

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Incorporada a la U.N.A.M.

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**"ESTUDIO Y OBTENCION DE LAS PECTINAS EN EL
LABORATORIO A PARTIR DE LA CASCARA
DE NARANJA"**

**TESIS PARA OPTAR
POR EL TITULO DE**

QUIMICO

PEDRO VERA CERVERA

1962



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis Padres,

Dr. PEDRO VERA MANCILLA y JULIETA CERVERA DE VERA,
Con todo mi cariño y agradecimiento

A mis Hermanos

A mi Abuelita y todos mis familiares

*Al Sr. Ing. Quim. ALBERTO GARDUÑO II, y esposa, Sra. Quim. ADELA
S. de GARDUÑO, por su ayuda y facilidades para la realización de este
trabajo.*

Al Personal de GLUCOSA, S. A.

A mis Maestros, Compañeros y Amigos

A MARIA AMELIA

C O N T E N I D O

I. Introducción	15
II. A) Breve Historia	19
B) Definiciones y Nomenclatura	20
III. A) Propiedades de las Pectinas	25
B) Métodos de Identificación	32
IV. A) Usos Industriales de las Pectinas	37
B) Principales Métodos de Fabricación	39
V. Obtención de las Pectinas en el Laboratorio a Partir de la Cáscara de Naranja.	
A) Método Usado	47
B) Comparación de los Datos Obtenidos con Diversas Variedades de Cáscara de Naranja	61
VI. Conclusiones	73
VII. Bibliografía	77

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

El objeto de este trabajo fue estudiar las posibilidades de obtención de las pectinas, substancias extensamente usadas en las industrias alimenticia y farmacéutica y que no se fabrican en las cantidades necesarias en nuestro país, a partir de un desperdicio insuficientemente industrializado: la cáscara de naranja.

En la actualidad en México se tienen grandes cantidades de cáscara de naranja de las cuales sólo se emplea una pequeña parte para forraje y para extraerle el aceite esencial, tirándose o quemándose la mayor parte debido a las dificultades que presenta su almacenamiento, pues es necesario secarla para evitar que se fermente.

Aunque las pectinas se pueden extraer industrialmente de muchas otras frutas, tales como la manzana, perón, membrillo y algunos cítricos como el limón, toronja y lima; se escogió la naranja debido a que es una de las frutas que más se produce en nuestro país, ocupando el mismo uno de los primeros lugares en la producción mundial de la naranja, según lo muestran los datos siguientes.

PRODUCCIÓN MUNDIAL DE LA NARANJA (En miles de cajas)

País	Produc. Prom.	Produc. Prom.	1957
	1935-39	1950-54	
Estados Unidos	67,034	127,195	133,000
España	24,167	37,340	40,048
Japón	15,895	15,959	26,790
Italia	11,701	20,275	23,350
México	4,761	17,298	20,700
Brasil	23,000	33,882	20,600
Argentina	9,212	12,489	19,804

Datos tomados de: "The Orange", W. B. Sinclair-Univ. of California Press, p. 5-6, 1961.

Este incremento en la producción de naranja en México en los últimos años fue debido principalmente a la mejora de las técnicas de cultivo, al empleo de nuevas variedades mejoradas y al uso de fertilizantes e insecticidas. En la tabla que aparece a continuación se observa el gran incremento que ha tenido el cultivo y la producción de esta fruta en México, factor que ofrece grandes perspectivas para su aprovechamiento industrial.

PRODUCCION DE LA NARANJA EN MEXICO DE 1949 a 1959

Año	Árboles en producción	Kilogramos	Kg por árbol
1949	5 113,642	411 197,459	80,09
1959	1611,595	673 153,149	41,99
Incremento:	1 107,963	262 955,680	

Datos tomados de: Revista de Estadística de la Secretaría de Industria y Comercio, México, D. F., febrero de 1960, p. 107.

Se observa en la tabla anterior que aunque la producción aumentó considerablemente en los últimos 10 años (63,9%), la producción en Kg por árbol disminuyó, esto es debido a que en los últimos años se han sembrado grandes cantidades de árboles que empiezan a producir dentro de algunos años.

Esta producción de 1959 se reparte principalmente en los Estados de Nuevo León con 215 911,390 Kg., Veracruz con 192 265,120 Kg., San Luis Potosí con 59 077,115 Kg., Jalisco con 22 070,773 Kg. y en menor proporción en Tamaulipas, Puebla, Yucatán, Chiapas y Michoacán.

Como para ubicar una industria uno de los factores principales es la disponibilidad y calidad de la materia prima, uno de los propósitos principales fue investigar si la materia prima disponible en nuestro país era apta para una industrialización organizada de la misma y que las pectinas obtenidas a partir de ella eran de la calidad necesaria de las requeridas en las industrias que las emplean.

En la parte final de este trabajo se hace un estudio comparativo entre las pectinas obtenidas en el laboratorio a partir de cáscara de naranjas de México con pectinas comerciales extranjeras.

CAPÍTULO II

A. BREVE HISTORIA

B. DEFINICIONES Y NOMENCLATURA

A. BREVE HISTORIA

El descubrimiento de las pectinas (tempo de substancias muy difundidas en las plantas) se acredita a M. Vauquelin en el año de 1790, en un trabajo sobre el tamarindo, del cual logró aislar una substancia gelatinosa por extracción de la pulpa de la fruta con agua caliente, pero no dio mucha importancia a estas substancias. En 1825 H. Braconnot, hizo un estudio muy detallado de estas substancias y aisló gran variedad de ellas a partir de diferentes frutas, raíces y algunos tejidos vegetales, demostró además que la formación de las jaleas con ciertos jugos de frutas en presencia de azúcar se debía a las pectinas.

Las investigaciones en la química de las pectinas durante el siglo pasado se puede decir que fueron muy escasas, pero en los últimos 40 años del siglo actual, las investigaciones químicas y físicas de estas substancias han tenido gran incremento, se les han descubierto gran número de aplicaciones y propiedades y se les ha designado una nomenclatura oficial.

Entre los principales investigadores podemos nombrar a Ehrlich que en 1917 propuso diferentes estructuras moleculares para las pectinas y varios métodos para obtenerlas industrialmente. A Susharipa que en 1921 dio gran impulso a las investigaciones sobre las pectinas estableciendo sus principales propiedades físicas y químicas. A Nariji, Paton y Link que en 1925 establecieron diferentes hipótesis para la estructura de las pectinas. A Carré en 1926 estableció varios métodos analíticos cualitativos y cuantitativos para determinar la calidad de estas substancias aun en uso. A. S. Morrell, L. Baur y K. P. Link que en 1933 establecieron de una manera definitiva la estructura molecular de estas substancias. Y finalmente a Z. I. Kertesz que en 1951 hizo un resumen completo de todas las propiedades, composición química, métodos analíticos y métodos de fabricación de las pectinas.

En el aspecto industrial no fue sino hasta el año de 1903 en que se empezaron a fabricar industrialmente las pectinas en Alemania, a partir del ba-

gato de manzana. Durante esos años se crearon varias fábricas de pectinas en diferentes países de Europa, fabricándose ya en 1910 en Inglaterra pectina en polvo en mayor escala. En los Estados Unidos en 1913 R. Douglas patentó un proceso para obtener extracto líquido de pectina de manzana, este producto tuvo una gran demanda, principalmente entre las amas de casa que lo empleaban para la elaboración de postres, talesas y conservas, esto impulsó el establecimiento en ese país de varias fábricas de pectina de manzana. En 1926, en California, gran región productora de naranja y donde se disponía de grandes cantidades de cascarilla de naranja como residuo de la elaboración de jugos de cítricos concentrados, se estableció la primera fábrica que obtenía la pectina a partir de frutas cítricas, ya que, además de naranja empleaban para fabricarlas cascarrillas de toronja y limón.

Desde el establecimiento de esta fábrica en California, el uso de la cascarilla de naranja para la fabricación de pectina ha ido desplazando el uso del bagazo de manzana, debido a su mayor contenido de pectina, menor costo, por no contener almidón que dificulta su extracción y por las mayores cantidades disponibles de este material como residuo industrial. En la actualidad cerca del 80% de la pectina producida en el mundo proviene según Kestens de la cascarilla de las frutas cítricas y principalmente de la naranja.

Actualmente la importancia de la industria de la fabricación de pectinas resulta a la vista, solamente en los Estados Unidos se producen 3000000 de Kg. anualmente, producción que se consume en ese país en su mayor parte en las industrias de conservación de alimentos, confitería y farmacéutica. Se han establecido en los últimos años en otros países de todo el mundo como por ej.; Dinamarca, Brasil, Australia, Israel y la India, grandes fábricas de pectinas a partir de frutas cítricas, empleando en su fabricación diversos procesos patentados.

B. DEFINICIONES Y NOMENCLATURA

El término "PECTINA" dado por Bravonnot a estas substancias proviene de la palabra griega "PECTOS" que significa "vascular o adhilitar", debido a que forman con agua gelas sólidas.

A medida en que se fueron sucediendo los descubrimientos de estas substancias, los investigadores daban diversos nombres a las substancias por ellos obtenidas, esto dio origen a la existencia de una gran variedad de nombres que en muchos casos estan aplicados a una sola substancia causando confusiones.

Debido a esto, la Sociedad Americana de Química (A.C.S.) nombró un comité para que estableciera una nomenclatura, la cual en términos generales expresaba lo siguiente: "La pectina incluye las substancias metiladas usadas en la elaboración de las jaleas; la protopectina es un derivado de la pectina; y los ácidos péticos son las substancias formadas por la demetilación completa y la carboxilación completa o parcial de las pectinas". Esta nomenclatura no tuvo aceptación general, debido a que era muy confusa.

En 1944 la misma Sociedad Americana de Química, debido a que las investigaciones químicas de las pectinas habían avanzado considerablemente, hizo una revisión de la nomenclatura anterior y estableció una nueva nomenclatura la que se considera como oficial y es aceptada en casi todos los países. Las definiciones establecidas por esta nomenclatura son las siguientes:

Substancias péticas. El término "substancias péticas" designa a un grupo de substancias complejas coloidales, derivadas de los carbohidratos, que se encuentran o se preparan a partir de las plantas y contienen una gran proporción de unidades de ácido galacturónico unidas en cadena. Los grupos carboxilo de los ácidos poligalacturónicos pueden estar parcialmente esterificadas por grupos metilo y parcial o totalmente neutralizados por una o más bases. El término "substancias péticas" parece ser la designación más apropiada para este grupo de compuestos que se designaban de una manera general como pectinas.

Las substancias péticas se definen como derivados de los carbohidratos y de una manera general se diferencian de los polisacáridos en que poseen grupos carboxilos que son parte de las unidades de ácido anhidrogalacturónico característico de todas las substancias péticas, puesto que (teóricamente al menos) el ácido galacturónico de las plantas proviene de una oxidación del grupo alcoholílico del carbono 6 de la galactosa; el ácido galacturónico y las substancias péticas se consideran como derivados de los carbohidratos.

Protopectina: Este término se aplica a la substancia pética madre que se encuentra en estado natural en las plantas, y que, bajo hidrólisis restringida produce ácidos péticos.

La protopectina aparece en los frutos verdes que han alcanzado su tamaño completo; por una maduración subsiguiente es hidrolizada por acción enzimática produciendo pectina; si el proceso de maduración continúa, la mayor parte de la pectina se descompone en alcohol metílico y ácidos péticos, y si éste sigue termina en ácidos péticos demetilados, de tal manera que las frutas muy

maduras a veces no contienen pectinas. Como la protopectina es la substancia que une o da cohesión a las células, su transformación en pectina soluble, trae como consecuencia la disminución de la consistencia del tejido de la fruta. Phaff y Joslyn (15), sostienen que la protopectina se encuentra en la planta en una capa media intercelular conocida con el nombre de "laminilla media" y en la pared primaria del tejido meristemático y parenquimatoso. Estudios posteriores han demostrado que la protopectina que se encuentra en la planta principalmente en la forma de pectato de calcio, tiene un papel muy importante en la estructura y sostén de los tejidos vegetales.

Ácidos pectínicos: Son aquellos ácidos poligalacturónicos que contienen diferentes proporciones de grupos de éster metílico. Los ácidos pectínicos bajo condiciones favorables, son capaces de formar jaleas con azúcar y ácido.

Pectinas: Este término designa a aquellos ácidos pectínicos solubles en agua, con diferentes contenidos de éster metílico y diferentes grados de neutralización, los cuales forman jaleas bajo condiciones favorables con azúcar y ácido.

De estos tipos de compuestos, la pectina solamente tiene valor comercial, aunque algunas de las substancias pecticas mencionadas, se emplean en la actualidad para síntesis de laboratorio y algunos procesos industriales.

Ácido pectico: Este término es aplicado a substancias pecticas compuestas de ácidos galacturónicos libres de grupos de éster metílico. Sus sales pueden ser pectatos ácidos o normales.

Protopectinasa: Es usado para describir la enzima que convierte la protopectina en producto soluble. También se conoce por los nombres de "Pectonasa" o "Propectinasa".

Pectinesterasa: También llamada "Pectinmetilesterasa", describe a la enzima que actua como catalizador de la hidrólisis de los grupos éster de las substancias pecticas, para dar metanol y ácido pectico.

Poligalacturonasa: Se emplea este término para describir la enzima que cataliza la hidrólisis de los grupos o uniones glucosídicas entre los residuos deesterificados de las substancias pecticas.

CAPITULO III

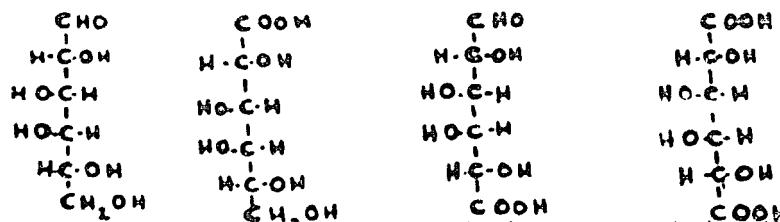
- A. PROPIEDADES DE LAS PECTINAS**
- B. METODOS DE IDENTIFICACION**

A. PROPIEDADES DE LAS PECTINAS

ESTRUCTURA MOLECULAR:

Las pectinas como se mencionó anteriormente son carbohidratos, ya que pertenecen a un grupo de éstos que son los polisacáridos, constituidos en su mayor parte por la asociación de una o más clases de azúcares. Los azúcares tienen por fórmula general $(\text{CH}_2\text{O})_n$, conteniendo simultáneamente los grupos carboxilo y oxihidrilo.

Por oxidación de los grupos terminales de los azúcares en los carbonos 1 ó 6 o de ambos, pueden formarse varios ácidos como por ej.: de la d-galactosa por oxidación se obtiene el ácido d-galacturónico, piedra fundamental de las substancias pecticas.

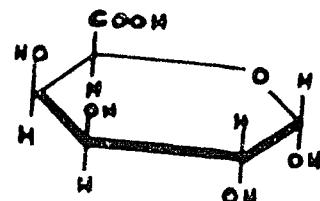
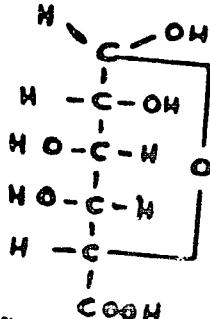


— d-galactosa — ácido galactómico — ácido d-galacturónico — ácido muéco —

De acuerdo con las definiciones del capítulo anterior, la estructura de las substancias pecticas está formada por unidades de ácido anhidrogalacturónico unidas entre sí en cadena; es por eso que las pectinas se clasifican en el grupo de los polisacáridos y presentan propiedades similares a las de este ácido, ya que casi todas las preparaciones de pectina cruda contienen del 20 al 60% en base seca, de ácido galacturónico.

El ácido galacturónico presenta 3 isómenos: Dextro, Levo y Dextro-Levo; sólo la forma Dextro se ha encontrado en productos naturales. El ácido d-galacturónico como derivado de una aldosa puede presentar además las formas piramidal y furanosa. Aparentemente el ácido d-galacturónico sólo se encuentra en forma piramidal en los productos naturales, ya que la forma furanosa aún no se ha encontrado en estas substancias. La forma piramidal del ácido d-galacturónico

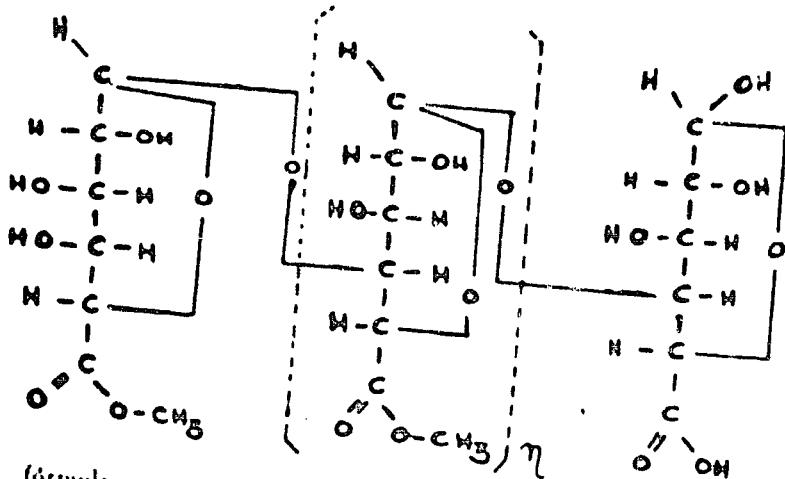
Se presenta de la siguiente manera:



Desde el descubrimiento de la pectina hace 170 años los diferentes investigadores iban proponiendo distintas estructuras moleculares, y solo hasta hace pocos años fue establecida su estructura molecular de una forma definitiva.

En 1930 Meyer y Mark, dedujeron que las unidades de ácido galacturónico constituyan a las pectinas, unidas en forma similar a la celulosa, o sea, formando grandes cadenas unidas por ligaduras glucosídicas. Smidenski, en este mismo año, dedujo que las unidades de ácido galacturónico se encontraban polimerizadas en una cadena similar a las unidades de glucosa en el almidón y la celulosa.

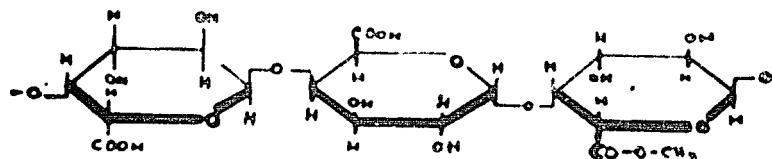
Hubo muchas hipótesis acerca de la estructura de la pectina durante los últimos años, pero la estructura actualmente recomendada y aceptada por todos los investigadores es la fórmula propuesta por Morell, Baur y Link (16), la fórmula estructural es como sigue:



Fórmula estructural de la pectina según Morell, Baur y Link

Como se observa en la fórmula anterior, el ácido galacturónico puede estar esterificado en algunas de las unidades unidas en cadena.

Las verdaderas relaciones espaciales entre los constituyentes de la fórmula de las pectinas, están mejor representados en la fórmula sugerida por Haworth (17), y es la que se emplea en la actualidad, esta fórmula es como sigue:



— parte de la estructura en cadena de un ácido poligalacturónico (ácido pectico) esterificado —

El número de unidades que constituyen la cadena de la molécula de la pectina, es aún materia de discusión puesto que varía grandemente. Esto se debe principalmente al diferente origen de las substancias pecticas, al método de obtención y al método empleado para determinar el peso molecular. Además durante la preparación de las pectinas ocurren fraccionamientos de la estructura debidos a agentes físicos y químicos, por lo que las propiedades químicas de la pectina varían grandemente con el método de preparación.

Algunos investigadores como Schneider, Henglein y Bock, creen que aproximadamente la estructura de la pectina está formada por 80 unidades de ácido galacturónico; otros piensan que es un número mayor o menor de unidades las que componen la estructura básica. Recientes estudios sobre la viscosidad de las pectinas, han demostrado que existen aproximadamente de 200 a 300 unidades de ácido galacturónico en cadena. (A)

Las pectinas que provienen de fuentes distintas pueden diferir entre sí debido a su diferente contenido de grupos ácido libre y éster metílico.

Puesto que estas substancias se encuentran en las plantas intimamente unidas con la celulosa, algunos investigadores pensaban que las substancias pecticas tenían relación química con la celulosa y las llamaron "Pectocelulosas"; sin embargo la celulosa puede disolverse por medio del reactivo de Schweitzer, quedando las substancias pecticas y una redecilla fina sin disolverse. Esto mismo sucede con la arabinosa y la galactana, substancias que se encuentran en los tejidos vegetales unidas a las pectinas, pero se han logrado aislar, quedando con esto demostrado que no tienen ninguna relación química con las pectinas. (6)

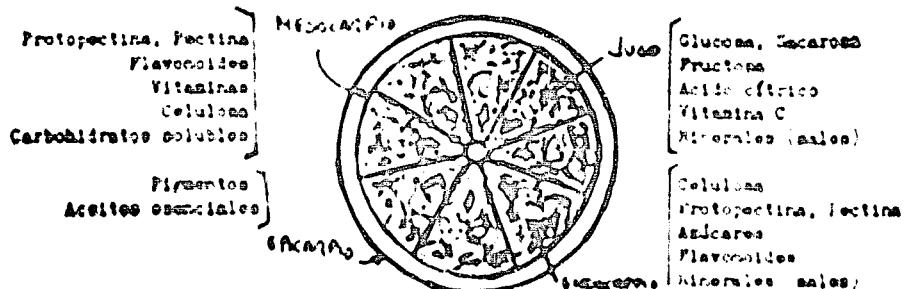
ESTADO NATURAL:

Las substancias pecticas se encuentran por decirlo así en casi todos los tejidos vegetales, tales como; raíces, tallos, hojas y principalmente frutos. La proporción en que se encuentran en dichos tejidos varía considerablemente según el género de planta, variando aún en una misma especie.

Las funciones de las pectinas en las plantas desde el punto de vista fisiológico, se deben principalmente a que es un colágeno natural del tipo hidrolizable y juega un papel muy importante durante el desarrollo de los frutos en sus primeras etapas cuando las células están a una distancia comparativamente grande de los vasos conductores del agua, las substancias pecticas, transfieren el agua a dichas células más fácil y rápidamente que por ósmosis. Otra función importante de las pectinas es que son base de sostén de las células en los tejidos jóvenes de las plantas, ya que forman una especie de cemento que une a dichas células entre sí, dándoles consistencia, este fenómeno se ve de una manera clara en el proceso de maduración de los frutos, en el que las substancias pecticas se van degradando cuando va madurando el fruto, hasta perder este su consistencia.

El proceso de formación de las pectinas en los frutos aun no se ha aclarado, pero se sabe que está intimamente ligado al desarrollo de los tejidos jóvenes o primarios de las plantas, ya que en los tejidos adultos, como las cortezas, las pectinas desaparecen o se degradan para darle al tejido exterior mayor dureza. Una hipótesis de la formación de las pectinas en las plantas, es la que supone que se forman a partir de la galactosa que se encuentra en los tejidos vegetales, y esta por medio de una oxidación catalítica se transforma en ácido galactúrico, que se polimeriza y da origen a todas las substancias pecticas.

En el caso de la naranja, objeto principal de este trabajo, las substancias pecticas se encuentran distribuidas en el fruto como lo muestra la figura siguiente:



La naranja tiene una capa exterior de celdillas epidérmicas con una cútina gruesa de substancias resistentes que le dan protección al fruto, debajo de esta epidermis se encuentra el Epicarpio, que es una capa parenquimatosa formada principalmente por cloroplastos o pigmentos colorantes del fruto y por numerosos pores que contienen a los aceites esenciales. Penetrando más en el interior de la fruta, se llega a una capa blanquecina, de consistencia espumosa, de diferente espesor según el fruto llamada Mesocarpio; esta porción representa del 20 al 60% del volumen total del fruto; está constituida por células de tamaño y forma regulares con grandes espacios intercelulares, estos espacios se encuentran principalmente "rellenos" por pectina, ya que, el Mesocarpio es la parte del fruto que tiene mayor proporción de pectinas siendo la parte que se emplea para obtenerlas industrialmente.

A medida que el fruto va madurando, el contenido de pectina va disminuyendo gradualmente debido a la degradación que sobre ellas ejerce la poligalacturonasa; sin embargo, existe un punto de madurez óptima, en el cual, es conveniente comercialmente cosechar la naranja para obtener el jugo que es el componente más valioso y una buena proporción de pectina.

La pectina no se encuentra en estado puro en los tejidos vegetales, sino que se encuentra mezclada a diversas substancias que la impurifican, tales como: Celulosa, azúcares, minerales (principalmente sales de calcio y magnesio) y otras substancias, es por esto que para obtenerlas en estado puro se necesita extraerlas del tejido vegetal, y después, por diferentes procesos, separarlas de las substancias que la impurifican.

Según Kesterson y Hendrickson (7), que hicieron varios análisis de cáscaras de naranja, un análisis promedio de la cáscara de naranja sería:

Agua	86	a	92%
Azúcares	5		8%
Pectina	1		2%
Glucósidos	0.1		1.5%
Pentosanas	0.8		1.2%
Ácido cítrico	0.7		1.5%
Fibra	0.6		0.9%
Proteínas	0.6		0.8%
Grasa	0.2		0.5%
Aceite esencial	0.2		0.5%
Minerales	0.5		0.9%

La parte interior o comestible de la naranja, tiene cantidades muy pequeñas de pectina, que se encuentra principalmente en los carpelos que contienen el jugo, mezclándose con este cuando se extrae de la fruta, quedando suspendidas en el mismo, por lo que, cuando se desea obtener un jugo completamente claro, hay que eliminar la pectina suspendida en él, ya que, es la causante de su turbidez. Repartidas proporcionalmente en el interior del fruto, se encuentran las semillas, de las cuales se puede extractar aceite.

Evidentemente que el contenido de sustancias pecticas en la naranja depende de varios factores, los principales son: *Variedad*, según la variedad de naranja puede ser su contenido de pectina ya que todas las variedades tienen diferente grosor de cáscara variando por consiguiente su contenido de pectina. Tenemos por ejemplo: De una naranja "Washington Navel" (o de ombligo) se pueden obtener 3 a 4 veces más de pectina que de una naranja con cáscara muy delgada como la "corriente". *Madurez*, como se vio anteriormente el contenido de sustancias pecticas disminuye proporcionalmente según la madurez del fruto. *Clima y cultivo*, factores que influyen grandemente en el desarrollo del fruto y por consiguiente en el contenido de pectina del mismo.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

La pectina es un coloide natural, hidrófilo, reversible, es decir, puede disolverse en agua, precipitarse, secose y volverse a disolver sin afectar sus propiedades.

La pectina es soluble en agua y en ella se dispersa para dar soluciones muy viscosas, esta solubilidad disminuye cuando aumenta su tamaño molecular. En solución, las pectinas presentan grandes áreas superficiales en sus partículas o micelas, presentando enormes fuerzas superficiales que están relacionadas con su carga eléctrica negativa. Esta carga varía según la proporción de grupos carboxilo libres y es aparentemente responsable de la rápida precipitación de las pectinas con electrolitos de diferentes potenciales eléctricos.

La pectina es insoluble en alcohol, acetona, etc. y casi todos los disolventes orgánicos.

Algunos electrolitos como: Cloruro de Aluminio, Sulfato de Amonio, Sulfato de Cobre, Cloruro ferroso, Sulfato de Magnesio y Sulfato de Aluminio, precipitan a la pectina en solución, en condiciones apropiadas de pH y concentración, en este caso se presenta más bien una coagulación semejante a la

que ocurre cuando a ciertos coloides se les añade un electrolito apropiado que neutraliza las cargas, trayendo por consecuencia una precipitación por el aumento de volumen de las partículas que se unen entre sí.

Como la principal propiedad de las pectinas en el aspecto industrial, es su habilidad para formar jaleas (según Kertesz (A), del 45 al 90% de la producción mundial de pectina se emplea en la fabricación de jaleas, conservas y mermeladas), se mencionará brevemente a continuación la teoría de la formación de dichas jaleas de pectina.

TEORIA DE LA FORMACION DE LAS JALEAS DE PECTINA:

La definición de jalea, según el Formulario Nacional de E. U., es: "La jalea es un alimento semisólido hecho de no menos de 45 partes en peso de jugo de fruta y 55 partes de azúcar; esta mezcla se concentra a no menos del 65% de sólidos totales solubles". La formación de dichas jaleas es un fenómeno muy complejo, aun en la actualidad no se sabe con exactitud como se lleva a cabo; el conocimiento más generalizado que se tiene es el siguiente:

Se sabe que 3 sustancias son esenciales para la formación de una jalea normal de fruta y azúcar: 1.- Pectina. 2.- Ácido. 3.- Azúcar. El producto formado por estos constituyentes no es un compuesto químico estable definido, ya que, la jalea se puede disolver completamente en agua caliente y separar sus componentes por medios apropiados, pudiéndose emplear la misma pectina para fabricar otra jalea igual.

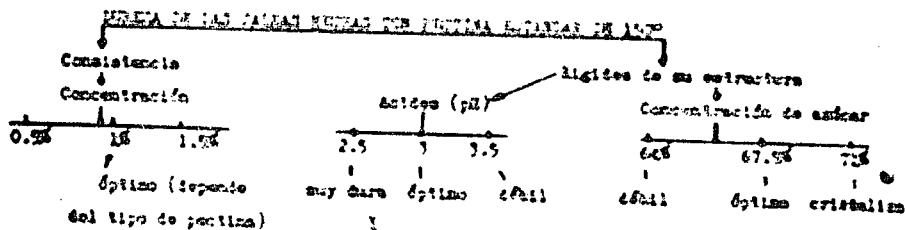
Algunos investigadores, como Phaff y Joslyn (15), consideran la formación de la jalea como un fenómeno coloidal debido a que la pectina siendo un coloide hidrofílico de carga negativa, se estabiliza con una capa de agua que rodea a las mezclas individualmente, y la formación de la jalea según esta hipótesis se efectúa al adicionar la pectina en forma de mezclas ramificadas al azúcar que actúa como agente deshidratante y, en presencia de los iones

H^+ proporcionados por el ácido que reducen la carga negativa de la pectina, resulta la coalescencia de la pectina en forma de redillas de fibras.

A. G. Olsen en 1933 sostuvo la teoría comprobada por Joseph (H) y otros, en la que se dice que la pectina para formar jaleas con azúcar y ácido, necesita tener un tamaño molecular adecuado, ya que cualquier tratamiento que reduzca este tamaño durante el proceso de fabricación, reduce el poder gelificante de la pectina. También como la pectina pura contiene aproximadamente el

11% de metoxilo (-OCH₃), si este contenido decrece por cualquier medio, su poder gelificante también decrece y la pectina no precipita, o precipita fuera de la solución, cuando este contenido de metoxilo se reduce a 3 o 4% se tiene que variar el pH, ya que para las pectinas con 10-11% de metoxilo se necesita un pH de 3.5 (en la jalea) y para las pectinas con 5% de metoxilo se necesita un pH de 2.9.

Las condiciones óptimas para la fijación de una jalea de pectina nos las da la siguiente gráfica hecha por Désirée (G.):



Otro tipo diferente de jalea es el que forman las pectinas con un contenido bajo de metoxilos. Desde 1930 se han venido estudiando este tipo de pectinas y se ha observado que al disminuir el contenido de metoxilo de ellas, los grupos carboxilo quedan sumamente sensibles, principalmente a cierto tipo de sales de calcio y magnesio, pudiendo formar jaleas con estas sales en ausencia de azúcar, ya que, los grupos carboxilo libres, reaccionan con el calcio y magnesio estableciéndole una ligadura cruzada de calcio con la pectina, constituyendo así la jalea.

B. MÉTODOS DE IDENTIFICACIÓN

Estos pueden ser cualitativos y cuantitativos.

I. CUALITATIVOS:

a) *Con alcohol etílico*. Este es el método más antiguo, se basa en la precipitación de las pectinas en el alcohol. Se usa en la práctica para saber estimativamente la proporción de pectina en los tejidos. Consiste principalmente

en dividir el tejido en partes muy pequeñas para facilitar la extracción; se lava con agua para eliminar impurezas y después se trata con una solución de Ácido Clorhídrico 0,1 N en proporción de 50 ml. de solución por gramo de muestra seca, se mantiene a 90 °C. durante 30 minutos, después se filtra el extracto y se precipita con alcohol etílico al 80% en proporción de 2/1 en volumen. Según sea el contenido de pectina es el volumen del precipitado.

b) *Con solución amoniacal al 2% de Rojo de Rutenio:* Este es un colorante específico para las substancias péticas (con excepción del glicógeno y la cellosa) y se emplea principalmente en estudios microscópicos de los tejidos vegetales.

c) *Con permanganato de potasio:* Se emplea principalmente para distinguir a la pectina de ciertas gomas como: tragacanto, arábiga, agar, etc. Debido a su reacción con una solución al 0,2% de permanganato de potasio. Consiste en calentar en un tubo de ensayo un poco de solución con pectina con unas gotas de la solución de permanganato al punto de ebullición, presentando las pectinas una coloración verde claro fluorescente.

d) *Empleando ácido:* Consiste principalmente en adicionar unas cuantas gotas de una solución de hidróxido de potasio al 2% a 1 ml. de solución de pectina (aprox. al 0,5%), formándose inmediatamente una coloración amarillo intenso que dura aproximadamente 1 - minutos. Esta reacción no se emplea en soluciones muy diluidas.

2. CUANTITATIVOS:

Consisten principalmente en extraer la pectina del tejido vegetal por medio de una solución ácida, precipitándola posteriormente y cuantéandola por cualquiera de los métodos que se mencionarán.

a) *Precipitación con etanol:* a 50 ml. de solución de substancias péticas (que contengan aprox. de 0,1 a 0,25 g. de pectina) se les adiciona ácido clorhídrico, hasta tener una normalidad aproximada de 0,15; se mezcla y se le adicionan 100 ml. de alcohol al 95%, dejando reposar una hora, se filtra, y el precipitado se lava con una solución de alcohol al 50% ligeramente acidulado con ácido clorhídrico. A continuación se procede a disolver el precipitado con agua muy caliente de manera que el filtrado dé aproximadamente 50 ml. (se añaden unas cuantas gotas de hidróxido de sodio para ayudar a la disolución del precipitado), el filtrado se neutraliza y se afora a 50 ml., se vuelve

a precipitar con etanol filtrando y lavando el precipitado igual que la primera vez, lavando finalmente con alcohol al 95%, se disuelve en agua caliente el precipitado, y se pasa a un crisol previamente tarado, se mete a la estufa a 105°C. hasta peso constante, se incinera la muestra con el mechero y se vuelve a pesar, la diferencia de pesos es la cantidad de substancias pecticas de la muestra.

b) *Precipitación con sales de calcio.* Consiste en precipitar las substancias pecticas de una solución con una sal de calcio de molaridad conocida, las substancias pecticas precipitan como pectato de calcio, que se filtra, pesa y cuantifica. Este método sólo se menciona sin detalles debido a que sólo es exacto a muy bajas concentraciones de substancias pecticas, siendo muy largo y tedioso.

c) *Determinación del contenido de ácido galacturónico.* Por este método se cuanta la cantidad de burrido de carbono desprendido durante la hidrólisis del ácido galacturónico, conociendo así la pureza de una pectina. Este método fue el que se empleó en este trabajo y está descrito detalladamente al final del mismo.

CAPÍTULO IV

- A. USOS INDUSTRIALES DE LAS PECTINAS**
- B. PRINCIPALES MÉTODOS DE FABRICACIÓN**

A. USOS INDUSTRIALES DE LAS PECTINAS

UBSTANCIAS PECTICAS COMERCIALES:

Aquí se mencionarán únicamente las pectinas comerciales que se encuentran en la actualidad en el mercado.

- *Extracto líquido de pectina de 5%*: Es un líquido de color ámbar, muy viscoso, el cual en su mayor parte se vende en frascos. Hace algunos años se fabricaba en mayor escala, pero ha venido decayendo su uso debido a su poco poder gelificante en relación a su volumen.

Pectinas de 100 y 150: Son polvos de color blanco marfil cuando provienen de cítricos, y de color ámbar cuando provienen de manzana. Son las pectinas más extensamente usadas en la industria. Existen dos tipos de estas pectinas: De fraguado lento (slow set), empleadas principalmente en la fabricación de conservas y mermeladas, y de fraguado rápido (rapid set) usada en la fabricación de dulces en moldes donde se necesita un fraguado muy rápido.

Pectinas de bajo metoxilo (L.M.) de 150: De gran uso en los últimos años debido a la propiedad que tienen de formar jaleas en ausencia de azúcar, como se mencionará más adelante tienen muchas aplicaciones. Se fabrican industrialmente por desmetilación parcial de las pectinas durante el proceso de fabricación. Se venden en forma de polvo de color blanco marfil.

Pectinas para uso farmacéutico: Generalmente de 150. Se fabrican bajo especificaciones de los departamentos de Salubridad de los países de origen, para poder usarlas en medicamentos.

USOS INDUSTRIALES DE LAS PECTINAS:

Las pectinas debido a sus propiedades, tienen gran número de usos y aplicaciones en la industria, y continuamente se les siguen encontrando nuevos usos, los principales son:

— El empleo principal como se mencionó anteriormente es para la fabricación de jaleas, conservas y mermeladas, casi a toda la pectina que se fabrica se le da este empleo.

Otros usos que tienen estas substancias son:

— Como agente humectante en la panificación, debido a su propiedad de adsorber el agua dándole al pan mayor duración en su frescura.

— Como agente emulsivo de aceites vegetales en la fabricación de mayonesas y otros productos alimenticios.

— Como vehículo en la fabricación de pastas, cosméticos, cremas, jaleas y otros productos de tocador, dándoles a estos productos un acabado muy fino.

— En la preservación de alimentos; se cubren estos con una capa de jalea de pectina que los preserva herméticamente sin alterar su sabor y demás propiedades, siendo además esta capa protectora comestible. Esta propiedad se aplica principalmente en la fabricación de jamones, salchichas y gran variedad de carnes frías.

— En la industria huleta, en la fabricación del hule espuma y hule sintético; se usan algunos pectatos para evitar que se pegue el hule a los moldes.

— En la industria textil, en el acabado de las telas, siendo muy fácil eliminarlas, ya que son solubles en agua.

Usos de las pectinas de bajo viscosidad. Los principales usos de estas pectinas que pueden formar jaleas en ausencia de azúcar son:

— Para aumentar la viscosidad de líquidos, jugos, salsas, postres, etc.

— En la manufactura de postres de tipo casero en pequeños paquetes, pudines y otros productos con leche en polvo, al mezclar estos productos con el agua, la leche proporciona el calcio necesario para que frague la pectina y forme la jalea. Estos productos tienen la ventaja de que no necesitan refrigerarse.

para conservar la jalea su forma, cosa muy útil en los países de climas muy cálidos o en lugares donde no hay facilidades para refrigerarlos.

— En la fabricación de productos dietéticos y alimentos especiales para diabéticos, debido a que no emplean azúcar. En caso de que se necesite endulzar algún alimento de estos productos, se emplean edulcorantes no nutritivos.

Uso de las pectinas de tipo farmacéutico: En este campo se les han encontrado a las pectinas valiosísimas aplicaciones, principalmente en medicamentos para enfermedades del tipo gástrico, debido a que, la pectina no es hidrolizada por las enzimas salivales, gástricas e intestinales, pero al llegar al colon, las enzimas de la microflora intestinal la hidrolizan formando ácidos orgánicos débiles como ácido fórmico, acético y propiónico. La pectina mejora la función fisiológica del aparato digestivo debido a sus propiedades coloidales, químicas y antibacterianas.

La acción beneficiosa de las pectinas en el intestino es debida a su aumento de volumen y retención del fluido de las substancias que se encuentran en el intestino superior, dándoles una consistencia gelatinosa y lisa que lubrica las paredes intestinales. La pectina, además, favorece la peristalisis normal del intestino, sin influencias mecánicas irritantes. La pectina al originar ácidos galacturónicos y ácidos grasos inferiores, reduce el pH intestinal inhibiendo el crecimiento de microorganismos indeseables, sin afectar la flora bacteriana normal (8). Algunos usos de estas pectinas son además:

- En medicamentos para enfermedades intestinales como diarrea y disenteria. Estimula además la cicatrización de las úrceras gastro-intestinales.
- En pastas y ungüentos para cicatrización de heridas y quemaduras.
- En tratamiento de hemorragias, reduciendo el tiempo de coagulación.
- Como substituto del plasma sanguíneo. Investigaciones químicas han colocado a las soluciones de pectina como uno de los principales substitutos del plasma sanguíneo.

B. PRINCIPALES MÉTODOS DE FABRICACIÓN

Como se mencionó anteriormente existen gran variedad de métodos de fabricación de las pectinas, en este capítulo sólo se mencionarán de una manera general los principales.

El proceso de fabricación de las pectinas no debe considerarse como una industria para aprovechar los desperdicios de los frutos cítricos, en este caso la naranja; sino como una industria que trata de obtener productos de gran utilidad industrial a partir de un desperdicio que en sí prácticamente no tiene ningún valor.

De una manera general los procesos para obtener pectina de la cáscara de naranja se pueden dividir en los siguientes pasos:

1. Tratamiento de la materia prima.
2. Extracción de la pectina y separación del extracto.
3. Filtración del extracto.
4. Precipitación de la pectina.
5. Secado.
6. Ajuste.
7. Envasado.

1. TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA:

En la mayoría de los casos la materia prima para este proceso consiste en cáscaras de residuo de la extracción del jugo de la naranja por medio de máquinas automáticas que dejan la cáscara con bagazo y semillas, aunque en algunos casos se emplea el fruto entero cuando hay sobreproducción de la fruta.

Como el epicarpio de la naranja contiene apreciables cantidades de aceite esencial, producto que purificándolo es muy valioso en la industria, algunos fabricantes extraen dicho aceite con maquinas especiales antes de tratar la cáscara para obtener la pectina.

La cáscara de naranja es transportada primariamente a unos tanques donde se le somete a un lavado con agua a presión para eliminar el polvo y las impurezas como semillas y partes de bagazo, lo mismo todoas las substancia solubles en ella. Después de este lavado se escurre o decanta el agua y la cáscara se pasa a una máquina que la tritura y desmenuza en pequeñas partes. El objeto de cortar la cáscara en pequeños trozos es para facilitar las operaciones posteriores, principalmente la de extracción.

La cáscara molida se pasa a los tanques de extracción, estos tanques tienen falso fondo y serpentines de vapor. A la cáscara se le somete a un calentamiento a 93 C. durante 15 minutos para inactivar a las enzimas presentes en la cáscara que degradan a la pectina, este calentamiento se puede omitir si la cáscara es sometida inmediatamente al proceso de extracción.

Antes de someter a la cáscara al proceso de extracción es necesario eliminar gran cantidad de impurezas como azúcares, pigmentos, resinas, etc.; esto se logra añadiendo a la cáscara grandes cantidades de agua y agitando a una temperatura de 50-60°C. durante unos minutos, algunos fabricantes añaden carbonato de sodio para facilitar la eliminación, esta operación se repite si es necesario varias veces, decantando por el falso fondo el agua de desecho.

2. EXTRACCION DE LA PECTINA Y SEPARACION DEL EXTRACTO:

En esta operación el problema principal es seleccionar el pH, temperatura y tiempo apropiados; esto se logra aplicando los resultados previamente obtenidos en el laboratorio.

Usualmente se agrega a la pulpa una solución de ácido clohídrico o sulfúrico, en cantidad suficiente para tener una relación de 3:1 entre el agua acidulada y la pulpa, y obtener un pH entre 2 y 2.2, durante un tiempo de calentamiento entre 30 y 40 minutos a una temperatura entre 35 y 90°C., según las condiciones óptimas de extracción determinadas en la parte final de este trabajo. Algunos investigadores, como Myers y Baker (13) emplean temperaturas entre 95 y 100°C. durante 60 minutos con pH de 1.3, enfriando y diluyendo con agua fría. Otros como Owens y Mc. Cready (6) emplean pH de 1.3 a 1.4 durante 30 minutos a 100°C. El uso de pH muy bajo tiene el inconveniente de reducir el poder gelificante de la pectina.

La extracción se puede efectuar también por otros métodos, como el patentado por Myers y Rouse (1), en el que emplean el agente intercambiador de iones llamado Zeo-Carb (carbón sulfonado), el cual elimina el calcio y magnesio que se encuentran formando pectatos y son los principales causantes de la insolubilidad de las pectinas. El proceso es relativamente sencillo; la pulpa de cáscara limpia se mezcla con Zeo-Carb en un tanque, se calienta durante una hora a 90°C. a un pH de 2.75 con agitación continua, después de esto se enfria rápidamente a 60°C. y se separa el extracto, por cualquiera de los métodos que se mencionaron más adelante, de la resina que posteriormente se regenera con ácido diluido para volverla a emplear.

Otro método empleado desde hace algunos años para la extracción de la pectina y aun en uso en varias fábricas, es empleando polifosfatos (2), los más empleados son:

- Hexametafosfato de sodio (Na_5PO_4)₆
- Tetrametafosfato de sodio (NaPO_4)₄
- Tetrafosfato de sodio ($\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$)
- Pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

Estas substancias tienen la propiedad de formar complejos con el calcio y el magnesio, favoreciendo grandemente su solubilidad en la extracción de las pectinas. W. D. Macay y J. P. Nielsen emplearon polifosfatos para la extracción de la pectina y encontraron que el uso de estos compuestos es sumamente benéfico en los casos en que la materia prima contenga grandes proporciones de calcio y magnesio; la reacción se efectúa de la manera siguiente:



Una vez efectuada la extracción por cualquiera de los métodos mencionados, se procede a separar la pulpa del extracto, usando en esta operación: Prensa hidráulica, tanques de falso fondo, cedazos vibratorios o centrifugas, dando buenos resultados cualquiera de estos métodos. Aunque los métodos mencionados anteriormente separan casi completamente el extracto de la pulpa, quedan sin embargo, pequeñas partículas en suspensión las que hay que eliminar por filtración para purificar completamente el extracto.

3. FILTRACION DEL EXTRACTO

Se efectúa usualmente en filtro presión obteniendo resultados satisfactorios además con filtros rotatorios y filtros al vacío. Se facilita y se aumenta la eficiencia de la filtración empleando previamente una preapa, y posteriormente ayuda-filtro, el que se mezcla en un tanque con carbón activado para devorar la solución. El extracto filtrado es un líquido claro y transparente, procediendo en estas condiciones a precipitarlo.

4. PRECIPITACION DEL EXTRACTO

Algunos fabricantes que venden extracto de pectina de frutos de jalea, concentran el extracto filtrado en un evaporador de doble efecto hasta tener la concentración final adecuada. Para fabricar la pectina en polvo, el proceso es más complicado, ya que hay que precipitar la pectina del extracto filtrado; existen principalmente 2 métodos de precipitación:

a) *Empleando alcohol:* Como la pectina es insoluble en alcohol se emplea éste para precipitarla de sus soluciones. Los alcoholes más empleados en esta industria son el etílico desnaturalizado especialmente y el isopropílico debido a su bajo impuesto.

La operación se lleva a cabo agregando alcohol de 80% al extracto hasta precipitación completa, agitando continuamente, posteriormente se decanta el alcohol a través de un falso fondo, el precipitado se vuelve a mezclar con alcohol más concentrado (85-90%) para darle más consistencia y purificar el precipitado, eliminando finalmente el alcohol residual por medio de prensas hidráulicas especiales, saliendo el precipitado de ellas con una humedad entre el 20 y 30%.

El uso del alcohol envuelve varias dificultades, tales como: recuperación del disolvente, que debe ser muy eficiente, ya que se emplean aproximadamente 60 litros de alcohol por kilo de pectina en polvo, por lo que se necesita recuperar el disolvente por lo menos en un 75% para que resulte económico su empleo. Se tienen además los peligros de incendio y almacenamiento del disolvente en tanques especiales.

b) *Empleando iones metálicos:* El principal es el cloruro de aluminio que ha dado muy buenos resultados, aunque hay varios iones metálicos que precipitan la pectina.

Al extracto filtrado se le agrega carbonato de sodio con el objeto de ajustar el pH de 4.3 a 4.2, apropiado para precipitar el cloruro de aluminio que se agrega en solución poco a poco en cantidad determinada previamente en el laboratorio, hasta precipitación completa esta operación se hace a temperatura ambiente y con agitación continua, el hidróxido de aluminio se forma a un pH de 3.5 y al llegar a 4.3-4.2 coprecipita con la pectina, ya que la pectina presenta una carga negativa y al contacto con el hidrosol de aluminio cargado positivamente, floacula, formando un complejo de pectina-aluminio que flota en la superficie del líquido, el coágulo formado es de color amarillo verdoso, se deja reposar durante unas horas, decantando después el líquido, se pasa el coágulo a una prensa hidráulica, la torta que sale de la prensa se corta en pedazos trozos y se pasa a un tanque donde se lava con alcohol acidulado con ácido clorhídrico para eliminar el aluminio, como el cloruro de aluminio es muy soluble en alcohol, es por eso que a este se le agrega ácido clorhídrico para que reaccione con el hidróxido de aluminio. Después de eliminar el aluminio, es necesario neutralizar la pectina, esto se logra lavándola con alcohol con carbonato de sodio, y finalmente con alcohol solo, pasando el precipitado decantado a la prensa hidráulica de donde sale con una humedad del 20 al 30%.

5. SECADO:

Esta operación se lleva a cabo con relativa facilidad, ya que, la pectina no es higroscópica. A las tortas que salen de la prensa hidráulica se les corta en trozos muy pequeños, manualmente o con máquinas. Para secar la pectina generalmente se emplean secadores de banda de dos pasos pasando la pectina por una corriente de aire caliente, hasta salir con una humedad entre el 3 y 5%, esta operación se efectúa a una temperatura de 70°C. que es la óptima para no alterar las propiedades del producto.

Una vez seca la pectina se pasan los trozos a un molino de martillos para pulverizarla y luego a unos tamices vibratorios, que por lo general son 2, uno superior que retiene los trozos muy grandes que se vuelven a meter al molino, y uno inferior de 60 mallas por donde pasa el producto final.

6. AJUSTE:

El polvo de pectina correspondiente a un lote de fabricación se lleva al laboratorio donde se analiza, haciendole pruebas de grado de jalea, humedad, cenizas y otras pruebas de control de calidad.

Como el grado de jalea es la propiedad más importante de la pectina, ya que de él depende su valor comercial, hay que ajustar las pectinas al grado de jalea deseado, que generalmente es de 130 grados. Para ajustar el lote de pectina se le determina primero su grado de jalea y según este se le agregan cantidades apropiadas de dextrosa hasta obtener el grado deseado. Esta operación se hace en una mezcladora de gusano.

6. AJUSTE:

Una vez ajustado el lote de pectina, se vuelve a tamizar para eliminar todos los grumos que se hayan formado y después se pasa a una tolva de envase por donde se llenan los envases que generalmente son cintes de cartón herméticamente cerrados, en los que se conserva el producto por mucho tiempo sin alterarse.

CAPÍTULO V

OBTENCION DE LAS PECTINAS EN EL LABORATORIO

A PARTIR DE LA CASCARA DE NARANJA

A. METODO USADO

**B. COMPARACION DE LOS DATOS OBTENIDOS
CON DIVERSAS VARIEDADES
DE CASCARA DE NARANJA**

OBTENCION DE LAS PECTINAS EN EL LABORATORIO

A PARTIR DE LA CASCARA DE NARANJA

A. METODO USADO

Materia prima: Consistió en varios lotes de cáscaras de naranja de diferentes variedades, de las principales regiones productoras de la misma en la República Mexicana.

A dichas naranjas, se les quitó la cáscara cuidadosamente y se pasó a un molino de tornillo para granos. El objeto de moler la cáscara fue para dividirla en partes pequeñas y así facilitar la extracción. Una vez molida la cáscara se lavó varias veces con agua destilada para eliminar azúcares y pigmentos solubles en ella, después se eliminó el agua, metiendo la cáscara en una bolsa de lona, la que se coloca en una prensa de tornillo que le elimina la mayor parte de agua. Después se sumergió la cáscara en alcohol etílico de 96° durante 24 horas, el alcohol se elimina también en la prensa de tornillo; este lavado con alcohol tuvo por objeto eliminar resinas, taninos, aceite esencial y glucósidos. Finalmente se colocó la cáscara en una estufa a 70°C. durante 30 minutos para secarla y poderla guardar algún tiempo sin que se descompusiera, quedando lista para analizarla.

Investigación preliminar: Este trabajo consistió principalmente en establecer de una manera práctica las condiciones óptimas de extracción de la pectina; por condiciones óptimas se entiende principalmente las que dieron el mejor rendimiento con la mejor calidad.

La extracción de la cáscara depende principalmente de 3 factores que son:

1. Temperatura.
2. pH
3. Tiempo.

La calidad de las pectinas está determinada principalmente por:

1. Grado de jalea.
2. Contenido de ácido galacturónico.
3. cenizas.

Determinaciones efectuadas: 1. Grado de Jalea: Como se indica anteriormente es la prueba más importante que se les efectúa a las pectinas, dependiendo de ella su valor comercial. El grado de jalea se define como: "El número que expresa la cantidad de libras (453 gramos) de azúcar que puede soportar una pectina para formar una jalea estandar con un mínimo de 65% de sólidos bajo condiciones apropiadas".

Las condiciones apropiadas están dadas en el método empleado, que fue establecido como oficial en muchos países desde el año de 1939, después de que un comité formado por el Instituto de técnicos alimentarios, de los E. U., seleccionó el método más exacto y sencillo, ya que, desde que se empezaron a fabricar las pectinas industrialmente, cada fabricante tenía su propio método para determinar el grado de jalea, esto originaba grandes confusiones ya que no coincidían los métodos.

Este método fue dado por G. H. Joseph y W. F. Baier (9) en el año de 1949, y es como sigue:

a) *Preparación de la jalea.* Para calcular el peso de la pectina necesaria para preparar la jalea se divide 6500 entre un "grado probable" de jalea, que se escoge arbitrariamente, por lo general este "grado probable" se escoge con un valor de 150. Como las jaleas producidas por este método deben contener 6500 g de sólidos solubles totales en 10000 g de jalea, la relación de los sólidos solubles totales en una jalea y el peso de la pectina se define como "grado probable" de la pectina.

Se pesa en un recipiente seco la cantidad de pectina; por otro lado en otro recipiente se pesa la cantidad de azúcar que sea 6500 g, menos la cantidad de pectina pesada. Se mezclan a continuación más o menos 30 g del azúcar pesado con la pectina, por otro lado en una cacerola de 3 l. de acero inoxidable, se agregan 110 ml. de agua destilada, la cacerola debe de tener un agitador y tararse con el previamente.

La mezcla de pectina y azúcar se vierte en el agua y se agita cuidadosamente durante 2 minutos, la cacerola se coloca en la estufa o mechero hasta que su contenido herva, después se retira el resto del azúcar agitando constantemente, se continua el calentamiento hasta que el peso neto de la cacerola sea exactamente 10150 g. Si debe ajustar el calor para que este calentamiento sea constante y se efectue aproximadamente en 5 minutos, el agitador debe permanecer en el recipiente. Si el contenido de la cacerola pesa menos de 10150 g se agrega agua destilada en ligero exceso, y se vuelve a hervir hasta ajustar el peso.

Una vez que la mezcla pesa 1015.0 g. se quita inmediatamente de la estufa y se deja reposar en la mesa durante 1 minuto, se inclina el recipiente de manera que el líquido esté a punto de salirse y con una espátula, se elimina cualquier espuma que tenga, se cambia el agitador por un termómetro con el que se agita la solución hasta que la temperatura llegue exactamente a 95°C.; se procede entonces a vaciar rápidamente el contenido de la cacerola en 3 vasos especiales del aparato llamado "Ridgeliometro" que es el que emplea este método para medir el grado de jalea. Los vasos del ridgeliometro deben estar preparados, se les agrega previamente 2 ml. de una solución de 43.8 g. de ácido tartárico Q.P. en 100 ml. de agua destilada; estos vasos del ridgeliometro son de medidas especiales (Hazel Atlas No. 85), con altura interior de 8.133 cm. (3.25 pulgadas), se les coloca además en la boca a los vasos una cinta adhesiva para aumentar el volumen de los mismos, para poder eliminar posteriormente la espuma que ocasiona errores.

Para vaciar la jalea en los vasos, se pone el agitador de vidrio en el primer vaso, vaciando la jalea lo más rápidamente que sea posible, agitando únicamente mientras se está llenando el vaso, éste se llena hasta el borde de la cinta adhesiva; después se pasa el agitador al segundo vaso, y así sucesivamente se llenan todos. La solución de ácido tartárico en los vasos tiene por objeto que al mezclarse la pectina con ella se tenga un pH menor de 3 que es el apropiado. Una vez llenos los vasos se cubren con unas tapas metálicas y se dejan reposar durante 24 horas a 25°C., antes de hacer la lectura en el ridgeliometro.

b) *Determinación del grado de jalea:* Una vez que las jaleas han reposado se les quitan a los vasos la tapa y la cinta adhesiva, y a continuación con un alambre de acero restirado se corta la jalea al ras del borde superior del vaso, tirando el exceso. La jalea se saca del vaso invirtiéndolo a 45° sobre una placa de vidrio del aparato, mientras la punta de una espátula se inserta entre la superficie de la jalea y la pared del vaso para iniciar la separación de la jalea, dándole vuelta al vaso para despegarla completamente, se volteá el vaso sobre la placa de vidrio quedando la jalea en el centro del mismo y se coloca en el ridgeliometro (ver figura), para hacer la lectura. La lectura se hace, haciendo girar el tornillo del aparato hasta que haga contacto con la superficie de la jalea, la lectura se hace primero en la escala del aparato que nos da un factor, que expresa el hundimiento proporcional a la consistencia de la jalea, de ese factor. Se hace la lectura en los 3 vasos de la misma jalea y se saca un promedio de ellas; estas lecturas no deben de variar mucho entre sí, pero si existe mucha diferencia entre una y otra lectura debe repetirse la operación.

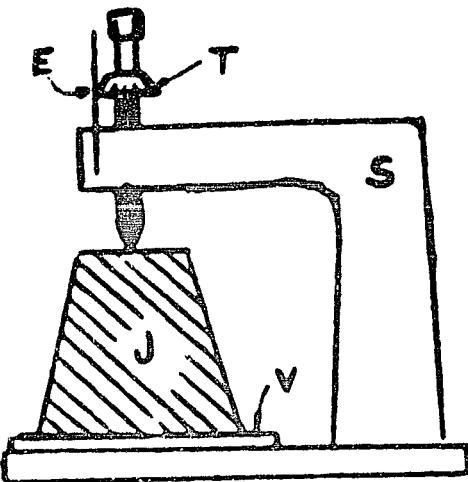
T: Tornillo micrométrico.

E: Escala.

S: Soporte.

J: Jalea

V: Vidrio.



RIDGELIMETRO

Para hacer los cálculos del grado de jalea se emplea la curva de la gráfica No. 1, dada por el mismo método. El valor de la lectura obtenida en el ridgeliometro se lleva a la gráfica en donde nos da un valor correspondiente o factor, este factor se multiplica por el grado probable considerado al preparar la jalea, obteniéndose de esta manera el grado verdadero.

Grado probable x Factor = Grado verdadero

Determinación de sólidos solubles: Esta prueba sirve únicamente para comprobar si la preparación de la jalea fue correcta, para esto, se toma una pequeña porción del centro de la jalea y rápidamente se coloca entre los prismas de un refractómetro, se hace la lectura y se corrige a 20°C. Si el contenido de sólidos soluble de la jalea varía en más del 1% del 6% que es la concentración estandar, deben haberse introducido errores en la preparación de la jalea y ésta debe de volverse a hacer.

Determinación del contenido de ácido galacturónico: La pureza de la pectina está dada por su contenido de ácido galacturónico, ya que como se mencionó anteriormente este ácido es el constituyente fundamental de las estructuras péticas. Para efectuar esta determinación se empleó el método dado por R. M. Mc Cready, H. A. Swenson y W. D. Mackay (1), el método es como sigue:

a) *Aparato:* El aparato empleado en este método consta de las siguientes partes, (ver figura):

El aire que rodea al aparato entra a través de un tubo en U con ascarita, para eliminar el bióxido de carbono del aire, pasando después a través de una válvula de mercurio para impedir que se regrese el aire, sigue por medio de un tubo hasta el matraz de reacción (Erlenmeyer de 250 ml), inmerso en un baño de aceite de temperatura constante; del matraz de reacción el gas pasa por un condensador de refluxo y por una trampa que contiene 25 g. de zinc en granalla (20 mallas) y descende luego al frasco de absorción, pasando luego a una torre de absorción que es un tubo de vidrio que tiene en su interior un pequeño tapón de fibra de vidrio para hacer más eficiente la absorción, a la salida de la torre de absorción hay un bulbo que sirve de trampa para evitar pérdidas del álcali en caso de que se formara demasiada espuma. La corriente de aire pasa finalmente de la torre a otro tubo en forma de U con ascarita, el que está conectado a una bomba o dispositivo de vacío, pasando el aire a través de un frasco lavador, este dispositivo tiene un tubo capilar de dimensiones interiores apropiadas para tener una corriente constante y controlada de aire libre de bióxido de carbono durante la reacción.

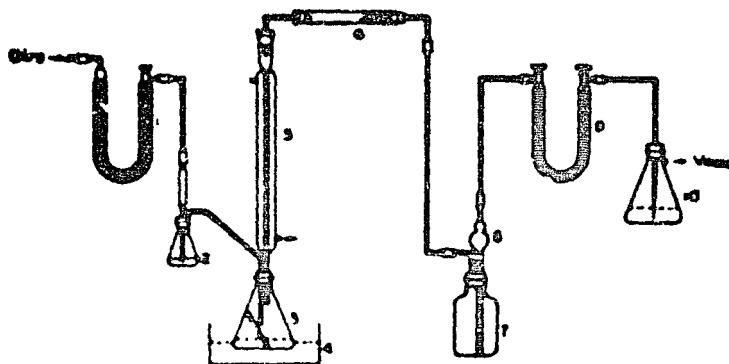
b) *Determinación:* Se pesan 250 mg. de pectina seca y se colocan en el matraz de reacción, se le añaden 30 ml. de ácido clorhídrico al 19%, se introduce además un pequeño tubo de vidrio para regular la ebullición. Por otra parte al matraz de absorción se le añaden 25 ml. de solución 0.25 N de hidróxido de sodio y 5 gotas de butanol como antiespumante. Se adaptan los matraza al aparato, revisando antes de empezar la operación que éste no tenga fugas.

Se coloca debajo del matraz de reacción el baño de aceite, precalentado a 145 C., a un nivel de unos 2 ó 3 milímetros abajo del nivel del líquido del matraz, empezando la reacción y el desprendimiento del bióxido de carbono debido a la descarboxilación que por la hidrolisis con el ácido clorhídrico al 19% sufre el ácido galacturónico de la pectina; el calentamiento a 145 C. se continua constante durante 1 hora y media, al cabo de este tiempo se quita el baño de aceite, el frasco y la torre de absorción se desconectan del aparato, se lava el álcali de la torre y se recibe en el frasco de absorción.

c) *Cálculos:* Se añaden al frasco de absorción 10 ml. de una solución de cloruro de bario al 10% y 2 gotas de fenolftaleína como indicador. El exceso de álcali de la solución se titula con una solución 0.1 N de ácido clorhídrico.

Se debe de llevar un testigo sin muestra durante las determinaciones, para

DETERMINACION DE ACIDOS URONICOS
Metodo: R.M. H. Clegg, H.A. Swanson y W.D. Macloy (Modificado)



- 1 - Oscante
- 2 - Voltímetro de Mercurio
- 3 - Reacción de Oxidación
- 4 - Busto de Aceite
- 5 - Tubería de Condensación
- 6 - Zinc Granulado
- 7 - Frasco de Oxidación
- 8 - Tubería de Oxidación
- 9 - Oscante
- 10 - Tubería levigada con dispositivo aspirador

APARATO EMPLEADO PARA DETERMINAR EL AC. GALACTURONICO

corregir los cálculos del bióxido de carbono desprendido de cada muestra. Durante la reacción de descarboxilación del ácido galactúrico el bióxido de carbono se desprende según la siguiente reacción:



Para hacer los cálculos se multiplica por 4 la cantidad de óxido de carbono obtenida por los cálculos de la titulación, para obtener la cantidad de ácido anhidro galacturónico de la muestra.

Determinación de humedad y cenizas: Se determina la humedad de todas las muestras para obtener los resultados en base seca. Para esto se pesan de 200 a 300 mg. de pectina y se colocan en un crisol de porcelana previamente tarado, éste se mete a la estufa a 100°C., durante 1 hora y se vuelve a pesar, repitiendo la operación hasta tener peso constante, así se obtiene por diferencia de peso el contenido de agua de la muestra.

Para determinar las cenizas se usa la misma muestra del crisol anterior, metiendo el crisol a la mufla a 600 °C., hasta que las cenizas queden completamente de color blanco; generalmente bastan 5 horas para esta determinación, se saca entonces el crisol de la mufla y se coloca en un descensor hasta que se enfrie, pesándose a continuación; se obtiene por diferencia de pesos la cantidad de cenizas.

Determinación del pH: Se empleó un potenciómetro Beckman modelo G.

DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE EXTRACCION DE LAS PECTINAS DE LA CASCARA DE NARANJA:

Como se mencionó anteriormente estas condiciones son: Temperatura, pH y tiempo; pero estos factores están ligados a los que determinan la calidad de la pectina que son: grado de jalea, pureza y cenizas. El objeto de este trabajo fue establecer las condiciones más favorables de extracción obteniendo el mejor rendimiento con la mejor calidad del producto.

Para tener un punto de comparación más exacto, todas estas determinaciones se hicieron con un mismo lote de cáscara de naranja.

Determinación del Tiempo: Para esta determinación se empleó el método general para extracción de pectinas dado por Kertesz (A), que consiste en colocar la materia prima con una solución 0.1 N de ácido de hídrico en una relación de 50 ml. de esta solución por gramo de cascara seca.

Se hicieron extracciones a 80°C. y 90°C., con 10 gramos de cáscara cada una, a diferentes tiempos, a saber: 15, 30, 60 y 120 minutos.

Los resultados obtenidos aparecen en la siguiente tabla, en la que se observa junto con la gráfica No. 2 correspondiente a los datos obtenidos, que el tiempo de 30 minutos es el más apropiado, ya que hay una diferencia muy pequeña con el porcentaje obtenido en 60 minutos, y ya en la práctica no resultaría económico calentar el doble de tiempo para tener un rendimiento adicional de 1 a 2%; por lo tanto se empleará en las determinaciones siguientes el tiempo de 30 minutos como tiempo óptimo de extracción.

Los resultados obtenidos aparecen en la siguiente tabla:

TIEMPO (minutos)	PECTINA (Porcentaje en base seca)	
	80°C.	90°C.
15	15.05	16.25
30	18.93	19.21
60	19.14	19.63
120	19.32	19.81

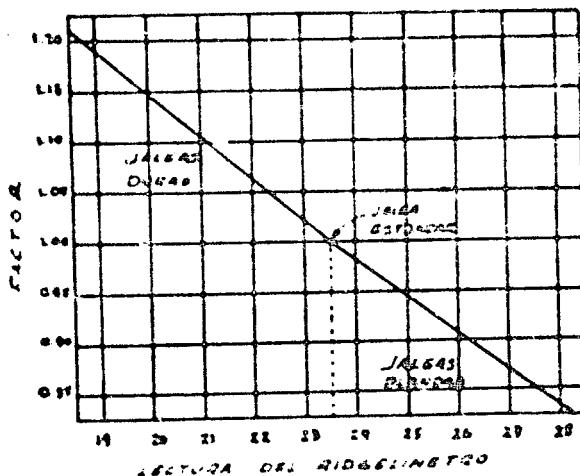
METODO DE EXTRACCION:

Antes de establecer las otras 2 condiciones de extracción, se mencionará el método empleado para extraer y precipitar las pectinas de la cáscara de naranja. El método empleado es una modificación al método empleado por Myers y Baker (18) y es como sigue.

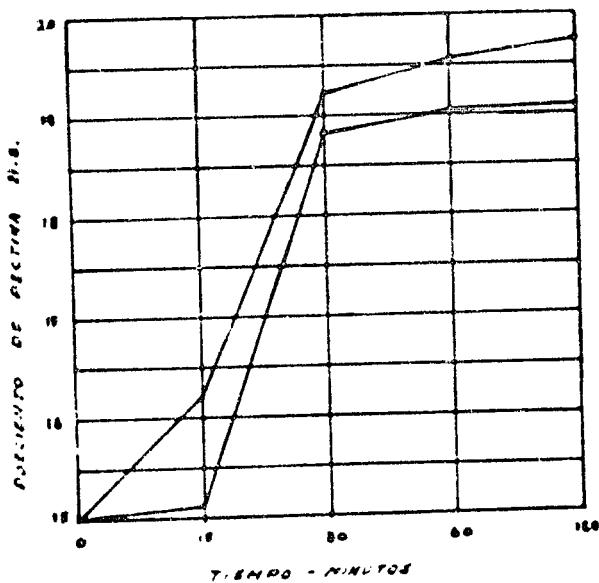
Se pesan 50 g. de muestra de cáscara seca y se mezclan en agua en proporción de 50 ml. de agua destilada por g. de muestra seca, se añade a continuación la cantidad necesaria de ácido clorhídrico para dar el pH deseado, hecho esto se calienta a la temperatura y tiempo deseados. Durante la extracción se debe agitar continuamente la mezcla, en nuestro caso se usó un agitador eléctrico.

Terminada la extracción la mezcla se filtra al vacío acrecentando un ayuda filtro previamente tratado con ácido clorhídrico, en nuestro caso dio mejor resultado emplear un rededor de acero inoxidable de 50 mallas, el cual prácticamente no deja pasar nada de bagazo, y después filtrando el extracto con papel filtro.

GRÁFICA 01



GRÁFICA 02



Una vez filtrado el extracto se procede a precipitarlo con 2 veces su volumen de alcohol etílico de 90% frío, añadiéndolo poco a poco y agitando continuamente, se deja reposar durante 30 minutos, se vuelve a filtrar para eliminar el alcohol con agua, para esta operación se volvió a emplear el mismo cedazo de acero inoxidable, dando una segunda filtración a través de un papel filtro, para recuperar cualquier traza de precipitado que haya pasado por el cedazo. Con este procedimiento se facilita mucho la filtración del precipitado de pectina que es un producto sumamente viscoso y gelatinoso que obstruye cualquier filtro, aun agregando ayuda filtro.

El precipitado de pectina se vuelve a lavar con alcohol de 96% que elimina todas las impurezas purificando el precipitado. Se vuelve a separar el alcohol después de haber dejado reposar el precipitado durante 2 horas, de igual manera que antes. El precipitado de pectina que queda en el cedazo tiene aún gran porcentaje de alcohol. Para eliminarlo se pasa el precipitado a un lienzo de manta y se coloca en una prensa de tornillo, la que elimina casi todo el alcohol, quedando una torta de color blanquecino. Esta torta se divide en pequeños trozos para secarla y se coloca en una charola de acero inoxidable y se mete a la estufa durante 4 horas a 70°C., hasta obtener peso constante. Una vez seca la muestra se pulvorientiza en un mortero y se guarda en frascos cerrados para efectuarle después las diferentes determinaciones.

DETERMINACION DE LA TEMPERATURA:

Para determinar la temperatura más apropiada para la extracción se trataron varias muestras del mismo lote, de 25 g. de cáscara a las que se les añadió 50 ml. de agua destilada por g. de muestra. Se les añadió a todas la misma cantidad de ácido clorhídrico 1.0 N o sean 25 ml. obteniéndose de esta manera un pH constante con valor de 2.15.

Las temperaturas a las que se trabajaron las muestras fueron: 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 93 + °C.3.

Una vez extraídas las muestras se procesaron por el método mencionado anteriormente para precipitarlas y secarlas. Además se les determinó el grado de jalea, el cual como se nota en los datos obtenidos, es sensiblemente afectado por la temperatura. Los datos obtenidos están dados en la siguiente tabla:

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN A pH Y
TIEMPO CONSTANTES**

TEMPERATURA (°C.)	PECTINA SOLUBLE (g./100 ml.)	Tiempo de calentamiento (M) (segundos)	
		pH 2.15	pH 3.00
60	12.70	187.4	
65	13.25	190.0	
70	14.18	193.7	
75	14.87	183.1	
80	16.10	183.7	
85	18.01	181.0	
90	19.35	133.6	
93 (ebullición)	20.08	91.0	

De los datos de la tabla anterior también representados en la gráfica número 3, se concluye: Que la temperatura afecta notablemente el grado de jalea de las pectinas, esto posiblemente se deba a una ruptura de la cadena de ácidos galacturónicos que forman a la estructura molecular de la pectina. Se observa además que a una temperatura de 85 °C se obtienen los resultados más favorables en tendimiento a grado de jalea. Estas pruebas o determinaciones se efectuaron por duplicado para aclarar y comprobar los datos.

De los datos anteriores se seleccionó la temperatura de 85 °C como temperatura óptima y es la que se empleará en las extracciones sucesivas.

DETERMINACION DEL pH:

Como ya se tienen los datos de Tiempo y Temperatura, para determinar el pH óptimo, se emplean las condiciones óptimas de estos factores y únicamente se va a variar el pH.

Para tener los diferentes pH, se prepara una solución de azido clorídrico 1.0 N. De esta solución se van agregando diferentes cantidades a las muestras de 25 g. de cáscara de naranja a las que se agregan 50 ml. de agua destilada por gramo de cáscara, y así se obtienen diferentes pH.

Las determinaciones del pH se hicieron antes de la extracción, mezclando previamente la muestra, tomando una pequeña parte de la misma y efectuando directamente la lectura en el potenciómetro.

Los datos obtenidos en el laboratorio aparecen en la siguiente tabla:

EFEITO DE LA VARIACIÓN DEL pH A TIEMPO Y TEMPERATURA CONSTANTES

Acido clorhidrico 10 N cm ³	Tiempo de calentamiento - 30 minutos		Temperatura - 85°C
	pH	Pectina (%) B.S.)	
0.0	5.13	12.33	222
5	3.97	13.45	201
10	3.30	13.59	203
15	2.91	14.37	203
25	2.36	15.00	193
30	2.17	16.21	190
35	2.00	16.87	187
40	1.63	17.13	117
60	1.15	14.35	96
90	1.39	10.13	61
100	1.35	8.65	67

De los datos de la tabla anterior representados en la gráfica Núm. 4. Se advierte cómo en el caso anterior de la temperatura, que al variar el pH varía el porcentaje de pectina y el grado de jalea de la misma.

También se observa que a pH muy alto se obtiene un grado de jalea elevado, pero muy bajo rendimiento, obteniendo a pH muy bajos bajo rendimiento y bajo grado de jalea, posiblemente debido a que la acidez modifica la estructura de la pectina fraccionandola. Las mejores condiciones se obtienen a pH entre 1.9 y 2.1, escogiendo estos datos como óptimos para extraer la pectina de la cáscara de naranja.

B. COMPARACION DE LOS DATOS OBTENIDOS CON DIVERSAS VARIEDADES DE CÁSCARA DE NARANJA

Todas las muestras obtenidas para este trabajo fueron de frutas complejas, en buen estado, procurando escoger las frutas más verdes, ya que, como se mencionó anteriormente, el contenido de pectina disminuye mientras la pectina va madurando.

Se trataron varias muestras de las principales regiones productoras de naranjas en México, que son: Nuevo León, Veracruz, Tamaulipas, San Luis Potosí, procurando tener las principales variedades de cada región. De esta manera se procuró tener de una manera lo más real posible, datos de la materia prima disponible en mayores cantidades para ver si era o no apta para la fabricación de pectina.

A las muestras se les efectuaron las siguientes determinaciones: Grado de jalea, rendimiento (% de pectina en base seca), contenido de ácido galacturónico y cenizas, se les determinó también la humedad para hacer cálculos sobre base seca.

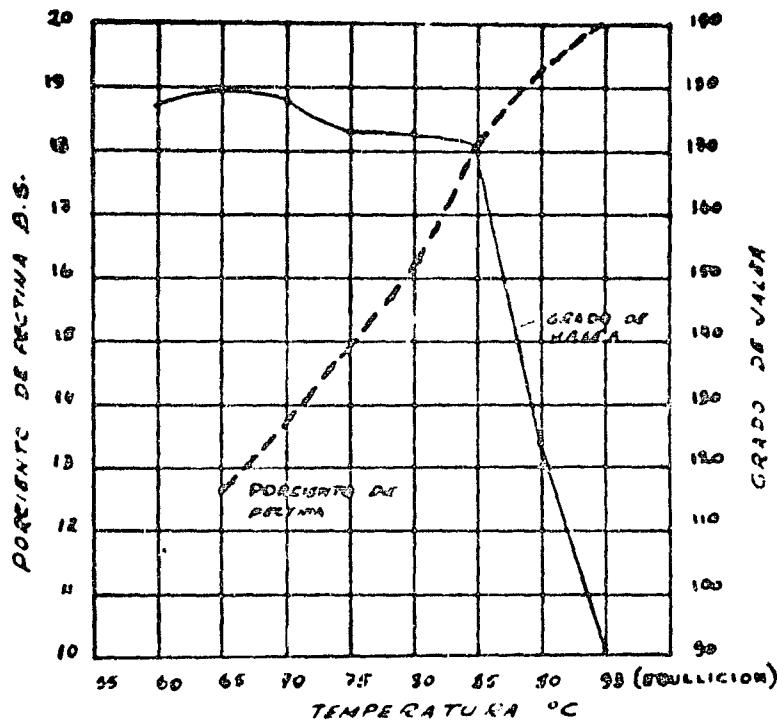
Todas las muestras se trataron de manera igual por el método de extracción mencionado anteriormente y usando las condiciones óptimas de extracción encontradas, que fueron:

- Tiempo de calentamiento: 30 minutos
- Temperatura: 85 °C
- pH: entre 1.9 y 2.1

A continuación aparecen en las siguientes tablas los datos obtenidos con naranjas de las principales regiones productoras de naranja de México. Debido a que la materia prima fue de muy diversas variedades se obtuvieron diferentes rendimientos. Se destacan por su gran rendimiento de pectina las variedades de cáscara gruesa (Washington, Navel o de "ombligo" también llamada naranja sin semilla). Pero es de hacer notar que dichas variedades son las que se cultivan en menor proporción en México, predominando las variedades Corriente y Valencia, que aunque no tienen tanta proporción de pectina debido a que tienen la cáscara más delgada, pueden ser industrializadas para fabricar pectina.

Para finalizar este trabajo, se analizaron varias muestras de pectinas comerciales de procedencia extranjera para poderlas comparar con las pectinas obtenidas de muestras de cáscara de naranja nacionales. Esto se hizo con el fin de demostrar que se pueden obtener productos similares a los extranjeros con la materia prima disponible en México.

GRAFICA # 3

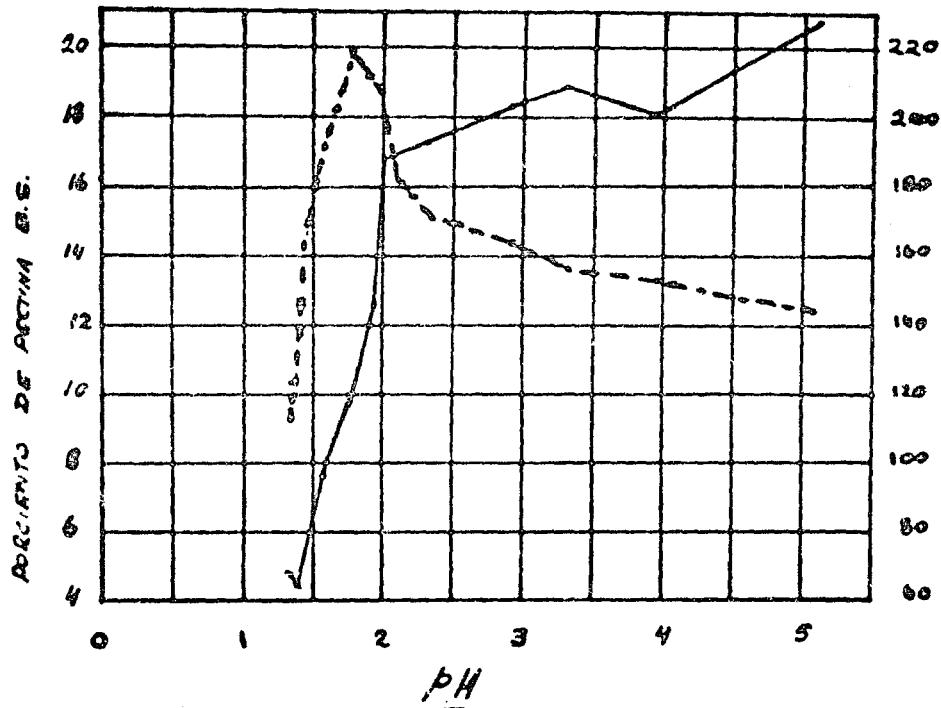


PH = 2.15 TIEMPO DE

CALENTAMIENTO = 30 MIN.

--- Efecto de la temperatura en la extracción a pH y tiempo constantes ---

GRAFICA # 4



TIEMPO DE CALENTAMIENTO = 30 MIN. TEMPERATURA = 85°C.

— Efecto de la variación del pH a tiempo y temperatura constantes —

LOTE No. I — MUESTRAS DE NARANJAS DE LA REGION DEL ESTADO DE NUEVO LEON

VARIEDADES Y CARACTERISTICAS	PRECISA (% B.S.)	PUNZA CONO AL GALACTONICO (%)	GRADO DE JALEA	CENIZAS (% B.S.)
1. Valencia. Tamaño mediano. Cáscara delgada.	20.51	79.45	163	1.17
2. Luisa. Tamaño mediano. Cáscara delgada (jugos).	18.79	76.05	146	1.34
3. Washington Navel (Címbido). Cáscara muy gruesa.	27.13	80.80	179	1.00
4. Dulce. (Tipo mediterraneo). Tamaño pequeño. Cáscara muy delgada.	17.10	75.08	155	1.06
5. Valencia. Tamaño ligeramente grande. Cáscara delgada (para jugos).	19.25	78.30	146	1.34
6. Corriente. Tamaño mediano. Cáscara mediana.	20.09	79.45	155	1.09

LOTE No. II — MUESTRAS DE NARANJAS DE LA REGION DEL ESTADO DE TAMAULIPAS

VARIEDADES Y CARACTERISTICAS	PRECISA (% B.S.)	PUNZA CONO AL GALACTONICO (%)	GRADO DE JALEA	CENIZAS (% B.S.)
7. Luisa. Tamaño mediano. Cáscara mediana.	21.01	79.07	196	0.97
8. Montemorelos. Tamaño grande. Cáscara gruesa.	23.08	79.20	173	1.02
9. San Miguel. Tamaño pequeño. Cáscara mediana.	22.50	76.45	150	1.15
10. Corriente. Variedad diversa. Cáscara mediana.	16.75	73.86	136	1.34

LOTE No. III — MUESTRAS DE NARANJAS DE LA REGION DEL ESTADO DE VERACRUZ

VARIEDADES Y CARACTERISTICAS	PRECISA (% B.S.)	PUNZA CONO AL GALACTONICO (%)	GRADO DE JALEA	CENIZAS (% B.S.)
12. Washington Navel (de címbido). Cáscara gruesa.	20.97	80.78	196	0.89
13. Naranja dulce. Tamaño regular. Cáscara variable.	23.45	76.85	169	1.11
14. Córdoba. Tamaño grande. Cáscara mediana (jugos).	24.05	78.97	170	1.09
15. Valencia. Tamaño mediano. Cáscara delgada (jugos).	22.00	76.75	167	1.25

**LOTE N°. IV. — MUESTRAS DE NARANJAS DE LA REGION DEL
ESTADO DE SAN LUIS POTOSI**

VARIEDAD Y CARACTERISTICAS	PROMESA (% B.S.)	PUREZA (como azúcar galacto- zono) (%)	GRADO DE JALIA	UNIDADES (% B.S.)
16. Rio Verde. Tamaño mediano. Cáscara ligeramente gruesa (poco jugo)	16.05	77.85	151	1.56
17. Corriente. Tamaño pequeño. Cáscara muy delgada	15.30	72.70	121	1.49
18. Valencia. Tamaño mediano. Cá- scara muy delgada	21.98	76.60	154	1.23

**DATOS COMPARATIVOS DE PECTINAS COMERCIALES DE PROCEDENCIA
EXTRANJERA CON LAS PECTINAS DE ORIGEN NACIONAL
OBETENIDAS EN EL LABORATORIO**

MUESTRA MARCA Y ORIGEN	HUMEDAD (% B.S.)	ACERO GALACTURONICO (% B.S.)	GRADO DE JALIA	UNIDADES (% B.S.)
A. Sunkist SS 150% (citrina). U.S.A.	5.08	86.37	148.8	?
B. Sunkist RS 150% (citrina). U.S.A.	4.15	86.11	147.3	54
C. Genu 150% (citrina). Dinamarca.	2.89	85.76	156.0	1.14
D. Confecto-jel 150% (manzana). E.U.	4.00	83.24	145.1	3.91
E. H. & L. 150% (citrina). Inglaterra.	3.12	84.50	150.2	1.98
F. Sure Jell (U.S.A.)	2.06	81.00	126.0	2.37
G. Sunkist NF 150% (citrina). U.S.A.	1.39	87.15	132.2	1.12
H. No. 1 (Valencia). Nuevo León.	2.97	79.15	163.0	1.47
I. No. 3 (Washington Navel). N. L.	2.99	80.80	179.0	1.00
J. No. 6 (Corriente). Nuevo León.	3.54	79.15	155.0	1.09
K. No. 8 (Lisos). Tamaulipas.	3.00	80.07	186.0	0.97
L. No. 11 (Corriente). Tamaulipas	1.34	74.01	132.0	1.39
M. No. 12 (Washington Navel). Ver.	2.09	80.78	196.0	0.89
N. No. 18 (Valencia). S. L. P.	1.36	76.60	154.0	1.23

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

PRIMERA. El presente trabajo ha dado a conocer de una manera generalizada que son muy factibles las posibilidades de industrialización de la cáscara de naranja en México, desde el punto de vista químico, ya que como se demostró, las pectinas obtenidas con naranjas de origen nacional pueden compararse muy satisfactoriamente con las pectinas comerciales de origen extranjero empleadas actualmente en nuestro país.

SEGUNDA. En la parte experimental de este trabajo, se establecieron las condiciones óptimas de extracción de la pectina de la cáscara de naranja.

Se emplearon para las determinaciones del laboratorio, los métodos universalmente aceptados por las Comisiones de la Alimentación de diversos países en septiembre de 1959, para la estandarización de las pectinas.

TERCERA. Finalmente, se establece que existe una imperiosa necesidad de establecer una industria que explote de una manera apropiada la cáscara de naranja en México; ya que, se cuenta con suficiente materia prima apta para la fabricación de la pectina, teniendo este producto un mercado de bastante consumo y con horizontes para nuevas aplicaciones, principalmente en las industrias alimenticia y farmacéutica.

CAPITULO VII
B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

L I B R O S

- (A) KERTESZ, Z. I. *The pectic substances*, 628 p., 1a. Edic. Interscience Publishers Inc., Nueva York, 1951.
- (B) CRUESS, W. V. *Commercial fruit and vegetable products*, 1a. Edic. Mc Graw Hill Inc., Nueva York, 1956.
- (C) BRAVERMAN, J. B. S. *Citrus products*, 1a. Edic. Interscience Publishers Inc., Nueva York, 1949.
- (D) SINCLAIR, WALTON B. (Edt.), *The orange (Its biochemistry and physiology)*, 1a. Edic. University of California Press, California, 1961.
- (E) G. BERGERET. *Conervas vegetales, frutas y hortalizas*, 1a. Edic. Salvat Editores, S. A. Barcelona, 1953.
- (F) *Food Industries Manual*. Págs. 700-11. Chemical Publishing Co., Inc., Nueva York, 1955.
- (G) DESROSIER, NORMAN W. *The Technology of food preservation*, 1a. Edic., págs. 183-6. The Avi Publishing Co., Inc., Westport, Conn., 1959.
- (H) GLENN, JOSEPH H. *Pectic substances in the food industries*. Adv. in Chem. No. 12, págs. 49-56 (A.C.S. series). American Chemical Society, 1955.

B. BIBLIOGRAFIA PARTICULAR (revistas, folletos, manuales, etc.)

- (1) McCREADY, R. M., SWENSON, W. A. y MACLAY, W. D. *Determination of uronic acid*". Ind. Eng. Chem., Anal., Ed. Vol. 18, 290-291 (1946).

- (2) MC CREADY, E. M., SHEPHERD, A. D. y MACLAY, W. D. *Use of polymetaphosphates and polyphosphates in the extraction of pectin and pectin acids from citrus peel*. The fruit Prod., J. of Am. Food Manuf., Vol. 27, p. 36 (1947).
- (3) CHAVEZ GUZMAN, M. D. *Possibilidades de utilización de Arrojitas Mexicanas*. Tesis profesional. U.L.A., México (1953).
- (4) *Manual del confitero*. Sunkist Growers, Prod. Sales dept. (61 p.), Ca. lifornia (1959).
- (5) *Manual de conservas*. Sunkist Growers, Prod. Sales dept. (118 p.), Ca. lifornia (1959).
- (6) MC CREADY, R. M. y OWENS, H. S. *Pectin a product of citrus waste*. Econ. Botany, Vol. VIII, Núm. 2, pp. 164-185 (1954).
- (7) KESTERTON, J. W. y HENDRIKSON, R. *Utilization of citrus by products*. Econ. Botany, Vol. XII, No. 2, pp. 29-64 (1958).
- (8) *Pectinas Fruticolas*. Sunkist Growers, Prod. Sales dept. Ontario, Ca. lifornia (1959).
- (9) JOSEPH, G. H. y BAIER, W. E. *Methods of determining the firmness and setting time of pectin test jellos*. Food technology, Vol. III, No. 1, pp. 18-22 (1949).
- (10) *Pectin Standardization* (Final report of the IFT committee). Food Technology, Vol. XIII, No. 9, pp. 496-500 (1959).
- (11) GALLAGHER, L. C. *Propiedades de la pectina que afectan su uso en la reposteria*. Dulcerilandia, Vol. XVII, No. 260, pp. 6-8 y 29 (1962).
- (12) *The use of pectin in dietary beverages*. Ref. sheet No. 435. Sunkist Growers, IND. Prod. Ontario, California (1959).
- (13) DOESBURG, J. J. y GREVERS, G. *Setting time and setting temperature of pectin jellos*. Food Research, Vol. 25, No. 5, pp. 634-645 (1960).
- (14) *Pectinol. Technical bulletin* (3 p.). Rohm & Haas Co., Philadelphia (1961).
- (15) PHAEE, R. J. y JOSLYN, M. A. *The newer knowledge of pectic enzymes*. Wallerstein Lab. Commun., 16, pp. 133-143 (1947).

- (16) MORREL, S., BAUR, L., y LINK, K. P. J Biol. Chem., 105, 1 (1934).
Por Chem. Abst. 10134 c (1938).
- (17) W. N. HAWORTH. *The structure of pectin.* Proc. Roy. Soc. I, p. 186 (1946).
- (18) MYERS, P. B. y BAKER, G. L. Bull No. 160, Technical No. 10, 61 p.
Univ. Delaware Agric. Expt. Sta. (1929).

C. P A T E N T E S :

- (I) MYERS, P. B. y ROUSE, A. H. *Extraction and recovering of pectin.*
U. S. Pat. No. 2,323,486 (1943).
- (II) LEO, H. T. y TAYLOR, C. C. *Pectinic acid, composition and method
of making the same.* U. S. Pat. No. 2,801,178 (1957).
- (III) WILSON, C. W. *Method of making pectin products.* U. S. Pat. 2,159,194
(1939).
- (IV) LEO, H. T., TAYLOR, C. C. y LINDSEY, J. W. *Method of preparing
pectin.* U. S. Pat. No. 2,367,132 (1944).
- (V) JAMIESON, E., y TAYLOR, F. N. *Pectin product and process of pro-
ducing same.* U. S. Pat. No. 1,497,831 (1924).