Artículo ya citado.
- (99).- " " " " " " .
- (101)- MYERS P.B. y BAKER G.L. - Artículo ya citado.
- (100)- ROMEO G., Ann.Chim.Applicata, 23, 530, (1933)(del C.A., 28, 1955, (1934).
- (102)- OLSEN y COLABORADORES - Ind .Eng. Chem. (artículo citado).
- (103)- HINTON C.L. - obra citada.
- (104)- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (105)- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada.
- (106)- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (107)- DE LUCA Guido - "Industria Conserve", 28N°2 (1953).
- (108)- HINTON C.L. - obra citada.
- (109)- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (110)- RISPOLI G. y DI GIACOMO A. - folleto citado página N° 6.
- (111)- CARRE M.H. y HAYNES D. - Biochemical Journal, 16, 60, (1922),

- (112).- RIPA R. - "Die Pektinstoffe, Serger und Hempel", Braunschweig, (1937). (citado en Kertesz página 225).
- (113).- TREHAN Y.N. y AHMAD B. - J. Sci. Ind. Research (India), (1B), 6,16(1947) (citado por Kertesz página 225).
- (114).- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (115).- HINTON C.L. - obra citada.
- (116).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada.
- (117).- KERTESZ Z. I. - obra citada.
- (118).- FELLEBERG T. - Biochem. Z., 85,45(1918) (citado en Kertesz página 226).
- (119).- WICHMANN H.J. - Journal Assoc. Offic. Agr. Chemists, 8,23, (1924). (citado en Kertesz página 227)
- (120).- TUTIN F. - Biochemical Journal, 15,494, (1921).
- (121).- MEHLITZ A. - Konserven, Ind., 12,229(1925); 13,149(1926) (citado en Kertesz página 227).
- (122).- HINTON C.L. - obra citada.
- (123).- RIPA R. - obra citada.
- (124).- KERTESZ Z.I. - obra citada.
- (125).- EMMETT A.M. y CARRE M.H. - Biochem. Journal, 20,6(1926).
- (126).- APPLEMAN C.O. y CONRAD C. M. - Maryland Agr.Expt. Station Bull.N°291(1927) (citado en Kertesz página 227).
- (127).- HEINZE P. H. y APPLEMAN C. O. - Plant Physiol., 18,548(1943) (citado en Kertesz página 227).
- (128).- POORE H. D. - Industrial and Engineering Chemistry, 26,637, (1934).
- (129).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada.
- (130).- HINTON C.L. - obra citada.
- (131).- DE LUCA Guido - Artículo de "industria conserve" ya citado (1953).

- (132).- AHMANN C.F. y HOOKER H.D. - Industrial and Engineering Chemistry, 18, 412, (1926).
- (133).- HINTON L. C. - obra citada.
- (134).- KERTSZ Z.I. - obra citada .
- (135).- " " " " página 224 .
- (136).- DE LUCA Guido - Artículo de "Industria Conserve" ya citado, (1953).
- (137).- OLSEN Y COLABORADORES - Ind.Eng.Chem.(1939) (ya citado).
- (138).- DI GIACOMO y RISPOLI - Folleto citado (1951) página 6.
- (139).- HIRST E.L. - Journal Chem. Soc., 70 , (1942).
- (140).- COMMITTEE ON PECTIN STANDARDIZATION , Institute of Food Technologists, appointed in the autumn of 1948. (citado en Kertesz página 480).
- (141).- WEHLITZ M. - Z. Tech. Biol., 11, 134 (1925). (citado en Kertesz página 481).
- (142).- WILSON C.F. - Am. Food J., 21, 279, 313, (1926).
- (143).- KERTSZ Z.I. - obra citada.
- (144).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada.
- (145).- REGLAMENTO BROMATOLOGICO - Disposiciones Alimentarias de la Pcia. de Bs.As..La Plata, 1949, página 189.
- (146).- OGG W.G. - Dissertation, University of Cambridge (1925), (citado en Kertesz página 482).
- (147).- MYERS P.B. y BAKER G.L. - Delaware Agr. Expt. Sta., Bull. 149, (1927). (citado en Kertesz página 482).
- (148).- BAKER C. L. y WOODMANSEE C.W. - Delaware Agric.Expt.Station Bull. 272 (1948). (citado en Kertesz página 482).
- (149).- KERTSZ Z.I. - "The pectic substances" Ed. 1951 - obra citada página 491.
- (150).- BOGGS A.M. y JOHNSON G. - Food Industries, 19, 1067 (1947).

- (151).- TARR L.W. - Delaware Agr. Expt.Sta., Bull, 142, (1926) (citado en Kertesz página 496).
- (152).- BAKER G.L. - Industrial Eng. Chem., 18, 89, (1926).
- (153).- BAUER W.E. - "How the citrus industry measures the pectin jelly grade", Calif.Citograph, 30, 202 (1945) (citado por Braverman página 368).
- (154).- BRAVERMAN J.B.S. - "The citrus products", Ed.1949 (obra citada).
- (155).- Consulta personal con el Dr. Di Giacomo (Director Técnico de la Casa Sanderson S.A.I.C.)
- (156).- VENTURA J.A. - Tesis citada de la Fac. de Agronomía y Veto. de la Univ. de Bs.As., año 1946.
- (157).- DI GIACOMO - Consulta personal.
- (158).- Industrial Engineering Chemistry , 25, 699, (1933).
- (159).- OWENS H.S., LOTZKAR H., MERRILL R.C. y PETERSON M. - "Viscosities of pectin solutions" . Journal of the American Chemical Society, 66, 1178, (July, 1944).
- (160).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 161.
- (161).- OLSEN Y COLABORADORES - Artículo citado del Ind. and Eng. Chem. (1939).
- (162).- SAUER T. y SANZENBACHER K., Kolloid Z., 79, 55, (1937) (citado en Kertesz página 163).
- (163).- MYERS F.B. y BAKER G.L., Univ. Delaware Agric. Expt. Sta., Bull. N°149 (1927). (citado en Kertesz página 163).
- (164).- OWENS Y COLABORADORES - Artículo citado del J. Am. Chem. Soc., 66, 1178-1182 (1944).
- (165).- COLE G.M. y COX R.E. - U.S. Pat. 2.109.792 (1938) (del Kertesz página 487).
- (167).- KERTESZ Z.I. - obra citada páginas 467-470.

- (168).- OLSEN Y COLABORADORES - Artículo citado del Ind. and Eng. Chem.(1939).
- (169).- REGLAMENTO BROMATOLOGICO - Disposiciones alimentarias de la Pcia. de Bs. As., La Plata (1949), página 189.
- (170).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 472.
- (171).- DE LUCA Guido - Artículo citado de la revista "Industria Conserve" (1953).
- (172).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 474(1951) Tabla N° 72.
- (173).- RISPOLI y DI GIACOMO - Artículo del folleto N° 3 citado (1951).
- (174).- JOSEPH G.H. - Bull. Natl. Formulary Comm., 2, 20, (1940) (citado por Kertesz página 475).
- (175).- JEPPESEN C.R., EASTMOND E.J. y LOCAN H.G. - J. Optical Soc. Am., 34, 313, (1944). (citado en Kertesz página 475).
- (176).- FISH U.B. y DUSTMAN R.B. - Journal Am. Chem. Soc., 67, 1155, (1945).
- (177).- KERTESZ Z.I. - obra citada página 542-43.
- (178).- JOSEPH G.H. - Journal Soc. Chem. Ind., 49, 159, (1930).
- (179).- BRAVERMAN J.B.S. - obra citada página 368-69.
- (180).- LOTZKAR H. - MACLAY W.D. - "Pectin as an emulsifying agent". Industrial and Engineering Chemistry, 35, 1294 (1943).
- (181).- NATIONAL FORMULARY VIII - The National Formulary Committee, Washington, 1946. (citado en Kertesz página 473).
- (182).- HULL W.Q., LINDSAY C.W. y BAIER W.E. - "Chemicals from oranges". Industrial Eng. Chem., 45, N°5, 876, (mayo 1953).
- (183).- Anonymous - J. Am. Med. Assoc., 109, 1636, (1937). (citado en Kertesz página 565).
- (184).- SULLIVAN J.T. y MANVILLER - Am. J. Health, 27, 1108, (1937) (citado en Braverman página 369).

- (185).- HAYNES E., TOMPKINS C.A. , WASHBURN G. y WINTERS . - Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 36, 839, (1937). (citado en Kertesz página 569).
- (186).- OLSEN A.G. - Am. J. Digestive Diseases, 7, 515, (1940). (citado en Kertesz página 569).
- (187).- MARTIN G.S. y THOMPSON M.R. - U.S. Patent 2.366.742(1945); del C.A. 39, 3125(1945).
- (188).- BECHER R. y LEYA S. - Experientia, 2, 459, (1946) (citado en Kertesz página 573).
- (189).- Anonymous - J. Am. Med. Assoc., 143, 941, (1950) (citado en Kertesz página 573).
- (190).- RISPOLI y DI GIACOMO - folleto citado página 3 (1951).
- (191).- WELCH H., HIRSCH H.L. y TAGGART S.R., - Science News Letter, 56, 210(1947). (citado en Kertesz página 574).
- (192).- MACLAY W.D., SHEPHERD A.D. y LOTZKAR H. - "Use of pectin in Pharmaceutical Pastes and ointments". J. Am. Pharm. Assoc., 33, 113 (1944).
- (193).- JONES D.R. - Nature, 158, 625, (1946).
- (194).- ROOKER W.A. - "Fruit Pectin" , New York, Ed, 1928.
- (195).- "A Handbook on the uses of Nutr. jel. Powdered apple pectin" Speas Co. Kansas City, Missouri (1946). (citado en Kertesz página 578).
- (196).- WILSON C.W. - Rubber Age (New York) 51, 121(1942) y también patente U.S. N° 2.132.064. (citado en Braverman pág. 369).
- (197).- Consulta personal con el Dr. A. Di Giacomo.

- INDICE -

<u>1a. Parte:</u> INTRODUCCION	pág.	1
OBJETO DEL TRABAJO		2
SINOPSIS		3
<u>2a. Parte:</u> GENERALIDADES		4
CAPITULO I:DESCUBRIMIENTO Y ORIGEN de las sustancias pécticas		5
Papel fisiológico de las pectinas en el vegetal		8
CAPITULO II:CONSTITUCION QUIMICA		11
CAPITULO III:METODOS DE CARACTERIZACION Y DOSAJE		22
a)Método del peatato de calcio		22
Fundamento del método		22
Técnica		22
Discusión del método		23
b)Método de precipitación por acetona		23
Fundamento del método		24
Técnica		24
Discusión del método		24
c)Método de precipitación por alcohol		25
Fundamento del método		25
Técnica		25
Discusión del método		26
d)Otros métodos		27
<u>3a. Parte:</u> INDUSTRIA DE LAS PECTINAS		28
CAPITULO IV:FABRICACION		29
1.- Fabricación extranjera		29
a) Fuentes o materia prima		29
b) Zonas geográficas y volumen de producción		30

c) Proceso de fabricación de pectina cítrica	pág. 33
Otros detalles interesantes de la industria pectica	37
2.- Fabricación nacional	38
a) Fuentes o materia prima	38
b) Zonas geográficas y volumen de producción	39
c) Proceso de fabricación	39
<u>4a.:PARTE EXPERIMENTAL</u>	41
CAPITULO V: DETERMINACIONES ANALITICAS	42
a) DETERMINACION DE CENIZAS	43
Técnica empleada	43
Resultados experimentales obtenidos	44
b) DETERMINACION DE HUMEDAD	44
Técnica empleada	44
Resultados experimentales obtenidos	44
c) DETERMINACION DEL CONTENIDO EN METOXILOS	49
Discusión del método	49
Técnica empleada	51
Resultados experimentales obtenidos	51
d) DETERMINACION DE SUSTANCIAS PECTICAS COMO PECTATO DE CALCIO	55
Discusión del método	55
Técnica empleada	59
Resultados experimentales obtenidos	59
e) DETERMINACION DE LA ACIDEZ TOTAL O ACIDO POLIGALACTURONICO	60
Discusión del método	60
Técnica empleada	60
Fórmula empleada	64
Resultados experimentales obtenidos	64
f) DETERMINACION DE LA ACIDEZ LIBRE	69

Resultados experimentales obtenidos	pág. 69
g) DETERMINACION DEL pH DE SOLUCIONES AL 1 %	69
Resultados experimentales obtenidos	69
h) DETERMINACION DEL PESO EQUIVALENTE O PESO DE COMBINACION	69
Resultados experimentales obtenidos	70
i) DETERMINACION DEL GRADO DE GELATINIZACION O "FUERZA" DE JALEA	74
Discusión del método	74
Técnica empleada	77
Descripción del gelómetro y su funcionamiento	77
Preparación del aparato para su uso	80
Preparación de las jaleas "test"	81
Prueba de las jaleas	82
Fórmula empleada para hallar el grado	83
Resultados experimentales obtenidos	83
j) DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD	85
Discusión del método	85
Técnica empleada	88
Resultados experimentales obtenidos	89
k) DETERMINACION DEL "SETTING TIME"	96
Técnica empleada	97
Resultados experimentales obtenidos	98
CAPITULO VI: COMPOSICION QUIMICA Y ALGUNAS PROPIEDADES DE PECTINAS COMERCIALES	99
<u>5a. Parte: USOS Y APLICACIONES</u>	108
CAPITULO VIII: USOS Y APLICACIONES	109
1.- En el extranjero	109
a) Sus usos y aplicaciones en la alimentación	109
b) Sus usos y aplicaciones en el campo médico y farmacéutico	110

c) Sus usos y aplicaciones en otras industrias y actividades	pág	113
2.- En nuestro país		114
<u>6a. Parte: CONCLUSION</u>		115
CAPITULO VIII: CONCLUSIONES		116
CAPITULO IX: Bibliografía		122
Indice		133

-o-o-o-
-o-o-
-o-