

colección monografías

monografías
monografías
monografías
monografías
monografías
monografías

PECTINAS: AISLAMIENTO, CARACTERIZACIÓN Y PRODUCCIÓN

Salomón Ferreira Ardila



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE CIENCIAS

Facultad de Ciencias
Saber más y formar mejor

PECTINAS:
AISLAMIENTO, CARACTERIZACIÓN Y PRODUCCIÓN
A PARTIR DE FRUTAS TROPICALES Y DE LOS RESIDUOS
DE SU PROCESAMIENTO INDUSTRIAL

PECTINAS:
AISLAMIENTO, CARACTERIZACIÓN Y PRODUCCIÓN
A PARTIR DE FRUTAS TROPICALES Y DE LOS RESIDUOS
DE SU PROCESAMIENTO INDUSTRIAL

Salomón Ferreira Ardila



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FARMACIA

PECTINAS:

AISLAMIENTO, CARACTERIZACIÓN Y PRODUCCIÓN A PARTIR DE FRUTAS TROPICALES
 Y DE LOS RESIDUOS DE SU PROCESAMIENTO INDUSTRIAL

© Salomón Ferreira Ardila

Departamento de Farmacia
Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Colombia

© Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Farmacia

Ignacio Mantilla Prada, Decano
Eugenio Andrade, Vicedecano Académico
Jorge Ortiz Pinilla, Director de Publicaciones

Primera edición, 2007
Bogotá, Colombia

ISBN 978-958-701-862-2

Impresión: Proceditor Ltda.
E-mail: proceditor@etb.net.co, proceditor@yahoo.es
Bogotá, Colombia

Diseño de carátula y diagramación: Andrea Kratzer M.

Catalogación en la publicación Universidad Nacional de Colombia

Ferreira Ardila, Salomón

Pectinas : aislamiento, caracterización y producción a partir de frutas tropicales y de los residuos de su procesamiento industrial / Salomón Ferreira Ardila. - Bogotá : Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, 2007

186 p.

ISBN : 978-958-701-862-2

1. Pectina 2. Productos de frutas cítricas 3. Residuos industriales 4. Tecnología de alimentos

CDD-21 664.804304 / 2007

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Introducción | 9 |
| Fundamentación teórica | 13 |
| Clasificación de las sustancias pécticas | 15 |
| Composición química y estructura de la pectina | 16 |
| Pectinas de alto metoxilo | 16 |
| Pectinas de bajo metoxilo | 18 |
| Propiedades fisicoquímicas de las pectinas | 19 |
| Aplicaciones de las pectinas | 24 |
| | |
| Materiales y métodos | 29 |
| Materiales | 29 |
| Materias primas empleadas para la extracción de las pectinas | 29 |
| Equipos | 30 |
| Métodos | 30 |
| Obtención, manejo y preparación de los materiales de trabajo | 30 |
| Diferentes procesos de extracción empleados | 32 |
| 1. Frutas cítricas: naranja Valle Washington y limón Eureka | 32 |
| 2. Mango | 46 |
| 3. Piña | 48 |
| 4. Mora de Castilla | 53 |
| 5. Uchuvas | 57 |
| Análisis y control de calidad de las pectinas extraídas | 59 |
| Metodología | 59 |
| | |
| Resultados | 74 |
| Materiales | 74 |
| Procesos de obtención | 75 |
| Rendimiento de pectinas extraídas de uchuvas (<i>Physalis peruviana</i>) | 81 |
| Tiempo necesario para la extracción | 82 |

| | |
|--|-----|
| Métodos de extracción de las pectinas del albedo de las frutas cítricas | 85 |
| Métodos de extracción de las pectinas a partir de residuos del uso industrial de naranjas | 88 |
| Determinación del pH óptimo para la coprecipitación con sales de aluminio | 91 |
| Rendimiento bruto de pectina a partir de cáscaras de mango | 94 |
| Contenido de humedad, cenizas totales y alcalinidad de las cenizas . . . | 96 |
| 1. Albedos de los materiales cítricos | 97 |
| 2. Pectinas obtenidas a partir de residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol | 98 |
| 3. Pectinas obtenidas por coprecipitación con sales de aluminio . . . | 99 |
| 4. Pectinas obtenidas a partir de residuos de industrialización del mango (cáscaras) | 103 |
| 5. Pectinas de mora de Castilla (<i>Rubus glaucus</i>) | 105 |
| 6. Pectinas de uchuva (<i>Physalis peruviana</i>) | 106 |
| 7. Pectinas obtenidas a partir de residuos de industrialización de la piña (cáscaras) | 107 |
| Contenido de ácido anhidrouónico (AUA), peso equivalente y acidez libre | 109 |
| 1. Pectinas de albedos de frutos cítricos | 109 |
| 2. Pectinas obtenidas de residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol | 110 |
| 3. Pectinas obtenidas de residuos de industrialización de la naranja por coprecipitación con sales de aluminio | 112 |
| 4. Pectinas obtenidas de residuos de industrialización del mango (cáscaras) | 116 |
| 5. Pectinas de mora de Castilla (<i>Rubus glaucus</i>) | 117 |
| 6. Pectinas de uchuva (<i>Physalis peruviana</i>) | 119 |
| 7. Pectinas de los residuos de industrialización de la piña | 120 |
| Porcentaje de metoxilo y grado de esterificación | 121 |
| 1. Pectinas de albedos de frutos cítricos | 121 |
| 2. Pectinas obtenidas de residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol | 123 |
| 3. Pectinas obtenidas de residuos de la utilización industrial de mango (cáscaras) | 125 |
| 4. Pectinas de la mora de Castilla (<i>Rubus glaucus</i>) | 128 |
| 5. Pectinas de uchuva (<i>Physalis peruviana</i>) | 129 |
| 6. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña | 130 |
| Cuantificación del contenido de metoxilo por medio de metanol por cromatografía de gases | 132 |
| Viscosidad absoluta, relativa e intrínseca | 136 |
| 1. Pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos | 136 |

| | |
|--|-----|
| 2. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras) | 137 |
| 3. Pectinas obtenidas de la mora de Castilla (<i>Rubus glaucus</i>) | 141 |
| 4. Pectinas obtenidas de la uchuva (<i>Physalis peruviana</i>) | 141 |
| 5. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña | 142 |
| Análisis de las cenizas - contenidos de calcio, hierro, magnesio y aluminio | 143 |
| 1. Pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos | 143 |
| 2. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol | 145 |
| 3. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por coprecipitación con sales de aluminio | 146 |
| 4. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras) | 148 |
| 5. Pectinas obtenidas de la mora de Castilla (<i>Rubus glaucus</i>) | 149 |
| 6. Pectinas obtenidas de la uchuva (<i>Physalis peruviana</i>) | 150 |
| 7. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña | 151 |
| Tiempo de asentamiento y grado de gelificación | 152 |
| 1. Pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos colombianos | 152 |
| 2. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol | 156 |
| 3. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por coprecipitación con sales de aluminio | 159 |
| 4. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras) | 160 |
| 5. Pectinas obtenidas de la mora de Castilla (<i>Rubus glaucus</i>) | 161 |
| 6. Pectinas obtenidas de la uchuva (<i>Physalis peruviana</i>) | 162 |
| 7. Pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña | 164 |
| Contenido de fibra bruta y residuos de la extracción | 164 |
| | |
| Conclusiones generales | 175 |
| | |
| Bibliografía | 179 |

INTRODUCCIÓN

En el procesamiento industrial de los alimentos y, en especial de las frutas, siempre se generan residuos que en la mayoría de los casos se convierten en un problema sanitario para quien los produce y para toda la comunidad en la medida en que son cantidades proporcionalmente grandes, inestables, permiten la proliferación de insectos, hongos, bacterias y olores por descomposición, los cuales pueden convertirse en fuente de contaminación para los alimentos y para los consumidores.

Nuestro país no produce muchas materias primas empleadas en la industria de alimentos, la industria farmacéutica y otras; entre ellas las pectinas. Tal situación crea una dependencia tecnológica y económica de los países que producen estos bienes de consumo de uso obligado. Por otra parte, la investigación básica y la aplicada obligan a inversiones sumamente grandes que no son fáciles de cubrir por presupuestos de países en desarrollo como Colombia.

Dichas circunstancias obligan a nuestros países a adaptar tecnología ya desarrollada en otros, pero que las características del medio obligan a adaptar para ponerlas en funcionamiento, sobre todo en lo que se refiere a la automatización y a los niveles o escalas de producción.

Sin embargo, todos estamos conscientes de que además del impacto puramente económico que conlleva la adaptación de tecnología, existe un componente social que es muy importante y que no se debe desestimar cuando se considera todo lo relativo a la apertura económica y la globalización de los mercados.

Por estas razones se estructuró un programa de investigación que permitiera recoger información sobre la posibilidad de emplear los residuos de industrialización de los alimentos para producir materias primas y específicamente pectinas, partiendo de lo que generalmente se considera inservible o basura y, al mismo tiempo conocer la naturaleza de las pectinas de frutas muy empleadas en el medio colombiano, aunque no muy conocidas en el exterior como las uchuvas; de manera que con el conocimiento de sus características y su comportamiento, se puedan diseñar alimentos que las incluyan como materias primas, se prevenga la aparición de ciertos fenómenos en los alimentos que las contengan o se emplee para desarrollar alimentos con características especiales debidas, entre otras cosas, a la naturaleza de las pectinas en ellos presentes.

El presente compendio corresponde a la recopilación de la experiencia tanto teórica como práctica acumulada durante cerca de 25 años de investigación en el campo de las pectinas de frutas, especialmente de frutas tropicales y de los residuos de su procesamiento industrial producidos en Colombia.

Durante buena parte de este largo período, las investigaciones han estado patrocinadas económicamente por la Organización de Estados Americanos (OEA) el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA), Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia a través del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA), la Facultad de Ingeniería, el Departamento de Química y el Departamento de Farmacia de la Facultad de Ciencias; y ha contado con el apoyo de varias empresas procesadoras de alimentos como Colcétricos, la microempresa de pasteles de la señora María Pulido, la compañía Cuemco Ltda., que nos suministró las cáscaras de mango común, varios cultivadores de frutas, especialmente de la región de San Bernardo, Cundinamarca y algunos mayoristas de la Central de Abastos de Bogotá, Corabastos, quienes han suministrado los diferentes materiales vegetales objeto de los trabajos.

En la gran mayoría de estos trabajos de investigación se trató de establecer un método de extracción a nivel de planta piloto a partir de los residuos del procesamiento industrial de cada fruta, empleando condiciones controladas y al alcance de un industrial interesado en convertirse en microempresario, y que al mismo tiempo estuvieran disponibles en las diferentes instalaciones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

En otros casos se emplearon las frutas provenientes del sitio de cultivo, manejadas en condiciones específicas, para poder controlar los diferentes parámetros durante las investigaciones. El propósito principal era conocer las diferentes características de la pectina presente en cada material de trabajo, es decir de cada fruta en particular, y luego establecer cómo se podía afectar la calidad de esa pectina al modificar deliberadamente las diferentes condiciones de extracción de las pectinas.

Por otra parte se trató de establecer metodologías para el control de calidad de las pectinas siguiendo los lineamientos de las normas empleadas mundialmente para tal fin, pero en algunos casos adaptadas a condiciones más fácilmente encontradas en cualquier laboratorio de control de calidad, así como también de mejorar la información que sobre la calidad pueden dar los métodos instrumentales más modernos disponibles en nuestras instalaciones.

La calidad de las pectinas extraídas se comparó con la de pectinas ofrecidas en los mercados internacionales y en Colombia, siguiendo los lineamientos de las normas de calidad internacionalmente aceptadas.

En estos trabajos no se trató de elucidar estructuras químicas de las pectinas ni penetrar en las profundidades químicas o biológicas de estos compuestos debido a que no se dispone de los métodos más modernos de análisis fisicoquímico de compuestos orgánicos, ni tampoco se tiene como objetivo de estas investigaciones. Se consideró que era más importante hacer adaptación y desarrollo de tecnología para su producción a escala de planta piloto y luego conocer la calidad de las pectinas extraídas y la influencia de las diferentes condiciones de extracción sobre la calidad de las pectinas extraídas.

No se hicieron estudios económicos porque la economía no es el campo de especialidad del investigador y porque las cambiantes condiciones de la economía durante el tiempo tan prolongado de las investigaciones hicieron más complicado acometer este tipo de estudios. Se considera sin embargo que el hecho de que en el país se produzca una materia prima o un bien de consumo, que de no producirse tendría que importarse, tiene ya de por sí un alto valor social agregado que reviste una gran importancia, probablemente mayor que la puramente económica. A esto hay que sumarle todos los efectos, especialmente de tipo ecológico, resultantes de la utilización racional de las basuras provenientes del empleo de las frutas utilizadas con fines industriales y que se incluyeron en estas investigaciones para producir pectinas.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Las sustancias pécticas son un grupo complejo de polisacáridos localizados en la lamela media y la pared primaria de las células vegetales. Contribuyen a la llamada textura de las frutas, los vegetales y los productos procesados (1) (2).

Está inicialmente presente como protopectina insoluble la cual se transforma en pectina soluble durante el proceso de maduración de las frutas. Si la fruta experimenta una maduración excesiva, puede producirse una descomposición molecular debido a la acción de las enzimas pectinolíticas las cuales producen pectinas de cadena más cortas con menores propiedades gelificantes y viscosantes. El resultado final depende de la actividad combinada de las enzimas poligalacturonasa (PGE) y pectinmetilesterasa (PME) que atacan las uniones 1-4 alfa y los esteres metílicos de los grupos carboxilo esterificados con metanol.

La pectina fue descubierta por Vauquelin en 1790, pero fue realmente caracterizada por Braconnot en 1825, quien la describió como “**el principal agente gelificante en las frutas**” y le dio el nombre de **pectina**. En el siguiente siglo, Frémy, Wiesner, Manguin, Bourquelot, Hérissy, Tshirch y Rosemberg, entre otros, realizaron investigaciones sobre ellas desde el punto de vista químico y biológico (3). Ogg, Branffot Onslow y Kertesz recolectaron y correlacionaron la numerosa bibliografía de los trabajos desarrollados en este período (4). En 1952 Joslyn hizo una muy buena revisión crítica de la literatura existente hasta el momento sobre las pectinas (5). Fishman, M.L. y Jen, J.J. hicieron una publicación (6) en la cual se considera la pectina como el componente más importante de la pared celular al tiempo que se adentra en el conocimiento de su papel como agente nutricional y de gelificación en los alimentos.

Ulsvkov (7) coordina un grupo de investigación multidisciplinario con participación de investigadores de varias universidades de Holanda, España, Inglaterra y Francia, que adelanta un proyecto centralizado en los polímeros pectínicos, los cuales constituyen entre el 30% y el 40% de las células del parénquima de la papa, para establecer la relación entre la estructura y la funcionalidad de las pectinas, con el fin de obtener plantas transgénicas empleando el tubérculo de la papa como el cultivo modelo y ver la posibilidad de controlar las propiedades de la pared celular.

Los avances recientes en la química de los carbohidratos han llevado necesariamente a profundizar en el conocimiento de la posición de las uniones de las

unidades de ácido urónico, como es el caso de las pectinas, empleando métodos como la cromatografía de gases y la espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear (NMR) y cantidades tan pequeñas como 200 a 500 microgramos (8).

Kerr, W.L. y Wicker, L. desarrollaron un proyecto de investigación para profundizar en el comportamiento e interacción de las moléculas de agua y los protones con las pectinas. Los resultados indican que los protones del agua interactúan con las pectinas por medio de procesos de intercambio químico, de forma diferente dependiendo del pH y la clase de pectina, proceso en el cual el agua está ligada o inmobilizada por las pectinas (9).

En los últimos años la investigación sobre pectinas y pectinasas se ha desarrollado mucho, especialmente en el conocimiento de la estructura química de las pectinas, su modo de acción y la estructura tridimensional de varias enzimas que la atacan, así como de la clonación de los genes que intervienen en la acción de degradación o modificación de las pectinas (10).

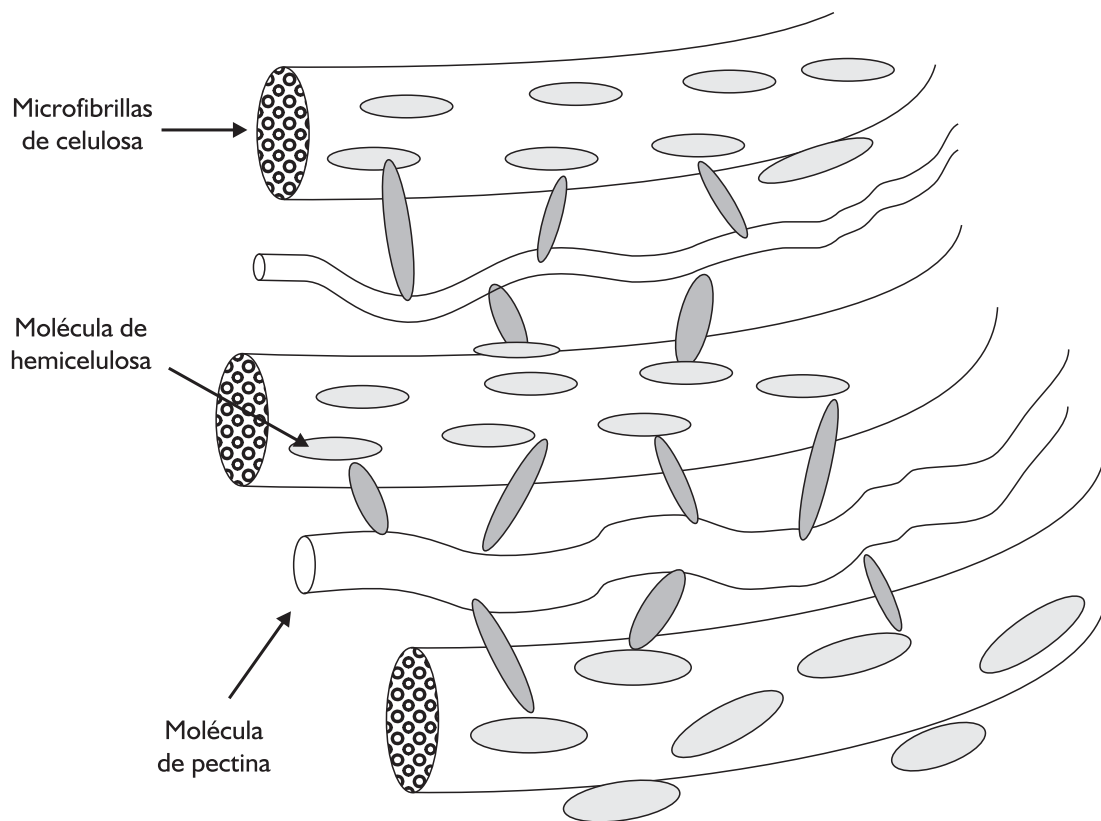


Figura I. Modelo de Interconexión entre diferentes componentes de la pared celular.

Las sustancias pécticas están conformadas por varias unidades de ácido D-galacturónico. La pectina es sintetizada dentro del Aparato de Golgi. El polímero es transportado dentro de las vesículas a la membrana celular en donde se fusiona con ésta y expulsa su contenido. La pectina se encuentra específicamente en la pared primaria, (11) la cual está constituida por dos fases: una fase microcristalina fibrilar y una matriz amorfa no cristalina en la cual se encuentra inmersa la fase cristalina (12).

La fase cristalina está compuesta por celulosa, cuyas estructuras adyacentes se unen por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las moléculas, originando una estructura cristalina denominada microfibrilla. Por otra parte la matriz en la cual se encuentra inmersa la celulosa está compuesta por dos tipos de polímeros: pectinas y hemicelulosas (13). Algunos de los grupos hidroxilo de los carbonos 2 y 3 pueden estar acetilados (14).

La calidad y la cantidad de pectina útil que presentan las frutas dependen de la especie y del tipo de fruta, de la cantidad que la fruta contiene naturalmente, del estado de maduración de la fruta en el momento de ser cosechada, de las condiciones de manejo y de la actividad enzimática después de la recolección y desde luego, al ser extraída. Dependen también de la parte de la fruta que se utilice y de la tecnología empleada en el proceso de separación. En la fruta sin madurar la mayor cantidad de material péctico es insoluble en agua, la cantidad y la solubilidad aumentan con la madurez; esto ocasiona cambios en la turgencia del fruto (15).

Los materiales más empleados para la extracción comercial de las pectinas cítricas son la lima y el limón y, en menor grado, la naranja y la limatona. Esos materiales cítricos generalmente provienen de la extracción del jugo y el aceite esencial y contienen una alta proporción de pectina de características aceptables. La pulpa de manzana, proveniente de la extracción del jugo de manzana, empleada para la extracción, produce una pectina más oscura que la pectina cítrica, de color pardusco pero con propiedades funcionales esencialmente iguales (16).

CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PÉCTICAS

En el lenguaje de las sustancias pécticas se distinguen varios términos de uso corriente que se definen así (17) (18) (19):

Sustancias pécticas: Es un grupo de polisacáridos complejos y de alto peso molecular presentes en las plantas, que están formados por unidades de ácido anhidrogalacturónico y en las cuales los grupos carboxilo pueden estar parcialmente esterificados con metanol o formando sales con una base.

Protopectina: Es la sustancia péctica insoluble en agua pero que por medio de una hidrólisis controlada puede originar pectina o ácidos pectínicos.

Ácidos pectínicos: Son polímeros de ácido galacturónico con un grado de esterificación muy bajo, no significativo. En condiciones apropiadas de concentración, sólidos solubles y acidez pueden formar geles con azúcar.

Ácidos pécticos: Son sustancias pécticas en los cuales los grupos carboxilo de los ácidos galacturónicos están totalmente desesterificados.

Pectinas: Son los ácidos pectínicos solubles en agua y que contienen los grupos carboxílicos del ácido poligalacturónico parcialmente esterificados con metanol y son capaces de formar geles en condiciones apropiadas. Pueden encontrarse en forma de ácidos y sus sales de amonio, potasio o sodio. Comercialmente se extraen de las cáscaras de la naranja y de la pulpa de manzana o de remolacha con soluciones diluidas de ácido (pH 1,0-3,5 y a 70 °C-90 °C) y precipitadas del extracto acuoso claro por etanol o isopropanol o como sus sales cúpricas o de aluminio. El extracto ácido en ocasiones se somete a secado por atomización o en rodillos y se comercializa en polvo o se concentra y vende como extracto de pectina.

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA DE LA PECTINA

La pectina es un polímero del ácido D-galacturónico con unidades unidas por enlaces ∞ 1-4. Las cadenas de pectina están interrumpidas por unidades de L-ramnosa unidas mediante enlaces ∞ 1-2. También se puede encontrar galactosa, arabinosa, glucosa y xilosa. Por lo menos tres de estos azúcares neutros se han encontrado en pectinas en forma de cadenas laterales cortas (1) (13) (20) (21) (22).

Las pectinas de las frutas, y en general de los materiales vegetales, varían en el contenido de metoxilo y el poder de gelificación, así como también en la presencia y las posiciones de otros grupos químicos como amidas y etoxilo. El contenido de metoxilo en las pectinas comerciales se encuentra entre el 8 y el 11%, pueden formar geles con un contenido de 65 % de sólidos solubles (azúcar). También varían en la longitud de la cadena y los elementos involucrados en su estructura, lo cual compromete su capacidad viscosante. Desde el punto de vista del contenido de metoxilo, o sea del número de grupos carboxilo esterificados con metanol, se distinguen dos tipos de pectina:

PECTINAS DE ALTO METOXILO

Son aquellas en las cuales más del 50% de los grupos carboxilo del ácido galacturónico del polímero se encuentra esterificado con metanol. Estas pectinas

son capaces de formar geles en condiciones de pH entre 2,8 y 3,5 y un contenido de sólidos solubles (azúcar) entre 60% y 70%, en promedio 65%.

En términos generales y teóricamente, una pectina puede contener un 16% de metoxilo, pero en la práctica se ha encontrado que contiene alrededor del 14%. Por esta razón se ha fijado el 7% de metoxilo (50% de esterificación con metanol) como la línea divisoria para diferenciar las categorías de pectina sobre la base del contenido de metoxilo (4) (23).

Las pectinas de alto metoxilo pueden subdividirse en dos grupos: las de gelificación rápida, o sea menor a cinco minutos y tienen un grado de esterificación con metanol entre el 68 y el 75%. El otro grupo es de gelificación lenta, es decir gelifican después de cinco minutos y tienen 60-68% de esterificación con metanol (2).

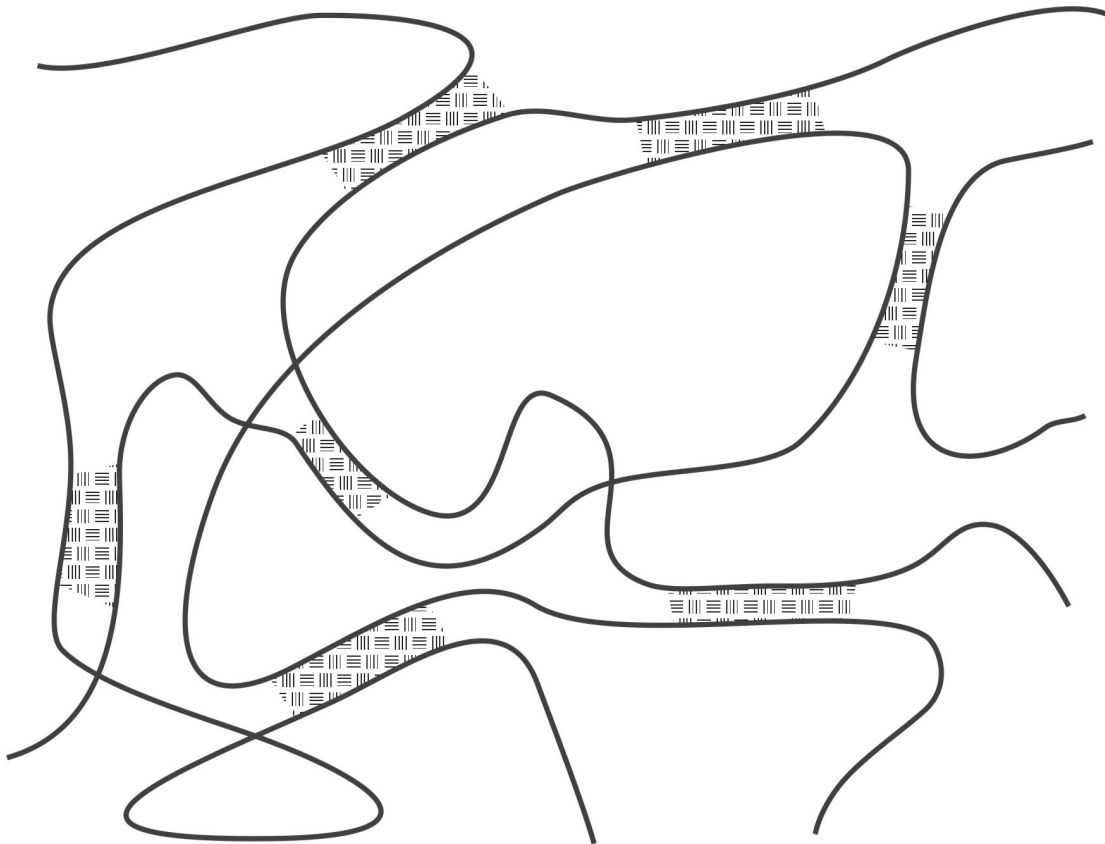


Figura 2. Modelo simplificado de la red molecular de un gel de pectina con zonas de cristalización localizada.

Es necesario anotar que para que un proceso de gelificación ocurra, primero debe asegurarse la disolución total de la pectina, la cual está negativamente cargada por la disociación de los grupos carboxilo del ácido galacturónico. Por

eso es muy importante ajustar y mantener el pH para poder controlar el grado de disociación, que disminuye la repulsión entre las cadenas y hace posible la ocurrencia de los fenómenos subsiguientes, tales como la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo dando como resultado la estabilización de los agregados en forma de gel. El azúcar tiene un efecto deshidratante que permite el acercamiento entre las cadenas del polímero en un medio en que el contacto del metoxilo con el agua es mínimo.

La formación del gel con pectinas de alto metoxilo requiere de un pH de 3,5 o más ácido y un mínimo de 55% y hasta 85% de sólidos solubles. Si no se dan estas condiciones no se podrá formar un gel, sin importar cuánta pectina se agregue al medio. Si la pectina se usa en condiciones diferentes ella no se comportará como agente gelificante sino como viscosante. La presencia o ausencia de iones calcio no afecta el proceso de gelificación de pectinas de alto metoxilo excepto en casos especiales.

En la formación del gel con pectinas de alto metoxilo se sabe que a pH 3,0 cerca del 90% de los grupos ácidos están en forma no disociada y son por lo tanto capaces de formar puentes de hidrógeno con grupos ácidos o hidroxilos de cadenas adyacentes. Estas zonas de unión pueden considerarse como “cristalinas” mientras que las partes de la molécula que no presentan uniones entrecruzadas están en solución. Podría decirse que en un gel con pectinas de alto metoxilo la mitad está en solución y la mitad no.

PECTINAS DE BAJO METOXILO

Son aquellas en las cuales menos del 50% de los grupos hidroxilo están esterificadas con metanol. Para la formación del gel requieren la presencia de cationes divalentes, generalmente se emplea calcio. En este caso la formación del gel ocurre por la formación de enlaces de dichos cationes con moléculas de pectina adyacentes formando una red tridimensional con los grupos carboxilo de la pectina (1).

En este caso los geles se pueden obtener entre pH 1,0 a pH 7,0 o aún superior; el pH no afecta la textura del gel ni el intervalo de sólidos solubles y puede fluctuar entre 0% y 80% pero la presencia de calcio (40-100 mg) es el factor predominante en la formación del gel. Si no hay calcio no se produce gelificación, aunque también se puede emplear magnesio en este proceso. La cantidad de calcio necesaria depende de la cantidad de sólidos solubles así: para 30% de sólidos solubles se requieren 40-100 mg de calcio y para 45% de sólidos solubles 20-40 mg de calcio (24). Aunque se pueden obtener buenos geles con un 30% a 32% de sólidos solubles, la presencia de azúcar entre 10% y 20% disminuye la sinéresis y por lo tanto, además de permitir la formación de un gel, alarga la vida de la mermelada o jalea.

Esta categoría de pectinas de bajo metoxilo ha venido ganando cada vez más aceptación entre los consumidores debido al hecho de que por su comportamiento permite tener un producto como el tradicional pero con mucho menos calorías y que además lleva calcio adicionado, y aunque la cantidad agregada del mismo es baja de todas maneras es un micronutriente adicional en el producto final.

Las jaleas, mermeladas y preparaciones similares, además de conservar las frutas, permiten emplear las que por razones de su forma o tamaño no se pueden vender directamente o emplear para enlatar, deshidratar o congelar. Estas preparaciones exigen un balance adecuado de fruta, azúcar, ácido y pectina y requieren una fruta bien sávida debido a que la proporción alta de azúcar tiende a enmascarar el sabor natural de la fruta. Algunas frutas tienen suficiente pectina para lograr el gel, aunque otras requieren la adición de pectina en la formulación (25).

Este tipo de productos, especialmente los que no se fabrican comercialmente sino en la casa, pueden presentar toda una serie de problemas de inestabilidad derivados de la reducción del azúcar, el exceso de calentamiento, la adición de mucha fruta y el envasado en recipientes no adecuados o mal sellados (26).

La tendencia moderna de disminuir la ingesta de grasas se ha venido acentuando cada vez más. En el logro de este propósito la oferta de reemplazadores de grasa ha aumentado en el mercado. Estos productos varían de acuerdo al tipo de sustancias que los componen. Aquellos basados en los carbohidratos incluyen celulosa, carragaen, dextrinas, gomas, pectinas y fibra vegetal. Los que se fundamentan en las proteínas incluyen proteína aislada de la soya, proteína en micropartículas y proteína de suero lácteo modificada. Los que se basan en los substitutos de las grasas incluyen mono y diglicéridos, caprenina, salatrina y olestra. De todos estos productos sólo la olestra puede emplearse para freír los alimentos (27).

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS PECTINAS

Podemos citar las siguientes:

Solubilidad: El agua es el mejor solvente para las pectinas aunque también es soluble en formamida, dimetilformamida y glicerina caliente (28). La pectina es además insoluble en solventes orgánicos y en soluciones de detergentes cuaternarios, polímeros, proteínas y cationes polivalentes; estos agentes se emplean para precipitar la pectina de las soluciones después de un proceso de hidrólisis por tratamiento de la materia prima (29). La pectina debe estar completamente disuelta para que sea utilizada en su totalidad y no forme geles

irregulares, y se debe comenzar a disolver sin permitir la formación de grumos los cuales son difíciles de romper después de formados.

Esto se logra con el uso de un mezclador de alta velocidad, con un contenido de sólidos inferior al 20% en agua. De esta forma se pueden preparar soluciones con 4-8% de pectina y empleando agua caliente a por lo menos 80 °C se pueden preparar soluciones de 10% de pectina.

La mayor parte de los procesos que sufre la pectina durante su empleo tiende a degradarla. La máxima estabilidad es a pH 4. La presencia de azúcar en la solución tiende a protegerla y las temperaturas elevadas aumentan la velocidad y el grado de deterioro. Las pectinas de alto contenido de metoxilo son estables a pH 5-6 a temperatura ambiente (30).

La protopectina es insoluble en agua, los ácidos pectínicos son solubles y su solubilidad disminuye al aumentar su peso molecular y al disminuir el número de grupos ácidos esterificados con metanol y disminuye al aumentar el tamaño de las partículas. Las pectinas se comportan en forma similar, por eso es necesario controlar las condiciones de humedad y de tamaño de partícula de la pectina para poder garantizar su estabilidad desde el punto de vista físico y microbiológico, y su comportamiento en el momento de emplearla para hacer geles o en otros usos, por ejemplo como viscosante.

Acidez: Las sustancias pécticas son neutras en su estado natural, en solución tienen carácter ácido el cual depende del medio y del grado de esterificación. El pH de las soluciones de pectina varía entre 2,8 y 3,4 como función del grado de esterificación. La pectina tiene una constante de disociación aparente de $0,1$ a $10,0 \times 10^{-4}$ a 19 °C y la del ácido monogalacturónico es de $3,25 \times 10^{-4}$ a 19 °C.

Rotación óptica: Las soluciones de pectina son ópticamente activas. La rotación específica de las pectinas es de + 230° pero se ha encontrado que la pureza aumenta este valor; así el pectato de naranja con el 95,5% de pureza tiene una rotación óptica de +300° y el pectato con el 92,5% de pureza tiene +277° de rotación específica (31).

El $[\alpha]_D^{20}$ para el ácido monogalacturónico es de más 51,9. Las soluciones de pectina son birrefringentes o de doble refracción (32).

Viscosidad: Las pectinas forman soluciones viscosas en agua, esta propiedad depende del grado de polimerización de la pectina, el pH la temperatura, la concentración y la presencia de electrolitos. En las pectinas con alto grado de esterificación la viscosidad por efecto de su presencia aumenta al aumentar el peso molecular, los grupos laterales y la concentración de la pectina en solución.

El calcio y otros iones polivalentes aumentan la viscosidad de las soluciones de pectina y algunas pectinas de bajo metoxilo pueden gelificar si la concentración de calcio supera un cierto límite. En un medio sin calcio la viscosidad disminuye cuando el pH se aumenta por encima del pK.

La viscosidad de las soluciones de pectina puede emplearse como un medio para determinar el peso molecular de la pectina o para evaluar el efecto viscosante de la misma. En el primer caso la viscosidad debe medirse en un medio acuoso libre de calcio a un pH estable, por ejemplo, 4,0.

Poder de gelificación y geles de pectina: Las pectinas tienen la capacidad de formar geles. Los geles de pectina-ácido-azúcar se forman con pectinas de alto metoxilo en un medio con pH controlado entre 2,8 y 3,5 y una concentración promedio de azúcar de un 65% (60%-70%). Se considera que a un pH de 3,4 por lo menos un 40% de los ésteres metílicos están desesterificados y por lo tanto será difícil lograr la formación de un gel estable con presencia de concentraciones de 65% de azúcar. Un exceso en la concentración de azúcar puede producir cristalización durante el almacenamiento.

En el caso de las pectinas de bajo metoxilo, los geles son bastante menos rígidos y se puede trabajar con mucho menos sólidos solubles, no dependen tanto del pH, de hecho se pueden obtener buenos geles entre valores de pH entre 2,5 y 6,5, pero requieren calcio en una concentración adecuada que varía entre 0,01 y 0,1% p/p en base húmeda. Una mayor concentración de calcio puede conducir a una sinéresis excesiva. Además se debe asegurar que la sal de calcio que se use sea perfectamente soluble en el medio y que esté solubilizada antes de adicionar la pectina. Pueden emplearse otros iones divalentes (23) (33) (34).

En el caso de las pectinas de bajo metoxilo, la presencia de iones calcio es suficiente para la formación del gel porque entre los grupos COOH se forman puentes de calcio colocados en todas direcciones originando una especie de red (31) (35). Esto las hace muy útiles, podría decirse que indispensables, para lograr formar alimentos basados en geles y que contengan pocas calorías y además sean una fuente adicional de calcio bioutilizable.

En el caso de los geles formados con pectinas de alto metoxilo, la molécula de pectina constituye un agregado por medio de puentes de hidrógeno después de la deshidratación, por adición de azúcar que causa un encogimiento, seguido por la disociación de los grupos carboxilo por efecto de la adición de ácido. La fase líquida queda en la red tridimensional que se forma (33) (36).

El ácido no es absolutamente necesario para la formación del gel con pectinas completamente esterificadas. La acetilación parcial de los grupos hidroxilo secundarios impide la formación del gel, sus tres constituyentes pueden ser reemplazados por otros dentro de ciertos límites (37) (4) (38).

Un gel de pectina puede considerarse como un sistema en el cual el polímero está en una forma entre completamente disuelto y precipitado. Segmentos de la cadena molecular están juntos por cristalización limitada para formar una red tridimensional en la cual el agua, el azúcar y otros solutos se mantienen. Los factores que influyen de manera más importante la solubilidad de la pectina son la temperatura, la composición molecular o tipo de pectina, el pH, la presencia de azúcar y otros solutos, y la presencia y cantidad de iones calcio.

Velocidad y tiempo de asentamiento: La velocidad de asentamiento se incrementa al aumentar las concentraciones de azúcar y de ácido, dentro de ciertos límites (39). La temperatura de asentamiento se eleva con todos los factores que elevan el poder de gelificación. Los geles formados con pectinas de bajo contenido de metoxilo tienen una temperatura de asentamiento independiente de la velocidad de enfriamiento (38) (33). La escogencia de la clase de pectina de acuerdo a su tiempo de asentamiento depende de la clase de producto o el empleo que se le vaya a dar a la pectina.

La pectina es un ácido con un valor de pK de aproximadamente 3,5. El aumento de la relación de grupos disociados y no disociados vuelve la pectina más hidrofílica, y la tendencia a formar geles se aumenta enormemente al disminuir el pH. Esto es especialmente notable en el caso de las pectinas de alto contenido de metoxilo las cuales necesitan normalmente un pH inferior a 3,5 (40).

Tiempo y temperatura de cocción: Una pectina con un grado de esterificación del orden de 75% forma geles a los 10 minutos a 85 °C, mientras que una con una esterificación entre 60% y 65% tomará 20 minutos a 65 °C para asentarse convenientemente (38) (36).

Cuando se enfría una solución de pectina, la agitación térmica de las moléculas disminuye y así se aumenta la tendencia a formar la red o gel. Esta temperatura de gelificación tiene un límite por encima del cual no ocurre la gelificación. Por debajo de este límite, las pectinas de bajo metoxilo gelifican casi instantáneamente mientras que las de alto metoxilo requieren un cierto tiempo para hacerlo.

Por esta razón es necesario hacer una muy buena formulación de la mermelada de manera que el exceso de calentamiento no produzca defectos por carbonización, daño del color, daño de las propiedades nutricionales, defectos en el color-sabor por quemado o no se llegue a producir un gel con características de calidad aceptables, por ejemplo de estabilidad sin sinéresis, exceso de sólidos totales y sólidos solubles, o que no se obtengan los rendimientos esperados en cuanto a cantidad de mermelada o jalea.

Velocidad y fuerza de la agitación: Durante los procesos de extracción de la pectina y de la preparación de los geles, la velocidad de agitación debe ser la necesaria para garantizar una buena distribución de los componentes del medio

en interacción, sin que se llegue a formar vórtices o espuma, que el producto se queme por deposición o el gel se rompa por efecto de cortado o no se logre una exposición adecuada de las superficies del material en extracción, es decir debe ser rápida, homogénea y adecuada.

Las sales y los iones: La presencia de sales tampones en el medio para gelificación, disminuye la velocidad de formación de dicho gel; con este fin algunas pectinas comerciales contienen citrato de sodio (36).

Longitud de las cadenas: Determina la consistencia del gel y está por lo tanto íntimamente relacionada con el poder gelificante. El poder de gelificación se expresa en grados SAG. Un grado SAG se define como la cantidad de sacarosa en gramos que un gramo de pectina es capaz de gelificar en condiciones específicas. Decir que una pectina es de 150 °SAG significa que un gramo de pectina es capaz de gelificar 150 gramos de azúcar para formar un gel de firmeza adecuada a un pH de aproximadamente 3,0 y con un 65% de sólidos solubles (41). La consistencia del gel se puede determinar por medio de un instrumento llamado ridgelímetro (42) (43).

Acción de las bases: La adición de hidróxido de sodio permite obtener primero las sales ácidas, luego los pectinatos neutros y después ocurre el fenómeno de demetoxilación o sea rompimiento de los ésteres metílicos. Los grupos éster pueden ser separados de la molécula aun a baja temperatura, sin depolimerización. Aun a baja temperatura se puede observar la ruptura de los enlaces glicosídicos a pH superior a 5,5. Como esta reacción ocurre cerca del grupo carboxilo esterificado, los pectatos son más estables a la degradación alcalina o neutra que los pectinatos (38).

Acción de los ácidos: Solubilizan la protopectina, por esta razón se emplea medio ácido controlado en los procesos de extracción de la pectina; aceleran la separación de los metoxilos, si su efecto se continúa se afectan los enlaces glicosídicos 1- 4 y se pueden romper, y a un pH fuertemente ácido, temperaturas altas y tiempos largos, se presenta la decarboxilación con formación de CO₂ y furfural (36). A bajas temperaturas predomina la saponificación y a altas temperaturas la depolimerización (44).

Acción de las enzimas: Sobre las pectinas pueden actuar la pectinmetil esterasa (PME) y la poligalacturonasa (PG). La primera ataca los grupos carboxilo esterificados con metanol liberando los grupos ácidos y el metanol, y la PG ataca las uniones de las unidades de ácido galacturónicos disminuyendo el peso molecular, cambiando así todas las propiedades que dependen de estas características.

Recientemente se han venido desarrollando proyectos de investigación sobre la explotación de las enzimas pectinolíticas producidas por hongos y bacterias,

para fabricar industrialmente pectinas con características especiales. Se han podido identificar 15 nuevos genes pectinolíticos en el *Aspergillus niger* y la *Erwinia chrysanthemi*, además de los 20 y 18 genes pectinolíticos respectivos ya conocidos para estas dos especies de microorganismos, los cuales se han logrado clonar (45).

APLICACIONES DE LAS PECTINAS

La principal aplicación de las pectinas en la industria de alimentos es la fabricación de compotas y mermeladas con 30 a 45% p/p de pulpa de fruta utilizándose como agente gelificante en pudines, estabilizante de emulsiones y suspensiones, agente viscosante en bebidas, agente estabilizante en helados y postres fríos, y en soluciones para recubrir salchichas y carnes enlatadas (1) (46) (47).

En la industria de quesos se ha investigado el efecto que causa la adición del pectinato de calcio sobre el rendimiento y la sinéresis. Los resultados mostraron un aumento de un 25% del rendimiento y una disminución de la sinéresis de aproximadamente un 15% a 18%; además se ha observado que el pectinato de calcio facilita la separación del material sólido de la base acuosa después de que el cuajo se somete al cortado, este material puede emplearse en la fabricación de queso crema.

En un estudio de la osmodeshidratación de manzanas recubiertas con polisacáridos, a saber: maltodextrinas, almidones modificados y pectina, se encontró que la cantidad de agua perdida depende del tipo y el espesor del recubrimiento. La cubierta que presentó las mejores condiciones para deshidratación fue la de pectina, puesto que la relación agua perdida/materia seca es óptima y los residuos de la pectina en el material seco son casi despreciables (48).

El jugo de manzana enriquecido con pectina (49) se recomienda para la diabetes, para el tratamiento de úlceras, desórdenes gástricos y colitis, para regular la presión sanguínea, el nivel de colesterol en la sangre, la arteroesclerosis, los ataques cardíacos y el sobrepeso, a la vez que permite liberar el organismo de sustancias tóxicas y de metales ferrosos y no ferrosos.

La pectina cítrica modificada (MCP) fabricada a partir de la pectina cítrica que se encuentra en el mercado, permite obtener una pectina de bajo peso molecular rica en galactosa la cual tiene propiedades especiales. Dentro de ellas se ha encontrado la capacidad para retardar la metástasis del cáncer, por combinación con una proteína llamada galactenina que se encuentra en la pared de las células cancerosas, impidiendo la formación de agregados de las mismas y su adherencia a las células normales (50).

Los estudios in vitro demostraron que la fibra dietaria soluble puede modificar el proceso gástrico de emulsificación e hidrólisis de los lípidos. Se emplearon tres tipos de goma guar, dos pectinas y goma arábica, los cuales se disolvieron en jugo gástrico en concentraciones entre 0,3 y 2,0% p/v. Los estudios mostraron que la cantidad de lípido emulsificado no se afectó cuando se emplearon cantidades crecientes de estas fibras solubles, mientras que el tamaño y la superficie de las gotas de grasa emulsificada si lo hicieron. La adición de soluciones de estas fibras solubles a la solución de la grasa no afectó la velocidad inicial de la acción de lipasa gástrica. Por otra parte, cuando se incubaron las emulsiones grasas preparadas con las fibras con diferentes tamaño de partícula durante dos horas, la goma guar de alta viscosidad redujo la hidrólisis de los triglicéridos, en comparación con este efecto en presencia de medios de fibra de viscosidad media y baja.

Esto nos lleva necesariamente a concluir que la fibra soluble, entre la cual figura la pectina, puede alterar la velocidad de emulsificación de los lípidos de la dieta en el medio medianamente ácido del estómago y, en consecuencia, puede reducir la velocidad de asimilación de los lípidos a nivel gástrico (51).

Aunque se ha demostrado sin lugar a dudas que las dietas ricas en fibra reducen significativamente el riesgo de sufrir enfermedades cardíacas y cáncer de colon, y mejoran también otras condiciones de salud como la diabetes, el ciudadano estadounidense continúa consumiendo sólo entre 25 y 30 gramos de fibra. Con el aumento del promedio de vida, y por tanto de personas de avanzada edad, se está comenzando a ver el efecto de esos malos hábitos alimenticios. La fibra compuesta de celulosa, hemicelulosas, lignina, gomas y pectinas no es digerida por el organismo humano debido a que no tiene las enzimas necesarias para ello. Sin embargo estas sustancias pasan prácticamente inalteradas y algunas de ellas son fermentadas por las bacterias en el intestino grueso, produciendo ácido y gas.

Por medio de estos procesos la fibra dietaria disminuye el colesterol sanguíneo absorbiendo la grasa que no se emplea para generar energía, disminuye el tiempo de entrada de los azúcares en la corriente sanguínea, lo cual es importante para las personas sensibles a los niveles altos y bajos de azúcar, y además estimula el crecimiento de bacterias “amigables” en el tracto intestinal. Por consiguiente disminuye el tiempo de tránsito de los alimentos en el intestino y así disminuye la permanencia de sustancias tóxicas producidas en estos procesos, absorbe agua y aumenta así el volumen de las heces fecales facilitando su eliminación.

Este fenómeno de aumento del volumen de las heces se vuelve cada vez más importante con el aumento de la edad. Se sabe que en Estados Unidos de Norteamérica el 50% de los ciudadanos entre 60 y 80, años y prácticamente todos los mayores de 80, sufren de algún grado de diverticulosis; y quienes tienen

menos de 60 años están enfrentados a algún riesgo de sufrir esta enfermedad. La diverticulosis se puede transformar en diverticulitis debido a la ruptura de uno o varios de los “paquetes” formados por el intestino en su afán de hacer mover las heces fecales, generando luego una infección con dolores abdominales agudos fiebre y náuseas, lo cual requiere el empleo de antibiótico y en los casos graves cirugía (52).

A las personas, además de otros tratamientos, se les recomienda aumentar gradualmente la cantidad de fibra en sus dietas en lugar de hacerlo drásticamente, consumir agua de seis a ocho vasos al día, comer cada vez más vegetales y frutas con piel y semillas, como en el caso de las manzanas, peras, uvas y ciruelas, consumir los vegetales sin cocer o con poco calentamiento y, de ser posible, comer cereales ricos en fibra con más de tres gramos de fibra por porción y adicionar cereales con alto contenido de fibra como el trigo entero, el arroz moreno y la cebada. Para disminuir los gases provenientes de algunos vegetales como las habichuelas, se recomienda dejarlas sumergidas en agua y descartar el líquido antes de someterlas a cocción (53).

Estudios adelantados en el Instituto de Ciencias Biológicas de la Universidad de Tsukuba sugieren que la presencia de pectinas esterificadas y no esterificadas en cantidades abundantes en las paredes de los callos embriogénicos y no embriogénicos de la zanahoria, así como su ausencia en las células cultivadas, pueden sugerir la correlación entre los puentes de calcio de las pectinas y las uniones intercelulares en esos tejidos (54).

En la industria farmacéutica la pectina se emplea en la formulación y preparación de formas farmacéuticas de liberación prolongada. Un ejemplo es el estudio de la desintegración de tabletas con formulaciones diferentes pectina/pectinato de calcio y pectina/goma guar. El objetivo era determinar cuál formulación permitía una mejor liberación de los fármacos a nivel del colon (55). Hoy se pueden encontrar tabletas de pectina con contenidos de 500 mg y 1 g, las cuales están disponibles para el público especialmente en las tiendas naturistas y los establecimientos que se dedican a ofrecer productos de la denominada medicina alternativa.

La pectina también se emplea en el tratamiento de las hiperlipoproteinemias (56). Por otra parte se han realizado estudios en ratas para determinar su actividad anticarcinogénica en el caso de cáncer del colon (55) y como matriz para formas farmacéuticas sólidas de liberación sostenida y administradas por vía oral y en las cuales los fármacos allí incluidos son solubles en agua (57). Según un estudio hecho con ratas (58), la pectina principalmente de manzana puede inducir la reducción de estados cancerígenos del colon por medio de la disminución de la actividad de la enzima beta-glucoronidasa fecal, la cual es clave en el metabolismo de la dimetilhidrazina para originar compuestos carcinogénicos.

Además se sabe que la biodisponibilidad del hierro no hémico aumenta con adición a la dieta de pectina de bajo peso molecular y alto grado de esterificación (59).

En el caso de niños de corta edad (alrededor de los tres años) que sufren del síndrome de intestino corto, se ha observado que la absorción de nitrógeno y el tiempo de tránsito del estómago al recto aumentan cuando la alimentación enteral se complementa con pectina y además no presenta efectos que compliquen la ya difícil situación del menor debido a este síndrome (60).

Otros trabajos incluyen el estudio de los efectos como antioxidante sanguíneo (61), el empleo para el control de los niveles de glucosa en la sangre y como anticancerígeno en general.

Aunque hasta hace unos pocos años se pensaba que la fibra dietaria era muy mal digerida por los seres humanos y su presencia contribuía especialmente al cuerpo o volumen de los alimentos, hoy se reconoce que aunque hay todavía muchas diferencias en cuanto a los compuestos que deben considerarse como parte de la fibra dietaria, ellos tienen un papel muy importante desde el punto de vista fisiológico, especialmente en el funcionamiento del tracto digestivo. Algunos de estos compuestos, como los almidones, pueden variar mucho su comportamiento y digestibilidad en el intestino delgado, debido a los tratamientos tecnológicos empleados en la producción de los alimentos. Pero muchos de ellos pueden ser fermentados en grados variables por las bacterias del intestino grueso. En este proceso se producen ácidos grasos de cadena corta, los cuales proporcionan energía (2 Kcal/g en el colon) para el mantenimiento y el crecimiento de la flora intestinal, y también son transferidos a la corriente circulatoria y, por consiguiente, a los tejidos. En este proceso de fermentación en el intestino grueso las pectinas poseen un 100% de fermentabilidad, lo cual es muy ventajoso si se compara con un 20% a 80% de la celulosa de las frutas o el 60 a 90% de las hemicelulosa de los cereales y la papa.

En términos generales, podemos decir que en el campo farmacéutico las pectinas se emplean por su acción protectora y reguladora del sistema gastrointestinal, su acción desintoxicante, anticolesterol, inmunológica, antihemorrágica y cicatrizante. Prolongan la acción terapéutica al aumentar los tiempos de liberación del o los principios activos.

En otras industrias se usan también para formar películas para recubrir papel y dar características de suavidad en el papel de envoltura, como vehículo en la preparación de suspensiones de sulfato de bario para aplicar en las radiografías por rayos X, en la fabricación de películas biodegradables en forma de mezclas de pectina y alcohol polivinílico como reemplazantes de derivados del petróleo; estas películas son biodegradables, reciclables y permitidas para formas farmacéuticas de liberación prolongada y como protectores o adhesivos en preparaciones farmacéuticas para la piel (62).

También se ha investigado su uso como antioxidante sanguíneo y para controlar los niveles sanguíneos de glucosa en plasma y como anticancerígeno (63) (64).

Se sabe que una dieta baja en fibra puede ser tan inconveniente para el organismo como fumar, tener altas concentraciones sanguíneas de colesterol o la presión arterial alta. La pectina hace parte de la llamada fibra soluble, se encuentra en alimentos diversos como las frutas, y además promueve el desarrollo de la flora adecuada para el organismo (65).

En muchas legislaciones del mundo como el Code of Federal Regulations (17), la pectina está considerada como segura (GRAS). Este mismo código establece que la pectina corresponde a un grupo de polisacáridos complejos de alto peso molecular compuesto de unidades de ácido poligalacturónico parcialmente metilado, que los ácidos no esterificados pueden estar como ácidos libres o como sales de amonio, potasio o sodio y, en algunos casos, en forma de amidas. En la actualidad se propone adelantar la revisión de toda una serie de compuestos entre los cuales figuran las pectinas, especialmente en lo referente al grado de sustitución con grupos amida y el contenido de ácido galacturónico.

Otras organizaciones (66) sugieren la revisión de las normas en cuanto al contenido de metales pesados en la pectina. En legislación de alcance internacional, especialmente europea (67), la pectina y la pectina amidada figuran como el artículo E440.

En metalurgia se emplea mezclada con otras gomas para substituir los aceites empleados para dar dureza al acero, y en la industria de barnices, fibras y explosivos, se emplea como agente viscosante, abrillantador y adhesivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS PARA LA EXTRACCIÓN DE LAS PECTINAS

Las materias primas empleadas en esta serie de trabajos experimentales de investigación incluyeron las siguientes:

1. Naranja Valle Washington Tipo 1 (suministrada por el ICA).
2. Limón Eureka (suministrada por el ICA).
3. Naranja Lerma (suministrada por el ICA).
4. Naranja Valle Washington Tipo 2 (suministrada por el ICA).
5. Grapefruit Foster (suministrada por el ICA).
6. Grapefruit Fletcher (suministrada por el ICA).
7. Residuos de la extracción industrial del jugo de naranja por expresión de la naranja completa (suministrada por Colcétricos, Bogotá).
8. Residuos del procesamiento industrial de la naranja común para la obtención de jugo, mermeladas y jaleas (suministrada por Colcétricos, Bogotá).
9. Residuos del procesamiento industrial de la naranja común para la obtención de jugo.
10. Pectinas obtenidas por precipitación con sales de aluminio.
11. Residuos industriales (cáscaras) del procesamiento de mango común (suministrada por Cuenco Ltda., Bogotá).
12. Uchuvas (*Physalis peruviana*) (suministrada por Corabastos, Bogotá.)
13. Mora de Castilla (*Rubus glaucus*). (suministrada por Corabastos, Bogotá.)
14. Residuos de la industrialización de la piña (*Ananas comosus*) (suministrada por una fábrica de pasteles de piña, Bogotá).

EQUIPOS

En los procesos de transporte, manejo y extracción de la pectina se emplearon entre otros canastas y recipientes plásticos para transportar las frutas o los materiales de su procesamiento, básculas, mesas de acero inoxidable para la selección del material vegetal, cuartos de almacenamiento refrigerado, tanques de acero para lavado por inmersión, lavadores por aspersion, cortadoras y molinos, marmitas o tanques de acero inoxidable para las extracciones en frío o en caliente, filtros prensa, evaporadores al vacío para la concentración de los extractos y la recuperación de los solventes de extracción, estufas de secado con y sin circulación de aire caliente, molinos para pulverización de la pectina seca, mallas para la selección por tamaño y envases de vidrio con tapa esmerilada o tapa de rosca para el almacenamiento de las pectinas obtenidas.

Para los análisis y controles de calidad de las pectinas se emplearon reactivos químicos, materiales de vidrio como pipetas aforadas de varias denominaciones, buretas de varias denominaciones, vidrios de reloj, vasos de vidrio, desecadores, cápsulas de porcelana, vidrios de reloj, agitadores de vidrio y magnéticos, viscosímetros rotacionales y de flujo, refractómetro, penetrómetro, espectrofotómetros y cromatógrafo de gases.

MÉTODOS

OBTENCIÓN, MANEJO Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES DE TRABAJO

Como es de esperarse, la calidad y cantidad de pectina que se obtenga en un proceso de extracción depende también de la clase de materia prima empleada, de su estado y del manejo que se le dé antes de iniciar y durante el proceso de “recuperación” de la pectina.

En los casos en que se trató de conocer cuánta y qué clase de pectina contiene y se pudo obtener a partir de un material muy específico, clasificado, fue necesario disponer de las frutas reconocidas como tales, como en el caso de las naranjas Valle Washington, el limón Eureka, las uchuvas, la mora y las toronjas Foster y Fletcher.

Por otro lado como uno de los objetivos de estos proyectos de investigación era estudiar el desarrollo y aplicación de tecnologías industriales para la obtención de pectinas a partir de residuos del procesamiento industrial de frutas como naranja común, mango común y piña, fue necesario partir de esos materiales tal como salen de las industrias procesadoras, es decir lo que se podría llamar las “basuras”.

Por su propia naturaleza estos materiales tienden a descomponerse y aunque el medio ambiente de Bogotá, especialmente en lo que se refiere a temperatura y humedad relativa, es muy benigno, es necesario operar con precauciones para que no se descompongan. Por ejemplo, la fruta fue mantenida en refrigeración por muy corto tiempo, como en el caso de los cítricos, porque era necesario preparar el material al dividirlo por la mitad y así proceder a separar el albedo que fue el material a emplear en la extracción.

En el caso de los residuos provenientes del procesamiento industrial de cítricos, mango y piña, fue necesario además seleccionarlo para separar materiales como semillas (mango y cítricos), partes de fruta como el penacho de las piñas y el capacho de las uchuvas o parte del material en muy mal estado y materiales extraños como cabuyas de fique, materiales metálicos como puntillas, papeles, plástico, restos de los envases y los empaques, etc.

Siempre que por alguna razón fuera del control de los investigadores, no se pudo acabar el proceso de extracción y recuperación de la pectina, por lo menos hasta estar lista para la etapa de secado, el material sólido, líquido o en mezcla, se dejó en cuartos refrigerados con temperatura controlada entre 5 °C y 10 °C, y en el caso de las naranjas enteras que quedaban de la extracción del jugo, se cortaron por la mitad, se retiró su albedo y se sometió a calentamiento en alcohol en ebullición durante 15 minutos, con el propósito de inactivar las enzimas pectinolíticas que necesariamente están presentes en los tejidos y particularmente en los albedos de las frutas cítricas los cuales fue necesario mantener congelados para disminuir cualquier tipo de deterioro que dependa de la temperatura.

Los albedos de la naranja Valle Washington y el limón Eureka cortado en piezas de 3 mm de ancho por 15 mm de largo se dejaron caer sobre agua hirviendo de manera que la relación material vegetal:agua fuera 1:5 p/p, esto con el propósito de inhibir las enzimas pectinolíticas y extraer otros materiales solubles en agua y de fácil remoción. En el caso de los residuos industriales del mango, se sometió a un tratamiento térmico a 80 °C, 15 psi durante 20 minutos, para inhibir las enzimas.

Para facilitar el proceso de extracción y por ende mejorar la calidad de la pectina a separar, los materiales se sometieron a un proceso de lavado por inmersión en agua a temperatura ambiente. Esto permite separar elementos extraños como pequeños tallos, hojas, insectos etc. y además azúcares provenientes de la trituración de las frutas por efecto mecánico durante el transporte y manejo. Para facilitar el manejo del material, el lavado se hizo empleando una canastilla de acero inoxidable, que a la vez que permite mover el material en sentido vertical dentro del líquido de lavado, se puede recuperar y manejar con relativa facilidad. En el caso de materiales como la mora, se pudo comprobar que un lavado con chorros de agua produce daño mecánico en el material y aumenta las pérdidas, por esa razón se descartó.

En el proceso de la extracción es necesario garantizar que el medio de extracción y el material tengan el máximo contacto, lo cual se logra subdividiendo el material de tal manera que se logre este propósito sin afectar los procesos posteriores de filtración y recuperación de la pectina y su pureza.

Por estas razones fue necesario someter el material a operaciones de cortado, en algunos casos manualmente, en piezas pequeñas de aproximadamente 15 mm de largo por 3 mm de ancho, como en el caso de los albedos de cítricos congelados, o con una máquina cortadora de carne marca Hobart modelo 410 para producir unas piezas de aproximadamente 3 cm de largo y 1 cm de ancho como en el caso de los residuos de naranja provenientes de la extracción del jugo en una planta industrial o de los desechos industriales de mango común (cáscaras).

En el caso de las uchucas se sometieron a la acción de una despulpadora marca Schlutter elektromaschinenbau Radolfzell-Bodensee provista de una malla N° 045. Las moras se sometieron a una trituración o molienda utilizando un molino de martillos marca Fitz-Mill modelo D., serie 7718 y luego este material se hizo pasar por una despulpadora Landsenkamp.

En todos estos procesos y tratamientos, lo que se busca es la separación de material extraño que pueda convertirse en peso muerto no utilizable para extraer las pectinas o que pueda causar dificultades en las operaciones posteriores, estabilizar el material desde el punto de vista químico y biológico y así aumentar el rendimiento y obtener unas pectinas que reflejen lo más fielmente posible el estado de estos compuestos orgánicos en el material en estudio, y extraer con una pureza y una calidad comparables o superiores a las de las muestras industriales empleadas para comparación.

DIFERENTES PROCESOS DE EXTRACCIÓN EMPLEADOS

Todos ellos se aplicaron para extraer las pectinas en la mayor cantidad posible pero con la mejor calidad y de manera que se pudiera evaluar el efecto que cada conjunto de condiciones tiene sobre ese material en particular.

Los procesos generales empleados de acuerdo al material a tratar fueron:

I. FRUTAS CÍTRICAS: NARANJA VALLE WASHINGTON Y LIMÓN EUREKA

I.1. MÉTODO DE EXTRACCIÓN N° I

Se extrajo con agua destilada a pH $2,2 \pm 0,1$; ajustado con ácido clorhídrico concentrado empleando un potenciómetro para leer el pH y con una relación

de 1:5 p/p medio de extracción: material a tratar, calentando a 95-100 °C durante media hora, agitando durante el calentamiento en recipiente cubierto para disminuir al máximo, dentro de lo posible, la evaporación y se cambie la relación de medio de extracción:material para ser extraído. Transcurrido este tiempo el material se filtró por un colador de tela, y el líquido obtenido se enfrió empleando agua para bajar la temperatura del recipiente. La masa sólida se sometió a una segunda extracción en agua pero sin adicionar ácido y enfriándolo como ya se dijo antes.

A estos líquidos de extracción reunidos y fríos se adicionó HCl concentrado en una proporción de 2 ml por cada litro de alcohol y en una relación de 1,5: 1 V/V alcohol ácido y agua de extracción. El líquido se mezcló y se dejó en reposo por aproximadamente una hora para permitir que la pectina se separe y flote. El coágulo de pectina se recupera por filtración en el colador de tela, se compacta manualmente para retirar la mayor parte del líquido y luego se remueve y se suspende en alcohol etílico del 50% v/v, el medio se agita, se filtra, se recupera el material y la operación de lavado se repite hasta fin de cloruros en el medio de lavado, probando los cloruros con solución reactivo de nitrato de plata. Los lavados y, por supuesto, las pruebas para cloruros, son muy importantes para mantener la calidad y deben hacerse tantas veces como sea necesario.

La masa húmeda, libre de cloruros, se desintegra y se somete a secado a 40-60 °C y a 10 pulg de vacío. Se determina el peso del recipiente y la masa. Para acelerar el proceso de secado, la estufa se abre periódicamente y los aglomerados se rompen manualmente. Cuando la masa está seca y ha alcanzado peso constante, de acuerdo con los datos de la variación del peso, ésta se saca de la estufa, se enfría en desecador y luego se pesa para determinar el rendimiento. Este material seco se somete a pulverización o disminución del tamaño de partícula, pasando el polvo por un tamiz # 80 U.S.P. La pectina así obtenida se envasa en un frasco de vidrio con tapa esmerilada, se rotula debidamente y se guarda en desecador con sílica con indicador de humedad, para luego someterla a todos los análisis y controles. Para identificar las muestras se denominan N-1 si proceden de naranja Valle Washington y L-1 si proceden de limón Eureka.

1.2. MÉTODO DE EXTRACCIÓN N° 2

El material vegetal se corta de igual manera que en el método N° 1 pero el medio de extracción cambia a agua destilada con 1,2% p/v de hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆, también llamado calgón, con relación al peso del material a extraer. El volumen de agua para la extracción es de 7 partes de agua en volumen con hexametáfosfato de sodio por cada parte en peso de material (v/p).

Este material se mezcla fuertemente hasta consistencia de papilla con la ayuda de una licuadora y luego se ajusta el pH a 4,5 con HCl concentrado leyendo en potenciómetro. Después de ajustar este parámetro, la mezcla se lleva a

90°C-95 °C y así se mantiene por 60 minutos. Luego se filtra por filtro de tela, tal como se hizo en el método N° 1.

El filtrado se enfría empleando agua exterior como medio de refrigeración y con la ayuda de agitación del líquido. El filtrado se redispersó en una solución hidroalcohólica preparada con alcohol de 95(v/v) y 2 ml de HCl conc. de manera que la relación alcohol ácido:medio con pectina fuera de 1,5:1(v/v). Este líquido se dejó en reposo de 30 a 60 minutos hasta que no hubo más separación visible de pectina y luego se filtró para recuperarla y se procedió luego tal como se describe en el método N° 1. El material se secó a 40 °C y 10 pulg. de vacío durante aproximadamente 48 horas, haciendo lo mismo que en el método N° 1, para facilitar el secado y tener la muestra para análisis.

1.3. MÉTODO DE EXTRACCIÓN N° 3

En este método, el medio de extracción es alcohol de 95% (v/v) hirviendo sobre el cual se dejaron caer las piezas pequeñas de material cortado y frío, y el líquido se dejó ebulir por 15 minutos. Luego se separó por filtro de tela y se recuperó el sólido, el cual se dejó enfriar al aire y luego se mezcló con agua destilada con 2% (p/v) de hexametáfosfato de sodio, con relación al peso de material empleado. Se utilizó una relación de 5 volúmenes de agua con calgón por cada parte en peso de material.

La mezcla se llevó a consistencia de papilla por medio de una licuadora eléctrica, se colocó en recipiente de vidrio, se adicionó una capa de tolueno de aproximadamente medio centímetro de espesor y se dejó en reposo a la temperatura del laboratorio (20 °C) durante 24 horas. Con el recipiente de 6 litros cubierto con una placa de vidrio de 20 x 20 cm, para evitar la evaporación del solvente orgánico y la entrada de material extraño.

Al terminar el tiempo de reposo, se decantó el tolueno, se adicionó agua destilada para hacer la mezcla menos viscosa, se mezcló y se calentó a 60 °C durante 5 minutos. El producto se separó por filtración de la misma manera que en los métodos anteriores y el líquido del filtrado se mezcló con alcohol del 95% que contenía 49 ml de HCl conc. por cada litro de alcohol. La relación de alcohol ácido a líquido filtrado fue de 1,5:1,0 (v/v).

El líquido de extracción se dejó en reposo y luego se recuperó la pectina separada por filtración. El sólido húmedo se lavó por dispersión con etanol al 50% (v/v) hasta fin de cloruros y luego con un lavado final con acetona, filtrando y comprimiendo la masa igual que en los métodos anteriores.

El producto resultante se desmenuzó con la mano y luego se secó 40 °C y 10 pulg. de vacío durante aproximadamente 48 horas hasta peso constante. Luego se procedió de la misma manera que en los métodos anteriores y las muestras

se denominaron N-3 y L-3 si se trataban de naranja Valle Washington o limón Eureka extraídas por el método N° 3. Las muestras secas se manejaron lo mismo que las anteriores en cuanto a tamaño de partícula, recipiente, medio de almacenamiento y temperatura.

Adicionalmente se recolectó el producto resultante de la extracción industrial de jugo de naranja (Compañía Colombiana de Jugos Cítricos Ltda., Colcítricos) que consistía en naranjas procedentes de Pacho (Cundinamarca), enteras, que fueron sometidas a presión por la máquina extractora. Este residuo se dividió por la mitad, se removió el mesocarpio carnoso y luego el albedo, se inactivaron las enzimas pectinolíticas por ebullición en alcohol de 96° durante 15 min. y luego se sometieron a extracción empleando el método N° 3. A esta pectina se le denominó “Muestra Colcítricos”. Se tomó para comparación una muestra de pectina de uso comercial empleada en la preparación de productos farmacéuticos (*Especialité Pharmaceutique*).

Hasta este momento al final de los procesos de extracción de pectinas de estas variedades de frutos cítricos a escala de laboratorio, se dispuso de 12 muestras así: seis muestras de pectina correspondientes a los tres métodos de extracción de la naranja Valle Washington y el limón Eureka, cuatro muestras de pectina de las otras variedades de cítricos empleando el método N° 3, una muestra de pectina extraída de material de desecho suministrada por la compañía procesadora Colcítricos y otra correspondiente a la pectina comercial tomada como patrón de comparación.

I.4. RESIDUOS DE LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL JUGO DE NARANJA

Después, por extracción con máquina industrial por presión sobre la fruta completa, se extrajo la pectina a partir de desechos de extracción del jugo de naranjas suministrados por Colcítricos. Podría decirse que el material eran las naranjas sin el jugo, deformadas por la presión obligada ejercida sobre la fruta entera por los tres cilindros de la máquina extractora del jugo.

Este material era fresco y la pectina se extrajo el mismo día de la extracción del jugo, estaba en una buena condición de limpieza y sanidad, aunque presentaba una forma irregular debido al proceso de extracción del jugo, pero no se seleccionó por madurez para hacer más homogéneo el material, porque eso lo controló el industrial productor del jugo. Eso incluía restos de naranjas en diferentes grados de madurez, con color externo desde amarillo hasta verde, lo cual debe reflejarse en un contenido y calidad de las pectinas allí presentes.

El propósito también era emplear este material tal como saliera para acercarse más a las condiciones reales en que se puede encontrar el material en la vida diaria, y que encontraría cualquier persona que pretenda extraer pectinas en forma industrial. Las extracciones con este material se hicieron a escala de

planta piloto, variando los procesos de extracción para ver qué efecto tenían las condiciones de la extracción sobre la calidad de la pectina extraída.

El material fresco se cortó con una máquina cortadora marca Hobart en piezas de unos 3 cm de largo por 1 cm de ancho. Se tomaron 20 Kg y se colocaron en una bolsa de tela, se sumergieron en agua fría en relación 1:1 p/p material: agua. Se mezcló por unos cinco minutos, después de los cuales se removió el material y se prensó en una prensa de marca Filtrox. El propósito de este lavado fue retirar restos de jugo y azúcares no extraídos en el proceso de extracción del jugo y que pudieran complicar o desmejorar la extracción y calidad de la pectina. El material ya drenado y prensado se colocó en un tanque de doble pared, con agua de la que se disponía en la planta piloto y se calentó con vapor a 90 °C-95 °C y se dejó por tres minutos.

Luego se trató con agua fría en un balde. La operación se repitió tres veces y se hizo con el propósito de inactivar las enzimas pectinolíticas u otras que están presentes y que van a afectar las pectinas que se están extrayendo. El material estabilizado para enzimas se drenó y presionó en la prensa para retirar la mayor cantidad posible en las condiciones de trabajo y facilitar el secado posterior.

El material prensado se secó en un secador de bandejas a 60 °C, hasta peso constante, y luego este material seco se pesó y guardó en bolsas de polietileno de baja densidad. Cada bolsa se marcó cuidadosamente y en los procesos de extracción la pectina obtenida se marcó empleando la letra S para indicar que el material de partida estaba SECO precedida de un número según el proceso de extracción empleado, tal como se detallará más adelante.

1.5. RESIDUO DE LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL JUGO DE NARANJA, ESTABILIZADO Y SECO

En la primera extracción se tomó el material seco y estabilizado tal como se acaba de describir y se hizo una extracción en medio acuoso a pH 4,5 ajustado con ácido cítrico de manera que la relación material a extraer:agua fuera de 1:9 en peso; luego se adicionó calgón al 0,15% p/p con relación al peso del agua. El pH del medio de extracción final fue de 11,1 y el tiempo de calentamiento fue de una hora con agitación permanente. Luego se filtró por filtros de tela, se ayudó en la expresión con el filtro prensa y la masa sólida remanente se sometió a una segunda extracción en el mismo medio empleando una relación material agua de 1:1 p/p. La recuperación del extracto acuoso se hizo lo mismo, por filtración. El sólido restante se pesó y luego se secó en secador de bandejas a 60 °C por 72 horas, al cabo de las cuales se guardó en bolsas de plástico debidamente rotulado.

Los extractos acuosos provenientes de las dos extracciones se mezclaron y luego este líquido se concentró en evaporador marca Stokes con agitación y al

vacío hasta 1/5 de su peso original. El extracto de pectina concentrado se dejó caer poco a poco y con agitación sobre alcohol de 96 °GL y con un pH de 3,5 ajustado con ácido cítrico. La relación extracto:alcohol fue de 1:3 p/p para mantener una concentración de etanol de 70 °GL.

La pectina separada y el líquido se dejaron en reposo y maduración durante la noche y luego se separaron por filtración; la pectina se lavó primero con etanol de 96 °GL y luego con acetona (R.A), se filtró y la pectina separada se sometió a secado en secador de bandejas durante 72 horas o hasta peso constante abriendo el secador a espacios relativamente regulares para romper manualmente los agregados y facilitar el secado.

La pectina seca se retiró del secador, se dejó enfriar y se pesó para determinar el rendimiento bruto y luego se molió en un molino de martillos marca Weber Bros Metal Works hasta malla 80, se pesó, se envasó en frascos de vidrio con tapa esmerilada, se rotuló debidamente para luego someter todas las muestras a análisis y control de calidad.

Estas muestras se marcaron con un número seguido por la letra S para indicar que se habían obtenido a partir de material seco y estabilizado.

1.6. MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON MATERIAL FRESCO

El material fresco, proveniente de la industrialización de las naranjas para extraer el jugo, se cortó hasta obtener piezas de 1 cm de ancho por 3 cm de largo aproximadamente. Este material se colocó en talegos de tela, se lavó por inmersión en agua fría con una relación 1:1 p/p material:agua, se mezcló y agitó durante cinco minutos y luego se retiró el agua por prensado en filtro prensa. Este material se estabilizó en caliente con agua entre 90 °C y 95 °C durante tres minutos, se enfrió por inmersión en agua durante tres minutos y estas dos operaciones se repitieron tres veces, al cabo de las cuales el material estabilizado se prensó en el filtro prensa de tornillo.

El material vegetal así estabilizado se sometió a extracción de la pectina en un tanque de doble pared calentado con vapor de agua entre 90 °C y 95 °C durante una hora, con una relación de material:agua 1:3 p/p. El pH del agua de extracción se ajustó a 4,5 con 0,0025 p/p de ácido cítrico con relación al peso del agua. A este líquido se adicionó calgón al 0.15% p/p con relación al peso del agua. Así se obtuvo un pH de 11,1 del medio de extracción. Se agitó constantemente durante la extracción y al terminar el tiempo programado el material se colocó en los talegos de tela en el filtro prensa, se filtró y el sólido se sometió a presión para recuperar la mayor cantidad de medio de extracción posible en las condiciones de trabajo.

El sólido remanente se sometió a una segunda extracción calentando en agua con una relación material:agua de 1:1 p/p, después se procedió de igual

manera que en la primera extracción para recuperar el líquido. La parte sólida se recuperó y secó en secador de bandejas a 60 °C por 72 horas.

Los extractos acuosos se concentraron en evaporador al vacío hasta una quinta parte de su peso inicial. Este concentrado se mezcló con alcohol de 96 °GL y a pH 3,5 ajustado con ácido cítrico de manera que la relación extracto:alcohol fuera de 1:3 p/p para obtener un medio con un contenido alcohólico de 70 °GL. Se mezcló, se dejó en reposo durante la noche y la pectina separada se recuperó por filtración y prensado, lavando luego con alcohol de 96 °GL y acetona para facilitar el secado posterior en secador de bandejas a 60 °C por 72 horas o hasta peso contante. La pectina seca se pesó, se pulverizó en el molino de martillos, se pesó de nuevo y se almacenó en frascos de vidrio con tapa esmerilada y se marcó con un número y la letra F para indicar que se había obtenido a partir de material fresco para someterlas luego a análisis y control de la calidad.

Tabla I. Pectinas extraídas a partir de residuos de la industrialización de la naranja. Separación con alcohol.

| Muestra N° | pH extracción | Inactivación | Concentración | Calgón | Clarificante |
|------------|---------------|--------------|---------------|--------|--------------|
| 1S | 11,1 | + | + | + | - |
| 2S | 11,1 | + | + | + | - |
| 1F | 11,1 | + | + | + | - |
| 2F | 11,1 | - | + | + | - |
| 3F | 11,1 | + | + | + | - |
| 4F | 11,1 | + | + | + | - |
| 5F | 4,5 | + | + | + | - |
| 6F | 4,5 | + | - | + | - |
| 7F | 4,5 | - | - | + | - |
| 8F | 4,5 | + | + | + | - |
| 9F | 4,5 | - | + | + | - |
| 10F | 4,5 | + | + | - | - |
| 11F | 4,5 | + | + | + | - |
| 12F | 4,5 | + | + | + | - |
| 13F | 2,2 | + | + | + | - |
| 14F | 2,2 | + | + | + | - |
| 15F | 2,2 | + | + | - | - |
| 16F | 4,5 | + | + | + | Supercell |
| 17F | 4,5 | + | + | + | T. Diatom. |

Nota: S = material seco, F = material fresco, T. Diatom. = tierra de diatomáceas, + = se realizó la operación, - = no se realizó la operación

Operando así se obtuvieron 19 muestras extraídas de material seco y estabilizado, de material fresco tratados en diferentes condiciones de pH (11,1; 4,5 y 2,2) algunas veces inactivando las enzimas pectinolíticas o no, en la mayoría de los casos en presencia de calgón y empleando Supercell y tierra de diatomáceas como ayudantes de clarificación, tal como se detalla en la tabla 1, en la cual las pectinas obtenidas a partir de material estabilizado y seco se marcaron con la letra S y las obtenidas con el material fresco se marcaron con la letra F. Se incluyen las condiciones generales de obtención de las 17 muestras de pectina a partir de los residuos industriales de la extracción del jugo de naranja.

En ocasiones, en un mismo día en se procesaron dos muestras a partir del mismo material fresco pero cambiando algún parámetro en el tratamiento, con el fin de establecer la influencia de un parámetro o condición empleada en la extracción sobre la calidad de la pectina, eliminando así la influencia de la variación de la calidad o estado del material vegetal de partida sobre la calidad final de la pectina obtenida.

1.7. MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR COPRECIPITACIÓN CON SALES DE ALUMINIO, A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES DEL PROCESAMIENTO DE LA NARANJA

Con el objeto de evaluar el efecto de las condiciones de extracción y particularmente de la extracción en presencia de sales de aluminio, se hicieron otra serie de ensayos a nivel de planta piloto empleando como material para la extracción de pectinas los residuos industriales del procesamiento de la naranja, para extraer por presión su jugo, que contiene la mayoría del albedo, el flavedo y las semillas, con cortes transversales y horizontales característicos de la máquina extractora del jugo, el cual estaba sin mucha humedad y fresco, es decir se extrajo el jugo y casi seguidamente, el mismo día, se sometió a la extracción de la pectina. El material de origen industrial no tenía uniformidad en cuanto procedencia, al grado de madurez, el color, tamaño, tiempo de recolección etc. Se recibió tal como se produce en la planta industrial de procesamiento (Colcétricos).

Este material fresco y con las características antes mencionadas se cortó con una cortadora manual marca Hobart en tiras de aproximadamente 1 cm de ancho y 3 cm de largo que inmediatamente se sometieron al proceso de extracción con agua acidificada con HCl (R.A.) empleando hexametáfosfato de sodio (calgón) al 0,45% p/p y ajustando el pH del medio de extracción a 4,5 y a 2,2 y en presencia de una sal de aluminio de uso industrial que fue cloruro de aluminio o sulfato de aluminio de varias calidades; en algunos casos sobre materiales a los cuales se les habían inactivado las enzimas por tratamiento térmico y empleando Supercel o tierra de diatomáceas de varias calidades como clarificantes. Estos agentes de clarificación se separaron de los extractos de pectina por filtración en un filtro prensa con filtros circulares de fieltro.

Con el objeto de facilitar el ajuste del pH del medio de extracción con HCl se hicieron curvas de ajuste y titulación del medio, en ausencia y con presencia de hexametáfosfato de sodio al 0,45% p/p con relación al peso del agua y de las curvas respectivas se obtuvieron los datos de cantidades teóricas de ácido clorhídrico 2N para obtener un pH de 4,5 y otro pH de 2,2 para 10 Kg de líquido de extracción, de manera que se pudiera obtener un factor de multiplicación o relación para proceder a cada extracción con pesos de material relativamente variables alrededor de 30 Kg de cáscaras de naranja.

Tabla 2. Extracciones de pectina con sales de aluminio a partir de los residuos de la extracción industrial del jugo de naranja.

| Muestra N° | Sal de aluminio | Inactivación | Calcón | pH | | Clarificantes | |
|------------|-----------------|--------------|--------|-----|-----|---------------|---|
| | | | | 4,5 | 2,2 | A | B |
| 1 | Sulfato N° 4 | + | + | + | - | + | - |
| 2 | Sulfato N° 4 | + | + | + | - | - | + |
| 3 | Sulfato N° 4 | + | + | + | - | + | - |
| 4 | Sulfato N° 4 | + | + | + | - | + | - |
| 5 | Sulfato N° 4 | + | + | + | - | + | - |
| 6 | Sulfato N° 4 | + | - | + | - | + | - |
| 7 | Cloruro (R.A) | + | + | + | - | + | - |
| 8 | Cloruro (R.A) | - | + | + | - | + | - |
| 9 | Sulfato N° 7 | + | + | + | - | + | - |
| 10 | Sulfato N° 7 | - | + | + | - | + | - |
| 11 | Sulfato N° 7 | + | + | + | - | + | - |
| 12 | Sulfato N° 7 | - | + | + | - | + | - |
| 13 | Sulfato N° 7 | + | + | + | - | + | - |
| 14 | Sulfato N° 7 | + | + | - | + | + | - |
| 15 | Sulfato N° 7 | + | + | + | - | - | + |
| 16 | Sulfato N° 7 | + | + | + | - | + | - |
| 17 | Sulfato N° 7 | + | + | - | + | + | - |
| 18 | Sulfato N° 7 | - | + | - | + | + | - |
| 19 | Sulfato N° 7 | + | + | - | + | + | - |
| 20 | Sulfato N° 7 | + | - | - | + | + | - |
| 21 | Sulfato N° 7 | + | + | - | + | - | + |
| 22 | Sulfato N° 7 | + | + | - | + | + | - |

Nota: Clarificantes: A = Supercell, B = tierra de diatomáceas,
+ = se realizó la operación, - = no se realizó la operación

Se realizó un estudio de varios tipos de sulfato de aluminio de tipo industrial producidos en el país en ese momento y se consideró su pureza expresada como porcentaje de aluminio y el residuo remanente al ponerla en solución en agua, el costo por kilogramo de material y la seguridad de la oferta por el suministrador industrial, en las cantidades requeridas y con la calidad necesaria para este proceso de extracción de pectinas. Se descartó el empleo de cloruro de aluminio por no estar disponible en el mercado nacional colombiano así como también de sales dobles de aluminio por el riesgo de generar interferencias de otros iones acompañantes con el proceso de extracción.

Inicialmente se empleó el sulfato de aluminio tipo B (muestra N° 4) con el cual se hicieron las primeras seis extracciones, en las cuatro primeras se empleó la sal de aluminio en polvo y en las dos siguientes se adicionó al medio solución-dispersión en agua. Para las siguientes extracciones se empleó otra materia prima industrial de sulfato de aluminio porque contenía aceptable cantidad de aluminio, estaba disponible en el mercado colombiano en ese momento y su precio era más favorable. También se empleó cloruro de aluminio (R.A.) para ver el efecto de la pureza de la sal de aluminio sobre la calidad de la pectina obtenida.

La pectina se secó en estufa con circulación de aire forzada y a 60 °C hasta peso constante. La muestra seca se sometió a molienda en un molino de martillos marca Abbe y se sometió a selección por tamaño a través de una malla 80 U.S.P. El polvo se pesó y luego se almacenó en frascos de vidrio los cuales se rotularon debidamente con las condiciones empleadas en el proceso de extracción.

De esta manera podemos decir que el método de extracción y los parámetros a evaluar en el mismo se derivaron de las conclusiones e inquietudes tecnológicas derivadas de los trabajos anteriores desarrollados en Colombia y en otros países (68) (69). La línea general de procesamiento se presenta en el diagrama de la figura 3.

Algunas de las condiciones se fijaron durante el desarrollo del trabajo y la programación de las extracciones de la tabla 2 se hizo cuando se tuvieron conocidas y fijadas las condiciones para cada una de ellas.

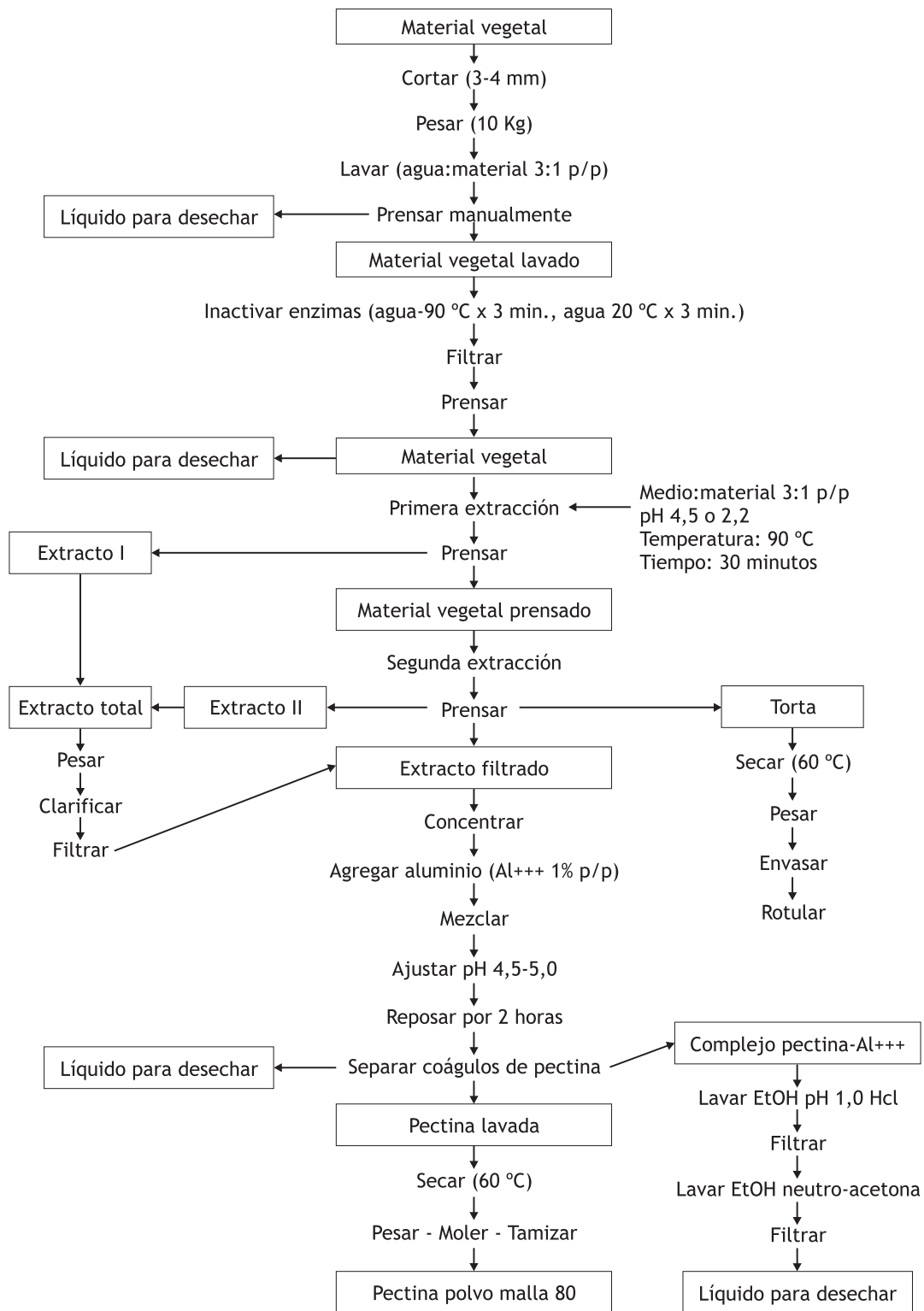


Figura 3. Diagrama general del proceso de obtención de pectinas a partir de residuos industriales de naranja, por coprecipitación con sales de aluminio.

El sulfato de aluminio N° 4 correspondía a una categoría denominada como de tipo B por las normas técnicas colombianas y contenía 1,50% p/p de aluminio y 58,91% p/p de materia insoluble, mientras que el sulfato de aluminio N° 7 era de la misma categoría y contenía 1,52% p/p de aluminio y 53,08% p/p de materia insoluble. Las muestras se procesaron por pares el mismo día, empleando el mismo material vegetal y haciendo los cambios en los parámetros de extracción para poder conocer su influencia sobre las calidades de la pectina obtenida así:

- a. Lotes 1 y 2: Efecto del clarificante a pH de extracción de 4,5 con sal de aluminio I, empleada en polvo.
- b. Lotes 3 y 4: Efecto de la inactivación enzimática con pH de extracción de 4,5 con sal de aluminio I, usada en polvo.
- c. Lotes 5 y 6: Efecto de la inactivación enzimática a pH 4,5, con sal de aluminio I, empleada en solución, filtrada y valorada.
- d. Lotes 7 y 8: Efecto de la inactivación enzimática a pH 4,5, con sal de aluminio II, en polvo.
- e. Lotes 9 y 10: Efecto de la inactivación enzimática a pH 4,5, con sal de aluminio III, en solución, filtrada y valorada.
- f. Lotes 11 y 12: Efecto del hexametáfosfato de sodio (calgón) a pH de extracción de 4,5 con sal de aluminio III.
- g. Lotes 13 y 14: Efecto del pH de extracción (4,5 y 2,2) con sal de aluminio III.
- h. Lotes 15 y 16: Efecto del clarificante (Supercell y tierra de diatomáceas) a pH de extracción de 4,5 con sal de aluminio III.
- i. Lotes 17 y 18: Efecto de la inactivación enzimática y con pH de extracción de 2,2, con sal de aluminio III.
- j. Lotes 19 y 20: Efecto del hexametáfosfato de sodio a pH de extracción de 2,2 y con sal de aluminio III. k. Lotes 21 y 22: Efecto del clarificante a pH de extracción de 2,2 y con sal de aluminio III.

En los siguientes diagramas se presentan los ensayos realizados para determinar la concentración más adecuada de aluminio, el mejor pH, el volumen de alcohol ácido para hacer los lavados y separar el aluminio del complejo con pectina.

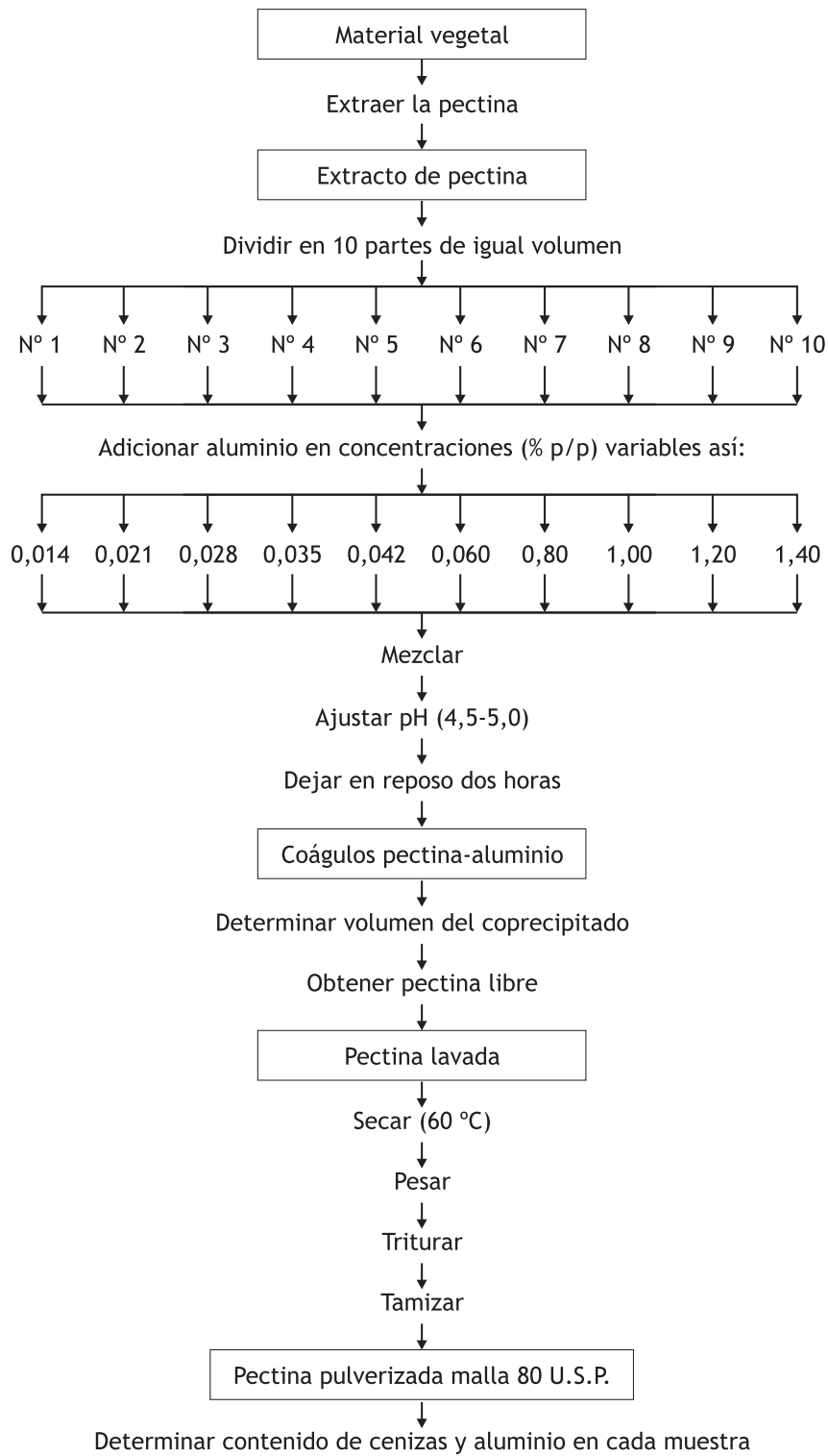


Figura 4. Diagrama de proceso para determinar la concentración adecuada de aluminio para coprecipitar la pectina a partir de residuos industriales de naranja.

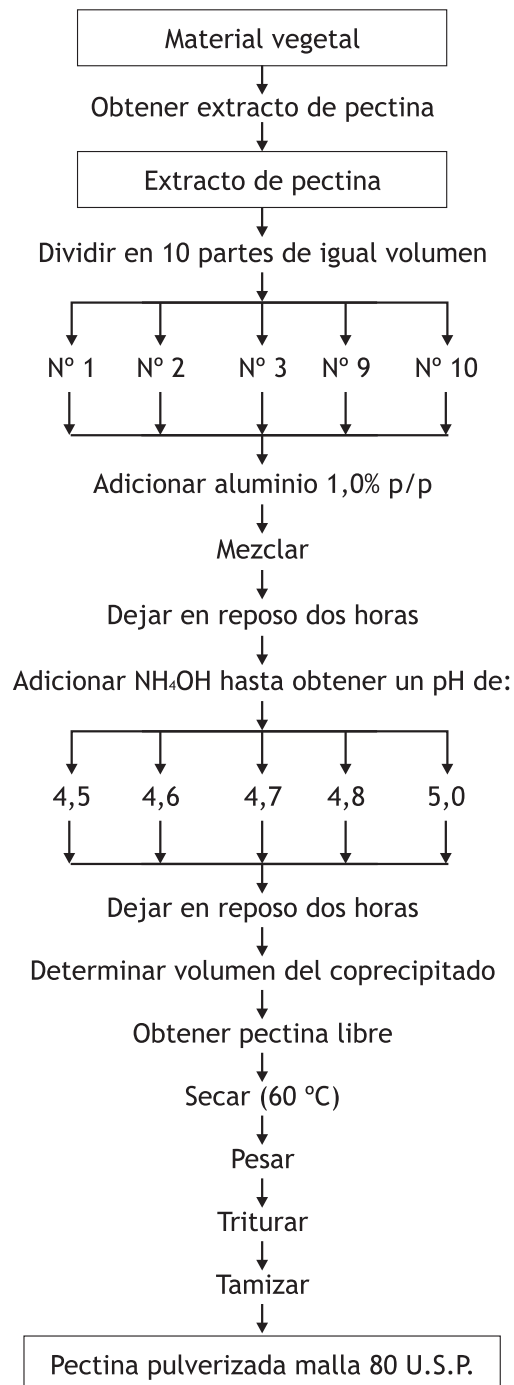


Figura 5. Diagrama de proceso para determinar el pH adecuado de coprecipitación de las pectinas con sales de aluminio.

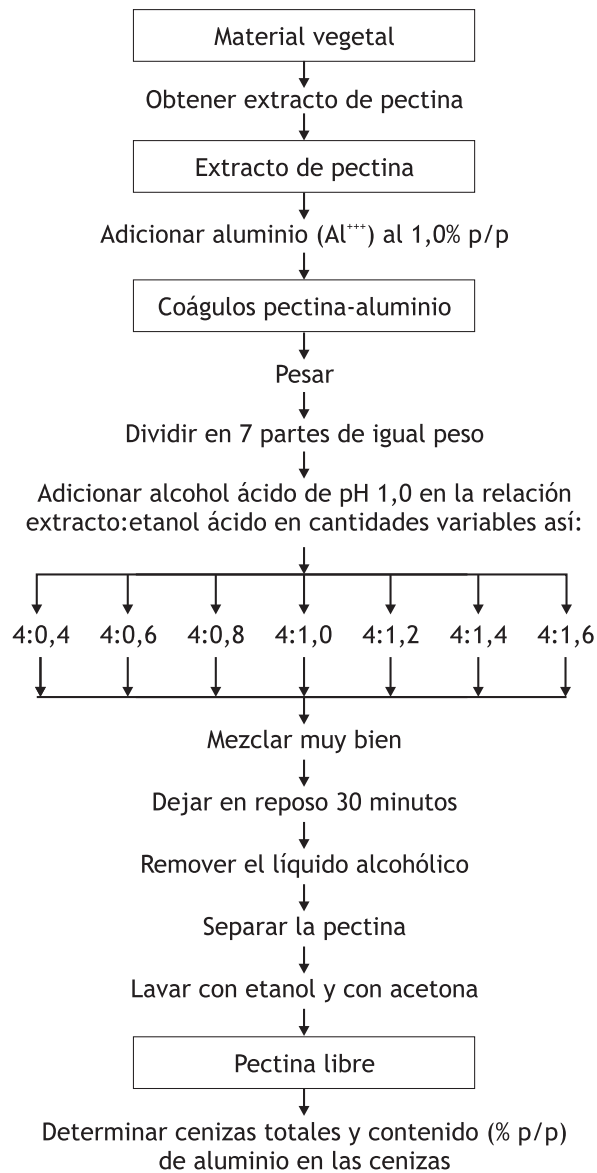


Figura 6. Diagrama de proceso para determinar el volumen de alcohol ácido adecuado para el lavado de las pectinas obtenidas por coprecipitación con sales de aluminio.

2. MANGO

2.1. EXTRACCIÓN DE LA PECTINA A PARTIR DE LOS RESIDUOS DEL PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DEL MANGO

Hasta ahora se ha visto como se han empleado materiales para la extracción proveniente de materiales cítricos como dos clases de naranjas Valle Washing-

ton, naranja común, limón Eureka, naranja Lerma, Grapefruit Foster, Grapefruit Fletcher en varias condiciones de extracción que incluyen diferentes valores de pH, coprecipitación con sales de aluminio, presencia de agentes de clarificación etc. empleando material fresco y material estabilizado y seco.

En este caso se cambió el material cítrico por los residuos del procesamiento industrial del mango común que básicamente correspondía a las denominadas cáscaras (hexocarpio). Este material se obtuvo en una planta procesadora de frutas cuyos productos más importantes son los jugos y pulpas de frutas. Las cáscaras de mango se retiraban de la planta procesadora (Cuemco Ltda.), se sometían a selección para retirar las semillas del mango, luego se sometieron a lavados por inmersión en agua hasta que el agua de lavado no marcara sólidos solubles o azúcares (0 °Brix).

La cáscara lavada se estabilizó por calentamiento con vapor de agua a 70 °C durante 10 minutos (escaldador de vapor marca Exhaust Box Blanch, U.S.A.), se dejó enfriar y se colocó en bolsas plásticas debidamente identificadas, luego se depositó en cuarto refrigerado entre 7 °C a 10 °C y 80% de humedad relativa. La cantidad de cáscara suministrada por la fábrica o procesadora en una semana fue suficiente para procesar dos lotes por día empleando la misma materia prima. Debido a sus características, la materia prima no pudo ser cortada o molida para disminuir su tamaño, de manera que se empleó tal como quedó después del proceso industrial.

Las condiciones empleadas variaron en cuanto a pH del medio a 20 °C (pH 3,2; 3,4 y 3,6); tiempos de hidrólisis ácida con agua acidulada con ácido clorhídrico (45, 60 y 75 minutos) a 80 ± 5 °C, con una relación de agua: cáscaras de mango de 3:1 p/p, pues se consideró que con menos agua la hidrólisis para la separación de la pectina podía ser insuficiente y al aumentar el medio de extracción (agua) el extracto podía quedar muy diluido y requerir demasiado tiempo y energía en la concentración del extracto, lo cual además podía generar daño en las pectinas presentes.

Se empleó una marmita de doble pared de 140 litros de capacidad y calentada con vapor y con agitación mecánica durante el calentamiento (Lee Metal Products Co.; Philipsburg, D.A.; 40 CD3T).

Después del calentamiento, el material sólido residual se separó primero por medio de unas canastillas metálicas y luego por filtración por lienzo y con ayuda de un filtro prensa (Tri Clober Pump Mod. 114 D561-S).

Este extracto se redujo a aproximadamente una tercera parte de su volumen por evaporación al vacío (marmita al vacío marca Elled Copper & Brass Co. Ltda.; Vancouver, Canadá; modelo N° 2PT130); operando a 40 ± 5 °C y a un vacío de 50-55 cm de Hg. El punto final del proceso de concentración se determinó por el peso del agua condensada retirada del extracto original.

Este extracto concentrado al vacío se dejó enfriar hasta aproximadamente 25 °C, se pesó y luego se sometió al efecto de alcohol de 96 °GL como agente de precipitación, en la cantidad necesaria para obtener una concentración alcohólica de 70 % v/v, para obtener un coágulo de pectina de buena apariencia después de tres horas de reposo del medio.

La pectina se recuperó por filtración a través de filtros de lienzo fino, y el alcohol se neutralizó y se recuperó por destilación al vacío en equipo especial de acero inoxidable, calentado por vapor de agua y refrigerado con agua.

La pectina recuperada y húmeda se sometió a dos lavados con alcohol de 70% v/v, se recuperó por filtración en el mismo sistema que ya se mencionó, y luego se redispersó en agua y se sometió a una segunda precipitación y lavado con alcohol de 96 °G.L. en cantidad suficiente para cubrirla bien; esto permite retirar iones presentes y colorantes para mejorar su pureza y color, así como también facilitar el secado posterior.

Se hicieron dos lotes con las condiciones del lote N° 7 y otro con estas condiciones (pH 3,2 y tiempo de hidrólisis 75 minutos) y además con hexametáfosfato de sodio al 1% p/p para ver el efecto de éste en la calidad final de la pectina.

La masa de pectina recuperada por filtración y prensada se colocó en bandejas de malla cubiertas de tela y se sometió a secado en un secador de aire caliente a 40 °C durante 8 horas o hasta peso constante.

La masa seca se sometió a molienda empleando un molino manual común para granos, se separó con tamiz N° 50 U.S.P. Los residuos de la tamización del producto de la molienda se volvieron a moler cuando su tamaño excedía el tamaño de partícula deseado. La pectina en polvo se almacenó en frascos de vidrio con tapa de rosca, muy bien tapados y debidamente rotulados.

En total se procesaron once lotes empleando diferentes condiciones de extracción y se incluyó una pectina cítrica comercial, de alto metoxilo y 15° ° SAG, marca Unipectin, vendida directamente en el mercado colombiano, la cual se empleó como elemento de comparación. Estas muestras se sometieron a todos los análisis y controles necesarios para establecer sus características de calidad y poder así tener un indicativo de los efectos de los diferentes parámetros de la extracción sobre la calidad de la pectina.

3. PIÑA

3.1. EXTRACCIÓN DE LA PECTINA A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA (CÁSCARAS)

La piña es una fruta muy conocida en Colombia y en general en toda Latinoamérica. Se consume directamente y se emplea como materia prima para

la preparación de diversos alimentos. En Colombia existen muchas variedades siendo la cayena lisa la que predomina sobre la manzana, la clavo y la perolera, siendo esta última la que más se consume en Bogotá (70) (71). La corteza y el corazón representan más del 33% en peso de la piña sin el penacho y, de las cuatro variedades de piña mencionadas, la clavo (41%) es la más desfavorecida, aunque la perolera sea la más conocida para uso directo e industrial.

Tabla 3. Características promedio de las variedades de piña que existen en Colombia.

| PARÁMETRO | PEROLERA | CAYENA | CLAVO | MANZANA |
|-----------------------|----------|--------|-------|---------|
| PULPA (% p/p) | 36,76 | 53 | 57 | 53 |
| CORTEZA | 32,66 | 36 | 31 | 41 |
| CORAZÓN (diámetro cm) | 4,7 | 3 | 3 | 1,3 |
| ACIDEZ | 0,45 | 0,64 | 0,48 | 0,15 |
| GRADOS BRIX | 13 | 11 | 14 | 13 |

Como es bien sabido por los procesadores y también por algunos consumidores directos, el corazón de la piña debe ser removido lo mismo que la corteza y el penacho en el momento de su industrialización, independientemente del uso que se le quiera dar, dando como resultado las llamadas pérdidas de material representadas en la corteza y el corazón.

Este factor, unido al diseño internacionalmente conocido de las máquinas para pelado, descorazonado y cortado de la piña especialmente en el caso de productos como la piña enlatada en rodajas, obligan al productor de ciertas formas de procesamiento de la piña a escoger otras variedades y a tener residuos “no utilizables” para el tipo de alimento que se produce pero que son de obligada generación o aparición.

En este proyecto se emplearon los residuos industriales (cáscaras) obtenidas en una empresa pequeña de procesamiento de piña para pasteles, la cual obtenía en promedio unos 28 Kg diarios de cáscaras. Este material fresco se transportó a la planta piloto para la extracción de la pectina, se seleccionó con criterios de sanidad, y para excluir material extraño como penachos, restos de empaques, etc. se lavó y dejó secar al aire y sólo en caso necesario se guardó en bolsas plásticas en cuarto refrigerado por un máximo de 15 horas, antes de proceder a la extracción.

El material escogido y seleccionado se sometió a disminución del tamaño de partícula por molienda en un molino mecánico, se pesó y se sometió a los diferentes procesos de extracción de la pectina. Solamente a un lote se sometió a escaldado antes de refrigerar con el objeto de conocer la influencia de este proceso sobre la calidad de la pectina.

Las hidrólisis se hicieron siguiendo un esquema como el que se ilustra en la figura 7, a 80 °C más o menos 2 °C, dos valores de pH (1,0 y 3,0); para cada valor de pH dos tiempos de calentamiento (45 y 75 minutos) y para cada tiempo de calentamiento tres relaciones (p/p) de pulpa de piña: medio de extracción (1:1; 1:2 y 1:3 p/p).

Además se estudió la influencia de algún tratamiento especial como el escaldado antes de la hidrólisis en el lote 14 o la neutralización o recuperación del pH del medio de extracción filtrado, hasta devolverlo al pH de la fruta, antes de la concentración del extracto como en los lotes N° 13 y N° 14.

La operación de escaldado se incluyó con el propósito de ver la influencia de esta etapa de procesamiento, casi obligada en el procesamiento de frutas y hortalizas, y que necesariamente estaría incluida en el caso de algunos materiales y formas de presentación del producto final como en el caso de las pulpas y los jugos de frutas.

El hecho de trabajar al pH de la fruta (3,4), que en este caso es prácticamente el pH límite de estabilidad de la pectina desde el punto de la conservación de su contenido de metoxilo, se hizo con el objeto de ver su estabilidad desde ese punto de vista y para poder conocer la posibilidad de no adicionar ácido para disminuir el pH de extracción con la consiguiente necesidad de agregar soda para neutralizar esa acidez, aumentando así el uso de reactivos como materias primas, energía, riesgo de contaminación, tiempo de proceso y costos. Cada muestra de pectina se sometió a análisis de la calidad y establecimiento de sus características y se comparó con dos muestras industriales de pectina marca Unipectin y Marpolo, identificadas como 15 y 16 respectivamente.

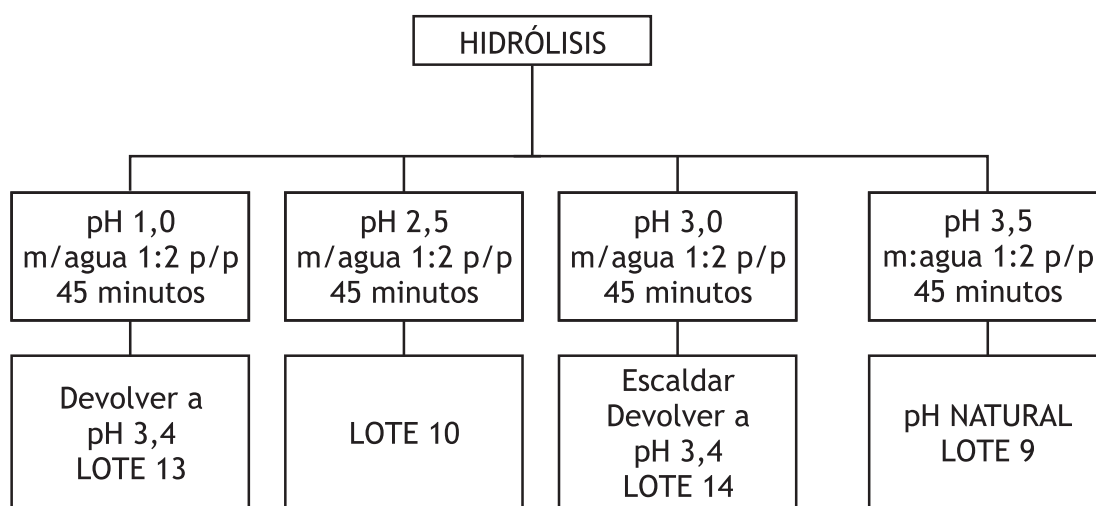


Figura 7. Condiciones especiales para la extracción de pectina de cáscaras de piña.

Podríamos decir entonces que la materia prima se tomó tal como salió en el sitio de procesamiento de las piñas para tener así una condición real de ella en cuanto a su estado, su posible resistencia al deterioro natural y las operaciones que sería necesario incluir en la línea general de procesamiento como consecuencia de ese estado, como, por ejemplo, la selección y clasificación de los residuos de la utilización industrial de la piña, el lavado, el almacenamiento refrigerado, la molienda o pulperización del material, etc., antes de la hidrólisis, que es la etapa obligada para liberar las pectinas del material de trabajo en el medio de extracción, cambiando las condiciones de extracción para ver su influencia sobre la calidad de la pectina obtenida.

Como en otros procesos de extracción de pectinas aquí presentados, se pudo detectar la influencia de los pigmentos presentes en el material de partida, en este caso de la piña se hicieron tratamientos con varios solventes como n-hexano, éter de petróleo, éter etílico, acetona, etanol de 96 °G.L. y etanol de 70% v/v; por extracción en caliente con un extractor Soxhlet, con una velocidad de condensación de 40 gotas minuto durante una hora. El cambio de coloración del material seco se evaluó por medio de una escala ponderada.

Para tratar de mejorar el color también se ensayó una reprecipitación 1,5 gramos del material (pectina seca) en 400 ml de medio hidroalcohólico al 70% v/v de etanol y con agitación constante durante 15 minutos para evitar la formación de aglomerados de pectina y luego se dejó en reposo durante 24 horas al cabo de las cuales se separó la pectina por filtración y se secó en estufa al vacío a 40 °C.

La calidad se estableció con base en los resultados del contenido de humedad, el contenido de cenizas totales y la alcalinidad de las cenizas, las cenizas solubles e insolubles en ácido, los contenidos de calcio magnesio y hierro, la acidez libre y el peso equivalente, el grado de esterificación y el porcentaje de metoxilo por el método tradicional y por cromatografía en fase gaseosa, el contenido de fibra bruta, la viscosidad, el contenido de ácido anhidrogalacturónico y el poder de gelificación. Todo esto se comparó con los resultados de los mismos parámetros examinados paralelamente a dos muestras de pectina disponibles en ese momento en el mercado colombiano.

En estos análisis se emplearon metodologías de uso común y corriente para el control de calidad de las pectinas pero en la determinación del contenido de metoxilo se empleó una técnica cromatográfica en fase gaseosa en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard N° 3890 Serie II, con una columna capilar, volumen de inyección de 1 microlitro, temperatura del puerto de inyección 115 °C; temperatura de la columna 70 °C; temperatura del detector (FID) 150 °C; flujo de nitrógeno 1,53 ml/min; flujo de nitrógeno septum purga 5,77 ml/min.; flujo total 200 ml/min.; velocidad de registro 0,5 cm/min.

Para la preparación de las muestras se hicieron hidrólisis ácidas y alcalinas, tanto de las muestras que por el método tradicional habían demostrado tener más alto porcentaje de metoxilo, como de dos muestras comerciales de contenido de metoxilo conocido. El metanol proveniente de la hidrólisis del éster metílico se recuperó por destilación, se le adicionó n-propanol como patrón interno (240 ppm) y luego se hizo la cromatografía. La concentración de metanol se determinó por medio de la relación de áreas metanol/n-propanol y se leyó en una curva patrón elaborada en las mismas condiciones anteriores.

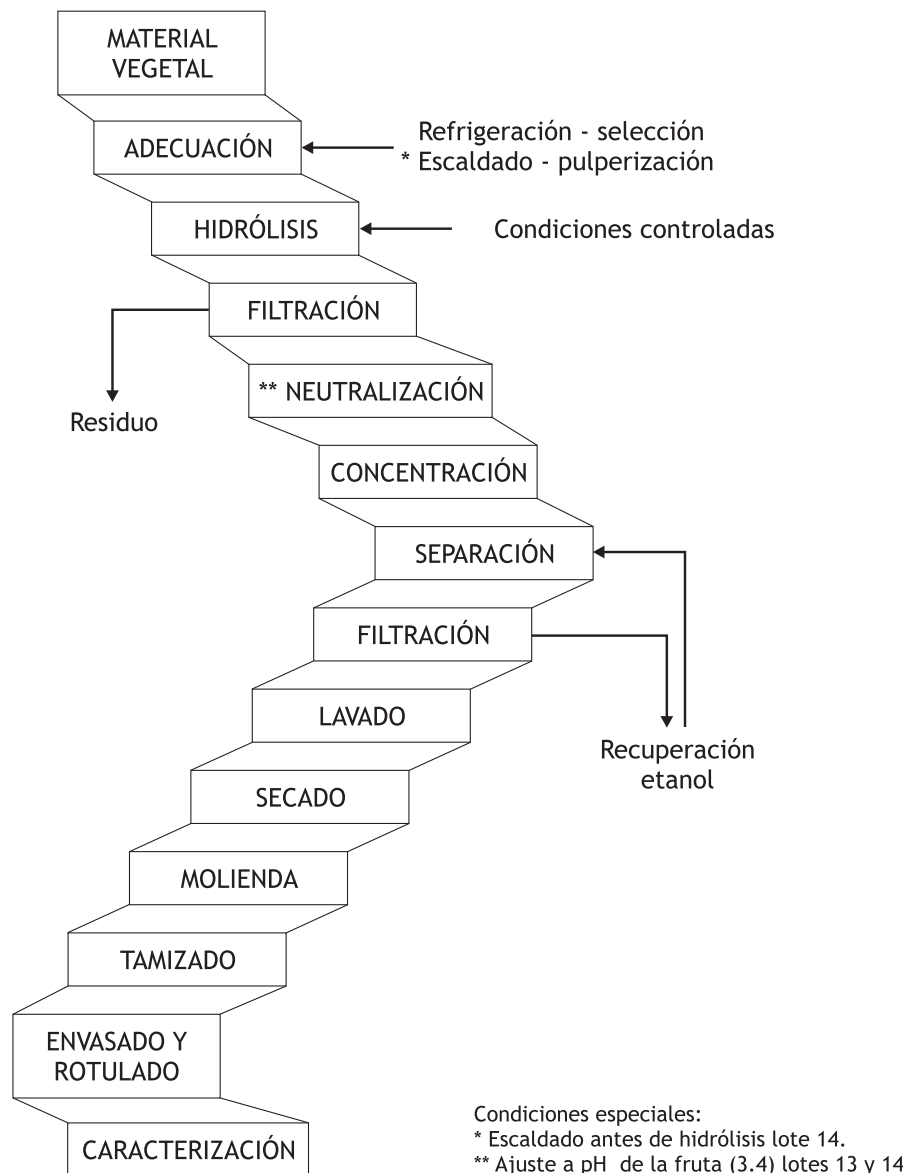


Figura 8. Diagrama general del proceso de extracción de la pectina a partir de las cáscaras de piña.

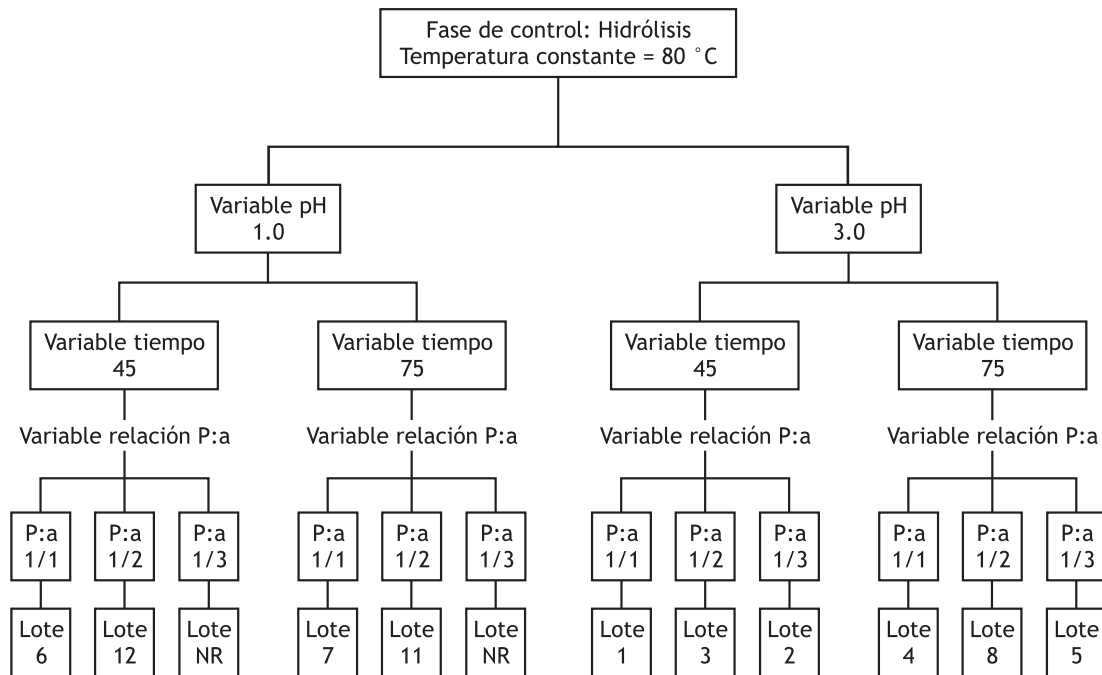


Figura 9. Diseño experimental para la extracción de las pectinas a partir de las cáscaras de piña (Nota: P:a = Relación pulpa:agua p/p.).

4. MORA DE CASTILLA

4.1. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PECTINAS DE MORA DE CASTILLA (*Rubus glaucus*)

La mora de Castilla es una fruta muy apetecida por su sabor, forma y color, y que aunque es muy deleznable, se produce ininterrumpidamente en varios climas, especialmente en regiones de clima medio aledaños a la Sabana de Bogotá, su mercado más grande. Se emplea para un sinnúmero de alimentos que van desde la pastelería, los jugos, los helados hasta las mermeladas y jaleas.

La fruta empleada en esta investigación se cultivó en la región de San Bernardo, Cundinamarca. Se transportó empacada en bolsas plásticas de 10 libras y éstas se transportaron desde el sitio de producción hasta la planta de procesamiento en canastillas de plástico para iniciar inmediatamente el proceso de extracción de las pectinas. La mora empleada siempre fue de un tamaño regular, buen grado de limpieza, con un adecuado estado de madurez, muy similar entre lotes, lo cual se verificó por medio de las determinaciones de pH y los sólidos solubles (°Brix) en el momento de la recepción de cada lote; los valores promedio fueron pH: 2,93 y 7,00 °Brix.

La mora se lavó por inmersión en agua para retirar materiales extraños como hojas, palos y frutos en mal estado, y luego la fruta se separó empleando canastillas metálicas de acero inoxidable. Al iniciar el trabajo se intentó hacer el lavado por aspersión pero se encontró que se producía daño mecánico y pérdida de pulpa, por esta razón se decidió hacerlo por inmersión, logrando igual grado de limpieza, garantizando la integridad de las frutas y evitando las pérdidas de material para ser sometido a extracción.

La fruta lavada y seleccionada se sometió a una pulperización en dos etapas: molienda con un molino de martillos Fitz-Mill modelo D y luego con una despulpadora Landsenkamp, al final de esta operación se determinó el peso y el contenido de sólidos solubles (°Brix) para luego someterla a los diferentes procesos de extracción de la pectina. La hidrólisis ácida se hizo a temperatura entre 89 °C y 91 °C cambiando tres variables: el pH, el tiempo de hidrólisis y la relación en peso pulpa:agua o medio de extracción. Se empleó una marmita Lee metal Products Co. Philsburg de 140 litros de capacidad provista de un agitador mecánico de paletas a una velocidad de agitación de 30 r.p.m. La selección por sanidad y el lavado se hicieron simultáneamente y las dos operaciones tomaron unos 30 minutos.

En la tabla 4 se aprecian las condiciones empleadas para cada lote extraído.

Tabla 4. Condiciones de extracción de las pectinas de la mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

| Lote N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| pH extracción 20 °C | 2,2 | 2,2 | 3,6 | 3,6 | 2,2 | 2,2 | 3,6 | 3,6 |
| Tiempo calentamiento (min) | 45 | 75 | 45 | 75 | 45 | 75 | 45 | 75 |
| Relación pulpa:agua p/p | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 |

Nota: Para obtener el pH de 2,2 se adicionó ácido clorhídrico (R.A.) al 37% p/p y para el pH de 3,6 se adicionó hidróxido de sodio R.A. en solución.

La separación de los sólidos en los procesos de extracción, debido a las características de la pulpa y para aumentar la eficiencia del proceso, se hizo en dos etapas: primero en una operación de filtración gruesa por medio de un tamiz con mallas de tres milímetros de separación y luego empleando como membrana filtrante lienzos finos. En cada etapa se controló el peso del material insoluble y el del hidrolizado o líquido de extracción.

Con el material vegetal insoluble, después de prensado para recuperar la gran mayoría del líquido o medio de extracción, se realizó una segunda hidrólisis calentando entre 89 °C y 91 °C durante 15 minutos con una relación material vegetal:agua 1:1 p/p. El líquido de extracción que contenía la pectina

se almacenó en cuartos fríos entre 6 °C y 10 °C y 85% de humedad relativa, durante aproximadamente 16 horas para luego continuar con el proceso. Para reducir la cantidad de alcohol para la separación de la pectina, el extracto se concentró por calentamiento en una marmita de acero inoxidable marca Ellet, de 100 litros de capacidad y un evaporador Futura SLR Angélico, con 50-55 cm de mercurio y entre 45 °C y 50 °C, hasta un tercio de su peso.

El final de la operación de concentración se determinó tomando como indicador el peso del líquido evaporado y condensado y, a partir de ese valor, se calculó el líquido (extracto) remanente. Sin embargo, el líquido concentrado y frío se pesó para conocer su peso y poder así, con base en el resultado, saber cuánto alcohol de 96 °G.L. era necesario agregar para obtener una concentración de 70 % V/V de etanol en el medio de separación de la pectina. Se pudo constatar que se requiere una concentración mínima de 75 °G.L. en el alcohol que se va a adicionar, de lo contrario el volumen a adicionar y el volumen total del medio resultan demasiado grandes e incontrolables, sin garantía de que el contenido de etanol mínimo para lograr una buena separación se pueda alcanzar.

El tiempo de formación del coágulo de pectina se mantuvo constante y fue de 30 minutos contados a partir del momento en que se obtuvo el grado alcohólico en el medio de separación de la pectina. La separación del coágulo de pectina se hizo por filtración a través de lienzos finos, con ayuda de un filtro prensa de tornillo. Después se hicieron dos o tres lavados a esa pectina separada y húmeda, con alcohol al 50% V/V hasta que el alcohol del lavado quedara ligeramente coloreado. Esta operación se hizo con el objeto de disminuir el color del material extraído, mejorando así el color de la pectina seca y además para facilitar el secado posterior.

Todo el etanol o líquido hidroalcohólico empleado en el proceso se recolectó cuidadosamente, se neutralizó y se destiló al vacío para volver a emplearlo en procesos de precipitación y lavado de las pectinas. La masa de pectina húmeda se sometió a secado en un secador diseñado y construido por estudiantes de la carrera de Ingeniería de la Universidad Nacional, colocándola en telas y secando entre 40 °C y 45 °C durante 12 horas. Luego se sometió a disminución del tamaño de partícula con un molino de discos marca Victoria, luego se pasó por un tamiz de malla 50 con apertura de malla de 300 micrómetros (0,0117 pulgadas) y se almacenó en frascos de vidrio con tapa metálica y de rosca, debidamente rotulados.

Simultáneamente se fueron adelantando los análisis para determinar la calidad de la pectina y hacer su caracterización y luego se decidió procesar un lote adicional con las condiciones al lote número 3, por ser éste el que presentó mejores características; este lote se denominó lote 10. Se procesó otro lote con las condiciones de procesamiento del lote tres pero empleando hexametáfosfato de sodio al 1% p/p para determinar la influencia de este compuesto en el proceso de extracción y la calidad de la pectina.

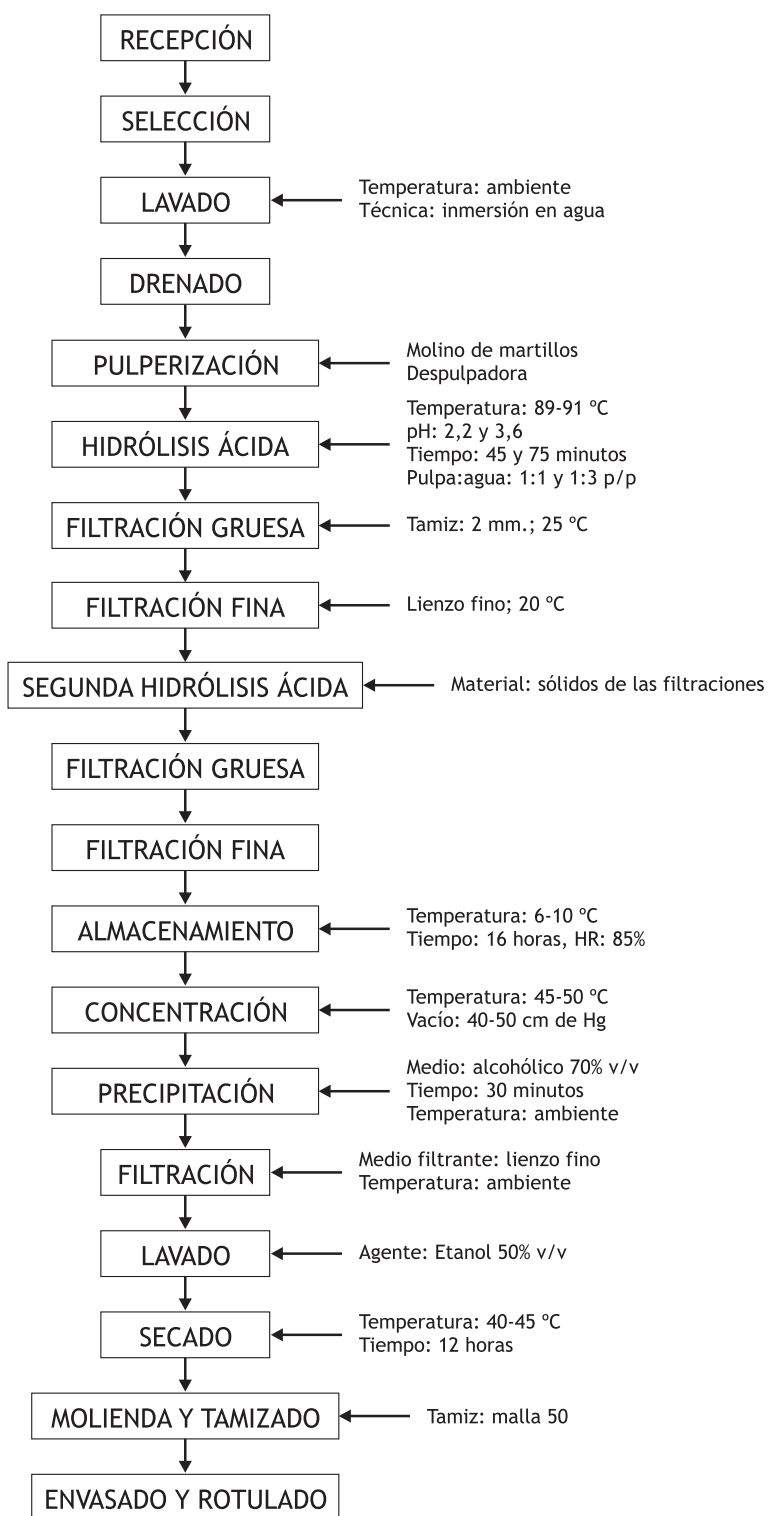


Figura 10. Diagrama de proceso para la obtención de las pectinas a partir de la mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

También se hicieron algunos ensayos para mejorar el color de la pectina extraída empleando:

1° Tierra de diatomáceas al 1 y al 5% p/p con relación al peso del extracto (lotes 9^a y 9B respectivamente).

2° Redispersión en agua y posterior reprecipitación en medio alcohólico.

3° Paso del hidrolizado a través de un lecho de carbón activado.

4° Paso del hidrolizado a través de una columna de vidrio con una resina catiónica, de tipo sulfónico Dowex 50WX4, malla 50-100 con una capacidad total nominal de 5,2 meq/g seco y 64-72% de humedad en peso, la cual se emplea en procesos de extracción de las antocianinas (72) (73).

5. UCHUVAS

5.1. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PECTINAS DE LA UCHUVA (*Physalis peruviana*)

Dentro del desarrollo de estas investigaciones sobre pectinas, se decidió que era muy importante conocer las características y el comportamiento de las pectinas de la uchuva debido a que esta fruta exótica sólo conocida en 1985, cuando fue presentada, reconocida y aceptada en el mercado europeo, alcanzó rápidamente figuración en el mercado internacional a tal grado que en septiembre de 1996 se exportaron 5.638 Kg a Noruega, Austria, Dinamarca, Reino Unido, Canadá, Francia, Italia y Bélgica entre otros, especialmente como agente terapéutico (74).

Por otro lado, no se conoce la naturaleza de las pectinas de esta fruta, muy empleada para la fabricación de alimentos que, como las jaleas, mermeladas y postres, basan su tecnología en la formación de geles con las pectinas aportadas por la fruta que se emplea y las que sea necesario adicionar a las formulaciones del alimento.

Además, cada día es más notorio el interés de los consumidores en los alimentos con bajo poder calórico aunque tengan características físicas y sensoriales muy similares a los tradicionales del mismo tipo, pero de alto contenido de calorías. Esto ha contribuido mucho al aumento notable en la demanda de jaleas y mermeladas con bajo contenido de sólidos solubles y por lo tanto de azúcares y calorías.

La uchuva es originaria de la zona andina y se le reconocen propiedades nutricionales y medicinales como mejoramiento de la visión, propiedades diuréticas, aconsejable para personas con tendencia a la diabetes, reguladora del

sistema digestivo, se afirma que cura la catarata, se usa para quitar sabores amargos o muy fuertes propios de algunos aperitivos, con un alto contenido de vitaminas A y C y minerales como hierro y fósforo (75).



Figura 11. Diagrama de proceso para la obtención de pectinas de uchuva (*Physalis peruviana*).

La uchuva, nombre que se deriva de un vocablo indígena que significa fruto o grano, es una planta herbácea de la familia de las solanáceas, de la cual se han establecido 45 especies, todas en estado silvestre, siendo la especie *Physalis peruviana* la más conocida y utilizada por su fruto azucarado. Este es una pequeña baya de color amarillo anaranjado y superficie brillante, con fruto

carnoso formado por carpelos soldados entre sí, que en su madurez se vuelven interiormente pulposos. Se encuentra envuelto en un cáliz agrescente, globoso, semejante a un farol colgante (75). En Colombia la especie que se comercializa nacionalmente y se exporta es la *Physalis peruviana* aunque hay otras como la *P. alkenkengi*; la *P. frarenhilti*; la *P. pulescens*; la *P. tuberosa*; la *P. barbadensis* y la *P. edulis Sims*.

La materia prima empleada en este caso provenía de la región de Sylvania, Cundinamarca, y fue suministrada por un comerciante mayorista de Corabastos el mismo día de su entrega en Bogotá. De esta manera se aseguró que la fruta llegara lo más pronto después de ser cosechada. Se recibió como fruta madura, libre del capacho, en buen estado de limpieza, libre de hongos visibles a simple vista y fermentaciones; sin embargo, se sometió a selección por madurez y sanidad.

La fruta seleccionada y lavada por inmersión en agua con una relación fruta: agua de 1:2 p/p., se pulperizó en una pulperizadora marca Schlütter-Elektromanischenbau Radolfzell-Bodensee con malla N° 045 y se determinó luego el peso de la pulpa obtenido para poder establecer los rendimientos y las relaciones con el medio de extracción en la siguiente operación. Las extracciones de las pectinas presentes en la uchuva se hicieron siguiendo un proceso como el que se presenta en el diagrama de flujo de la figura 11.

ANÁLISIS Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS PECTINAS EXTRAÍDAS

METODOLOGÍA

Para el análisis de las pectinas extraídas, con el propósito de establecer su calidad, características y comportamiento, así como poder, con base en esos resultados, conocer la naturaleza de estos compuestos en los materiales de trabajo, su aplicación tecnológica y los efectos que cada una de las condiciones empleadas en los procesos de extracción tenían sobre las pectinas, se emplearon métodos internacionalmente aceptados y empleados, tal como se describen a continuación:

I. I. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

Colocar una cantidad exactamente pesada cercana al 1,0000 gramo de pectina malla 80 U.S.P. en un pesasustancias perfectamente limpio y seco, con peso conocido. Secar a 60 °C y 10 pulgadas de vacío durante 24 horas o hasta peso

constante. Al tiempo adecuado, romper el vacío, abrir la estufa, colocar la tapa al pesasustancias, retirar el recipiente de vidrio de la estufa y dejarlo enfriar en desecador de vidrio con cloruro de calcio con indicador de humedad. Pesar y determinar el porcentaje de humedad, relacionando la pérdida de peso con relación al peso de la sustancia húmeda. Si es necesario, repetir el procedimiento de secado hasta llegar a tener peso constante. Así se expresa el contenido de humedad p/p o sea como gramos de humedad en 100 gramos de pectina.

I.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CENIZAS TOTALES

Pesar una cantidad exactamente conocida y cercana a 1.000 gramos de pectina malla 80 U.S.P. Colocarla en un crisol de porcelana previamente preparado y con peso conocido. Calentar suavemente con mechero y en cabina hasta fin de desprendimiento de humos. Colocar el crisol en la mufla a 600 °C durante cuatro horas. Retirar el crisol de la mufla, dejarlo enfriar ligeramente y luego colocarlo en un desecador con cloruro de calcio como agente para controlar la humedad. Completar allí el enfriamiento y luego pesar. Si las cenizas son muy negras, agregarles de 0,5 a 1 ml de agua destilada, evaporar el agua en baño maría y llevarlas nuevamente a la mufla.

Este procedimiento puede repetirse unas tres veces. Si las cenizas mantienen su color gris oscuro pueden hacerse tratamientos adicionales con gotas de solución de peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, ácido clorhídrico concentrado, ácido nítrico concentrado, evaporando el líquido al baño maría y luego llevando a la mufla. Si las cenizas mantienen su color, diferente al blanco, debe aceptarse que éste es su color definitivo y proceder a tomarlas como cenizas totales. Sin embargo, si se les va a determinar la alcalinidad no se pueden someter a tratamientos ácidos con el fin de purificarlas porque eso alteraría el resultado. Calcular y expresar el contenido de cenizas totales en términos de peso/peso en base húmeda, es decir, gramos de cenizas totales en 100 gramos de pectina.

I.3. DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS

Disolver las cenizas obtenidas siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, en 25 ml de ácido clorhídrico de concentración conocida cercana a 0,1 N, traspasarlas cuantitativamente del crisol o cápsula a un vaso de precipitados de 400 ml, con ayuda de agua destilada recientemente hervida y fría. Esta operación debe hacerse muy cuidadosamente y la solución de ácido debe estar titulada. Calentar suavemente hasta ebullición del líquido y disolución de las cenizas que sean solubles en este medio. Enfriar, agregar dos gotas de solución indicadora de fenoftaleína y titular con solución de ácido clorhídrico de normalidad conocida cercana a 0,1 N. Calcular la alcalinidad de las cenizas debida al carbonato y expresarla como cenizas menos carbonato así:

CÁLCULOS

25,0 ml de solución de ácido clorhídrico 0,100 N menos los ml de hidróxido de sodio 0,100 N son los mililitros de ácido clorhídrico 0,100 N gastados en la formación de cloruros solubles.

1,0 ml de ácido clorhídrico 0,100 N equivale a 0,006 gramos de carbonato (CO_3^-) cuyo peso molecular es 60 gramos, en la muestra (C).

$$\% \text{ (p/p en base húmeda) de carbonato} = C \times 100 / M$$

donde: C = gramos de CO_3^- (carbonato) en la muestra; M = peso en gramos de las cenizas totales.

I.4. DETERMINACIÓN DE LAS CENIZAS INSOLUBLES EN ÁCIDO

Se procede tal como se describió para determinar la alcalinidad de las cenizas y las cenizas insolubles en ácido clorhídrico se calculan por medio de la fórmula:

$$CI = PC - C$$

donde: CI = Cenizas insolubles en ácido (g/100 g de pectinas),

PC = Peso de las cenizas totales (gramos /100 g de pectina),

C = Contenido de carbonato (CO_3^-) en g/100g de pectina.

I.5. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ÁCIDO ANHIDROURÓNICO (AUA)

Para esta determinación se empleó la técnica descrita por McComb y Mc-Cready. (76). El método se basa en el color rosado que se desarrolla en presencia de ácido sulfúrico, carbazol y el galacturónido desesterificado.

Los reactivos empleados fueron los siguientes:

1. Etanol de 95-96% V/V (R.A.).
2. Etanol purificado.

Calentar a reflujo un litro de etanol de 95-96% (R.A.) con cuatro gramos de zinc en polvo y cuatro mililitros de ácido sulfúrico 1:1 v/v (ácido sulfúrico conc. D=1,84 g/ml y agua destilada, volúmenes iguales) durante 24 horas. Destilar este alcohol así tratado, lentamente y en aparato todo de vidrio, agregar al destilado 4 g de zinc en polvo y 4 g de hidróxido de potasio (R.A.) y redestilar el alcohol en aparato hecho completamente de vidrio. Envasar en recipiente bien cerrado y rotularlo debidamente como etanol purificado.

3. Reactivo de carbazol

Preparar el reactivo de carbazol de manera que contenga 0,150 g de carbazol por cada 100 ml de reactivo, empleando como solvente el etanol purificado obtenido como ya se describió. Agitar con varilla de vidrio hasta disolución completa del carbazol.

4. Ácido sulfúrico concentrado (R.A.) D=1,84 g/ml

5. Ácido galacturónico monohidrato (R.A.)

Emplear ácido alfa-D-galacturónico monohidrato grado reactivo analítico (Sigma Chemical Co., N° 2115). Examinar su pureza titulando 0,5 g del ácido con solución de hidróxido de sodio 0,1 N hasta pH 8,0. Su peso molecular teórico es 212 y su rotación específica 20 °C es de +51 cuando la concentración es de 1g por 100 ml.

6. Solución de etilendiamino tetraacetato de sodio (EDTA tetrasódico)

Preparar una solución de la sal tetrasódica del ácido etilendiamino tetraacético (R.A.) de manera que contenga 0,5 g de la sal por cada 100 ml de la solución.

7. Ácido acético glacial (R.A.)

TÉCNICA DE LA DETERMINACIÓN

Para las pectinas obtenidas por extracción en medio ácido, colocar aproximadamente, pero exactamente pesado, un gramo de pectina polvo malla 80 en un erlenmeyer de 500 ml, agregar 250 ml de la solución reactivo de EDTA tetrasódico. Agitar por 15 minutos en un agitador vibratorio (Yankee Rotator, Clay-Adams Inc, New York). Ajustar el pH a 11,5 con solución de hidróxido de sodio 0,1 N. Calentar en baño de agua a 25 °C durante 30 minutos. Si la temperatura del laboratorio es de 25 °C dejar el líquido en reposo al medio ambiente durante media hora, en este tiempo tiene lugar la desesterificación.

Después de media hora, acidificar la mezcla con ácido acético glacial hasta pH 5,0-5,5. Trasladar cuidadosamente la mezcla fría a un balón aforado de 500 ml y llevar a volumen con agua destilada. Filtrar por papel de filtro cualitativo y descartar los primeros 10 ml del filtrado. Diluir 2,0 ml del filtrado claro con agua destilada hasta 100 ml en balón aforado, mezclar muy bien el líquido y tomar 2,0 ml de esta solución para la determinación colorimétrica.

Cuando en el método de extracción se emplee hexametáfosfato de sodio, el procedimiento es igual a partir del ajuste a del pH a 11,5 con hidróxido de sodio. Se emplearon entre 250 y 300 ml de agua destilada para disolver la

muestra. Los ajustes del pH siempre se siguieron con un potenciómetro con electrodos de vidrio y calomel normal, debidamente calibrado con soluciones patrón de pHs ácido y alcalino conocidos, y agitando muy bien después de cada adición de líquido.

Para el desarrollo del color, tomar con una pipeta aforada 2,0 ml de la última dilución del desesterificado en medio acético, colocarlos en un tubo de ensayo de 25x200 mm. Enfriar el tubo y su contenido en hielo picado a unos 3 °C y adicionar lenta y exactamente 12,0 ml de ácido sulfúrico concentrado (R.A.). Agitar perfectamente el tubo y colocarlo de nuevo en el baño de hielo. Retirarlo y calentar el tubo en un baño de agua en ebullición, por 10 minutos. Retirar el tubo y enfriarlo hasta 20 °C. Agregar luego, con una pipeta aforada, 1,0 ml del reactivo de carbazol al 0,15% p/v en etanol purificado. Mezclar bien y dejar a la temperatura ambiente por 25 ± 5 minutos, contados a partir del momento en el cual se termina de agregar el reactivo de carbazol. Leer la absorbancia de la solución a 520 milimicras, con celdas de cuarzo de 10 mm de espesor, usando un blanco preparado en las mismas condiciones del problema y que contenga 2,0 ml de agua destilada, 12,0 ml de ácido sulfúrico concentrado y 1,0 ml del reactivo de carbazol. Los problemas, así como las soluciones patrón, se recomienda prepararlas por duplicado y si es posible en procedimientos separados, con el fin de obtener resultados más confiables.

Las soluciones deben manejarse con sumo cuidado, debido a la alta concentración de ácido sulfúrico que puede causar quemaduras al analista o ataque a los equipos de análisis. Para más seguridad en las lecturas, es conveniente establecer una tabla de tiempos de adición de reactivos y de lecturas espectrofotométricas y mantenerse siempre en todas las determinaciones de este tipo dentro de los mismos parámetros de orden y tiempo de adición de los reactivos. Hacer un mínimo de seis lecturas espectrofotométricas y luego tomar el valor promedio para los cálculos.

Elaborar una gráfica patrón de absorbancia vs. concentración de ácido galacturónico monohidrato, operando con soluciones que contengan de 10 a 70 microgramos de ácido galacturónico monohidrato en los 2,0 ml de solución que se toman para desarrollar el color lo cual equivaldría a 5-35 mg del ácido por ml de solución patrón.

Para esto, preparar una solución de 40,0 mg de ácido galacturónico monohidrato y completar a 100 ml con agua destilada. De esta solución tomar 10 ml y llevar a 100 con agua destilada para obtener una concentración final de 40 microgramos de ácido galacturónico monohidrato por mililitro de solución.

Medir en cada tubo los volúmenes de esta solución y los volúmenes de agua destilada, medido con una bureta de 10,0 ml con graduaciones de 0,05 ml, para obtener las concentraciones que se detallan en la tabla siguiente:

Tabla 5. Preparación de las soluciones patrón de AGM.

| Solución N° | Vol. de solución al 0,0040% de AGM (ml) | Volumen de agua dest. (ml) | Concentración AGM (mcg/2,0 ml) |
|-------------|---|----------------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,25 | 1,75 | 10 |
| 2 | 0,50 | 1,50 | 20 |
| 3 | 0,75 | 1,25 | 30 |
| 4 | 1,00 | 1,00 | 40 |
| 5 | 1,25 | 0,75 | 50 |
| 6 | 1,50 | 0,50 | 60 |
| 7 | 1,75 | 0,25 | 70 |

Como el peso molecular teórico del ácido galacturónico monohidrato es de 212 g y el peso molecular del galacturonano es de 176 g, la relación entre los dos es de 83%. Después de calcular el contenido de ácido galacturónico monohidrato en las muestras de pectina tomadas para hacer la primera dilución y luego en 100 gramos de cada pectina, el contenido de ácido anhidrouónico (AUA) es igual al 83% del valor del contenido de ácido galacturónico monohidrato.

I.6. DETERMINACIÓN DEL PESO EQUIVALENTE Y DE LA ACIDEZ LIBRE

Para la determinación del peso equivalente por titulación y la de la acidez libre se empleó la técnica de Owens (77). Pesar en un vidrio de reloj pequeño 500 mg de sustancia péctica, trasladarla cuantitativamente a un erlenmeyer de 250 ml, con la ayuda de unos 5 ml o la cantidad mínima necesaria de alcohol de 95-96% para humedecerla. Agregar un gramo de cloruro de sodio (R.A) y mezclar perfectamente. Agregar 100 ml de agua recientemente destilada y fría.

Mezclar bien evitando las proyecciones sobre las paredes del erlenmeyer. Agregar unas 6 gotas de solución indicadora de rojo de fenol. Titular lentamente y con agitación con solución de hidróxido de sodio 0, 1 N hasta aparición de color rojizo estable por lo menos por 20 segundos. Si no es posible observar el viraje del indicador, usar un potenciómetro y llevar la titulación hasta pH 7,5. Guardar esta solución para la determinación del contenido de metoxilo.

Calcular el peso equivalente y la acidez libre por medio de las siguientes fórmulas:

$$\text{Peso Equivalente (P. E.)} = \frac{\text{Peso de la muestra (mg)}}{\text{meq. de hidróxido de sodio}}$$

$$\text{Acidez libre} = \frac{\text{meq de carboxilos libres}}{\text{Gramo}} = \frac{\text{N x Vol. de soda (ml)}}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

1.7. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METOXILO

A la solución empleada para la determinación de peso equivalente, agregar 25,0 ml de hidróxido de sodio 0,25 N, agitar perfectamente, tapan el erlenmeyer y dejar en reposo por 30 minutos a la temperatura ambiente. Agregar luego 25,0 ml de la solución de ácido clorhídrico 0,25 N o la cantidad equivalente de ácido para neutralizar la soda adicionada. Agitar perfectamente y titular con solución de hidróxido de sodio 0,1 N, tomando como punto final de la titulación el mismo de la determinación de peso equivalente es decir pH 7,5 o color rojizo permanente por 20 segundos.

Calcular el porcentaje de metoxilo por medio de la fórmula:

$$\% \text{ de metoxilo (\%MeO)} = \frac{\text{meq de hidróxido de sodio x 31 x 100}}{\text{peso de la muestra en mg}}$$

donde 31 es el peso molecular del metoxilo (CH_3O^-).

1.8. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE ESTERIFICACIÓN

El cálculo del grado de esterificación (metilación o metoxilación) expresado como porcentaje de esterificación por metilos, de los grupos carboxilo de los ácidos pectínicos, se basa en las determinaciones de la acidez libre y de las unidades metiladas. La suma de las unidades de carboxilos libres y de las unidades de carboxilos metilados corresponde al número de carboxilos totales de los ácidos pectínicos. La relación entre los carboxilos esterificados y los carboxilos libres, expresados como miliequivalentes por gramo, puede llamarse grado de metilación (GM).

Grado de metilación = Porcentaje de esterificación con metanol

$$\text{GM} = \frac{\text{Carboxilos de urónico esterificados (meq/g) x 100}}{\text{Carboxilos totales de urónicos (meq./g)}}$$

donde: Carboxilos totales = Carboxilos libres + carboxilos esterificados.

El porcentaje de esterificación se calcula dividiendo los miliequivalentes de hidróxido de sodio gastados en la determinación del contenido de metoxilo por la suma de los miliequivalentes de hidróxido de sodio gastados en la determinación de la acidez libre y los gastados en la determinación del contenido de metoxilo y multiplicando este valor por 100.

1.9. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACETILO

Para la determinación del contenido de acetilo se empleó la técnica colorimétrica descrita por McComb y McCready (78). Esta metodología se fundamenta en el desarrollo de color rojo-violeta por reacción entre los grupos acetilo secundarios de la pectina y el perclorato de hierro. Los reactivos empleados en este caso fueron los siguientes:

1. Solución reactivo de hidróxido de sodio.

Disolver 9,4 g de hidróxido de sodio R.A. en 100 ml de agua destilada.

2. Solución reactivo de clorhidrato de hidroxilamina.

Disolver 3,75 g de clorhidrato de hidroxilamina (R.A.) en 100 ml de agua destilada.

3. Solución reactivo de perclorato de hierro.

Disolver 1,93 g de cloruro férrico hexahidratado en 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, en un vaso de precipitados de 100 ml. Esta solución es estable por un mes si se almacena en el refrigerador. Agregar 8,3 ml de ácido perclórico al 70%, a 60 ml de la solución de FeCl_3 , enfriar el balón con hielo y agregar lentamente metanol absoluto grado reactivo, previamente enfriado, hasta completar 500 ml en un balón aforado. La solución resultante es estable por lo menos una semana a la temperatura ambiente.

4. Solución ácida de metanol.

Enfriar, en un balón aforado de 500 ml, 35,2 ml de ácido perclórico R.A. al 70% y completar a volumen con metanol absoluto (R.A.), previamente enfriado en el refrigerador.

5. Soluciones patrones de glucosa pentaacetato.

Pesar exactamente 8,9 mg de beta-D-glucosa pentaacetato, puro y cristalino. Disolverlo en 5 ml de etanol al 95% (R.A.), calentando suavemente hasta disolución completa. Agregar agua destilada, transvasar a un balón aforado de 100 ml y completar a volumen con agua destilada. De la solución anterior tomar 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; y 7,0 ml completar a 50 ml en balón aforado con agua destilada. Cada 5,0 ml de esta solución contienen 120; 180; 240; 300; 360 y 420 mcg de acetilo respectivamente.

TÉCNICA DE LA DETERMINACIÓN

Pesar 500 mg de la muestra de pectina en polvo malla 80 U.S.P.; de manera que contenga entre 20 y 80 mcg de acetilo por ml de solución, colocarlos en un balón aforado de 50 ml. Agregar unos 40 ml de agua destilada. Agitar manual-

mente al principio y luego con un agitador mecánico durante 10 minutos, hasta obtener una muestra homogénea. Completar a volumen con agua destilada y agitar perfectamente. Colocar, en un balón aforado de 25 ml, 2 ml de una mezcla recientemente preparada del reactivo de hidroxilamina y el reactivo de hidróxido de sodio en proporción de 1:1 V/V.

Agregar a esta mezcla, con agitación, 5,0 ml de la solución problema con una concentración entre 100 y 400 mcg de acetilo por cada 5,0 ml de solución. Después de 5 minutos o más, agregar 5,0 ml de metanol ácido, mezclar bien y completar a volumen con solución reactivo de perclorato férrico, agregando este reactivo en pequeños volúmenes y agitando bien después de cada adición. Dejar en reposo durante 5 minutos. Filtrar por papel de filtro cualitativo y recibir el filtrado en un tubo de ensayo perfectamente limpio y seco.

Determinar la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro a 520 nm, usando como blanco una solución preparada mezclando en un balón aforado de 25 ml, 5,0 ml de la solución problema, 1 ml de la solución de hidróxido de sodio, mezclar bien y dejar luego en reposo durante 2 a 3 minutos. Agregar 1 ml de la solución reactivo de hidroxilamina y continuar la técnica de la misma manera que ya se dijo para las alícuotas del problema, pero omitiendo la operación de la filtración.

Usar como blanco para ajustar el 100% T una solución preparada mezclando 5,0 ml de agua destilada, 2 ml de la mezcla 1:1 de solución reactivo de hidroxilamina y solución reactivo de hidróxido de sodio; 5,0 ml de metanol ácido y suficiente reactivo de perclorato de hierro para completar a 25 ml en balón aforado. Calcular las concentraciones de acetilo en la muestra original, leyendo los valores de absorbancia y de concentración en la gráfica patrón. Expresarlo como porcentaje de acetilo, con relación al peso de pectina libre de humedad y de cenizas.

I.10. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD RELATIVA

Pesar exactamente 100 mg de pectina polvo malla 80 USP, libres de humedad y de ceniza. Colocarlos cuidadosamente en un erlenmeyer de 250 ml, Agregar 50 ml de agua destilada y agitar en un agitador mecánico durante 15 minutos teniendo cuidado de que el polvo húmedo no se adhiera a las paredes. Ajustar el pH de la suspensión a 4,8 empleando un potenciómetro. Seguir agitando mecánicamente durante dos horas. Agregar 800 mg de cloruro de sodio (R.A.), 200 mg de hexametáfosfato de sodio (R.A.) y 15 ml de agua destilada. Agitar mecánicamente durante una hora. Ajustar el pH a 6,0±0,2, lavando luego los electrodos con agua destilada.

Transferir el líquido cuidadosamente y con ayuda de agua destilada. Agitar rápidamente por un minuto. Centrifugar el líquido en tubos de centrífuga

de 15 ml, tapados con tapa de rosca o con tapones de corcho cubiertos con papel celofán (centrífuga marca Internacional Clinical Equipment). Debe tenerse cuidado de que los tubos al inclinarse por efecto de la fuerza centrífuga no choquen con la cabeza o rotor de la centrífuga porque se romperían y además de que el aumento a velocidad máxima de centrifugación debe ser gradual lo mismo que la disminución de la velocidad al final del período de centrifugación y que la tapa de la centrífuga sólo se debe levantar cuando el rotor este perfectamente detenido o quieto. Dejar centrifugando por 20 minutos a 1.700 r.p.m. Tomar luego cuidadosamente con una pipeta aforada 10 ml del líquido sobrenadante y determinar la viscosidad en un viscosímetro de Ostwald-Cannon-Fenske N° 50, sumergido en un baño de agua destilada a 25 ± 1 °C. La determinación debe hacerse dentro de la hora siguiente al último ajuste de pH.

El viscosímetro debe colocarse en el baño de agua una media hora antes de la determinación y una vez colocado el líquido en el viscosímetro se deben dejar transcurrir 10 minutos para que el líquido en estudio adquiriera una temperatura estable igual a la del baño. El proceso de transferencia del calor se puede acelerar succionando el líquido del reservorio del viscosímetro por medio del tubo de caucho unido al extremo delgado del viscosímetro y luego dejándolo caer en el brazo del aparato. Esta operación agita el líquido que está en calentamiento.

Transcurrido el tiempo de calentamiento, y si se considera que el líquido ha alcanzado la temperatura adecuada, se succiona el líquido y se determina el tiempo en segundos de flujo del líquido entre las dos marcas del viscosímetro. Utilizar como líquido de referencia una solución que contiene 800 mg de cloruro de sodio (R.A.) y 200 mg de hexametáfosfato de sodio (R.A.) por cada 100 ml de solución acuosa. La mínima cantidad de la suspensión de pectina y del fluido patrón que deben prepararse para una determinación de la viscosidad relativa, tal como se acaba de describir, es el correspondiente a dos veces el volumen del viscosímetro entre las marcas del mismo. Relacionar el tiempo de flujo en segundos obtenido para la pectina con el obtenido para el líquido de referencia y expresarlo como viscosidad relativa (η_r) a 25 ± 1 °C. Determinar la viscosidad intrínseca por medio de una gráfica que relacione la viscosidad relativa (η_r) y la viscosidad intrínseca (η_{sp}).

I. I. I. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ASENTAMIENTO Y DEL GRADO O PODER DE GELIFICACIÓN

Para la determinación del tiempo de asentamiento se aplicó la técnica descrita por Joseph y Baier (45), preparando las jaleas para así determinar el poder de gelificación. Se empleó un baño de agua a $30 \pm 0,5$ °C, con una canastilla metálica para colocar el vaso con la muestra. El tiempo se contó en segundos

transcurridos desde el momento en que se acabó de llenar el recipiente hasta cuando se observó resistencia al impulso en el centro del recipiente. Esto se observa como un movimiento de la masa central en sentido contrario al del impulso del recipiente con la muestra en estudio. Para la determinación del poder o grado de gelificación, en algunos casos se empleó una adaptación del método 5-54 de la IFT para estandarización de pectinas (46) y en otros casos se empleó este método tal como se describe en dicho método.

Este método consiste en medir el porcentaje de caída, curvatura o deformación que experimenta la jalea, preparada en condiciones específicas, al ser retirada del recipiente especial y colocada en una placa de vidrio. Determinación que se hizo con un aparato especial denominado ridgelímetro, con todos sus aditamentos tales como vasos de vidrio transparente, vidrio soporte, cortador, etc. Como en nuestros laboratorios en muchos casos no se dispone del aparato recomendado por la técnica citada, se adaptó una metodología basada en los mismos principios pero empleando un penetrómetro universal de precisión ASTM 217 marca Precision Scientific Co.; Chicago, Illinois, con aguja de penetración ASTM.

Como vidrio soporte se empleó una placa de vidrio de 25 x 20 cm y 4 mm de espesor. Como cortador se empleó un alambre de acero inoxidable de 0,3 mm de espesor. Tensionado entre dos lados de un alambre de acero inoxidable de 3 mm de diámetro con una distancia de 11,2 cm entre los dos extremos y fijado a 4 cm de los mismos. En otros casos se empleó el aparato original recomendado por la IFT, método 5,54.

Como en nuestro medio es muy difícil conseguir pectinas con diferentes grados de gelificación para elaborar la curva correspondiente de grado de gelificación contra curvatura, fue necesario tomar el porcentaje de curvatura que presenta una “jalea estándar” preparada con una pectina cítrica de 150 grados SAG (Sunkist Growers) y alto porcentaje de metoxilo.

Como recipientes se utilizaron vasos de precipitados recortados, con una capacidad de 350 ml, de 7,5 cm de diámetro interno y 7,85 cm de altura (3,092 pulgadas) medidos en el centro del vaso. Para acondicionar los vasos se empleó cinta de enmascarar (masking tape) de una pulgada de ancho.

Para obtener el porcentaje de curvatura de referencia, es decir, el de la jalea preparada con la pectina cítrica de 150 grados SAG, fue necesario preparar seis muestras diferentes, operando siempre en las mismas condiciones y determinar el porcentaje de curvatura de cada muestra relacionando la disminución de altura de la muestra (pulgadas) después de dos minutos de retirada del recipiente, con la altura interior central del vaso (3,092 pulgadas) y expresarlo como porcentaje de caída o curvatura. A estos valores se determinó su variación estándar y se tomó el valor promedio.

Para cada muestra de pectina extraída se hicieron dos vasos. Una de ellas se empleó para determinar el tiempo de asentamiento y ambas muestras se emplearon para medir el porcentaje de caída o curvatura. Para incubar las muestras de jalea de pectina cítrica se empleó una estufa Memmert graduada a 25 ± 3 °C y las muestras se dejaron en la estufa durante 20 a 24 horas y se retiraron en el momento de hacer la determinación.

PREPARACIÓN DE LA JALEA

Colocar en un vaso de precipitados de 1.000 ml con un agitador de vidrio, previamente tarados, 300 ml de agua destilada. Pesar en un vaso de precipitados de 50 ml la pectina finamente pulverizada (polvo malla 60-80) en la cantidad calculada de la manera siguiente: Si tomamos un grado supuesto de gelificación para la pectina que se examina, la cantidad de pectina a pesar se calcula dividiendo 650 por el grado supuesto aproximando por exceso o por defecto al gramo más próximo, tomando como punto de referencia un valor de 5 décimas. Por ejemplo, si suponemos que la pectina en estudio tiene un grado de gelificación de 60, la cantidad de pectina que debe pesarse será igual a $650/60 = 10,8$ gramos, valor que se aproxima a 11 gr. La cantidad de azúcar granulada necesaria para formar el gel se calcula restando de 650 gramos el peso en gramos calculado de pectina, tal como se acabó de describir.

Pesar el azúcar en un vaso de precipitados de 800 ml. Colocar en un vaso de 400 ml, unos 20 gramos del azúcar que se acaba de pesar. Adicionar sobre ésta la pectina, cubrir con unos 10 gramos de azúcar y mezclar muy bien, con ayuda de una espátula de acero inoxidable o de una varilla gruesa de vidrio y con los extremos redondeados por tratamiento a la llama, para evitar que los implementos de vidrio como el vaso se rayen. Adicionar, de una sola vez, toda la mezcla de polvos (pectina y azúcar) al vaso de precipitados que contiene el agua destilada, sin el agitador de vidrio. Agitar rápidamente para evitar la formación de grumos, pero sin producir proyecciones sobre las paredes del vaso. Dejar en reposo unos dos minutos.

Empezar a calentar, empleando un buen mechero o un elemento calefactor que se pueda graduar y que tenga buen poder de calefacción. Empezar a adicionar el azúcar restante, agitando durante todo el tiempo con el agitador de vidrio previamente tarado. Calentar durante cinco minutos. Aproximar el ajuste del peso del vaso de precipitados, el agitador y el líquido, de manera que el producto pese 1.015 gramos netos, por adición de agua destilada al vaso de precipitados y el agitador, el cual contiene la mezcla y está colocado sobre una balanza con capacidad y sensibilidad adecuadas que, además, permita manejar fácilmente estos implementos. Agregar un ligero exceso de agua destilada y seguir calentando hasta que la temperatura sea de unos 90 °C.

Reajustar el peso del líquido. Seguir calentando hasta que el líquido alcance 95 °C. Retirar el agitador de vidrio y colocar un termómetro de -10 a 150 °C. Remover con ayuda de una cuchara de mesa, toda la espuma que se produce. Controlar la temperatura del líquido y cuando esta sea de 95 °C, retirar rápidamente el vaso del fuego o medio de calentamiento y servir la jalea en los vasos previamente acondicionados, tan rápidamente como sea posible, hasta alcanzar los bordes de la cinta de enmascarar colocada sobre los bordes del vaso de vidrio.

Los vasos de precipitados adaptados para esta determinación, en los cuales se debe colocar la jalea, deben llevar la cinta de enmascarar de una pulgada en el borde del vaso colocada de tal manera que la mitad del ancho de la cinta sobresalga del vaso. Para asegurarse de que la cinta quede bien adherida se recomienda deslizar los dedos haciendo presión alrededor y en la parte exterior de todo el vaso. A estos vasos así preparados, debe agregarse un volumen de 0,2 ml de una solución acuosa de ácido tartárico al 48,8% p/v. Mover el vaso en círculos, para asegurar la distribución adecuada del líquido en el fondo del recipiente. Colocar los vasos sobre una mesa de manera que permita servir en ellos la jalea rápidamente.

Cuando se acabe de llenar uno de los vasos, empezar a contar el tiempo en segundos de asentamiento y colocarlo en el baño de agua a $30 \pm 0,5$ °C y determinar allí el momento (tiempo) en que termine de gelificar. Esto puede observarse por el cambio de apariencia y porque la masa rota en sentido contrario a la de giro suave del vaso. La masa se va volviendo opaca y gana consistencia. Retirar el vaso del baño de agua y dejarlo enfriar por unos 15 minutos a la temperatura del laboratorio. Colocarlos luego en una estufa con la temperatura controlada a 25 ± 3 °C durante 20 a 24 horas.

I.12. DETERMINACIÓN DE LA CAÍDA DE LA JALEA

Al final del tiempo de incubación retirar los vasos de la incubadora y remover, manualmente y con mucho cuidado, la cinta colocada en el borde de cada vaso. Colocar a nivel del borde del vaso el alambre tensionado y que se empleará como cortador, girar lentamente el vaso de manera que el alambre penetre en el gel y corte la parte del gel por encima del vaso, es decir, la parte sobrante del gel. Esta operación, como las siguientes de manejo del gel, deben hacerse con sumo cuidado. Inclinar el recipiente hasta unos 30 grados y ayudar a la remoción del gel, separando suavemente los bordes del gel con ayuda de una espátula metálica delgada y de acero inoxidable.

Colocar la placa de vidrio a la cual se le ha marcado su centro con un lápiz de cera o un marcador por el lado opuesto al que se va a colocar el gel, de manera que la marca coincida con el centro del vaso y cubra la boca del vaso con el

gel. Invertir el vaso con el gel y tapado con el vidrio, levantar cuidadosamente el vaso y recibir el gel sobre el vidrio, operando siempre con el mayor cuidado para no dañar el gel formado. Colocar la placa de vidrio con el gel debajo de la aguja del penetrómetro, de manera que ésta quede localizada exactamente en el centro de la masa gelificada. Empezar a contar el tiempo en minutos desde ese momento.

La aguja del penetrómetro debe estar localizada a una altura tal que corresponda a la altura interior del vaso que contiene la jalea, medida desde la superficie de la placa soporte hasta la punta de la aguja. Hacer descender manualmente y con mucho cuidado, la aguja del penetrómetro hasta casi tocar la superficie central del gel e ir aproximando la lectura de manera que al cabo de dos minutos la aguja esté tocando la superficie superior central del gel. Hacer la lectura de la posición de la aguja en grados penetrométricos. Pasar luego la muestra del gel a un vaso de precipitados de 800 ml y preparar el equipo para la lectura siguiente.

Determinar el contenido de sólidos solubles en un refractómetro. Para ello, colocar el gel sobre una placa de vidrio de 20 x 25 cm y 4 mm de espesor. Dividirlo por su eje longitudinal y tomar rápidamente una muestra del centro de la masa. Colocarlo sobre el prisma del refractómetro, ajustar el sistema y hacer la lectura de los sólidos solubles, anotando la temperatura que indique el termómetro del refractómetro. Hacer las correcciones correspondientes para contenido de sacarosa a temperaturas diferentes a 20 °C (80).

Para efectos de confiabilidad se recomienda no trabajar a temperaturas diferentes en más de dos grados a la temperatura de referencia (18 °C a 22 °C). De ser necesario es mejor adecuar el refractómetro ajustando la temperatura por medio de un baño de agua caliente o fría, según el caso. El contenido de sólidos solubles debe ser de $65 \pm 1\%$. Si el valor obtenido no cumple este requisito, la muestra debe ser descartada y se debe repetir la determinación.

Determinar luego el pH de la jalea, colocando una muestra tomada del centro de la masa en un vaso de precipitados de 50 ml mezclando la masa con una varilla de vidrio para desmenuzar la muestra y empleando un potenciómetro con electrodos, solos o combinados, de vidrio y calomel, y determinando la temperatura de la determinación.

Para determinar el grado o poder de gelificación, relacionar la altura interior del vaso o recipiente donde se preparó el gel, tomada en pulgadas o en grados penetrométricos, con la caída de la jalea en las mismas unidades y expresarlo como porcentaje. Relacionar luego el porcentaje de caída de la jalea en estudio con el porcentaje de caída de la jalea estándar o patrón. Restar este valor de dos (2,0) y multiplicar el grado supuesto por este factor para obtener el grado real.

I.13. DETERMINACIONES DE LOS CONTENIDOS DE CALCIO, MAGNESIO Y HIERRO

Estas determinaciones se hicieron por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer Mod. 303. Cada muestra de pectina, en cantidad aproximada pero exactamente pesada y cercana a 1,0000 gramo, se llevó a cenizas en una mufla a temperatura entre 500 °C y 600 °C. La purificación de las cenizas se hizo calentando con agua, ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado, evaporando el líquido en baño de maría y llevando de nuevo a la mufla hasta fin de proceso. El número y clase de tratamientos dependió de la apariencia de las cenizas y fue más complejo en los casos en que las cenizas presentaron un color más intenso.

Las cenizas así obtenidas se dejaron enfriar en desecador con cloruro de calcio, se pesaron y se disolvieron en ácido clorhídrico 1:1 v/v, calentando suavemente en caso necesario para asegurar la disolución completa de las cenizas. El producto de la digestión, frío, se llevó cuidadosamente a un balón aforado (25; 50 ml) y se completó a volumen con agua desmineralizada o destilada. Una vez mezclado el líquido se filtró para eliminar las impurezas insolubles y el filtrado se tomó como solución inicial para el análisis de los elementos en referencia. Las determinaciones se hicieron en cada caso en las condiciones de operación especificadas en el manual del instrumento. El resumen de tales condiciones puede verse en la tabla siguiente:

Tabla 6. Condiciones para la determinación de calcio, magnesio y hierro por absorción atómica.

| Condiciones | Elementos | | |
|---------------------------|--------------|----------|--------|
| | Calcio | Magnesio | Hierro |
| Zona del espectro visible | Ultravioleta | | |
| Longitud de onda | 212 mμ | 285 mμ | 249 mμ |
| Corriente | 10 ma. | 20 ma. | 30 ma. |
| Flujo (aire, acetileno) | 5:5 | | |

Se elaboraron curvas de calibración para calcio (0,5-8,0 ppm), magnesio (0,2-1,6 ppm) agregando a estas soluciones 1.000 ppm de estroncio, y hierro (0,4-4,5). Las soluciones a analizar se diluyeron en cada caso hasta el volumen adecuado para obtener una lectura localizada dentro de los valores de la curva patrón. Se leyó la concentración de cada elemento en la curva patrón correspondiente y se convirtió a miligramos por el volumen de solución original a la cual se diluyeron las cenizas correspondientes. Se calculó la concentración de

pectina, libre de humedad, tomada para hacer las cenizas que luego se disolvieron, se completaron a volumen y se analizaron, y el resultado se expresó como concentración del elemento por 100 gramos de pectina libre de humedad.

En otras ocasiones se empleó la misma metodología pero con un espectrofotómetro de absorción atómica marca Spectra- 10/20 Varian en las condiciones siguientes: Zona del espectro: ultravioleta; longitud de onda: 202,7 nm; corriente: 4 miliamperios y flujo aire-acetileno: 5:5. El contenido de hierro también se valoró aprovechando la circunstancia de que el hierro ferroso o férrico forma con el ácido sulfosalicílico un complejo bastante estable en medio amoniacal y cuya densidad óptica puede medirse a 420 nm; se empleó un colorímetro Bausch & Lomb Spectronic 20. La formación de este complejo no está influenciada por la presencia de otros elementos (81).

También se empleó la complexometría para valorar el calcio y el magnesio ajustando el pH entre 6,5 y 8 empleando un buffer de cloruro de amonio e hidróxido de amonio en presencia de negro de eriocromo T; la valoración del magnesio a pH 12 ajustado con solución de hidróxido de sodio en presencia de murexida y el hierro a pH entre 2 y 3 en presencia de ácido sulfosalicílico.

RESULTADOS

La presentación de los resultados se hará en la misma forma que se acostumbra para la presentación de los trabajos de investigación, es decir, comenzando por los materiales y luego los resultados, para terminar con las recomendaciones.

MATERIALES

El material vegetal empleado en todos estos trabajos fue de naturaleza muy variada. Incluía desde el albedo de frutas cítricas, clasificadas por variedades, cultivadas en condiciones muy controladas, preparado manualmente con bastante cuidado, hasta frutas enteras como la mora y la uchuva, y restos del uso industrial de frutas como naranjas, mangos y piña, de la cual se utilizó la cáscara.

El empleo de los albedos de las frutas cítricas permitió conocer la naturaleza de las pectinas de los frutos de esas variedades, sin la interferencia de otras partes de la planta como las semillas y de otros componentes como los aceites esenciales localizados en los flavedos. Las frutas enteras, como la mora y la uchuva permitieron conocer la verdadera naturaleza de sus pectinas, así como los usos potenciales y las limitaciones tecnológicas de las frutas en referencia derivadas de esa naturaleza.

En el caso específico de los residuos del procesamiento industrial del mango, éstos incluyen la cáscara y la semilla. Esto hace absolutamente necesario someter este material a un proceso de selección para separar las semillas, la operación es sencilla y se puede tener un rendimiento de 20 Kg de cáscara/hora/operario. La operación es susceptible de ser mecanizada empleando una banda transportadora con operarios en los dos lados de la banda, aumentando así el rendimiento. Se observó que las cáscaras correspondían a mangos en buen estado de maduración y sanidad, sin signos visibles de fermentación, contaminación con hongos o materiales diferentes a los residuos propiamente dichos.

En los lotes industriales se determinó que la cáscara representaba entre 46,7% y 51,2% en relación con el peso total del material de partida para el proceso industrial y la fibra representó entre 34,17% y 64,10% p/p en base húmeda. Esto significa que el material que se puede obtener del procesamiento del mango, en cuanto se refiere a la cáscara, es bastante grande, que de todas maneras se va a producir y, además, que el contenido de fibra indica que el material que queda de la extracción de la pectina es muy grande y permite emplearlo para otro proceso industrial como la fabricación de concentrados para animales, debido a su voluminosidad, peso, contenido nutricional y bajo costo. Adicionalmente no se descarta el uso de este material para otros fines como materiales prensados para usos diferentes a los alimentos como bloques, tejas, etc.

Además, las determinaciones del contenido de pectina en cáscara de mango hechas a nivel de laboratorio, empleando el método del alcohol y el método del pectato de calcio (82) dieron como resultado un contenido de pectina de 4,94 % p/p BH por el método del alcohol y 3,03% p/p BH expresado como pectato de calcio, valores que se consideran muy satisfactorios como contenidos de referencia.

El empleo de los residuos del uso industrial de las frutas permitió conocer en la realidad cuál es el uso potencial de esos residuos en la extracción de pectinas, las características de calidad de las pectinas obtenidas, los rendimientos obtenidos en los procesos empleados, sus usos potenciales así como otras posibles líneas de utilización tecnológica de los productos obtenidos después de la extracción de las pectinas.

PROCESOS DE OBTENCIÓN

Desde el punto de vista de los procesos se pudo ganar experiencia en la obtención, manejo, preparación y empleo del material vegetal, así como sobre todo lo que implica pasar de una operación manual y una escala de laboratorio a operaciones mecanizadas y obtención a escala de planta piloto.

En este orden de ideas se puede decir que la separación del albedo y el flavedo en el material cítrico clasificado (naranja Valle Washington, naranja Lerma, limón Eureka, etc.) resultó muy exigente debido a la meticulosidad del mismo y es aún más lento en aquellas variedades en las cuales el flavedo es muy delgado. Eso implicó un gasto de tiempo excesivo lo cual se ve reflejado en un rendimiento promedio de 11,1 unidades/operario/hora, que en términos reales representa el tratamiento de una unidad (una fruta cítrica) cada cinco minutos por cada operario.

Esto permite concluir que aunque con este proceso se obtuvo una pectina muy blanca, con características que reflejan lo más real posible la naturaleza de las pectinas de ese material y además que permitió el empleo de la parte externa de la fruta para obtener los aceites esenciales para un proyecto de investigación, el método no puede ser empleado a una escala diferente a la de laboratorio de investigación, debido a su bajo rendimiento. La tabla 7 permite observar algunas características encontradas en las variedades de las frutas cítricas empleadas:

Tabla 7. Características generales de los frutos cítricos colombianos empleados para extraer pectina de los albedos.

| Variedad | Peso promedio (g) | % Peso flavedo | % Peso albedo | Jugo/ unidad (ml) | pH jugo 20 °C |
|---------------------|-------------------|----------------|---------------|-------------------|---------------|
| Washington I | 178,5 | 12,3 | 7,98 | 50 | 3,30 |
| Limón Eureka | 262,4 | 16,3 | 11,2 | - | 2,25 |
| Naranja Lerma | 176,9 | 13,3 | 7,5 | 46,5 | 4,00 |
| Washington II | 190 | 13,7 | 7,35 | 56,5 | 3,80 |
| Grapefruit Foster | 259 | 15,9 | 9,1 | 92 | 3,90 |
| Grapefruit Fletcher | 356 | 16,7 | 7,8 | 135 | 3,10 |

Esos datos permiten concluir que el albedo separado, donde está la pectina que se va a extraer, representa entre el 7% y el 9% en peso de la fruta y los valores más altos los presenta el limón Eureka y la Grapefruit Foster. El flavedo representa más peso (12% a 17% p/p) que el albedo. El contenido de jugo permite calcular que se puede obtener un vaso de jugo de naranja de tamaño mediano usual (150 ml) con tres naranjas y que para obtener un litro de jugo se requieren alrededor de 20 naranjas V. Washington de buena calidad. Se observó además que el albedo de la variedad G. Foster tiene un ligero color rosado, el cual es extraído en el proceso de obtención de la pectina y está presente en el material purificado.

No todo el material para las extracciones de la pectina puede ser fresco, de hecho, si se pretendiera aumentar la escala o volumen de extracción, el material no podría ser recién obtenido porque si se tratara de pequeñas cantidades, éstas no resultarían suficientes para adelantar un proceso extractivo, y por otro lado si el material que es posible conseguir fuera bastante grande, seguramente resultaría superior al que el proceso admitiría. Esto pone de presente que en la gran mayoría de los casos el material debe ser preservado de alguna manera, por tratamiento térmico para inactivar las enzimas, especialmente las pectinolíticas, refrigeración y deshidratación o secado. Es además necesario hacer una selección para separar el material que está en proceso de descomposición, especialmente por daño mecánico; para separar elementos extraños como cabuyas, bolsas y cuerdas plásticas o cualquier material ajeno al proceso.

A estos procesos y, dependiendo de la fruta o material, es necesario añadir otros tratamientos, como disminución del tamaño por cortado, molienda o pulperizado, lavados por aspersión y por inmersión en agua con el propósito de remover carbohidratos como almidones y azúcares. Su presencia puede dificultar la separación y purificación de las pectinas, porque generalmente son solubles en los medios de extracción y separación como el agua y el alcohol, son también concentrados en los procesos de remoción de agua de los extractos de pectina, son termolábiles y generan colores oscuros en los extractos y la pectina, y aumentan la viscosidad dificultando así los procesos de filtración.

Por estas razones los materiales generalmente se sometieron a procesos de lavado con agua fría, sumergiendo el material en agua de manera que la relación material: agua p/p fuera adecuada y constante; generalmente de 1:1 agitándolo para facilitar el lavado, separando el material sólido y prensándolo luego para aumentar la pérdida de agua y facilitar así el proceso ulterior de extracción o de secado para estabilización del material a 60 °C en estufas de bandejas de mallas y con circulación de aire, hasta obtener un material seco y estabilizado, fácil de almacenar para los procesos de extracción posteriores.

Una vez estabilizado y secado el material es necesario asegurar su aislamiento de la humedad del ambiente, además de su fácil identificación y reconocimiento. Con este propósito el material seco se envasó en frascos de vidrio grandes y en bolsas de polietileno de baja densidad debidamente marcados. Si el material fresco va a ser almacenado por períodos de menos de 24 horas, se puede guardar en cuartos refrigerados con temperaturas promedio de 4 °C a 5 °C, pero si se va a conservar por un fin de semana o un puente festivo es necesario estabilizarlo de la manera que ya se describió.

Se observó que, de todas maneras, los procesos de calentamiento para inactivar las enzimas y de secado subsiguiente oscurecen el material, especialmente si se trata de material de color amarillo y que este color oscuro aparece en

parte en la pectina, lo cual obliga a hacer lavados adicionales en el momento de la separación de la pectina.

En algunos casos como el de la mora se trató de aumentar el rendimiento y disminuir el efecto del color del material en el producto final por medio de dos hidrólisis ácida y en caliente. Los resultados pueden observarse en la tabla 8:

Tabla 8. Rendimiento de pectina de mora de Castilla (*Rubus glaucus*) con dos hidrólisis.

| Lote N° | 1ª hidrólisis % p/p B.H. | 2ª hidrólisis % p/p B.H. | Rendimiento total % p/p B.H. |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 0,374 | 0,016 | 0,390 |
| 2 | 0,492 | 0,034 | 0,526 |
| 3 | 0,682 | 0,024 | 0,706 |
| 4 | 0,626 | 0,036 | 0,662 |
| 5 | 0,521 | 0,003 | 0,524 |
| 6 | 0,446 | 0,004 | 0,447 |
| 7 | 0,692 | 0,014 | 0,706 |
| 8 | 0,684 | 0,021 | 0,705 |
| 10 | 0,646 | No se realizó | 0,646 |
| 11 | 1,366 | No se realizó | 1,366 |

Los rendimientos totales fluctúan entre 0,390 y 1,366 % p/p B.H. Como se observa los rendimientos producidos en la segunda hidrólisis no producen un aumento significativo en el rendimiento total y sí requieren más tiempo, energía y materiales, y encarecen el proceso.

Los rendimientos brutos pueden considerarse como muy buenos si se comparan con el mejor rendimiento obtenido con uchucas (0,167% p/p B.H.), serían muy similares a los logrados a partir de cáscaras de mango (1,33% p/p B.H.), aunque serían bajos si se comparan con el mejor logrado a partir de naranjas V. Washington (4,57 % p/p B.H.), aunque en este caso hay que tener en cuenta que la extracción se hizo con el albedo, el cual es mucho mas seco y es la parte de la naranja donde se concentra la mayoría de la pectina; y serían bajos si se comparan con los obtenidos a partir de los residuos de industrialización de la naranja por precipitación con alcohol (3,02% p/p B.H.).

Esto sin embargo no descarta completamente la posibilidad de emplear moras como materia prima para extraer pectinas, debido a que además hay que tener en cuenta la facilidad con que las moras se deterioran y el tipo de deterioro

que incluye casi invariablemente gran daño mecánico, liberación de líquido y fermentación acelerada, lo cual limitaría cualquier proceso de utilización de la fruta dañada que no incluya la producción de un alimento fermentado, aunque cuando se trate de hacerlo, ya se tendría una fermentación no controlada que podría crear problemas de calidad en el producto final.

Esto mismo podría decirse del caso de la uchuva. En la actualidad hay 16 compañías exportadoras de uchuvras y tuvieron entre mayo y junio de 2001 daños muy cuantiosos del orden de 250 toneladas semanales de fruta, debidos a dificultades serias de transporte hacia la planta o hacia los barcos y aviones que los llevan al exterior. Algunas compañías han estado considerando emplear la extracción de la pectina como una alternativa de recuperación de este material que no puede ir a los mercados nacionales y menos a los internacionales.

En los casos en los cuales el pigmento del material es muy fuerte o dominante, como en las moras y las uchuvras, este pigmento constituido por antocianinas y carotenoides es también muy soluble en los líquidos de extracción y precipitación de las pectinas, y se retienen en el material y finalmente en las pectinas húmedas con el mismo tipo de color que en el material original y se oscurece al secar las pectinas.

En los ensayos hechos con el propósito de disminuir la intensidad del color y hacer más blancas las pectinas, especialmente las de mora, que fue el material más intensamente coloreado que se empleó en todos estos trabajos de investigación se observó que:

1. La tierra de diatomáceas al 1% y 5% (lotes 9A y 9B de pectinas de mora) no produce resultados apreciables en cuanto a la disminución del color se refiere y si producen una disminución muy grande en el rendimiento porque en el proceso de decoloración se absorben las pectinas y éstas no se pueden recuperar fácilmente.

2. La redispersión de la pectina en agua y posterior reprecipitación no produjo cambios apreciables en la intensidad de la coloración de la pectina, pero sí produce un aumento notable de los costos del proceso debido al aumento del tiempo, el gasto de energía (vapor) y el aumento notable de las cantidades de etanol empleado en el proceso.

3. El uso de carbón activado produce decoloración total, pero disminuye notablemente el rendimiento si se compara con el obtenido en el lote de mejores condiciones.

4. La resina catiónica de tipo sulfónico (DOWEX 50WX4) es la que permite una mayor recuperación de las pectinas, retiene bien las antocianinas presentes en el extracto de pectina de mora y es de fácil regeneración con soluciones de ácido y de base. Sin embargo la resina se agota muy rápidamente debido a la alta

concentración de antoxianinas en la mora, es decir, su poder de decoloración se acaba, y si se quiere seguir el proceso con la resina ésta se debe regenerar, la cantidad de resina debe ser mucho mayor o el proceso debe repetirse varias veces con el agravante de que en cada tratamiento se debe emplear resina nueva. Por otra parte aunque la disminución del color en el hidrolizado que contiene la pectina es muy notoria, en la pectina seca y molida no se observa un cambio tan importante en el color con relación a la coloración de la pectina obtenida sin el uso de la resina. Cuando la pectina decolorada y seca se emplea para fabricar el gel, en la determinación del poder de gelificación el gel queda demasiado oscuro. En la tabla 9 se puede observar el rendimiento del proceso de extracción de la pectina, es decir la recuperación de la pectina, en los diferentes métodos de decoloración ensayados:

Tabla 9. Rendimiento del proceso de extracción según el proceso de decoloración.

| Método de decoloración | Rendimiento % p/p B.H. |
|----------------------------|------------------------|
| Tierra de diatomeas 1% p/p | 0,0779 |
| Tierra de diatomeas 5% p/p | 0,767 |
| Lecho de carbón activado | 0,036 |
| Resina Dowex 50WX4 | 0,290 |

Esto pone en evidencia que otro factor que hay que tener en cuenta al seleccionar un material para extraer la pectina es el color del material; de ser posible seleccionar materiales que contengan pigmentos que no aporten tanto color al extracto o decolorar los extractos al principio del proceso de producción, preferiblemente antes de concentrar los extractos para evitar la concentración de los pigmentos con el considerable aumento del grado de dificultad en su remoción.

RENDIMIENTO DE PECTINAS EXTRAÍDAS DE UCHUVAS (*Physalis peruviana*)

El rendimiento de los procesos de extracción de la pectina a partir de uchucas se puede observar en la tabla siguiente:

Tabla 10. Rendimiento de pectina de uchucas.

| Lote N° | Peso materia prima (Kg) | Peso de pectina obtenida (g) | Rendimiento (% p/p B.H.) |
|---------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1 | 50 | 26,0 | 0,052 |
| 2 | 50 | 47,9 | 0,096 |
| 3 | 50 | 107,5 | 0,215 |
| 4 | 50 | 120,1 | 0,240 |
| 5 | 50 | 21,5 | 0,043 |
| 6 | 50 | 30,0 | 0,060 |
| 7 | 50 | 58,2 | 0,116 |
| 8 | 50 | 55,8 | 0,111 |
| 9 | 40 | 87,6 | 0,219 |
| 10 | 40 | 67,0 | 0,167 |

Como puede verse en la tabla anterior, la uchuca, aunque se usa para hacer mermeladas, no es una fruta rica en pectina; los rendimientos obtenidos por cualquiera de los procesos fluctúa entre 0,043% y 0,240% p/p B.H., ni puede compararse con los rendimientos obtenidos a partir de otros materiales como desechos industriales del procesamiento de limón, naranja, piña, mango etc. los cuales presentan rendimientos que van de 0,3% y 2,0% (83) (84) (85) (86). En el caso de la uchuca se obtuvieron datos que permiten relacionar el rendimiento y las condiciones de extracción como se aprecia en la tabla 11.

Para obtener datos confiables que permitieran sacar conclusiones válidas, se controlaron muy bien todas las condiciones variables de los procesos extractivos. Los tiempos de hidrólisis de 45 y 75 minutos producen rendimientos similares pero un mayor tiempo de hidrólisis produce, en este caso de la pectina de uchuca, una disminución del color tal como se produce en el lote 3 (pH 3,2; relación material: agua 1:1 y tiempo 75 min.) y el lote 4 (pH 3,2; relación material: agua 1:1 y tiempo 45 minutos).

Tabla I I. Relación entre el rendimiento y las condiciones de extracción de las pectinas de la uchuva.

| Lote N° | Tiempo de hidrólisis (minutos) | pH de hidrólisis | Relación fruta: agua p/p | Rendimiento (%p/p B.H.) |
|---------|--------------------------------|------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | 45 | 3,6 | 1:1 | 0,052 |
| 2 | 75 | 3,6 | 1:1 | 0,096 |
| 3 | 75 | 3,2 | 1:1 | 0,215 |
| 4 | 45 | 3,2 | 1:1 | 0,240 |
| 5 | 75 | 3,2 | 1:1 | 0,043 |
| 6 | 45 | 2,2 | 1:1 | 0,060 |
| 7 | 45 | 3,2 | 1:1 | 0,116 |
| 8 | 45 | 3,2 | 1:1 | 0,111 |
| 9 | 45 | 3,2 | 1:1 | 0,219 |
| 10 | 75 | 3,2 | 1:1 | 0,167 |

Cuando la relación material:agua es muy grande, tal como sucede en el lote N° 5, se observó que el rendimiento y el color se ven afectados debido probablemente a que las demás operaciones, debido a los altos volúmenes de líquido que es necesario manejar, prolongan demasiado el proceso y muy especialmente el tiempo de concentración con exposición a la temperatura y además se aumenta notablemente la cantidad necesaria para la precipitación de la pectina, lo cual hace que el proceso no sea económicamente rentable. El mayor rendimiento se logró a pH 3,2 en comparación con las extracciones hechas a pH 3,6 y 2,2.

Se pudo observar también que para lograr disminuir el tamaño de partícula a malla 50 U.S.P., es necesario disponer de molinos eléctricos que tengan un buen poder de molienda sin recalentarse y afectar el color y la calidad de la pectina, puesto que cuando la trituration se hace en forma manual en mortero de porcelana, la operación es muy difícil y el rendimiento es apenas del 50% p/p.

Desde el punto de vista del rendimiento y la apariencia se consideró que el mejor lote fue el lote N° 3 debido a que su rendimiento es muy similar al del lote N° 4 que presentó el mayor rendimiento, pero el lote N° 3 tiene un color mucho más claro y mejores características.

TIEMPO NECESARIO PARA LA EXTRACCIÓN

También es necesario tener en cuenta el tiempo requerido para cada una de las etapas u operaciones del proceso productivo de manera que se puedan, si se

considera necesario para reducir costos y aumentar la eficiencia y la productividad, hacer los cambios y ajustes necesarios en cada una de ellas.

El estudio adelantado para la extracción de las pectinas de uchuvas, empleando dos operarios y a nivel de planta piloto la producción de cada lote hasta obtener la pectina húmeda requirió 13 horas de trabajo y 10 horas más para el secado, empleando 5 horas de vapor de agua producido por la caldera. En la práctica cada lote requirió 23 horas de trabajo distribuidas en dos días si se tiene en cuenta que la operación más larga que es el secado puede hacerse en ausencia de los operarios.

En el caso de las moras se necesitaron tres días para completar el proceso y en el caso de la extracción de las pectinas de la cáscara de mango se pudieron procesar dos lotes por semana, con dos operarios y disponiendo del vapor de agua de la caldera durante 5 horas diarias.

Está por demás oportuno recalcar que estos tiempos pueden cambiar si se cambian los equipos, el número de los equipos y operarios y la escala a la cual se trabaje. Esta dependerá totalmente de la clase y la capacidad de los equipos a utilizar que pueden a su tiempo convertirse en una limitante muy importante en la cantidad que pueda procesarse si se tratara de operar a escala industrial.

Dentro de todo este proceso hay una operación muy importante que es la recuperación del alcohol empleado en la precipitación y lavado de las pectinas. Además de que es muy volátil, no puede adquirirse sin una autorización de la autoridad competente, mucho más si se trata de volúmenes grandes. La producción y comercialización del alcohol es patrimonio del Estado, su costo es relativamente alto y para su recuperación es necesario hacerle tratamientos como la neutralización con soda, con lo cual se incrementa su costo por el uso del reactivo y por el aumento del tiempo de operación, aunque hay que admitir que esta operación de recuperación del alcohol no puede obviarse y además debe tenerse muy programada y siempre bajo control para poder contar con la cantidad y la calidad necesaria de alcohol para la producción permanente. Las cantidades necesarias de alcohol son altas, experimentalmente se encontró que en el caso de las cáscaras de mango para extraer la pectina de 40 Kg de cáscara se necesitaron entre 80 y 110 litros de etanol de 96% de pureza es decir entre 2 y 2,75 litros de alcohol por kilogramo de cáscaras de mango. La recuperación del alcohol requiere un equipo especial que garantice muy buen grado de eficiencia. En la mayoría de los trabajos empleamos un evaporador de película descendente (evaporador Futura Silville Angélico 103 0095 Roma) de acero inoxidable a 45-50 °C con refrigeración por agua y al vacío (50-55 cm de Hg).

El alcohol proveniente de este proceso debe ser sometido a control de calidad para determinar la presencia de cloruros, el pH y el grado alcohólico, y

debe almacenarse en recipientes de plástico y etiquetarse adecuadamente. Es indudable que a medida que la masa de alcohol se somete a procesos de recuperación repetidamente, la cantidad recuperada y el grado alcohólico van disminuyendo y que eventualmente llega a convertirse en un líquido hidroalcohólico que no sirve para las precipitaciones por tener un grado alcohólico muy bajo que no permite alcanzar la concentración de alcohol requerida para la precipitación (70% v/v) y lavado de las pectinas (50% a 96% v/v). El grado alcohólico mínimo que permite emplear el alcohol recuperado en la precipitación se encontró que es de 75% v/v. Se encontró que la cantidad mínima requerida de alcohol de 96% v/v para extraer la pectina de 500 g de albedo de los frutos cítricos es de 5 litros.

El grado de recuperación promedio que se alcanzó en el proceso de destilación del alcohol empleado en la precipitación y lavado de las pectinas, fue en promedio de 52,85% p/p, utilizando el evaporador de película descendente, de acero inoxidable y al vacío Futura Silville Angelico, tal como se mencionó. Además en cada proceso de recuperación se producen las llamadas “colas” que aunque son líquidos hidroalcohólicos, la concentración de alcohol es tan baja que no es rentable extender el proceso de recuperación y debe asumirse esa otra causa de pérdida de alcohol.

Ahora bien, debido a los volúmenes grandes de líquidos acuosos e hidroalcohólicos que es necesario manejar en el proceso de extracción y precipitación, se recomienda operar por peso en lugar de volumen empleando las siguientes igualdades:

$$m_1 \times 0,9 = 0,7 (m_1 + m_2); m_1 = (0,7 m_2) / 0,2$$

donde:

m_1 = peso de alcohol de 96% v/v necesario para obtener un grado alcohólico de 70% v/v en la precipitación de la pectina.

m_2 = peso del hidrolizado o extracto de pectina.

Por otra parte el hecho de que sea necesario emplear reactivos químicos como el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico, que son elementos empleados en la extracción fraudulenta y por lo tanto perseguida por el Estado, de la llamada pasta de coca, impone la obligación de cumplir una serie de formalidades legales que obligan a firmar documentos especiales por parte del representante legal, que en este caso es el rector de la Universidad Nacional.

En la tabla 12 se puede observar el tiempo empleado en cada operación, sin incluir el tiempo necesario para la recuperación del alcohol.

Tabla 12. Relación tiempo-operación en la obtención de pectina de mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

| OPERACIÓN | TIEMPO REQUERIDO |
|---------------|------------------|
| LAVADO | 30 minutos |
| DESPULPADO | 1 hora |
| HIDRÓLISIS | 1,5 horas |
| FILTRACIÓN | 3 horas |
| CONCENTRACIÓN | 5 horas |
| PRECIPITACIÓN | 30 minutos |
| FILTRACIÓN | 30 minutos |
| LAVADO | 20 minutos |
| SECADO | 10 horas |
| MOLIENDA | 20 minutos |
| TAMIZADO | 20 minutos |
| TOTAL | 23 horas |

También se examinó la conveniencia de hacer más de una extracción del mismo material en proceso. En varios casos se emplearon dos extracciones en las mismas condiciones o una segunda en agua sin ácido, para algunos materiales como la mora de Castilla, las naranjas V. Washington, la Grapefruit Foster, el limón Eureka etc., y se pudo comprobar que, como en el caso de las moras, no se justifica una segunda hidrólisis por el gran aumento de la inversión en tiempo y materiales como agua, vapor de agua, alcohol, soda, etc., y esto no se traduce en un aumento considerable de la extracción de pectina.

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE LAS PECTINAS DEL ALBEDO DE LAS FRUTAS CÍTRICAS

Se observó que debido a las condiciones del método de extracción el rendimiento del proceso a nivel de laboratorio es mayor cuando se emplea el método N° 1 y menor en el caso del método N° 3. Es de esperarse que debido a las mismas circunstancias la pectina obtenida por el método N° 1 (pH 2,2; 95-100 °C; 30 min.; 1:5 p/p mat:medio de extracción) las cuales son mucho más agresivas sobre el material en extracción y por supuesto sobre la molécula de pectina y por lo tanto debe estar más afectada o degradada que la obtenida por el método N° 3 (extracción en reposo del material estabilizado con alcohol

de 95% en ebullición, agua destilada con 2% de hexametáfosfato de sodio en relación 1/7 p/p material/medio de extracción, a 20 °C, durante 24 horas). Las pectinas así obtenidas deben tener unas características muy parecidas a la de la pectina en estado natural en el material que se somete a la extracción aunque, por razones obvias, no pueden ser iguales.

En el método N° 3 se espera que la molécula de pectina sufra la menor degradación posible, especialmente por el calor, y que por tanto sus características sean las más parecidas a las que tiene la molécula en su medio natural, sin haber sido sometida a ningún proceso físico-químico que la afecte, ya que su exposición a calentamientos se reduce a la transferencia de energía (calentamiento) al dejarle caer el alcohol caliente sobre el material que contiene la pectina, el cual está frío y por este hecho produce una disminución de la temperatura del medio caliente y disminuyen el efecto degradante del calor. En todo el resto de este proceso de extracción en medio líquido no se somete el material a más calentamiento, es decir que la extracción se hace en frío. Este método se empleó más como método comparativo que como un método con muchas perspectivas de ser empleado a escala industrial, especialmente por lo que tiene que ver con cantidad a producir por tiempo y porque el manejo del tolueno, el cual se emplea para crear ambiente aerofílico, puede significar en un medio ecológico cada vez más defendido, con razón, por casi todas las legislaciones del mundo. Sin embargo el tolueno podría substituirse por vacío, lo cual obligaría a su vez a emplear bombas de vacío y recipientes de materiales resistentes como el acero, con paredes capaces de resistir el proceso de evacuación.

Desde el punto de vista del pH se ve que el medio de extracción en el método N° 1 es muy ácido (pH 2,2) mientras que en el método N° 3 el pH es alcalino. Esto no disminuye el peso molecular de las pectinas y todo lo que de este parámetro de calidad depende como la viscosidad, la capacidad de retención de agua, entre otros. Es además evidente que los tiempos de extracción son más cortos en el método N° 1 que en el método N° 3 y que eso en términos de productividad es un factor que no hay que perder de vista y no favorece la escogencia del método N° 3.

El lavado final con acetona, en lugar de alcohol de 96%, produce una masa mucho más esponjosa, más blanca, más fácil de secar y más fácil de pulverizar, aunque eleva los costos por concepto de materiales. Se observó que el pigmento rosado presente en la pectina extraída del albedo de G. Fletcher, es fotolábil y desaparece después de 28 días de almacenamiento en envases de vidrio dentro de desecador provisto de cloruro de calcio como agente de secado.

La tabla 13 presenta el rendimiento bruto de pectina de acuerdo al material y al método de extracción.

Tabla 13. Rendimiento de pectina de frutos cítricos.

| Variedad | Método Nº | Rendimiento bruto g/100 g de albedo |
|---------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| Naranja V. Washington (1) | 1 | 4,57 |
| | 2 | 3,70 |
| | 3 | 2,92 |
| Limón Eureka | 1 | 2,53 |
| | 2 | 2,54 |
| | 3 | 2,62 |
| Naranja Lerma | 3 | 4,13 |
| Naranja V. Washington (2) | 3 | 7,16 |
| Grapefruit Foster | 3 | --- |
| Grapefruit Fletcher | 3 | 2,26 |
| Muestra comercial "Colcítricos" | 3 | 6,0 |

Estos datos permiten concluir que el rendimiento es mayor en el caso de las dos muestras de naranja V. Washington y la de naranja Lerma y en el residuo de la extracción industrial de jugo de naranja que en los otros materiales. Las condiciones más rígidas de extracción a nivel de laboratorio producen un mayor rendimiento, especialmente notorio en el caso de la naranja V. Washington. El efecto del método de extracción sobre el rendimiento es casi despreciable en el caso del limón Eureka, y aunque se trate de la misma variedad de naranjas (V. Washington), el rendimiento es muy diferente según la muestra, aunque se emplee el mismo método de extracción. El rendimiento bruto de pectina fluctuó entre 2,26% y 7,16% p/p con relación al peso del albedo, datos que si se comparan con los obtenidos empleando la fruta entera o el residuo del procesamiento industrial de la naranja permiten concluir que es en el albedo donde se encuentra la mayor cantidad de pectina.

Ahora bien, aunque el rendimiento de pectina de un proceso extractivo pudiera verse como el determinante al escoger un proceso de producción industrial a partir de un material determinado, no es éste el único factor que debe tenerse en cuenta, puesto que las condiciones de producción pueden resultar en alto rendimiento pero la calidad puede verse afectada negativamente en la medida que las condiciones de extracción sean muy agresivas para la molécula de pectina y para los otros constituyentes del material vegetal empleado como materia prima.

Es necesario hacer entonces un balance entre el rendimiento y las características de calidad de la pectina extraída y entre ellas será necesario escoger

muy bien cuál o cuáles son definitivamente la o las más importantes de acuerdo al uso proyectado o deseado para la pectina que se va a extraer o se extrajo. Por ejemplo, si lo que se busca es tener geles o mermeladas con alto contenido de carbohidratos, el factor más determinante es un alto contenido de esterificación con metanol junto a una muy buena estabilidad del gel formado. Si por otro lado lo que se busca es producir mermeladas con bajo contenido calórico, muy estimadas por quienes tienen problemas con el consumo de calorías o de azúcar, lo que se requiere es un bajo porcentaje de esterificación y en esa medida se pueden emplear métodos que afecten el grado de esterificación y lo disminuyan.

Si lo que se quiere es emplearla como agente viscosante, el factor predominante debe ser su peso molecular alto evidenciado a través de la viscosidad y que depende en mayor medida del contenido de AUA.

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE LAS PECTINAS A PARTIR DE RESIDUOS DEL USO INDUSTRIAL DE NARANJAS

El cortado de las naranjas exprimidas antes para extraerles el jugo, empleando la máquina cortadora manual, resultó apropiado aunque requirió una hora para 10 Kg y dos pasadas para obtener piezas de 1 cm de ancho por 3 cm de largo y tiene la ventaja de que no se adhiere a la máquina como sí lo hacen las semillas, vesículas vacías de jugo y membranas.

El secado del material vegetal es un proceso que requiere tiempo, energía, un secador con espacio de secado, buenos elementos de control de la temperatura y flujo de aire con remoción del material a intervalos por parte del operario para acelerar el secado y evitar la fermentación. Este material seco y estabilizado sin embargo produce pectinas de color oscuro. Es importante tener en cuenta también que como en el proceso de producción se hace lavado con alcohol y acetona antes de someter al secado en bandejas, debe tenerse cuidado para evitar accidentes por saturación de estos solventes inflamables en el secador.

A las pectinas es necesario disgregarlas manualmente durante el secado para obtener un producto más suave, menos duras y más fáciles de triturar, lo cual evita el aumento de la temperatura por fricción durante el proceso de molienda con alteración del color y la calidad de la pectina.

El tiempo de secado no debe prolongarse demasiado por los costos que ello representa y, por el efecto sobre la calidad de las pectinas, se encontró que un secado de 72 horas a 60 °C era adecuado para este tipo de material obtenido en

esas condiciones tecnológicas. El uso del clarificante permite obtener pectinas más blancas aunque en cierta medida impurifican el material. El rendimiento bruto de pectina puede observarse en la tabla 14:

Tabla 14. Rendimiento bruto de pectina a partir de residuos industriales de naranja.

| Muestra N° | Método | Rendimiento bruto (g/100g de material vegetal) |
|------------|---------------------------------|---|
| 1S | pH 11,1 | 14,95 base seca |
| 2S | pH 11,1 | 14,76 base seca |
| 1F | pH 11,1 y escaldado | 3,02 base húmeda |
| 2F | pH 11,1 sin escaldado | 3,00 base húmeda |
| 3F | pH 11,1 con calgón | 3,88 base húmeda |
| 4F | pH 11,1 con calgón | 3,94 base húmeda |
| 5F | pH 4,5 | 1,05 base húmeda |
| 6F | pH 4,5 escaldado sin concentrar | 0,81 base húmeda |
| 7F | pH 4,5 escaldado sin concentrar | 0,75 base húmeda |
| 8F | pH 4,5 con escaldado | 1,08 base húmeda |
| 9F | pH 4,5 sin escaldado | 0,90 base húmeda |
| 10F | pH 4,5 sin calgón | 0,96 base húmeda |
| 11F | pH 4,5 con calgón | 1,09 base húmeda |
| 12F | pH 4,5 | 1,12 base húmeda |
| 13F | pH 2,2 | 1,50 base húmeda |
| 14F | pH 2,2 con calgón | 1,30 base húmeda |
| 15F | pH 2,2 sin calgón | 1,00 base húmeda |
| 16F | pH 4,5 con supercell | 2,17 base húmeda |
| 17F | pH 4,5 con T. de diatomáceas | 1,13 base húmeda |

Los datos anteriores permiten concluir que las muestras secas (1S y 2S) presentan un rendimiento mucho mayor que en promedio es de 14,84% en base seca debido a la remoción previa del agua del material de extracción, mientras que en las muestras frescas el rendimiento varía de 0,75% a 3,94%. Las muestras que presentan el mayor rendimiento son las extraídas en las condiciones más extremas con un pH de 11,1, valor al cual la pectina se encuentra desesterificada y en forma de pectinatos y pectatos sódicos. Es posible además que en estas condiciones se produzca la extracción de otras sustancias que aumenten el rendimiento como sales sódicas de compuestos ácidos orgánicos.

El calgón aumenta el rendimiento especialmente a pH alcalino. Lo mismo sucede cuando se hace escaldado lo cual inactiva las enzimas pectinolíticas y evita la degradación enzimática de las pectinas. El uso de Supercell como clarificante resulta más efectivo si se compara con el uso de tierra de diatomáceas para el mismo fin, aunque por el método de filtración empleado se considera que el aumento en el rendimiento puede deberse a la no separación o contaminación de la pectina con el agente clarificante. Eso exige emplear un sistema de clarificación más eficaz, capaz de separar partículas muy finas en líquidos viscosos.

Unos de los factores más importantes en la separación de las pectinas por precipitación con sales de aluminio es la cantidad de aluminio que se adicione al medio, así como el pH de extracción. En los ensayos hechos a nivel de laboratorio simultáneamente con 10 muestras, se adicionaron cantidades conocidas y crecientes de aluminio, y luego se determinó el volumen del precipitado de pectina y la cantidad de pectina seca obtenida y en cada caso se valoraron las cenizas totales, así como la cantidad de aluminio en las cenizas. Los resultados se pueden observar en la tabla 15.

Tabla 15. Determinación de la concentración óptima de aluminio para coprecipitación de las pectinas.

| Muestra N° | Concentración de aluminio (% p/v) | Extracto de pectina (ml) (VT) | Volumen de precipitado (ml) | Precipitado (% VT) | Pectina (g) |
|------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 0,014 | 240 | 5 | 2,09 | cd |
| 2 | 0,021 | 240 | 10 | 14,17 | cd |
| 3 | 0,028 | 250 | 15 | 6,00 | cd |
| 4 | 0,035 | 250 | 20 | 8,00 | cd |
| 5 | 0,042 | 250 | 25 | 10,00 | cd |
| 6 | 0,600 | 350 | 170 | 48,50 | 3,84 |
| 7 | 0,800 | 375 | 210 | 56,00 | 6,06 |
| 8 | 1,000 | 400 | 270 | 67,50 | 6,88 |
| 9 | 1,200 | 430 | 330 | 76,74 | 6,55 |
| 10 | 1,400 | 450 | 385 | 85,50 | 4,09 |

Nota: cd = cantidad despreciable

En la tabla 16 se puede observar el contenido de aluminio en las muestras de pectina cenizas y en sus cenizas.

Tabla 16. Determinación de cenizas y aluminio en cenizas y pectina.

| Muestra N° | Peso muestra (g) | Cenizas (% p/p) | Pectina (% p/p) | Aluminio en cenizas (%) | Aluminio en pectina (% B.H.) |
|------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------------------------|
| 1 | ci | ci | ci | ci | ci |
| 2 | ci | ci | ci | ci | ci |
| 3 | ci | ci | ci | ci | ci |
| 4 | ci | ci | ci | ci | ci |
| 5 | ci | ci | ci | ci | ci |
| 6 | 1,010 | 33,59 | 66,41 | 0,79 | 0,27 |
| 7 | 1,017 | 34,14 | 65,86 | 0,99 | 0,33 |
| 8 | 1,006 | 34,47 | 65,53 | 0,57 | 0,20 |
| 9 | 1,023 | 34,29 | 65,71 | 0,59 | 0,19 |
| 10 | 1,077 | 41,88 | 58,12 | 0,59 | 0,18 |

Nota: ci = cantidad insuficiente de pectina para realizar los ensayos

Según estos datos las muestras 6 y 7 tienen el menor contenido de aluminio en cenizas totales y en la pectina mientras que las restantes presentan los más bajos contenidos de aluminio, comparándolos con los rendimientos de pectina, a excepción de la muestra N° 10. Esto permite concluir que la concentración óptima de aluminio está entre 1,0% y 1,2% p/p con relación al peso del extracto de pectina.

DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO PARA LA COPRECIPITACIÓN CON SALES DE ALUMINIO

Según la literatura, el pH óptimo para la coprecipitación de las pectinas con sales de aluminio está entre 4,5 y 5,0 (69).

Se consideró conveniente determinar con más precisión ese valor de pH por la influencia que puede tener sobre el comportamiento del ion aluminio, el rendimiento en la extracción y las características de calidad de las pectinas extraídas. Los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla 17.

Tabla 17. Determinación del pH de coprecipitación de las pectinas con sales de aluminio.

| Muestra N° | pH medio de extracción | Volumen total VT (ml) | Peso precipitado P (g) | P/VT % |
|------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--------|
| 1 | 4,5 | 367 | 6,48 | 1,77 |
| 2 | 4,6 | 367 | 6,55 | 1,78 |
| 3 | 4,7 | 367 | 6,54 | 1,78 |
| 4 | 4,8 | 367 | 6,49 | 1,77 |
| 5 | 4,9 | 367 | 6,25 | 1,71 |
| 6 | 5,0 | 367 | 6,31 | 1,72 |

Los datos anteriores permiten concluir que el pH más adecuado es 4,6 y con este valor se adelantaron todas las coprecipitaciones. Aunque a pH 4,7 se obtuvieron resultados comparables, se eligió el valor más bajo por implicar economía de tiempo de proceso y de reactivos.

La determinación de la cantidad de alcohol ácida necesaria en los lavados de la pectina precipitada, indicó que una relación 4:1,0 p/v producía una pectina con menor cantidad de aluminio. Los ensayos hechos a nivel de planta piloto, empleando las condiciones encontradas como las más óptimas en los ensayos hechos a nivel de laboratorio, permitieron obtener los rendimientos especificados en la tabla 18.

Estos datos permitieron concluir que para obtener pectina suficiente para todos los ensayos, es necesario operar con 10 Kg de materia prima. Las muestras 1 y 2 permitieron evidenciar el efecto del clarificante, y de los dos empleados, el Supercell demostró ser mejor porque produjo un extracto más claro, sin sólidos en suspensión y no presentó problemas de filtración, como si lo hace la tierra de diatomáceas, probablemente debido al tamaño de partícula y al comportamiento y suspensión en el líquido. Las muestras procesadas con cloruro de aluminio (R.A.) (muestras 7 y 8) presentaron bajo rendimiento y costos muy elevados.

El empleo del sulfato de aluminio de grado industrial en solución resultó ventajoso, y permitió que otros iones y sustancias insolubles presentes se separaran del medio durante la operación de preparación de la solución de la sal de aluminio y su posterior filtración. Además se encontró que el pH más ácido (pH 2,2) aumenta el rendimiento. La inactivación enzimática demostró aumentar el rendimiento porque impide la degradación de las moléculas de la pectina (muestras 9 y 10 a pH 4,5 y 17 y 18 a pH 2,2).

Tabla 18. Rendimientos de pectina a partir de residuos de industrialización de la naranja a escala de planta piloto por coprecipitación con sulfato de aluminio.

| Muestra N° | Material (Kg) | Extracto (Kg) | Torta húmeda (Kg) | Torta seca (g) | Pectina (g) | Rendimiento % BH |
|------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|-------------|------------------|
| 1 | 5,0 | 21,5 | 5,0 | 321,0 | 79,51 | 1,59 |
| 2 | 5,0 | 21,5 | 5,0 | 343,0 | 55,90 | 1,12 |
| 3 | 10,0 | 40,8 | 11,4 | 760,0 | 431,00 | 4,31 |
| 4 | 10,0 | 40,0 | 12,0 | 820,0 | 455,00 | 4,55 |
| 5 | 9,0 | 36,0 | 9,4 | 670,0 | 327,50 | 3,63 |
| 6 | 10,0 | 40,2 | 10,0 | 860,0 | 137,00 | 1,37 |
| 7 | 10,0 | 40,0 | 10,0 | 862,0 | 57,90 | 0,58 |
| 8 | 10,0 | 41,0 | 9,0 | 627,0 | 82,40 | 0,82 |
| 9 | 9,0 | 27,3 | 9,3 | 627,7 | 180,00 | 2,00 |
| 10 | 9,0 | 33,2 | 9,1 | 1.236,6 | 154,70 | 1,70 |
| 11 | 9,4 | 37,6 | 9,5 | 1.132,8 | 132,60 | 1,41 |
| 12 | 9,0 | 35,6 | 9,6 | 1.539,0 | 183,50 | 2,03 |
| 13 | 10,0 | 44,2 | 8,6 | 1.228,0 | 394,00 | 3,94 |
| 14 | 9,0 | 42,8 | 9,5 | 1.362,7 | 324,00 | 3,56 |
| 15 | 9,0 | 39,0 | 9,5 | 1.160,1 | 212,70 | 2,36 |
| 16 | 9,0 | 39,0 | 9,5 | 880,0 | 279,10 | 3,10 |
| 17 | 10,3 | 47,8 | 8,5 | 436,0 | 325,70 | 3,16 |
| 18 | 10,4 | 46,0 | 12,0 | 1.735,0 | 312,00 | 3,00 |
| 19 | 10,0 | 42,6 | 13,0 | 2.100,0 | 560,00 | 5,60 |
| 20 | 10,0 | 45,8 | 13,6 | 1.594,0 | 427,00 | 4,27 |
| 21 | 10,0 | 43,0 | 12,5 | 629,0 | 510,00 | 5,10 |
| 22 | 10,0 | 42,0 | 11,7 | 714,0 | 551,00 | 5,51 |

El hexametáfosfato de sodio como coadyuvante de extracción demostró aumentar el rendimiento y mejorar las características generales de las pectinas obtenidas.

Se encontró además que la operación de secado tiene una importancia grande sobre las características físicas del material y que debido al funcionamiento del secador de bandejas empleado se recomienda hacer rotación vertical y horizontal de las bandejas para exponer las muestras a la entrada del aire caliente con mayor capacidad de secado, disminuir el tiempo de secado y hacer que las

muestras queden con un contenido de humedad más homogéneo, aunque en el proceso la humedad residual estuvo en la gran mayoría de los casos por debajo del 10% admitido como límite (86).

RENDIMIENTO BRUTO DE PECTINA A PARTIR DE CÁSCARAS DE MANGO

La tabla 19 permite ver la influencia de las condiciones de extracción sobre los rendimientos brutos de pectina.

Tabla 19. Rendimientos obtenidos y condiciones de extracción de pectinas a de cáscara de mango.

| Lote N° | Peso cáscara (Kg) | Tiempo hidrólisis (minutos) | pH extracción 20 °C | Pectina seca (g) | Rendimiento pectina sin moler (% p/p BH) | Rendimiento pectina molida (% p/p BH) |
|---------|-------------------|-----------------------------|---------------------|------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 60,0 | 45 | 3,4 | 751,28 | 1,25 | 1,24 |
| 2 | 60,0 | 60 | 3,4 | 757,42 | 1,26 | 1,22 |
| 3 | 60,0 | 75 | 3,4 | 769,72 | 1,28 | 1,24 |
| 4 | 60,0 | 45 | 3,6 | 640,79 | 1,07 | 1,04 |
| 5 | 40,0 | 60 | 3,6 | 133,85 | 0,33 | 0,32 |
| 6 | 40,0 | 75 | 3,6 | 244,99 | 0,61 | 0,59 |
| 7 | 40,0 | 75 | 3,2 | 335,21 | 0,84 | 0,80 |
| 8 | 40,0 | 60 | 3,2 | 296,90 | 0,74 | 0,71 |
| 9 | 38,3 | 45 | 3,2 | 531,38 | 1,40 | 1,33 |
| 10 | 40,2 | 75 | 3,2 | 368,49 | 1,03 | 0,92 |
| 11 | 39,0 | 75 | 3,2 | 472,05 | 1,32 | 1,20 |

Nota: En el lote N° 11 se empleó calgón como ayudante en la extracción, para ver su influencia en el rendimiento y la calidad de la pectina.

Las condiciones de almacenamiento y extracción fueron las siguientes:

Temperatura de refrigeración: 7 ± 3 °C

Temperatura de hidrólisis: 80 ± 5 °C

Presión de vapor para concentrar el extracto: 35 Kg/cm²

Vacío para concentrar: 50-55 cm de Hg.

Temperatura de evaporación para concentrar: 40 ± 5 °C.

Los resultados anteriores nos permiten concluir que:

1. El rendimiento bruto de pectina oscila entre 0,32% y 1,33%, con cenizas y humedad con relación al peso inicial de las cáscaras de mango empleadas en las extracciones. El rendimiento es bueno, cercano al 1% en todos los casos, si se tiene en cuenta que el material de partida son desechos industriales que de otra manera no pararían de ser sólo basura. Si se compara con referencias bibliográficas para el caso de otros materiales que indican que la cantidad obtenida es directamente proporcional al número de extracciones y que se considera que el número óptimo de extracciones es de dos (68); en este caso se consideró que no es aconsejable hacer más de una extracción debido al costo adicional que representa por el mayor gasto de energía, tiempo de proceso, materiales, especialmente alcohol y operarios, lo cual no se refleja en un aumento considerable en la cantidad de pectina recuperada en la extracción adicional. Además la disminución de la cantidad por extracción es sumamente notable a partir de la primera, y el agotamiento total de la pectina sería impráctico y muy costoso.
2. Ahora bien, si se compara la cantidad cuantificada, a nivel de laboratorio, del contenido de pectina en las cáscaras de mango con la cantidad obtenida o el rendimiento en el proceso de extracción en planta piloto, se ve que es inferior. Esto se debe probablemente a que en el proceso a nivel de planta piloto las pérdidas de extracto y por lo tanto de pectina, son necesariamente mayores, debido a que por la misma naturaleza del proceso se tienen puntos muertos en los equipos y hay más transporte del material extraído con las consiguientes pérdidas.
3. El empleo de hexametáfosfato de sodio (calgón) aumenta el rendimiento (lote N° 11), aunque la que se obtiene sin adicionarlo produce aumento del color de la pectina y el material seco se presenta en aglomerados o gránulos gruesos, es menos dura y es más fácil de secar y pulverizar.
4. Dentro del proceso, la selección del material, el lavado inicial para remover la mayor cantidad de azúcares posible, la inactivación de las enzimas pectinolíticas, el control de las condiciones del proceso (pH, temperaturas, tiempos, etc.) y la recuperación del extracto con las pectinas y el alcohol revisten la mayor importancia, especialmente del alcohol porque se encontró que para procesar 40 kg de cáscaras se requieren entre 80 y 110 litros de alcohol de 96% de pureza.
5. El tiempo necesario para obtener un lote es corto si se tiene en cuenta que se logró obtener dos lotes de pectina seca y pulverizada por semana, con dos operarios y disponiendo de vapor de la caldera, como la más importante fuente de energía durante seis horas.

6. La cantidad de fibra cruda obtenida en los procesos fluctúa entre 34,17% y 64,10% p/p BH. Esto nos permitió concluir que este subproducto del proceso de extracción de la pectina, debido a su peso, volumen y las características físicas como resistencia y voluminosidad y el contenido de nutrientes, puede ser empleado en otros procesos industriales como la fabricación de alimentos concentrados para animales y probablemente en otros productos no alimenticios como muros y tejas preformados.
7. El mayor rendimiento se obtuvo a pH 3,4 aunque no se encontró una relación bien clara entre rendimiento y condiciones de extracción.
8. Se considera que el grado de maduración de los mangos puede influir en el rendimiento, pero como se trata de residuos de procesos industriales, y aunque el grado de maduración de los mangos por razones de calidad de los productos tiende a ser homogéneo y debe controlarse, no se asegura su estricto control (88) (89).

CONTENIDO DE HUMEDAD, CENIZAS TOTALES Y ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS

El contenido de cenizas de las pectinas es indicativo de los materiales inorgánicos recuperados en el proceso de extracción de las pectinas. La cantidad dependerá entonces de la clase de material vegetal empleado, el pH de las extracciones, la temperatura y el tiempo de hidrólisis, el grado de concentración del extracto y de la pureza de otros materiales empleados tales como el agua y las sales de aluminio, cuando el proceso se hace por coprecipitación con este ión.

Dentro de las cenizas totales las llamadas cenizas insolubles son indicativo de la clase de materias primas empleadas y representan lo que en definitiva sólo son componentes que proporcionan baja calidad, crean problemas tecnológicos cuando las pectinas se emplean para obtener alimentos que requieren transparencia y brillo.

La humedad de la pectina es un factor que incide directamente en la estabilidad de la pectina porque por sus características químicas permite el crecimiento de microorganismos, especialmente hongos. Una pectina muy húmeda es difícil de pulverizar, se adhiere a las superficies y tiene menor estabilidad y tiempo de vida útil. Aunque una pectina demasiado seca puede ser resistente a la molienda y presentar un color más oscuro y dificultades en la rehidratación en el momento de su empleo.

La alcalinidad de las cenizas también es un reflejo del tipo de materiales empleados, tiene una relación directa con la formación de sales solubles, especialmente sódicas, en el proceso de extracción y desde luego tienen una de-

pendencia directa con los pHs de extracción y los ajustes del pH con hidróxido de sodio. A continuación se presentan los resultados correspondientes a estos parámetros de acuerdo con los materiales y los procesos empleados para la extracción de las pectinas.

I. ALBEDOS DE LOS MATERIALES CÍTRICOS

Tabla 20. Contenido de humedad, cenizas totales e insolubles y alcalinidad de las cenizas de las pectinas obtenidas de frutos cítricos (naranjas v. Washington y Lerma, limón Eureka, grapefruit Foster y Fletcher, residuos industriales de naranja común y una muestra comercial tomada como patrón).

| Muestra N° | Humedad g/100 g | Cenizas totales g/100 g | Carbonatos g/100 g | Cenizas insolubles g/100 g |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------|----------------------------|
| N-1 | 12,06 | 0,59 | 0,38 | 0,21 |
| N-2 | 7,37 | 1,42 | 0,0 | 1,42 |
| N-3 | 7,47 | 5,50 | 0,0 | 5,50 |
| L-1 | 11,12 | 0,88 | 0,27 | 0,61 |
| L-2 | 12,82 | 3,14 | - | - |
| L-3 | 7,82 | 4,99 | 0,0 | 4,99 |
| V. Washington (2) | 0,19 | 0,62 | 0,54 | 0,08 |
| Naranja Lerma | 0,87 | 3,79 | 0,0 | 3,79 |
| Grapefruit Foster | 1,72 | 5,27 | 0,0 | 5,27 |
| Grapefruit Fletcher | 1,83 | 5,55 | 0,03 | 5,52 |
| Muestra comercial "Colcítricos" | 0,18 | 1,37 | 0,0 | 1,37 |
| Patrón comercial | 6,90 | 1,39 | 0,51 | 0,88 |

De los resultados presentados en la tabla 20 podemos concluir lo siguiente:

1. El contenido de humedad es muy variable, entre 0,18% y 12,82% p/p y esto parece tener una relación directa con el método de secado (estufa con circulación de aire caliente) y la dureza del material.
2. Cuando se empleó el método de extracción N° 3 (pH 4,5) todas las muestras presentan menos del 2% p/p de humedad.
3. El contenido de cenizas totales fluctuó entre 0,5% y 5,6 p/p B.H. y estos valores aumentan considerablemente a medida que se emplea un pH de extracción menos ácido debido probablemente a una mayor extracción de pectatos y pectinatos y otras sales orgánicas e inorgánicas.

4. La alcalinidad de las cenizas para las muestras L-1, V. Washington y G. Fletcher así como del patrón de pectina comercial fluctuó entre 0,03% y 0,54% p/p BH.
5. El método de extracción N° 3 produjo pectinas con un contenido de cenizas totales entre 0,62% y 5,55% p/p BH este último valor se considera alto si se compara con el mismo contenido de la muestra comercial de pectina.
6. En cuanto a las cenizas insolubles podemos decir que se ve un incremento de ellas a medida que el pH de extracción se hace menos ácido (2,2 a 4,5) y que en la gran mayoría de las muestras los valores encontrados corresponden al valor encontrado para las cenizas totales.

2. PECTINAS OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR SEPARACIÓN CON ALCOHOL

Para estas pectinas los datos de los análisis preliminares se observan en la tabla 21. Estos resultados permiten concluir lo siguiente:

1. La cantidad de agua que queda en la pectina depende de la operación de prensado final y de la de secado en la estufa. El lavado con acetona ayuda en la remoción del agua y aunque las muestras recibieron un secado de 72 horas, tiempo que se considera relativamente largo, las muestras pueden retener cantidades muy variables de humedad debido al diseño del secador de bandejas que causa exposición diferente a la corriente de aire caliente y al secado.
2. La mayoría de las muestras (11) quedaron con menos del 10% p/p de humedad, valor que se considera como máximo aceptable, las ocho restantes no cumplieron con este requisito.
3. El mayor contenido de cenizas lo presenta la muestra 16F, proceso en el cual se empleó Supercell como clarificante; este material produce disminución de la alcalinidad de las cenizas.
4. El uso de calgón aumenta el contenido de cenizas a todos los valores de pH debido a la presencia de fosfatos y sodio en las cenizas, pero disminuye su alcalinidad a medida que el pH de extracción se hace más ácido.
5. La operación de escaldado disminuye el contenido de cenizas debido, muy probablemente, al hecho de que puede eliminar sustancias solubles en agua caliente y en agua fría, aunque produce aumento de la alcalinidad de las cenizas.

6. Las muestras obtenidas a pH 11,1 presentan mayores valores de alcalinidad de las cenizas probablemente por las condiciones tan alcalinas empleadas en la extracción.

Tabla 21. Contenidos de humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas y cenizas libres de carbonato de las pectinas obtenidas a partir de los residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol.

| Muestra N° | Humedad % p/p | Cenizas totales % p/p BS | Alcalinidad cenizas carbonato % p/p BS | Cenizas libres alcalinidad % p/p BS |
|------------|---------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| 1S | 8,40 | 6,60 | 0,62 | 6,53 |
| 2S | 8,87 | 6,80 | 0,10 | 6,66 |
| 1F | 8,45 | 6,69 | 2,26 | 6,46 |
| 2F | 8,30 | 6,95 | 2,03 | 4,92 |
| 3F | 13,76 | 6,40 | 1,80 | 4,60 |
| 4F | 12,80 | 9,92 | 1,50 | 8,42 |
| 5F | 10,31 | 9,04 | 0,92 | 7,79 |
| 6F | 14,52 | 7,73 | 0,46 | 7,26 |
| 7F | 16,19 | 8,90 | 0,45 | 8,45 |
| 8F | 9,79 | 11,35 | 0,69 | 10,66 |
| 9F | 7,54 | 12,88 | 0,61 | 12,27 |
| 10F | 6,95 | 4,71 | 1,07 | 3,56 |
| 11F | 6,70 | 7,07 | 0,71 | 6,36 |
| 12F | 12,86 | 11,79 | 0,46 | 11,33 |
| 13F | 8,01 | 10,62 | 0,38 | 10,24 |
| 14F | 8,87 | 8,03 | 0,41 | 7,56 |
| 15F | 11,70 | 5,87 | 1,39 | 4,47 |
| 16F | 9,73 | 18,82 | 0,09 | 18,73 |
| 17F | 11,27 | 12,01 | 0,71 | 11,70 |

3. PECTINAS OBTENIDAS POR COPRECIPITACIÓN CON SALES DE ALUMINIO

Los resultados de los análisis preliminares hechos por duplicado y tomando su promedio pueden observarse en la tabla 22.

Tabla 22. Contenido de humedad, cenizas totales y acidez de las cenizas de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por coprecipitación con sales de aluminio.

| Muestra N° | Humedad p/p | Cenizas totales % p/p BS | Acidez de las cenizas % p/p H ₂ CO ₃ |
|------------|-------------|-----------------------------|---|
| 1 | 7,09 | 62,66 | 7,97 |
| 2 | 11,91 | 58,20 | 6,56 |
| 3 | 9,59 | 60,73 | 6,84 |
| 4 | 12,30 | 65,30 | 7,46 |
| 5 | 11,50 | 65,91 | 9,17 |
| 6 | 12,48 | 67,46 | 8,06 |
| 7 | 13,86 | 31,13 | 0,76 |
| 8 | 14,22 | 30,72 | 1,11 |
| 9 | 9,61 | 51,70 | 11,70 |
| 10 | 9,09 | 68,06 | 18,33 |
| 11 | 6,58 | 53,19 | 7,71 |
| 12 | 8,15 | 64,54 | 10,82 |
| 13 | 10,87 | 63,97 | 16,14 |
| 14 | 5,16 | 65,99 | 15,65 |
| 15 | 12,42 | 62,13 | 16,38 |
| 16 | 14,77 | 60,89 | 12,22 |
| 17 | 9,89 | 69,12 | 6,17 |
| 18 | 10,55 | 71,92 | 5,38 |
| 19 | 9,77 | 73,93 | 2,58 |
| 20 | 10,82 | 69,32 | 9,45 |
| 21 | 16,75 | 56,33 | 6,18 |
| 22 | 22,60 | 55,19 | 6,17 |

Los resultados anteriores nos permiten sacar las siguientes conclusiones:

1. El material péctico está muy contaminado con sustancias inorgánicas, lo cual se refleja en un alto contenido de cenizas (55% a 70%) con marcada acidez. Esto puede deberse a un lavado insuficiente de las pectinas húmedas con

alcohol neutro, operación ésta que se vuelve muy costosa por las grandes cantidades del solvente que se necesitan.

2. Las extracciones hechas con cloruro de aluminio (R.A.) presentan los menores contenidos de cenizas y acidez, que implica la ausencia de otras impurezas inorgánicas y material de relleno de la sal de aluminio reactivo analítico en comparación con la de uso industrial. Sin embargo, las cenizas se encuentran en un porcentaje muy alto. A las cenizas provenientes del material vegetal y de la sal de aluminio, se pueden sumar las provenientes de los coadyuvantes de extracción y el clarificante, las cuales no se logran retirar muy bien durante los lavados.
3. El Supercell empleado como clarificante a diferentes valores de pH (muestras 1 y 2; 15 y 16) tiene un buen comportamiento como tal aunque aumenta el contenido de cenizas de las pectinas obtenidas.
4. El hexametáfosfato de sodio (calgón) produce aumento de las cenizas (muestras 11 y 12 a pH 4,5 y 19 y 20 a pH 2,2 a pH 2,2) y su efecto se nota más a pH 2,2; debido probablemente a una mayor extracción de minerales al pH más ácido, con lo cual se comprueba el papel del calgón en la extracción de pectinas (90).
5. Desde el punto de vista del pH podemos decir que este parámetro no tiene un efecto muy marcado en el contenido de cenizas aunque éstas se aumentan a medida que el pH de extracción se hace más ácido.
6. Se considera que estos altos porcentajes de cenizas se pueden deber a los clarificantes empleados en forma de partículas finas que no son removidos durante la filtración de los extractos, el hexametáfosfato de sodio que además aporta sodio y fosfatos, los contaminantes de la solución de sulfato de aluminio que también precipitan con la pectina, todos ellos no son removidos en la operación de lavado.
7. En el control de calidad de las pectinas generalmente se determina la alcalinidad de las cenizas, pero en este proceso de la coprecipitación con sales de aluminio se encontró que las cenizas eran ácidas (5% a 16%) y la acidez se incrementó cuando el pH de extracción se hizo más ácido (2,2). Esto se considera que puede deberse a que la solución de aluminio empleada es fuertemente ácida y el pH de coprecipitación es ácido (4,6), originando permanencia de la acidez en las pectinas húmedas, la cual se ve incrementada por los lavados con alcohol ácido, y la acidez no es suficientemente removida por los lavados con alcohol neutro.

El análisis de las cenizas, hecho por absorción atómica, permitió conocer el contenido de calcio, magnesio, hierro y aluminio, tal como se presenta en la tabla 23.

Tabla 23. Contenido de calcio, hierro, magnesio y aluminio en las pectinas de naranja obtenidas por coprecipitación con sales de aluminio.

| Muestra N° | Calcio ppm BS | Magnesio ppm BS | Hierro ppm BS | Aluminio % p/p BS |
|------------|---------------|-----------------|---------------|-------------------|
| 1 | - | 0,166 | 25.000 | 0,27 |
| 2 | - | 0,160 | 21.125 | 1,44 |
| 3 | 0,02 | 0,260 | 25.000 | 2,53 |
| 4 | - | 0,478 | 27.500 | 3,27 |
| 5 | 0,275 | 0,512 | 26.375 | 16,53 |
| 6 | 0,064 | 0,0353 | 15.625 | 16,88 |
| 7 | 0,325 | 0,206 | - | 7,15 |
| 8 | 0,250 | 0,103 | - | 13,94 |
| 9 | 0,090 | 0,366 | 33.750 | 5,33 |
| 10 | 0,100 | 0,466 | 38.750 | 6,49 |
| 11 | 0,061 | 0,133 | 42.253 | 12,27 |
| 12 | 0,061 | 0,160 | 43.000 | 12,82 |
| 13 | 0,040 | 0,150 | 32.225 | 14,56 |
| 14 | 0,040 | 0,180 | 32.375 | 12,10 |
| 15 | 0,034 | 0,083 | 28.750 | 12,95 |
| 16 | 0,034 | 0,103 | 28.000 | 14,14 |
| 17 | 0,096 | 0,536 | 42.500 | 16,92 |
| 18 | 0,103 | 0,544 | 41.750 | 17,36 |
| 19 | 0,115 | 0,446 | 37.550 | 13,68 |
| 20 | 0,07 | 0,316 | 42.500 | 14,19 |
| 21 | 0,120 | 0,403 | 37.500 | 28,19 |
| 22 | 0,550 | 0,546 | 38.875 | 29,92 |

Los resultados anteriores nos permiten sacar las siguientes conclusiones:

1. De los tres iones, calcio, hierro y magnesio, el hierro es el que se encuentra en mayor proporción. Este ión es el uno de los mayores contaminantes de la solución de la sal de aluminio y su presencia afecta el poder de gelificación y el color de las pectinas. El magnesio está en mayor concentración que el calcio.
2. El aluminio es responsable de aproximadamente un 30% de las cenizas de las pectinas obtenidas por este método, las cuales contienen un 10-15% de

aluminio en base húmeda y esto se traduce en un 10% a 20% de este ión en la pectina libre de humedad (base seca). Esto es un contenido muy considerable y con efectos negativos en la calidad de la pectina, su comportamiento y las posibilidades de su empleo. Es indudable que su permanencia en la pectina, por efectos electrostáticos o por la formación de complejos con alta estabilidad, hace que su remoción con los lavados ácidos no sea efectiva.

3. Aunque la cantidad de alcohol ácido necesaria para su total remoción se ensayó a escala de laboratorio, en la obtención de las pectinas a escala de planta piloto, el proceso se comportó en forma diferente y esta cantidad resultó insuficiente.
4. La acción del calgón como clarificante y el pH de extracción se considera que son independientes de la concentración de aluminio empleada (1,0% a 1,2%).
5. Estos resultados ponen en evidencia la necesidad de emplear sales de aluminio de tipo industrial con mucho más pureza que las existentes en el mercado, así como la de mejorar el proceso de lavado con alcohol ácido para remover el aluminio y el hierro, que son los iones que afectan negativamente la calidad de la pectina obtenida. De no poderse alcanzar estos requerimientos no se recomendaría emplear este método de coprecipitación con sales de aluminio para recuperar las pectinas de los residuos de industrialización de la naranja y muy seguramente de cualquier otro material vegetal.

4. PECTINAS OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DEL MANGO (CÁSCARAS)

Los resultados del análisis de 11 muestras de pectinas obtenidas a partir de cáscaras de mango provenientes del aprovechamiento industrial de esta fruta, un patrón de pectina y del material vegetal fresco, en cuanto a humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas expresadas como carbonato y las cenizas insolubles en ácido, se pueden observar en la tabla 24.

Los datos de esta tabla permiten concluir que:

1. Las pectinas obtenidas tienen contenidos de humedad muy por debajo del 10% que es el máximo aceptable y que varían entre 1,15% y 5,32% p/p, con tendencia a disminuir en los últimos lotes. Se presume que en el proceso de molienda la pectina puede ganar algo de humedad del medio ambiente aunque se considera perfectamente posible que se pueden obtener pectinas con un 1% de humedad.
2. El contenido de cenizas totales está ligeramente por encima de el de la pectina patrón.

3. La alcalinidad de las cenizas, expresada como carbonato (CO_3^{2-}) varió entre 0,55 y 3,18 y en la mayoría de los casos está por encima de la de la pectina patrón.
4. La alta variabilidad en los resultados de estos parámetros se puede deber a la variabilidad del origen de los mangos, los cuales son comprados en una amplia zona geográfica, con condiciones de cultivo con nutrientes de suelo muy diferentes, no provenientes de cultivos tecnificados y con un grado de maduración muy variable y que no se controla ni en el momento de la recolección ni para su empleo en el proceso industrial.
5. El hexametáfosfato de sodio produce aumento de las cenizas totales, debido a la difícil eliminación del sodio y los fosfatos combinado con los valores de pH de precipitación (3,2) y de lavado (4,5), los cuales son muy superiores a 1,7, pH al cual es más probable la obtención de ácidos pécticos que de sus sales, aunque el riesgo de presentarse ruptura de las cadenas de ácido galacturónico y de desesterificación es igualmente muy alto.

Tabla 24. Contenido de humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas y cenizas insolubles en ácido de pectinas obtenidas de cáscaras de mango.

| Muestra N° | Humedad % p/p | Cenizas totales % p/p BH | Alcalinidad de cenizas carbonato % p/p BH | Cenizas insolubles en HCl, % p/p BH |
|-------------------|------------------|-----------------------------|---|--|
| 1 | 4,79 | 3,50 | 2,04 | 1,46 |
| 2 | 4,39 | 3,39 | 2,48 | 0,91 |
| 3 | 3,51 | 3,08 | 2,59 | 0,49 |
| 4 | 4,71 | 4,25 | 2,89 | 1,39 |
| 5 | 5,32 | 3,38 | 2,59 | 0,79 |
| 6 | 2,91 | 3,69 | 3,18 | 0,51 |
| 7 | 1,90 | 2,05 | 1,89 | 0,16 |
| 8 | 1,10 | 3,19 | 2,57 | 0,63 |
| 9 | 3,69 | 2,24 | 2,19 | 0,05 |
| 10 | 1,88 | 2,76 | 1,78 | 0,98 |
| 11 | 2,86 | 6,13 | 0,55 | 5,58 |
| Patrón | 5,63 | 1,84 | 1,62 | 0,21 |
| Cáscara fresca | 34,76 | 0,25 | 0,21 | 0,04 |

5. PECTINAS DE MORA DE CASTILLA (*Rubus glaucus*)

Los valores correspondientes a los análisis preliminares de las pectinas de mora se pueden observar en la tabla 25.

Tabla 25. Contenido de humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas y cenizas insolubles en ácido clorhídrico de las pectinas obtenidas de mora de Castilla.

| Lote N° | Humedad g/100 g | Cenizas totales g/100 g B.H. | Alcalinidad de las cenizas g/100 g B.H. | Cenizas insolubles HCl g/100 g B.H. |
|----------------------|--------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 11,272 | 1,926 | 0,452 | 1,474 |
| 2 | 12,872 | 2,017 | 0,238 | 1,779 |
| 3 | 7,195 | 3,775 | 2,633 | 1,142 |
| 4 | 10,283 | 4,634 | 1,857 | 2,777 |
| 5 | 9,969 | 1,355 | 0,272 | 1,083 |
| 6 | 10,845 | 3,824 | 0,320 | 3,504 |
| 7 | 4,825 | 5,278 | 4,301 | 0,977 |
| 8 | 5,755 | 6,356 | 5,185 | 1,171 |
| 9A | 6,744 | 23,095 | 0,446 | 22,649 |
| 9B | 5,968 | 29,918 | 1,269 | 28,649 |
| Dowex | 14,188 | 1,776 | 1,362 | 0,413 |
| 10 | 10,142 | 7,693 | 3,756 | 3,937 |
| 11 | 5,332 | 49,863 | -2,190 | -47,673 |
| Muestra comercial | 7,943 | 1,170 | 1,073 | 0,097 |

Nota: El lote Dowex corresponde a un ensayo a nivel de laboratorio empleando la resina Dowex 50WX4 como agente decolorante.

De los datos anteriores se puede concluir que:

1. El contenido de humedad depende más del equipo y las condiciones de secado que del proceso mismo de obtención de la pectina, tal como se evidencia en los resultados que muestran los lotes 3 y 10 que fueron obtenidos en las mismas condiciones pero que se secaron en equipos de secado diferentes.
2. Los valores de cenizas totales fluctuaron entre 1,170% y 49,863% p/p y los valores más altos corresponden a los lotes en los cuales se emplearon materiales como tierra de diatomeas o calgón, los cuales pasaron a las pectinas en el proceso de filtración no suficientemente capaz de separar los sólidos insolubles.

3. La alcalinidad de las cenizas que fluctúa entre -2,190 y 5,185% indica que el mayor valor correspondiente al lote N° 8 se debe muy probablemente a la presencia de iones alcalinos combinados con grupos orgánicos ácidos. El valor negativo que presenta el lote N° 11 se debe a la presencia de calgón, el cual interfiere en esta determinación como en las demás de la caracterización de las pectinas.

6. PECTINAS DE UCHUVA (*Physalis peruviana*)

Los resultados de los controles preliminares de las pectinas de uchuva pueden verse en la tabla 26:

El lote N° 7 se dividió en dos partes iguales y se procesó simultáneamente con el fin de observar el efecto de la tierra de diatomeas en dos concentraciones (1% y 5%) y poder comparar los resultados entre esos dos sublotes. El contenido de humedad de todos los lotes está por debajo de la del patrón y los valores son aceptables. Se puede concluir que la humedad de la pectina obtenida no depende del empleo de la tierra de diatomeas, el hexametáfosfato de sodio o el Supercell.

Tabla 26. Contenido de humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas y cenizas insolubles de las pectinas de uchuva.

| Lote N° | Humedad (% p/p) | Cenizas totales (% p/p B.H.) | Alcalinidad de las cenizas (CO ₃ ⁼ % p/p B.H.) | Cenizas insolubles (% p/p B.H.) |
|------------|--------------------|---------------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 5,85 | 5,73 | 3,15 | 5,55 |
| 2 | 6,77 | 5,25 | 2,80 | 4,71 |
| 3 | 5,78 | 5,53 | 2,87 | 4,96 |
| 4 | 7,72 | 4,24 | 3,01 | 3,90 |
| 5 | 5,93 | 2,47 | 2,95 | 3,63 |
| 6 | 5,45 | 1,74 | 2,93 | 2,26 |
| 7(1% T.D.) | 5,32 | 7,12 | 3,12 | 8,99 |
| 7(5% T.D.) | 5,60 | 9,60 | 3,09 | 13,54 |
| 8 | 5,15 | 6,23 | 2,97 | 7,29 |
| 9 | 5,08 | 6,10 | 3,11 | 7,01 |
| 10 | 5,22 | 4,97 | 2,83 | 4,67 |
| Patrón | 9,52 | 4,13 | 2,65 | 4,03 |

Nota: T.D. = tierra de diatomeas

Las cenizas totales están por encima del valor correspondiente a la pectina patrón y esto puede deberse, entre otras razones, a los orígenes diferentes de las pectinas y a la no muy eficiente remoción de los materiales orgánicos e inorgánicos suspendidos en el extracto, por medio del proceso de filtración y, en el caso del calgón, a la formación de pectatos.

La alcalinidad de las cenizas varió entre 2,65% y 3,15% y las cenizas insolubles en ácido oscilaron entre 3,63% y 13,54% y para algunos lotes se puede establecer relación con el empleo de tierra de diatomáceas, que a su vez es directamente proporcional a la cantidad de este material que se emplea (lotes 7 (1% T.D) y 7 (5% T.D.)). La pectina patrón presentó una alcalinidad ligeramente inferior a las pectinas obtenidas a partir de uchuvas.

7. PECTINAS OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA (CÁSCARAS)

Los valores correspondientes a contenido de humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas y cenizas insolubles en ácido de las pectinas obtenidas a partir de residuos de industrialización de la piña pueden observarse en la tabla 27. De estos resultados se puede concluir lo siguiente:

1. En los catorce lotes procesados se encontraron pérdidas por secado que oscilan entre 2,34% y 9,92% p/p. Estos valores están dentro de los límites oficialmente aceptados para las pectinas que es el 10% p/p, lo cual permite concluir que el proceso de secado de las pectinas fue adecuado (91) (92). Los datos experimentales de este parámetro permiten deducir que los resultados no dependen de las condiciones de la hidrólisis, aunque en la práctica se observó que sí dependen de ciertas condiciones de procesamiento como la disminución del tamaño de partícula, la filtración y desde luego del secado.
2. En cuanto a las cenizas totales se encontró que los lotes hidrolizados a pH 3 presentan, además de una coloración marrón, un contenido de cenizas promedio de 7,27%, valor muy cercano al encontrado para el patrón de pectina Unipectin. Por otro lado cuando la hidrólisis se hizo a pH 1 las cenizas tienen coloración gris y un contenido promedio de 1,82 %, valor muy cercano al encontrado para el otro patrón de pectina Unipectin. Se sabe que las cadenas de las sustancias pécticas tienen iones polivalentes, como calcio y magnesio, los cuales se encuentran intra e inter molecularmente (19) (93). Estos iones forman cloruros con el medio ácido extractor (ácido clorhídrico) lo cual produce liberación de las cadenas pécticas y la formación de sales solubles en ácido lo cual afecta el contenido de minerales de los lotes hidrolizados a pH 1, en mayor medida que cuando la extracción se hace a pH 3 puesto que la concentración de hidrogeniones es menor y no

alcanza a afectar en la misma medida a las cadenas de las pectinas pues su poder de penetración a través de la pared celular es menor.

Tabla 27. Contenido de humedad, cenizas totales, alcalinidad de las cenizas y cenizas insolubles en ácido de las pectinas obtenidas a partir de residuos de industrialización de la piña.

| Lote N° | Humedad (% p/p) | Cenizas totales (% p/p B.H.) | Alcalinidad de las cenizas Na ₂ CO ₃ % p/p B.H. | Cenizas insolubles (% p/p B.H.) |
|---------------|-----------------|------------------------------|---|---------------------------------|
| 1 | 6,587 | 10,65 | 5,600 | 5,050 |
| 2 | 8,035 | 6,369 | 1,510 | 4,859 |
| 3 | 4,708 | 6,573 | 1,685 | 4,888 |
| 4 | 3,990 | 6,695 | 1,605 | 5,090 |
| 5 | 5,190 | 7,890 | 2,310 | 5,580 |
| 6 | 2,860 | 1,890 | 0,236 | 1,654 |
| 7 | 8,934 | 1,511 | 0,065 | 1,446 |
| 8 | 6,360 | 5,523 | 2,230 | 3,293 |
| 9 | 2,339 | 8,353 | 4,035 | 4,318 |
| 10 | 8,614 | 2,832 | 0,151 | 2,681 |
| 11 | 9,920 | 1,342 | 0,033 | 1,309 |
| 12 | 7,292 | 1,538 | 0,080 | 1,458 |
| 13 | 5,185 | 7,736 | 4,205 | 3,531 |
| 14 | 8,261 | 5,653 | 1,720 | 3,933 |
| Cáscara | - | 0,855 | - | - |
| 15 Unipectin* | 10,790 | 7,020 | 5,685 | 1,335 |
| 16 Marpolo* | 7,625 | 1,214 | 0,825 | 0,389 |

Nota: Unipectin y Marpolo son dos pectinas disponibles en el mercado colombiano y se tomaron como patrones.

- En lo que se refiere a la alcalinidad de las cenizas, se pudo establecer una relación directa entre el pH de extracción y la alcalinidad, En los lotes en los cuales el pH de hidrólisis fue de 1 la alcalinidad no es superior al 0,5% y en los obtenidos a pH 3 la alcalinidad fluctúa entre 1,5% y 5,6%. Los lotes procesados en condiciones que podríamos llamar especiales como el N° 13 (pH 1, tiempo de hidrólisis 45 minutos; relación material: agua 1:2 y neutralización hasta el pH de la fruta 3,4 antes de la concentración) y el lote N° 9 (hidrolizado al pH de la fruta 3,4; tiempo de hidrólisis 45 minutos;

relación material:agua 1:2), presentan una alcalinidad alta debido al aumento del sodio por la neutralización con soda, lo cual además facilita la extracción de sales de carácter alcalino.

4. Las cenizas insolubles en ácido clorhídrico representan el contenido de material arenoso formado especialmente por silicatos (94) (13) (21) contenidos en la materia prima. Se ha determinado que la cáscara de la piña contiene un 0,20% p/p B.H. (2) (13). Por otra parte, los suelos en los cuales se cultiva la piña van desde arenosos a arcillosos y por lo tanto de ahí puede provenir el contenido de materia mineral insoluble encontrado en las pectinas obtenidas en estos trabajos experimentales. Se puede establecer una relación directa del medio de extracción o hidrólisis con la presencia de cenizas insolubles en ácido, el lote con menor contenido de cenizas solubles e insolubles fue el N° 11 (pH 1; 75 min; relación material: medio de extracción 1:2) puesto que este juego de condiciones logra buena solubilización de materia inorgánica en el agua y así disminuye su presencia en la pectina y en sus cenizas.

CONTENIDO DE ÁCIDO ANHIDROURÓNICO (AUA), PESO EQUIVALENTE Y ACIDEZ LIBRE

I. PECTINAS DE ALBEDOS DE FRUTOS CÍTRICOS

En la tabla 28 se pueden observar los resultados del contenido de AUA, peso equivalente y acidez libre que presentaron las pectinas obtenidas de los albedos de los frutos cítricos en estudio (naranja V. Washington, limón Eureka, grapefruit Fletcher, grapefruit Foster, etc.).

De los resultados de la tabla 28 podemos concluir que:

1. La variedad, el tipo de fruto cítrico y el método de extracción de la pectina afectan de manera importante el contenido de ácido anhidrourónico de la pectina obtenida.
2. En la naranja V. Washington el cambio del contenido de AUA no sigue un patrón específico, y en el caso de los lotes obtenidos de limón, el contenido de AUA disminuye a medida que el pH de extracción se hace menos ácido, con una posible mayor extracción de más pectatos y pectinatos. Lo mismo se observa para la acidez libre.
3. Las muestras de pectina de grapefruit Fletcher y grapefruit Foster contienen las mayores cantidades de AUA, comparativamente con las pectinas de naranja y limón.

4. La muestra comercial Colcétricos presenta un contenido de AUA muy cercano al de las pectinas de otras variedades de naranja.
5. Las muestras de pectinas obtenidas por el método N° 3 presentan los mayores valores de acidez libre.
6. Las pectinas de limón demuestran tener más acidez que las de naranja.
7. El peso equivalente disminuye a medida que el pH de extracción de las pectinas se hace menos ácido y las condiciones de extracciones son menos drásticas.
8. Los valores correspondientes al peso equivalente son relativamente elevados si se comparan con los valores de 85 para pectinas de lima; (95) 880-1.000 para pectina de guayaba (77) y 600-900 para pectina de papaya verde (96).

Tabla 28. Contenido de AUA, peso equivalente y acidez libre de las pectinas de los albedos de los frutos cítricos colombianos.

| Muestra N° | AUA g/100 g | Peso equivalente | Acidez libre meq. carboxilos libres/g |
|---------------------|-------------|------------------|---------------------------------------|
| N-1 | 48,8 | 2.740 | 0,372 |
| N-2 | 75,0 | 1.449 | 0,690 |
| N-3 | 56,0 | 974 | 1,027 |
| L-1 | 68,4 | 1.130 | 0,886 |
| L-2 | 68,3 | 3.637 | 0,282 |
| L-3 | 62,3 | 528 | 1,896 |
| V. Washington (2) | 42,8 | 887 | 1,129 |
| Grapefruit Fletcher | 74,4 | 928 | 1,089 |
| Grapefruit Foster | 68,2 | 827 | 1,089 |
| Naranja Lerma | 50,1 | 1.104 | 0,910 |
| Patrón comercial | 52,2 | 976 | 1,025 |
| M.C. Colcétricos | 46,2 | 1.149 | 0,844 |

Nota: Los valores están calculados con relación a la muestra libre de humedad y de cenizas, y son el promedio de cinco determinaciones.

2. PECTINAS OBTENIDAS DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR SEPARACIÓN CON ALCOHOL

Los resultados obtenidos para contenido de ácido anhidrouónico (AUA), acidez libre y peso equivalente de estas pectinas pueden observarse en la tabla 29.

Tabla 29. Contenido de AUA, acidez libre y peso equivalente de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja. Separación con alcohol.

| Muestra N° | Peso equivalente | Acidez libre meq. carboxilos libres/g |
|------------|------------------|---------------------------------------|
| 1S | 2.503 | 0,399 |
| 2S | 2.584 | 0,387 |
| 1F | 2.132 | 0,468 |
| 2F | 1.132 | 0,883 |
| 3F | 1.670 | 0,599 |
| 4F | 2.023 | 0,491 |
| 5F | 1.534 | 0,657 |
| 6F | 1.644 | 0,610 |
| 7F | 1.596 | 0,625 |
| 8F | 1.482 | 0,686 |
| 9F | 1.680 | 0,588 |
| 10F | 520 | 1,220 |
| 11F | 780 | 1,430 |
| 12F | 720 | 1,385 |
| 13F | 495 | 2,020 |
| 14F | 539 | 1,853 |
| 15F | 490 | 2,188 |
| 16F | 410 | 2,438 |
| 17F | 432 | 2,312 |

De los resultados anteriores se puede concluir lo siguiente:

1. Los valores de peso equivalente tienen un amplio margen de variabilidad, desde 410 hasta 2.584, y el menor valor lo presente la muestra 16F en la cual se empleó Supercell como clarificante y la hidrólisis se hizo a pH 4,5, mientras que el mayor valor corresponde a la pectina obtenida de material seco y estabilizado, y con un pH de hidrólisis de 11,1.
2. Los mayores valores de peso equivalente lo presentan las muestras obtenidas con hidrólisis a pH 11,1 y este valor va disminuyendo a medida que el pH de extracción es más ácido, debido probablemente a que las pectinas obtenidas a pH más alcalino necesitan menos soda en la determinación y eso se traduce al aplicar la fórmula para el cálculo correspondiente.

3. Parece haber una relación directa entre el empleo del clarificante y el valor de peso equivalente de las pectinas, aunque hay que tener en cuenta que estas sustancias, aparentemente inertes, podrían afectar el peso real tomado de pectina, debido a su presencia en la muestra de pectina por una operación de filtración no suficientemente eficiente.
4. Contrariamente al empleo del clarificante, el uso de calgón en el proceso produce un aumento considerable en el valor del peso equivalente, debido probablemente a la naturaleza alcalina de esta sustancia, lo cual hace que se requiera poco hidróxido de sodio en la determinación.
5. La acidez libre fluctúa entre 0,387 y 2,438; el menor valor corresponde a la muestra obtenida a partir de material seco y estabilizado y a pH 11,1 (muestra 2S) mientras que el mayor corresponde a la obtenida empleando Supercell como clarificante (muestra 16F). Parece haber una relación directa entre el pH de hidrólisis y el empleo de Supercell y la acidez libre.
6. El calgón disminuye la acidez libre y se cree que este material, por su acción secuestrante, puede fijar sustancias de naturaleza alcalina lo cual influencia el valor de la acidez libre.
7. La acidez libre aumenta a medida que el pH de extracción se hace más ácido y esto puede deberse al cambio de la naturaleza química de los grupos carboxilo, disminuyendo su estado como forma de sales o ésteres y aumentando su presencia como grupos ácidos.

3. PECTINAS OBTENIDAS DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR COPRECIPITACIÓN CON SALES DE ALUMINIO

Los valores de acidez libre y peso equivalente correspondiente a las 22 muestras de pectinas obtenidas a partir de residuos del empleo industrial de naranjas por precipitación con sales de aluminio se pueden observar en la tabla 30.

Estos resultados obtenidos como promedio de dos determinaciones y expresados con relación a la base seca nos permiten sacar las siguientes conclusiones:

1. La inactivación enzimática presenta resultados de peso equivalente que dependen del pH de extracción, son mayores a pH 4,5 que a pH 2,2 (lotes 9 y 10).
2. La adición de calgón también presenta una relación directa con el peso equivalente siendo mayor a pH 4,5 que a pH 2,2.
3. El valor del peso equivalente aumenta a medida que el pH de extracción se hace menos ácido (pH 4,5 > pH 2,2), pero es menor que los obtenidos en pectinas extraídas de lima y limón (97).

4. Los contenidos de ácido anhidrouónico (AUA) presentan una gran dispersión. Esta gran variabilidad en los valores puede deberse al tipo y variedad de la naranja, diferencias en el grado de maduración, procedencia diferente y al método de obtención de la pectina, lo cual puede propiciar la presencia de compuestos que interfieren en la determinación empleando el método del carbazol.

Tabla 30. Acidez libre y peso equivalente de pectinas obtenidas a partir de los residuos de industrialización de la naranja por coprecipitación con sales de aluminio.

| Muestra N° | AUA g/100 g | Acidez libre meq. carbox./g | Peso equivalente |
|------------|-------------|-----------------------------|------------------|
| 1 | 0,96 | 2,34 | 426,70 |
| 2 | 5,92 | 2,37 | 421,82 |
| 3 | 11,47 | 3,68 | 271,37 |
| 4 | 11,78 | 2,10 | 230,21 |
| 5 | 56,34 | 9,01 | 110,90 |
| 6 | 45,12 | 11,97 | 83,58 |
| 7 | 0,54 | 3,31 | 301,51 |
| 8 | 0,48 | 2,76 | 361,27 |
| 9 | 23,74 | 6,86 | 145,77 |
| 10 | 23,73 | 7,07 | 141,65 |
| 11 | 12,84 | 7,15 | 240,95 |
| 12 | 10,10 | 6,28 | 159,07 |
| 13 | 6,67 | 7,44 | 134,44 |
| 14 | 6,33 | 6,53 | 53,10 |
| 15 | 5,88 | 7,74 | 129,18 |
| 16 | 6,35 | 7,55 | 135,00 |
| 17 | 9,74 | 9,70 | 103,06 |
| 18 | 7,21 | 7,82 | 127,94 |
| 19 | 14,98 | 9,47 | 99,47 |
| 20 | 15,88 | 10,05 | 105,55 |
| 21 | 6,48 | 7,55 | 137,52 |
| 22 | 7,60 | 6,07 | 164,67 |

Nota: Los valores de AUA son el promedio de diez determinaciones.

Con el objeto de establecer el contenido de AUA de manera que el resultado no dependiera, en lo máximo posible, de las impurezas presentes en la muestra de

pectina debido a los ayudantes del procesamiento, la determinación se hizo por el método de decarboxilación (98) (99).

Los resultados obtenidos, comparativamente entre los dos métodos, el del carbazol y el de decarboxilación, de las 22 muestras de pectina coprecipitadas con sales de aluminio se pueden observar en la tabla 31:

Tabla 31. Comparación entre los contenidos de AUA por el método del carbazol y por el método de decarboxilación.

| Muestra N° | % AUA por carbazol | % AUA por decarboxilación |
|----------------|--------------------|---------------------------|
| 1 | 0,96 | 13,54 |
| 2 | 5,92 | 15,91 |
| 3 | 11,41 | 18,39 |
| 4 | 11,78 | 17,72 |
| 5 | 56,34 | 72,34 |
| 6 | 45,12 | 54,93 |
| 7 | 0,54 | 6,61 |
| 8 | 0,48 | 6,63 |
| 9 | 23,74 | 24,89 |
| 10 | 23,73 | 25,43 |
| 11 | 12,84 | 27,86 |
| 12 | 10,10 | 18,07 |
| 13 | 6,67 | 13,78 |
| 14 | 6,33 | 13,28 |
| 15 | 5,88 | 9,71 |
| 16 | 6,35 | 9,74 |
| 17 | 9,74 | 19,75 |
| 18 | 7,21 | 18,86 |
| 19 | 14,98 | 24,66 |
| 20 | 15,88 | 22,82 |
| 21 | 6,48 | 17,11 |
| 22 | 7,60 | 17,57 |
| Pectina patrón | 88,91 | 92,75 |

Nota: Los valores se calcularon sobre la base del peso de pectina libre de humedad y cenizas y son el promedio de 10 determinaciones.

De estas experiencias y estos valores se pudieron sacar las siguientes conclusiones:

1. Para la determinación del contenido de AUA por el método del carbazol es absolutamente necesario controlar las condiciones de pH, temperatura de los líquidos, la pureza de los reactivos y el orden de adición de los reactivos además de que la muestra debe estar finamente dividida (100) (101).
2. La calidad del ácido sulfúrico influye en forma determinante en la determinación y la presencia de plomo en cantidades superiores a las encontradas a la mejor calidad, produce una coloración azul y no rosada en el momento de adicionar el carbazol.
3. La concentración de ácido sulfúrico también es crítica y debe estar libre de partículas de polvo. La máxima transmitancia se encontró con 12 ml de ácido sulfúrico de 95% para una concentración final de 87% en la mezcla antes de la adición del carbazol. Esta es la mínima concentración de ácido a la cual se obtiene la máxima absorbancia (100).
4. El reactivo de carbazol debe ser de alta pureza y preparado en alcohol purificado para evitar la presencia de sustancias que interfieren en la reacción de coloración.
5. La máxima coloración se obtuvo a los 20 minutos y ésta permanece constante por 10 minutos adicionales.
6. Los grupos carboxilo esterificados con metanol pueden impedir la formación de los compuestos intermedios que se requieren para el desarrollo del color al agregar el reactivo de carbazol. Es necesario hacer un tratamiento alcalino a las sustancias pécticas para transformar el ester metílico de los ácidos galacturónico y poligalacturónico y liberar los grupos ácidos antes de la adición del reactivo de carbazol.
7. También se encontró que es muy importante el tiempo de calentamiento, pues los compuestos intermedios necesarios para desarrollar el color se forman en menos de 5 minutos y son estables por 30 minutos (100); presentan el máximo de absorción a longitudes de onda muy cercanas a 525 nm.
8. En las determinaciones por decarboxilación se deben controlar cuidadosamente la temperatura del baño, el flujo de aire, la concentración y la cantidad de los reactivos, el tamaño de la muestra de pectina, el tiempo y la temperatura de calentamiento, la calidad del vidrio del equipo, las uniones, la torre de absorción, las trampas para el CO₂ y las dimensiones del equipo de vidrio.
9. Es necesario disponer de una cantidad adecuada de pectina, de manera que la cantidad de CO₂ producido en la decarboxilación consuma una cantidad

de soda que sea medible volumétricamente, sin que sobrepase la capacidad de fijación de la soda y sin que el dióxido de carbono se escape.

10. Se debe emplear agua destilada filtrada, recientemente hervida y fría para evitar la posible interferencia del CO₂ disuelto en el agua y el equipo debe purgarse con agua libre de CO₂ antes de comenzar el proceso, así como también las uniones deben lubricarse con silicona de alto vacío.
11. Es necesario asegurarse además de que la decarboxilación fue completa. Esto se logra a 145 °C-150 °C en ácido clorhídrico al 19% p/p durante dos horas.
12. Los valores de AUA en la pectina patrón encontrados fueron 3,84% mayores a los determinados por el método del carbazol y los valores determinados para ácido anhidrogalacturónico es 2,69% menor al valor teórico esperado.
13. Controladas las condiciones en forma eficiente se encontró que los resultados obtenidos presentan una buena reproducibilidad.

4. PECTINAS OBTENIDAS DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DEL MANGO (CÁSCARAS)

En la tabla 32 se puede observar los valores obtenidos para contenido de AUA, peso equivalente y acidez libre de las pectinas obtenidas de las cáscaras de mango, con relación al peso libre de humedad y de cenizas.

De los resultados que aparecen en la tabla 32 podemos concluir que:

1. Los pesos equivalentes encontrados para las pectinas obtenidas de las cáscaras de mango son muy altos si se les compara con los obtenidos para la pectina patrón, lo cual significa que las cadenas de ácidos poligalacturónicos son mucho más largas.
2. Los valores de la acidez libre también resultan grandes si se les comparan con los correspondientes a la pectina patrón.
3. El empleo del hexametáfosfato de sodio (lote N° 11, 1% p/p de calgón; pH 3,2; 75 minutos) produjo disminución del peso equivalente, aunque sigue siendo alto en relación con el de la pectina patrón.
4. No se pudo establecer ninguna relación consistente entre el contenido de AUA y las condiciones de extracción, posiblemente porque las condiciones de pH y tiempo de hidrólisis son muy cercanas y no alcanzan a afectar en forma notoria la cantidad de la pectina obtenida pero sí su calidad.

5. Se pudo observar un ligero desplazamiento de 1 nm entre la longitud de onda de máxima absorbancia para la pectina comercial tomada como patrón (532 nm) y la pectina del lote N° 7 (531 nm).
6. El empleo del hexametáfosfato de sodio (lote N° 11) produjo aumento del contenido de AUA aunque el lote extraído a pH 3,2 y con 75 minutos de hidrólisis (lote N° 7) demostró tener el mayor contenido de AUA.
7. En esta determinación es muy importante controlar el desarrollo del color porque después de un cierto tiempo la intensidad de la coloración disminuye. En este caso todas las lecturas se hicieron entre 24 y 29 minutos después de agregar el reactivo que genera la coloración.

Tabla 32. Contenido de AUA, peso equivalente y acidez libre de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras).

| Lote N° | AUA g/100 g | Peso equivalente mg/meq. | Acidez libre meq. carboxilos libres/g |
|----------------|-------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 48,86 | 5.905,98 | 0,1693 |
| 2 | 44,97 | 4.911,28 | 0,2037 |
| 3 | 51,50 | 4.795,53 | 0,2085 |
| 4 | 50,82 | 4.591,31 | 0,2178 |
| 5 | 58,36 | 5.881,47 | 0,1705 |
| 6 | 49,73 | 7.724,74 | 0,1294 |
| 7 | 68,15 | 5.921,33 | 0,1689 |
| 8 | 45,52 | 5.905,98 | 0,1693 |
| 9 | 47,43 | 3.731,22 | 0,2680 |
| 10 | 58,55 | 5.552,50 | 0,1441 |
| 11 | 63,82 | 3.814,60 | 0,3734 |
| Pectina patrón | 74,87 | 1.955,42 | 0,5114 |
| Cáscara fresca | - | - | 0,0760 |

5. PECTINAS DE MORA DE CASTILLA (*Rubus glaucus*)

Los valores correspondientes a contenido de ácido anhidrogálico (AUA), peso equivalente y acidez libre para las pectinas extraídas de la mora de Castilla pueden observarse en la tabla 33.

Los resultados consignados en la tabla 33 permiten concluir que:

1. No se puede establecer ninguna relación entre contenido de AUA, expresado como g/100 g de pectina libre de humedad y de cenizas, y las condiciones de extracción.
2. El contenido de AUA es mayor en los lotes en los cuales se empleó la resina catiónica, aunque el contenido es menor que el que presenta la pectina patrón.
3. Existe una relación directa entre el pH de extracción y el peso equivalente, siendo éste mayor cuando la hidrólisis se hizo a pH 3,6.
4. La extracción a pH 3,6; 45 minutos y relación pulpa:agua 1:1 p/p, con 1% p/p de hexametáfosfato de sodio (lote 11) presenta un valor de peso equivalente mucho menor que cuando la hidrólisis se hace a pH 3,6 y pH 2,2; lo cual demuestra la influencia del calgón en la calidad final de la pectina.
5. Los mayores valores de acidez libre los presentan los lotes extraídos a pH 2,2; debido a que las condiciones favorecen la hidrólisis de los ésteres metílicos con aumento de los grupos carboxilos libres.

Tabla 33. Contenido de AUA, acidez libre y peso equivalente de las pectinas de la mora.

| Muestra N° | AUA g / 100 g | Peso equivalente mg/meq. | Acidez libre meq. carboxilos libres/g |
|-------------------|---------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 28,654 | 965,124 | 1,037 |
| 2 | 29,075 | 941,874 | 1,063 |
| 3 | 25,500 | 1564,591 | 0,654 |
| 4 | 31,869 | 1132,167 | 0,883 |
| 5 | 35,512 | 776,185 | 1,389 |
| 6 | 35,484 | 859,573 | 1,166 |
| 7 | 36,423 | 1607,376 | 0,609 |
| 8 | 32,558 | 947,804 | 1,055 |
| Dowex50WX4 | 52,848 | 1309,584 | 0,764 |
| 10 | 25,389 | 1505,371 | 0,995 |
| 11 | 27,200 | 385,987 | 2,591 |
| Muestra comercial | 57,768 | 1373,271 | 0,729 |
| 9A | | 1176,269 | 0,850 |
| 9B | | 1011,290 | 0,950 |

Nota: Los lotes 9A y 9B corresponden a los decolorados con 1% y 5% p/p de tierra de diatomáceas respectivamente.

6. PECTINAS DE UCHUVA (*Physalis peruviana*)

Los resultados obtenidos de contenido de AUA, peso equivalente y acidez libre de las pectinas obtenidas en las condiciones ya especificadas a partir de las uchucas se pueden ver en la Tabla 34.

Tabla 34. Contenido de AUA, peso equivalente y acidez libre de las pectinas de uchuca.

| Muestra N° | AUA g / 100 g | Peso equivalente mg/meq. | Acidez libre meq. carboxilos libres/g |
|----------------|---------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 15,84 | 936,49 | 1,0687 |
| 2 | 26,91 | 1817,08 | 0,5503 |
| 3 | 45,27 | 1230,21 | 0,812 |
| 4 | 35,57 | 1418,17 | 0,7051 |
| 5 | 26,84 | 2269,57 | 0,4406 |
| 6 | 26,71 | 1548,37 | 0,6458 |
| 7 (1% T.D.) | 31,76 | 1215,21 | 0,8229 |
| 7 (5% T.D.) | 33,75 | 1288,43 | 0,7761 |
| 8 | 34,56 | 1348,15 | 0,7418 |
| 9 | 33,77 | 1131,43 | 0,8938 |
| 10 | 37,50 | 1158,51 | 0,8532 |
| Pectina patrón | 39,04 | 1144,93 | 0,8734 |

Nota: T.D. = tierra de diatomáceas.

Los resultados anteriores nos permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. La pectina patrón presentó un valor de peso equivalente muy similar al de la mayoría de las muestras de pectina de uchuca.
2. Fue necesario titular las muestras extraídas de pectina de uchuca, empleando potenciómetro para resolver el problema de la interferencia del color de la solución con el punto final de la titulación en la determinación del peso equivalente.
3. Los contenidos de AUA de las pectinas extraídas de uchuca presentaron una gran variabilidad y los lotes 3 y 4, cuya diferencia de extracción es el tiempo de hidrólisis (75 y 45 minutos, respectivamente) y 10 (condiciones iguales a las del lote N° 3) tienen un contenido muy similar al de la pectina patrón, aunque ésta seguramente tiene otro origen presumiblemente de naranjas o manzanas.

7. PECTINAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA

Los valores correspondientes a acidez, peso equivalente y contenido de AUA de las pectinas extraídas de los residuos de industrialización de la piña pueden observarse en la tabla 35.

Tabla 35. Contenido de AUA, acidez libre y peso equivalente de las pectinas obtenidas de residuos de industrialización de la piña.

| Muestra N° | AUA g / 100 g | Peso equivalente mg/meq. | Acidez libre meq. carboxilos libres/g |
|------------|---------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 18,06 | 1978,17 | 0,5075 |
| 2 | 14,80 | 3181,79 | 0,315 |
| 3 | 15,12 | 3355,78 | 0,298 |
| 4 | 15,02 | 2701,98 | 0,3701 |
| 5 | 15,24 | 2929,15 | 0,3426 |
| 6 | 19,03 | 1455,15 | 0,6938 |
| 7 | 18,68 | 1257,9 | 0,795 |
| 8 | 20,75 | 2911,75 | 0,3434 |
| 9 | 21,77 | 2954,61 | 0,3384 |
| 10 | 18,26 | 1361,56 | 0,7353 |
| 11 | 18,01 | 1230,33 | 0,8069 |
| 12 | 21,58 | 1120,75 | 0,8926 |
| 13 | 18,72 | 3646,52 | 0,2743 |
| 14 | 20,21 | 2771,65 | 0,3608 |
| Unipectin | 71,20 | 3088,96 | 0,3237 |
| Marpolo | 53,69 | 1283,24 | 0,7793 |

Los resultados anteriores permiten hacer las siguientes conclusiones:

1. Los valores de acidez fluctúan entre 0,2743 y 0,8926 meq/g de pectina libre de humedad y de cenizas, y se observa que el pH 1 en la extracción causa desesterificación de los grupos carboxilo durante la hidrólisis para su obtención y esto se refleja en mayores valores de acidez que cuando la extracción se hace a pH 3.
2. En lo correspondiente al peso equivalente, los lotes obtenidos a pH 3 presentan mayores valores que los obtenidos a pH 1, los cuales tienen valores cercanos al que presenta el patrón de pectina Marpolo. Esto indica que la

extracción a pH 1 tiene mayores posibilidades de presentarse reacciones hidrolíticas del poligalacturonano que cuando la extracción se hace a pH 3.

3. El tiempo de hidrólisis influye sobre el peso equivalente, puesto que cuando se emplean 75 minutos de calentamiento en la extracción, el peso equivalente es menor que cuando se calienta sólo durante 45 minutos.
4. La extracción en condiciones especiales, es decir pH 1, tiempo de hidrólisis 45 minutos y relación material: agua 1:2, neutralizando antes de la correspondiente concentración del extracto de pectina hasta el pH 3,4; que es el pH de la fruta; se obtienen pectinas con el mayor valor de peso equivalente. Estas características de proceso sólo se ensayaron y estudiaron para el caso de los residuos de piña y no se descarta el hecho de que si se emplean con los otros materiales se obtengan resultados similares.

PORCENTAJE DE METOXILO Y GRADO DE ESTERIFICACION

I. PECTINAS DE ALBEDOS DE FRUTOS CÍTRICOS

En el manejo de la metodología para determinar los parámetros de calidad de las pectinas, se encontró que en la determinación del contenido de metoxilo expresado como porcentaje, es necesario agregar la cantidad exacta de HCl para neutralizar la cantidad de hidróxido de sodio 0,25 N adicionada y agitar bien para lograr la completa neutralización y así obtener resultados confiables. Además se recomienda utilizar un potenciómetro para poder establecer exactamente el punto final de la titulación (pH 7,5) y obviar así la dificultad de poder apreciar con muy buena claridad el viraje del indicador, mucho más si en algunas de las muestras, como en el caso de las pectinas de mora y de uchuva, el color crea de por sí interferencias.

Se recomienda además tener una buena agitación con un agitador magnético para acelerar la reacción, sin que la agitación sea excesiva, para evitar las proyecciones de líquido y los golpes sobre el electrodo con la consiguiente ruptura.

Los resultados obtenidos, expresados como porcentaje en peso con relación a la sustancia libre de humedad y de cenizas, pueden observarse en la tabla 36.

Tabla 36. Contenido de metoxilo y grado de esterificación de las pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos colombianos.

| Muestra N° | Variedad | Porcentaje de metoxilo | Grado de esterificación |
|------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | N-1 | 5,52 | 82,7 |
| 2 | N-2 | 10,17 | 82,7 |
| 3 | N-3 | 7,95 | 70,6 |
| 4 | L-1 | 8,36 | 76,5 |
| 5 | L-2 | 5,11 | 85,5 |
| 6 | L-3 | 6,19 | 51,8 |
| 7 | Naranja Lerma | 6,78 | 70,8 |
| 8 | Grapefruit Fletcher | 9,69 | 73,7 |
| 9 | Grapefruit Foster | 10,60 | 71,1 |
| 10 | V. Washington (2) | 4,50 | 57,2 |
| 11 | Patrón comercial | 5,88 | 64,8 |
| 12 | Muestra Colcítricos | 5,50 | 67,4 |

De los datos anteriores podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. La mitad de las muestras tiene menos del 7% de metoxilo y en consecuencia corresponderían a pectinas de bajo metoxilo, aunque algunas están muy cerca al límite (N. Lerma) y podrían comportarse como de alto metoxilo.
2. Pectinas obtenidas por el mismo método pero a partir de materiales distintos (naranja V. Washington (1) y (2)) se comportan en forma diferente en el contenido de metoxilo. Esto puede deberse a diferencias en las condiciones de cultivo, el grado de madurez y la época de recolección.
3. El método de extracción N° 1 permite obtener pectinas de naranja V. Washington con bajo contenido de metoxilo en comparación con las obtenidas por los otros dos métodos.
4. Las pectinas de limón Eureka (muestra L-3), de N. Lerma, V. Washington (2) son de bajo contenido de metoxilo. Como el método de extracción N° 3 es el menos drástico y permite la extracción con el menor daño posible, es de suponer que es en ese estado que se encuentra en el material vegetal y que su estado en lo relacionado con este parámetro no es producto del proceso de extracción. Así mismo las pectinas de grapefruit Fletcher y grapefruit Foster son de alto metoxilo y presentan los mayores contenidos de metoxilo entre todas las muestras analizadas.

5. Las pectinas de naranja y de limón obtenidas por los métodos N° 1 y N° 2 (muestras N-1; N-2; L-1 y L-2) son de alto grado de esterificación (superior al 74%).
6. Las pectinas de limón presentan menor grado de esterificación que las de naranja y éstas, aunque se trate de la misma variedad (V. Washington), demuestran tener diferente grado de esterificación.
7. Algunas pectinas presentan bajo contenido de metoxilo y alto grado de esterificación. Esto puede deberse a que la metodología analítica para valoración del contenido de metoxilo no es específica y es indirecta, y podrían existir grupos carboxilo esterificados con otros grupos como etoxilo o formando amidas.

Para conocer la cantidad de grupos carboxilo esterificados con etanol en lugar de metanol, se determinó el contenido de etoxilo y los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla 37.

Tabla 37. Contenido de etoxilo de las pectinas obtenidas de los albedos de frutas cítricas colombianas.

| Muestra N° | Variedad | Etoxilo (g/100g *) |
|------------|---------------------|--------------------|
| 1 | N-1 | 0,46 |
| 2 | N-2 | 0,33 |
| 3 | N-3 | 0,47 |
| 4 | L-1 | 0,49 |
| 5 | L-2 | 0,40 |
| 6 | L-3 | 0,31 |
| 7 | V. Washington (2) | 0,20 |
| 8 | Grapefruit Fletcher | 0,25 |
| 9 | Grapefruit Foster | 0,26 |
| 10 | Naranja Lerma | 0,45 |
| 11 | Patrón comercial | 0,20 |
| 12 | M. Colcítricos | 0,51 |

Nota: El contenido de etoxilo se expresa como g/100 g de pectina libre de humedad y de cenizas.

Estos resultados nos permiten concluir que todas las muestras analizadas contienen etoxilo y que las cantidades encontradas son superiores a las reportadas en la literatura (102).

Se observa además que en las pectinas de limón, el contenido de etoxilo disminuye a medida que el pH de hidrólisis se hace menos ácido. Las muestras de pectina de grapefruit Fletcher y grapefruit Foster tienen prácticamente el mismo contenido de acetilo y la pectina de la muestra denominada muestra comercial “Colcétricos” tiene un contenido de acetilo relativamente alto.

2. PECTINAS OBTENIDAS DE RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR SEPARACIÓN CON ALCOHOL

Los contenidos de metoxilo y el grado de esterificación de estas pectinas, pueden observarse en la tabla 38. De ellos podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. Aproximadamente la mitad de las muestras de pectina obtenidas y analizadas son de bajo metoxilo.
2. Parece haber una relación directa entre las condiciones de extracción y el contenido de metoxilo y la muestra que presentó el mayor valor (9,59) fue la 6F y ésta se procesó a pH de 4,5 y el extracto no se sometió a la operación de concentración, lo cual redujo el daño térmico y las probabilidades de daño de los ésteres metílicos. Un comportamiento similar se observa con relación al grado de esterificación.
3. El menor contenido de metoxilo se obtuvo en la muestra obtenida a pH 11,1; condición ésta que facilita la formación de sales como pectatos y pectinatos en lugar de ésteres metílicos de los ácidos galacturónicos. Lo mismo se puede decir del grado de esterificación.
4. El escaldado aumentó el contenido de metoxilo muy seguramente por inhibición de las enzimas pectinolíticas, ya que su acción y la de cualquier otra condición que facilite la ruptura de los ésteres metílicos o la de las cadenas de ácidos galacturónicos, influye en la calidad y el comportamiento de las pectinas obtenidas. Lo mismo puede decirse del grado de esterificación.
5. El calgón disminuyó el contenido de metoxilo a pH 4,5 y lo aumentó a pH 2,2 probablemente debido a su carácter alcalino, permitiendo la substitución del metoxilo por sodio a pH 4,5; aunque el efecto sobre el grado de esterificación es poco notorio.
6. El contenido de metoxilo aumentó a medida que el pH de extracción era más ácido.
7. Las pectinas obtenidas con empleo de clarificante (Supercell y tierra de diatomeas) demostraron tener alto contenido de metoxilo y el clarificante

aumenta el grado de esterificación a pH 4,5, pero no tiene efecto aparente a pH 2,2.

8. Cuando se emplean sales de aluminio para la coprecipitación (muestras 7 y 8) la inactivación enzimática aumenta el grado de esterificación a pH 4,5 y a pH 2,2. El mismo efecto se nota en las muestras N° 9 y N° 10 (pH 4,5) y en las N° 17 y N° 18 a pH 2,2.

Tabla 38. Contenido de metoxilo y grado de esterificación de las pectinas obtenidas a partir de residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol.

| Muestra N° | Porcentaje de metoxilo | Grado de esterificación |
|------------|------------------------|-------------------------|
| 1S | 7,29 | 52,07 |
| 2S | 7,76 | 55,42 |
| 1F | 5,63 | 40,21 |
| 2F | 5,26 | 37,57 |
| 3F | 7,47 | 53,35 |
| 4F | 2,23 | 15,92 |
| 5F | 5,22 | 37,02 |
| 6F | 9,59 | 68,50 |
| 7F | 9,32 | 66,57 |
| 8F | 4,37 | 31,21 |
| 9F | 4,28 | 30,27 |
| 10F | 7,15 | 51,07 |
| 11F | 6,70 | 47,85 |
| 12F | 6,63 | 45,35 |
| 13F | 6,76 | 48,28 |
| 14F | 7,32 | 52,28 |
| 15F | 7,25 | 51,78 |
| 16F | 7,72 | 55,14 |
| 17F | 7,23 | 51,64 |

3. PECTINAS OBTENIDAS DE RESIDUOS DE LA UTILIZACIÓN INDUSTRIAL DE MANGO (CÁSCARAS)

Los valores (promedio de dos determinaciones) correspondientes a contenido de metoxilo y grado de esterificación de las pectinas obtenidas a partir de los residuos de la industrialización del mango (cáscaras) pueden verse en la tabla 39.

Tabla 39. Contenido de metoxilo grado de esterificación de las pectinas obtenidas de residuos de la industrialización de mango (cáscaras).

| Muestra N° | Porcentaje de metoxilo | Grado de esterificación |
|----------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 4,82 | 90,2 |
| 2 | 3,38 | 84,2 |
| 3 | 4,47 | 87,3 |
| 4 | 3,83 | 85,8 |
| 5 | 4,93 | 90,3 |
| 6 | 4,60 | 92,0 |
| 7 | 5,48 | 91,3 |
| 8 | 3,77 | 87,7 |
| 9 | 4,80 | 85,2 |
| 10 | 5,88 | 89,0 |
| 11 | 6,31 | 93,5 |
| Pectina patrón | 5,21 | 76,7 |

Los resultados incluidos en la tabla 39 permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. Todas las pectinas obtenidas tienen menos del 7% de metoxilo, por esta razón son de bajo metoxilo y los valores en la mayoría de los lotes son menores al de la pectina patrón.
2. Se observa claramente que existe una relación entre las condiciones de extracción de las pectinas de mango y el porcentaje de metoxilo, y que para cada valor de pH de extracción hay un tiempo óptimo dentro del cual se obtiene la pectina con el mayor contenido de metoxilo. Lo mismo se puede concluir respecto al pH de extracción (ver diagrama Porcentaje de metoxilo vs. pH de extracción).
3. Todas las muestras presentan un grado de esterificación por encima del 50% y superior al de la pectina patrón (76,7%) (ver diagrama Grado de esterificación vs. pH de extracción).
4. La relación entre contenido de metoxilo y grado de esterificación sugiere la presencia de otros grupos formando complejos con los grupos carboxilo de las pectinas de mango obtenidas por medio de estos procesos tecnológicos.

5. El empleo de calgón como coadyuvante de la hidrólisis produce aumento del grado de esterificación.

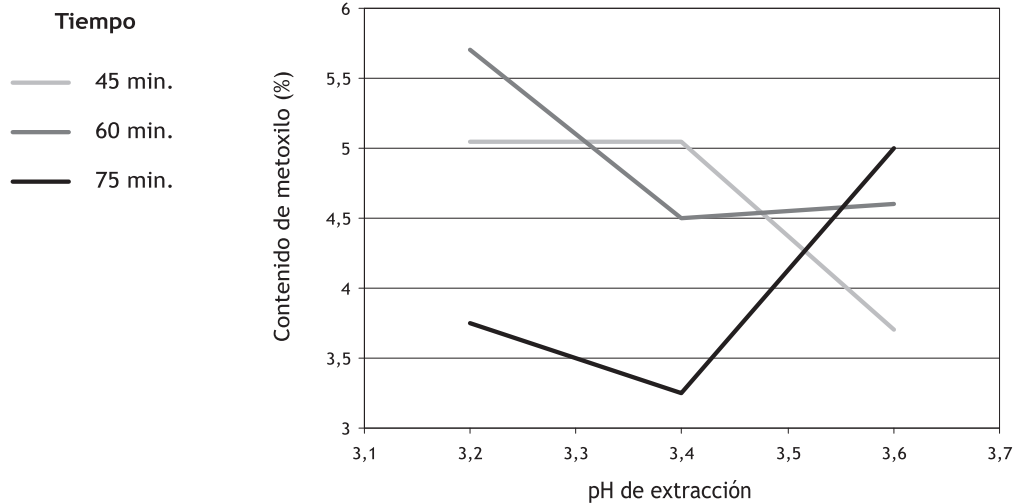


Figura 12. Relación entre el porcentaje de metoxilo y el pH de extracción, a un tiempo de hidrólisis constante, de pectinas obtenidas de los residuos del procesamiento industrial del mango (cáscaras).

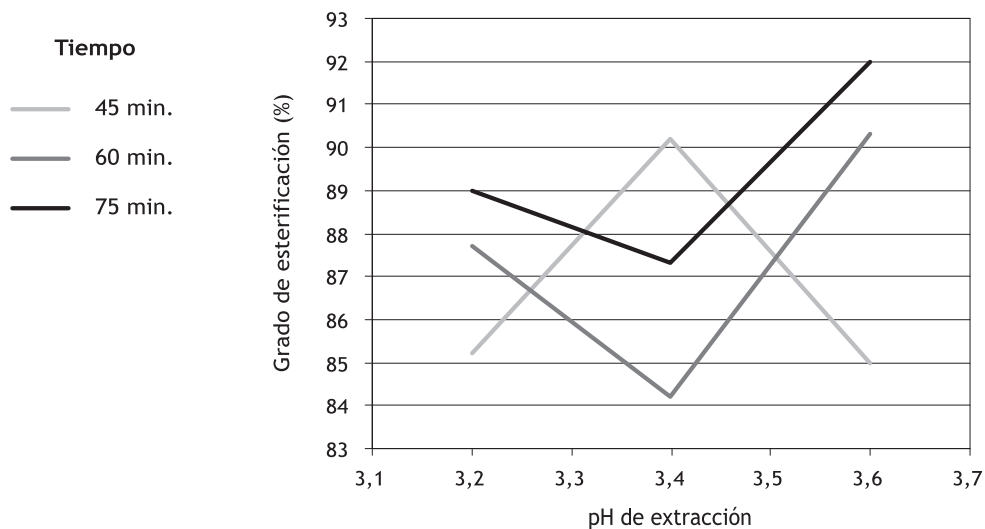


Figura 13. Relación entre el porcentaje de esterificación y el pH de extracción, a un tiempo de hidrólisis constante, de pectinas obtenidas de los residuos del procesamiento industrial del mango (cáscaras).

4. PECTINAS DE LA MORA DE CASTILLA (*Rubus glaucus*)

Los valores correspondientes al contenido de metoxilo y el grado de esterificación de las pectinas obtenidas de la mora de Castilla pueden observarse en la tabla 40 y nos permiten sacar las siguientes conclusiones:

Tabla 40. Contenido de metoxilo y grado de esterificación de las pectinas obtenidas de la mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

| Muestra N° | Porcentaje de metoxilo | Grado de esterificación |
|-------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 2,070 | 39,179 |
| 2 | 2,934 | 47,108 |
| 3 | 3,292 | 61,889 |
| 4 | 3,077 | 52,780 |
| 5 | 1,539 | 27,738 |
| 6 | 1,672 | 29,598 |
| 7 | 2,674 | 58,508 |
| 8 | 1,308 | 28,980 |
| 9A | 2,080 | 44,117 |
| 9B | 2,336 | 44,443 |
| Dowex 50WX4 | 5,918 | 71,429 |
| 10 | 3,044 | 61,674 |
| 11 | -0,670 | -9,573 |
| Muestra comercial | 4,951 | 68,665 |

1. Los lotes obtenidos a pH 2,2 presentan los menores grados de esterificación.
2. La pectina obtenida a pH 3,6; relación material: agua 1:1 y 45 minutos de calentamiento y decolorada con la resina de intercambio catiónico (Dowex50WX4), presenta el mayor contenido de metoxilo, además de tener un color muy blanco, lo cual indica que la resina, además de retener impurezas, también es capaz de retener las antocianinas responsables del color de las moras.
3. Las muestras tratadas con la tierra de diatomáceas (9A y 9B) tienen bajo grado de esterificación y muy similar, lo cual además de no producir una mejora en el color, tampoco se traduce en un incremento del grado de esterificación.

4. La pectina que presenta el segundo mayor grado de esterificación es la correspondiente al lote N° 3 obtenida a pH 3,6; relación material: agua 1:1 e hidrolizando durante 45 minutos.

5. PECTINAS DE UCHUVA (*Physalis peruviana*)

Las pectinas extraídas de la uchuva presentaron los porcentajes de metoxilo y el grado de esterificación consignados en la tabla 41.

Tabla 41. Contenido de metoxilo y grado de esterificación de las pectinas obtenidas de la uchuva (*Physalis peruviana*).

| Muestra N° | Porcentaje de metoxilo | Grado de esterificación |
|----------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 3,82 | 63,73 |
| 2 | 3,78 | 62,00 |
| 3 | 2,12 | 64,15 |
| 4 | 3,71 | 62,96 |
| 5 | 3,57 | 72,33 |
| 6 | 3,25 | 65,28 |
| 7 (1% T.D.) | 3,87 | 69,05 |
| 7(5% T.D.) | 3,89 | 70,23 |
| 8 | 3,83 | 68,71 |
| 9 | 3,77 | 66,25 |
| 10 | 3,18 | 66,32 |
| Pectina patrón | 0,34 | 11,36 |

Los resultados anteriores nos permiten hacer las siguientes conclusiones:

1. Todos los resultados de contenido de metoxilo fluctúan entre 2,12 y 3,87, lo cual nos permite clasificar las pectinas como de bajo metoxilo (< 7%).
2. En los lotes donde se emplearon tierra de diatomáceas, Supercell y Calgón (lotes 7, 8 y 9 respectivamente) se obtuvieron los valores más altos, aunque las pectinas siguen siendo de bajo metoxilo.
3. El grado de esterificación oscila entre 62,00% y 72,33%, y esto hace que se pueda considerar en su mayoría como de relativamente alto grado de esterificación, aunque si se tiene en cuenta el contenido de metoxilo, hay que aceptar que seguramente la esterificación del grupo carboxilo del polímero es con grupos diferentes al metoxilo, probablemente con etoxilo o que el

grupo ácido está formando otro grupo de compuestos que podrían ser de tipo amida.

4. A un pH de 3,2 constante, a medida que se aumenta el tiempo de calentamiento se aumenta el grado de desesterificación. Este comportamiento no se observa a un pH de 3,6, en cuyo caso el contenido de metoxilo se mantiene estable aunque se aumente el tiempo de calentamiento o hidrólisis.
5. En el diagrama “Porcentaje de metoxilo Vs pH de extracción a un tiempo de hidrólisis constante” se puede observar como aumenta el contenido de metoxilo a medida que el pH se hace menos ácido.
6. Para cada valor de pH hay un tiempo óptimo de hidrólisis, al cual la pectina presenta un mayor grado de esterificación.
7. En el diagrama “Porcentaje de esterificación Vs pH de extracción a un tiempo de hidrólisis constante” se puede observar que para cada tiempo de extracción o hidrólisis hay un pH óptimo al cual se obtiene un mayor grado de esterificación, aunque a un mayor valor del pH se produzca mayor desesterificación a los tiempos estudiados.

6. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA

Los valores correspondientes al contenido de metoxilo y al grado de esterificación de las pectinas obtenidas de los residuos de utilización industrial de la piña pueden observarse en la tabla 42.

Los resultados presentados permiten hacer las siguientes conclusiones:

1. Las pectinas obtenidas de las cáscaras de piña son de alto grado de esterificación en la mayoría de los casos.
2. El grado de esterificación tiende a aumentar cuando la hidrólisis se hace a pH 3,0 o al pH de la fruta (pH 3,5) resultado que está de acuerdo con las expectativas, puesto que estos valores de pH son menos agresivos para el material.
3. Estos resultados permiten establecer una relación con los valores de acidez libre, puesto que cuando el material se hidroliza a pH 1 se obtienen altos resultados de acidez libre con un mayor contenido de carboxilos libres y por lo tanto un menor grado de esterificación, mientras que cuando la hidrólisis se hace a pH 3,0 la acidez libre disminuye y el grado de esterificación aumenta.

4. A pH 1,0 a mayor tiempo de exposición a las condiciones de hidrólisis el grado de esterificación disminuye y esto concuerda con lo informado en la literatura (11). De esta manera las condiciones que a este pH producen el mayor grado de esterificación son: pH 1,0; relación material:agua 1:1 y tiempo de calentamiento 45 minutos (lote N° 3).
5. A pH 3,0 se observa el fenómeno contrario, es decir, a mayor tiempo de hidrólisis y mayor relación material:agua el grado de esterificación aumenta y las mejores condiciones para mayor grado de esterificación son pH 3,0; relación material:agua 1:2 t calentamiento durante 75 minutos (lote N° 8).
6. Los dos lotes hidrolizados con una relación material:agua de 1:3 tienen el mismo comportamiento descrito a pH 3,0; es decir a mayor tiempo mayor grado de esterificación.
7. De acuerdo con los datos experimentales las pectinas extraídas de los desechos de la piña son de bajo contenido de metoxilo (103), y los valores fluctúan entre 2,43% y 5,23%.
8. A pH 1,0 se observa que a menor tiempo de exposición a las condiciones de extracción, el contenido de metoxilo se incrementa independientemente de la relación pulpa:agua y, en estas circunstancias, las mejores condiciones de extracción son pH 1,0; relación pulpa:agua 1:1 y calentamiento durante 45 min. (lote 6).
9. A pH 3,0 el porcentaje de metoxilo se aumenta a menor tiempo de hidrólisis en lotes con diferente relación pulpa:agua y a un tiempo de calentamiento constante y las mejores condiciones son las del lote ocho (3,0-1:2-75).
10. Los dos lotes con el mayor contenido de metoxilo a cada pH, también demostraron tener el más alto grado de esterificación.
11. Los lotes hidrolizados con una relación material:agua de 1:3 mostraron que a mayor tiempo mayor contenido de metoxilo.
12. La pectina patrón Marpolo resultó ser una pectina de alto metoxilo (104) (46), mientras que el patrón identificado como Unipeptin, siendo de alto grado de esterificación, presenta un contenido de metoxilo muy similar a los lotes procesados en las llamadas condiciones especiales: hidrólisis al pH de la fruta, es decir 3,4; y el lote 14 cuya materia prima se escaldó y luego se ajustó el pH a 3,4 antes de la concentración.

Tabla 42. Contenido de metoxilo y grado de esterificación de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña (cáscaras).

| Muestra N° | Porcentaje de metoxilo | Grado de esterificación |
|------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 2,82 | 64,25 |
| 2 | 2,71 | 73,50 |
| 3 | 3,09 | 76,69 |
| 4 | 2,43 | 68,23 |
| 5 | 3,35 | 75,91 |
| 6 | 5,24 | 70,95 |
| 7 | 5,00 | 66,98 |
| 8 | 4,53 | 80,98 |
| 9 | 3,33 | 76,03 |
| 10 | 2,77 | 54,86 |
| 11 | 3,14 | 55,65 |
| 12 | 4,20 | 60,3 |
| 13 | 2,43 | 74,07 |
| 14 | 3,43 | 75,07 |
| Unipectin* | 3,44 | 77,41 |
| Marpolo* | 7,54 | 75,73 |

Nota: Unipectin y Marpolo son dos muestras comerciales de pectina.

CUANTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE METOXILO POR MEDIO DE METANOL POR CROMATOGRAFIA DE GASES (I9) (I05) (I06) (I07)

La determinación del contenido de metoxilo y el grado de esterificación con metanol hecha por el método tradicional se hace por una vía indirecta, midiendo la cantidad de grupos carboxilo libres después de un proceso químico en el cual se espera que se hidrolicen los ésteres metílicos de los ácidos pécticos y pectínicos.

Como experimentalmente se encontró que en muchas ocasiones el contenido de metoxilo no corresponde al grado de esterificación, entonces se decidió adelantar un ensayo cuantitativo en el cual se trató de valorar por cromatografía en fase gaseosa el metanol proveniente de las hidrólisis ácida y alcalina de un

lote de pectina de los residuos de industrialización de la piña y de una pectina patrón.

Para lograrlo, una cierta cantidad de pectina se sometió a una hidrólisis ácida y la misma cantidad de pectina en otro tratamiento se sometió a una hidrólisis ácida para ver si estos procedimientos producían diferentes resultados. En ensayos preliminares se pudo determinar que, para hacer la curva de calibración correspondiente, se podía trabajar con concentraciones de metanol entre 79 y 237 ppm, empleando además 241 ppm de n-propanol como patrón interno. Este compuesto, muy cercano en naturaleza al metanol, no está naturalmente presente en las pectinas y no causó ninguna interferencia con el metanol en el proceso de separación cromatográfica, condiciones muy importantes en la valoración cromatográfica, además de que se puede conseguir muy fácilmente en un laboratorio convencional de análisis con pureza suficiente para servir como patrón interno. La técnica empleada fue la de relación de áreas metanol/n-propanol vs. concentración. En el proceso de hidrólisis el líquido con 1 g de pectina se calentó por 20 minutos a ebullición, luego se agregó agua hasta tener aproximadamente el mismo volumen de líquido, con el cual se inició el proceso de hidrólisis. El metanol proveniente de la hidrólisis se destiló y recogió sobre una trampa de agua, calentando el líquido hasta reducirlo a aproximadamente el 20% del volumen inicial.

El líquido destilado que contiene el metanol se dejó enfriar, se trasladó cuantitativamente a un balón aforado de 50 ml, se adicionó el patrón interno, se completó a volumen y se hizo la determinación en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard N° 3890 Serie II con las siguientes condiciones de trabajo: columna capilar; temperatura de la columna: 70 °C; volumen de inyección: 1 microlitro; temperatura del puerto de inyección: 115 °C; detector de ionización de llama (FID); flujo del gas de arrastre N₂: 1,53 c.c./min.; flujo de nitrógeno septum de purga: 5,77 c.c./min.; flujo total: 200 c.c./min.; atenuación: 0; velocidad de la carta de registro: 0,5 cm/min. En este caso se emplearon una muestra del lote N° 6 y otra del patrón marca Unipectin. Se observó que el metanol se separa perfectamente del n-propanol ($t_r=2,4$ min. y $t_r=3,4$ min. respectivamente).

Los resultados obtenidos para la elaboración de la curva de calibración fueron los siguientes (tabla 43).

Sobre esta curva se extrapolaron los valores de relación de áreas metanol/n-propanol, y con el valor de la concentración de metanol, teniendo en cuenta las diluciones y el peso de pectina, se determinó el metanol del éster y proveniente de la hidrólisis. La tabla 44 presenta los datos correspondientes a los cromatogramas de gases obtenidos con el lote N° 6 y el patrón de pectina Unipectin.

Tabla 43. Curva de calibración para la valoración de metanol de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña.

| Metanol (ppm) | Propanol (ppm) | Área metanol | Área n-Propanol | Relación de áreas Metanol/n-Propanol |
|---------------|----------------|--------------|-----------------|--------------------------------------|
| 79 | 240 | 7374 | 39605 | 0,1861 |
| 79 | 240 | 7035 | 38080 | 0,1847 |
| 158 | 240 | 15802 | 45408 | 0,3480 |
| 157 | 240 | 14653 | 40579 | 0,3161 |
| 237 | 240 | 19604 | 37056 | 0,5290 |
| 237 | 240 | 14852 | 29271 | 0,5074 |

Corte con el eje $y = 0,020$; pendiente de la recta = $0,0021$; coeficiente de correlación: $0,9985$.

Tabla 44. Valores de áreas de metanol y n-propanol y su relación para las pectinas de piña del lote N° 6 y Unipectin.

| Muestra | Área metanol | Área Propanol | Relación de áreas | Promedio relación |
|----------------------|--------------|---------------|-------------------|-------------------|
| UP (OH) | 15380 | 2277 | 6,7545 | |
| UP (OH) | 15357 | 1452 | 10,5764* | |
| UP (OH) | 11212 | 2554 | 4,3899 | 5,5722 |
| UP (H ⁺) | 12439 | 2423 | 5,1337 | |
| UP (H ⁺) | 16125 | 2333 | 6,9117* | 5,1740 |
| UP (H ⁺) | 12556 | 2408 | 5,2142 | |
| L6 (OH) | 3237 | 3179 | 1,0182 | |
| L6 (OH) | 2010 | 2481 | 0,8101* | 0,9734 |
| L6 (OH) | 2035 | 2196 | 0,9266 | |
| L6 (H ⁺) | 2849 | 2041 | 1,3958 | 1,3396 |
| L6 (H ⁺) | 2763 | 2153 | 1,2833 | |

Nota: (OH) = Hidrólisis alcalina, (H⁺) = Hidrólisis ácida, * = Valor descartado.

Para el cálculo se tomó el valor del lote N° 6 por hidrólisis alcalina, que es el valor más próximo al promedio del mayor valor de la curva de calibración así:

$$\text{MetOH } 0,9724 \text{ ppm} \times (237 \text{ ppm} / 0,5182) = 444,7 \text{ ppm}$$

Para calcular el metanol proveniente de un gramo de pectina libre de humedad y de cenizas se procedió así:

$$\begin{aligned} \text{Xg de MetOH/g pectina} &= 25\text{ml} \times (444.7 \text{ mcg/ml}) \times (1\text{g} \times 10^6 \text{ mcg}) \times (1/0,987\text{g}) \\ &= 0,0112\text{g MetOH/g de pectina} \end{aligned}$$

Para expresar el contenido de metanol como porcentaje de esterificación se hacen las siguientes consideraciones:

Carboxilos totales = carboxilos libres + carboxilos esterificados con metanol

Acidez libre = carboxilo libre

Miliequivalentes de carboxilos esterificados con MetOH = Miliequivalentes de MetOH liberado

% de esterificación = (carboxilos esterificados con MetOH / carboxilos totales) x 100

Acidez libre lote N° 6 = 0,693 meq/g

Meq MetOH = (0,0112 g/g pectina) x (1 meq / 0,032g) = 0,35 meq/g

% Esterificación con MetOH = (0,035 / (0,035 + 0,693)) x 100

% Esterificación con MetOH = 33,55%

Al realizar el cálculo a partir del dato resultante de la extrapolación sobre la curva que resulta en una concentración de 453,52 ppm se obtiene un porcentaje de esterificación con metanol de 34,06%. Estos resultados son desde luego una aproximación al contenido real de metoxilo de la pectina en la medida en que se emplean datos provenientes de determinaciones volumétricas (acidez libre) y de cromatografía de gases.

Además se supone que todos los carboxilos están esterificados con metanol, cosa que no es absolutamente cierta. El valor de esterificación obtenido por volumetría fue de 70,95% para el lote N° 6, lo cual indica que las pectinas de ese lote contienen otros agentes como acetilo formando ésteres, amidas o sales con los grupos carboxilo de las pectinas.

Se pudo determinar que tanto la hidrólisis ácida como la alcalina permiten liberar el metanol y que los resultados obtenidos por cromatografía son similares para estos dos métodos. Este método cromatográfico permite además, por sus propias características, ser específico en la valoración, emplear cantidades más pequeñas de pectina y detectar cantidades mucho más pequeñas que con el método volumétrico.

El método podría ser aun más específico, aunque seguramente más costoso, si en la remoción del metanol del éster se emplearan enzimas pectinolíticas que ataquen la unión éster metílico como la pectinmetil esterasa (PME), aunque sería necesario asegurarse de que la enzima cumpla con este propósito en un 100%.

VISCOSIDAD ABSOLUTA, RELATIVA E INTRÍNSECA

En la determinación de la viscosidad, pero especialmente en la relativa, es necesario controlar muy bien la temperatura. La metodología descrita en la parte de métodos aunque es fácil debe adelantarse cuidadosamente, para no incurrir en errores y en que los datos obtenidos no sean confiables.

La temperatura del baño de agua debe ser la adecuada y muy estable, y la solución dentro del viscosímetro debe colocarse en el baño por un tiempo suficientemente largo (5 a 10 minutos mínimo) para que el conjunto alcance la temperatura del baño. Además las lecturas deben hacerse dentro de los 60 minutos siguientes al último ajuste de pH. En el caso de la viscosidad absoluta debe tenerse cuidado en escoger el vástago adecuado, si es necesario hacer un estudio para determinar cuál de ellos es el que permite obtener lecturas adecuadas y además cuidar que la altura del líquido en el recipiente sea la adecuada y necesaria para llegar hasta la estrechadura o señal del vástago. Que el viscosímetro esté bien colocado, perfectamente vertical, que el vástago no choque contra el fondo del recipiente, dejar que el vástago gire hasta que la lectura se estabilice y que el tiempo de agitación así como el tiempo entre lecturas seguidas sea el mismo, además de hacer varias lecturas para examinar el grado de repetibilidad de los resultados.

En todas las determinaciones de viscosidad es absolutamente necesario escoger una concentración de pectina que produzca resultados en tiempo o en unidades de viscosidad absoluta adecuados, es decir, no tan pequeños ni tan altos, y que esta concentración, además de ser perfectamente clara y conocida, se mantenga en todas las experiencias comparativas. Por otra parte la solución o dispersión de la pectina debe hacerse de tal manera que se produzca el hinchamiento completo del material sin que queden grumos semihúmedos, sólo hidratados exteriormente y que por esta razón, aunque se controlen las demás condiciones de la determinación, los resultados no sean confiables.

I. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS ALBEDOS DE FRUTOS CÍTRICOS

Los resultados obtenidos son el promedio de seis determinaciones y pueden observarse en la tabla 45, cuyos resultados permiten concluir que:

1. La pectina de las naranjas V. Washington presentan una viscosidad que disminuye a medida que el pH de extracción es menos ácido.
2. El efecto del método de extracción sobre la viscosidad de las pectinas de limón Eureka es despreciable.

3. La pectina de las dos muestras de naranja V. Washington presenta diferentes viscosidades relativas e intrínsecas aunque se trate de la misma variedad.
4. Las pectinas obtenidas de limón tienen mayor viscosidad que las obtenidas de naranja y las pectinas de las dos variedades G. Fletcher y G. Foster tienen más viscosidad que las dos anteriores y que todas las estudiadas.
5. La pectina comercial tomada como patrón presenta una viscosidad muy cercana a la de la pectina de naranja Lerma, y la denominada Muestra Colcíticos tiene un poder viscosante intermedio.
6. En general se observa que, a medida que se aumenta el grado de esterificación, la pectina presenta menor poder viscosante.

Tabla 45. Viscosidad relativa e intrínseca de las pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos colombianos.

| Muestra N° | Variedad | Viscosidad relativa | Viscosidad intrínseca |
|------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | N-1 | 1,92 | 6,90 |
| 2 | N-2 | 1,65 | 5,26 |
| 3 | N-3 | 1,29 | 2,70 |
| 4 | L-1 | 1,87 | 6,60 |
| 5 | L-2 | 1,87 | 6,60 |
| 6 | L-3 | 1,92 | 6,90 |
| 7 | Patrón comercial | 1,36 | 3,15 |
| 8 | V. Washington (2) | 1,44 | 3,80 |
| 9 | Naranja Lerma | 1,32 | 2,80 |
| 10 | Grapefruit Fletcher | 2,18 | 8,50 |
| 11 | Grapefruit Foster | 1,99 | 7,40 |
| 12 | M. Colcíticos | 1,71 | 5,60 |

2. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DEL MANGO (CÁSCARAS)

Al estudiar el comportamiento reológico empleando el Viscosímetro Brookfiel modelo RVT a 25±1 °C con el vástago N° 2, preparando las dispersiones como se indica en la literatura (77) y empleando un orden creciente y luego un orden decreciente de velocidades, la gráfica obtenida permitió observar un comportamiento de fluido no newtoniano dilatante aunque la diferencia entre los dos perfiles o gráficas (creciente y decreciente) no fueron muy acentuadas.

Los datos obtenidos se pueden observar en la tabla 46.

Tabla 46. Viscosidad absoluta de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras).

| Muestra N° | RPM giro | Viscosidad cps Vel. ascendente | Viscosidad cps Vel. descendente | Vástago N° empleado | pH 18 °C. sol. pectina |
|------------|----------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------|
| A | 10 | 2,0 | 2,0 | 2 | 3,3 |
| A | 20 | 4,0 | 4,5 | 2 | 3,3 |
| A | 50 | 12,5 | 12,0 | 2 | 3,3 |
| A | 100 | 31,0 | 31,0 | 2 | 3,3 |
| B | 10 | 0,33 | 0,40 | 1 | 6,0 |
| B | 20 | 1,00 | 1,30 | 1 | 6,0 |
| B | 50 | 3,50 | 3,70 | 1 | 6,0 |
| B | 100 | 11,0 | 11,0 | 1 | 6,0 |

Nota: La muestra de solución de pectina denominada A se preparó en agua al 2% p/p. La muestra denominada B se preparó en agua al 0,1% p/p con cloruro de sodio y hexametáfosfato de sodio, con la misma metodología que la empleada en el estudio de viscosidad de las pectinas de albedos de frutos cítricos (108).

Después de hacer el estudio del comportamiento reológico de las pectinas obtenidas de las cáscaras de mango se hizo la determinación de la viscosidad absoluta en el siguiente juego de condiciones:

Velocidad de agitación: 100 rpm.

Tiempo de agitación: 1 minuto.

Tiempo de reposo entre lecturas (agitaciones): 2 minutos.

Vástago empleado: N° 1.

Tiempo antes de las lecturas: menos de 60 min. después del ajuste de pH.

Aparato empleado: Viscosímetro Brookfield Synchroelectric modelo RVT, Serie 60709 Brookfield Engineering Lab. Inc.

Los valores obtenidos pueden observarse en la tabla 47. De los datos consignados en la misma podemos concluir que:

1. No se presentan diferencias grandes entre los valores de viscosidad de los diferentes lotes de pectina de mango, y los valores son muy parecidos al de la pectina patrón, lo cual parece tener relación con el alto grado de esterificación de las pectinas.

2. Para cada valor de pH de extracción existe un tiempo de calentamiento óptimo en el cual se obtiene la pectina que presenta el máximo grado de viscosidad.
3. Existe un valor de pH de extracción óptimo al cual las pectinas obtenidas tienen la máxima viscosidad.

Tabla 47. Viscosidad absoluta de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras).

| Lote N° | Viscosidad absoluta (cps) |
|----------------|---------------------------|
| 1 | 11,83 |
| 2 | 11,67 |
| 3 | 11,50 |
| 4 | 11,00 |
| 5 | 14,33 |
| 6 | 12,83 |
| 7 | 13,00 |
| 8 | 12,00 |
| 9 | 11,00 |
| 10 | 12,08 |
| 11 | 11,00 |
| Pectina patrón | 11,00 |

En la tabla 48 se presenta la relación entre la viscosidad, el grado de esterificación y las condiciones de extracción de las pectinas obtenidas de las cáscaras de mango.

En el gráfico correspondiente se puede ver el comportamiento relativo de la viscosidad de las pectinas obtenidas de las cáscaras de mango, comparada con el pH de extracción a un tiempo de hidrólisis y con un tiempo de hidrólisis variable y a un pH de extracción constante.

Tabla 48. Relación entre la viscosidad, el grado de esterificación y las condiciones de extracción de las pectinas obtenidas de las cáscaras de mango.

| Lote N° | Viscosidad absol. (cps) | Grado de esterificación (%) | pH de extracción | Tiempo de hidrólisis (minutos) |
|----------------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | 11,83 | 90,2 | 3,4 | 45 |
| 2 | 11,67 | 84,2 | 3,4 | 60 |
| 3 | 11,50 | 87,3 | 3,4 | 75 |
| 4 | 11,00 | 85,0 | 3,6 | 45 |
| 5 | 14,33 | 90,3 | 3,6 | 60 |
| 6 | 12,83 | 92,0 | 3,6 | 75 |
| 7 | 13,00 | 91,3 | 3,2 | 75 |
| 8 | 12,00 | 87,7 | 3,2 | 60 |
| 9 | 11,00 | 85,2 | 3,2 | 45 |
| 10 | 12,08 | 89,0 | 3,2 | 75 |
| 11 | 11,00 | 93,5 | 3,2 | 75 |
| Pectina patrón | 11,00 | 76,7 | - | - |

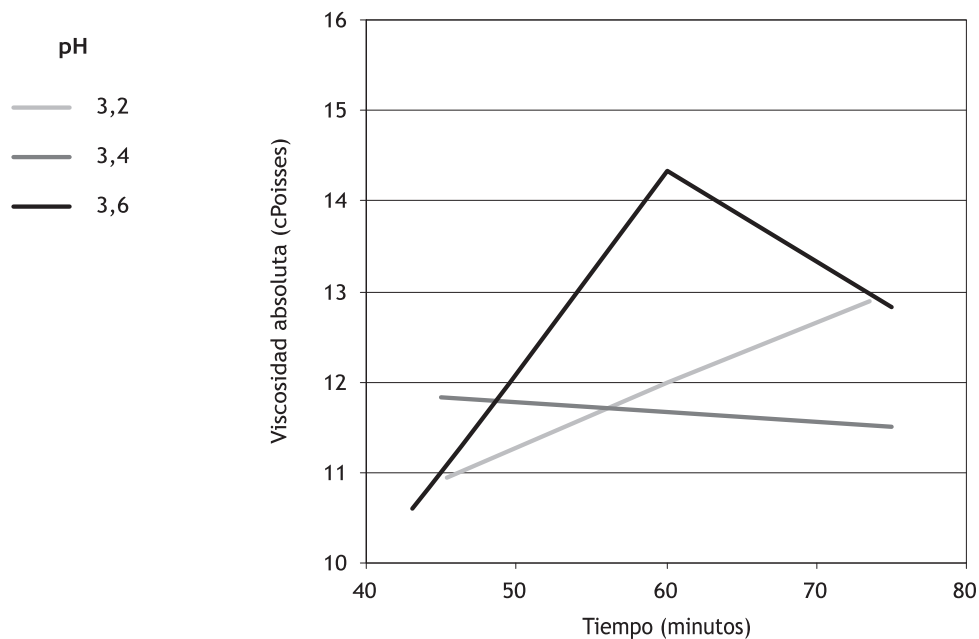


Figura 14. Relación entre la viscosidad y el tiempo de hidrólisis, a pH constante, para las pectinas obtenidas de cáscaras de mango.

3. PECTINAS OBTENIDAS DE LA MORA DE CASTILLA

(*Rubus glaucus*)

Los valores de viscosidad obtenidos, son el promedio de 10 determinaciones y pueden observarse en la tabla 49.

Tabla 49. Viscosidad absoluta de las pectinas obtenidas de la mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

| Lote N° | Viscosidad absoluta (cps) |
|-------------------|---------------------------|
| 1 | 11,44 |
| 2 | 11,20 |
| 3 | 11,01 |
| 4 | 11,25 |
| 5 | 11,94 |
| 6 | 11,28 |
| 7 | 11,79 |
| 8 | 11,55 |
| 10 | 11,76 |
| 11 | 10,77 |
| Referencia | 10,36 |
| Muestra comercial | 12,26 |

De los resultados señalados en la tabla 49 se observa que los valores de viscosidad absoluta oscilan entre 10,77 y 11,94 cps, no presentan ninguna relación con las condiciones de extracción ni con los parámetros de calidad, aunque se observó que los ocho primeros lotes y el lote N° 10 presentan valores de viscosidad absoluta muy cercanos entre sí y menores que el de la pectina patrón. El lote N° 11, que es el que contiene hexametafosfato de sodio, es el que más se acerca al de la referencia constituido por agua, hexametafosfato de sodio y cloruro de sodio.

4. PECTINAS OBTENIDAS DE LA UCHUVA (*Physalis peruviana*)

Los valores de viscosidad absoluta pueden observarse en la tabla 50. Estos valores varían entre 10,67 y 12,36 cps, sin que las diferencias entre ellos sean muy significativas; no se puede establecer una relación directa entre la viscosidad absoluta y las condiciones de extracción. El patrón comercial de pectina también presenta una viscosidad dentro de este intervalo. En el

diagrama correspondiente se puede observar que a pH 3,6 la viscosidad se disminuye cuando el tiempo de hidrólisis se aumenta, mientras que a pH 3,2 la viscosidad se mantiene constante. También se puede observar que la viscosidad se mantiene constante cuando el tiempo de hidrólisis se mantiene en 75 minutos y los pHs de extracción son de 3,2 y 3,6, mientras que ésta disminuye cuando el tiempo de hidrólisis es de 45 minutos y se emplea un pH de 3,2 para la extracción.

Tabla 50. Viscosidad absoluta de las pectinas de Uchuva (*Physalis peruviana*).

| Lote N° | Viscosidad absoluta (cps) |
|----------------|---------------------------|
| 1 | 11,45 |
| 2 | 10,67 |
| 3 | 10,67 |
| 4 | 10,77 |
| 5 | 12,16 |
| 6 | 11,74 |
| 7 (1% T.D.) | 11,89 |
| 7 (5% T.D.) | 11,73 |
| 8 | 12,36 |
| 9 | 11,45 |
| 10 | 12,15 |
| Pectina patrón | 11,83 |

Nota: T.D. = Tierra de diatomáceas.

5. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA

Los datos de la viscosidad de las soluciones de pectinas obtenidas de las cáscaras de piña pueden verse en la tabla 51.

En forma cuantitativa la viscosidad se encontró que oscilaba entre 8 cps y 11 cps. Los lotes 4, 5, 6, 8, 9 y 12, presentan un valor de viscosidad muy semejante al del patrón empleado y los lotes 2, 3 y 11 presentan una viscosidad similar a la del blanco. Por otra parte, no se encontró una relación significativa entre la viscosidad y las condiciones de extracción de las pectinas de los residuos de industrialización de la piña.

Tabla 51. Clasificación cualitativa de la viscosidad de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña.

| Escala | Calificación | Lote N° |
|----------------------|--------------|----------------------------|
| Altamente viscoso | +++++ | 5, 9 |
| Muy viscoso | ++++ | 3, 4, 8, 14 |
| Medianamente viscoso | +++ | 7, 1, 12, 10, 6, 11, 13, 2 |
| Poco viscosos | ++ | ----- |
| Muy poco viscosos | + | ----- |

ANÁLISIS DE LAS CENIZAS - CONTENIDOS DE CALCIO, HIERRO, MAGNESIO Y ALUMINIO

I. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS ALBEDOS DE FRUTOS CÍTRICOS

Los contenidos de calcio, magnesio y hierro, expresados como miligramos de cada elemento por cada 100 g de pectina libre de humedad, de las pectinas obtenidas de los albedos de los frutos cítricos pueden verse en la tabla 52.

En la mineralización de las muestras se observó que para lograr una buena y rápida destrucción de la materia orgánica es necesario hacer tratamientos adicionales con ácido clorhídrico primero y luego con ácido nítrico concentrados y una muy pequeña cantidad de agua destilada, evaporando luego el líquido a baño María, hasta sequedad, antes de volver a colocar la cápsula en la mufla.

En la solubilización de las cenizas se recomienda emplear un agitador de vidrio pequeño, con un calentamiento suave, y filtrar las sustancias insolubles al llevar el líquido al balón aforado. A las soluciones se agregó 1.000 ppm de estroncio para evitar las interferencias debidas al fósforo. Los resultados presentados permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. En las pectinas de naranja y de limón se observa que hay un aumento del contenido de calcio y de magnesio a medida que el pH de extracción se acerca a 4,5 (excepto en la muestra L-2).
2. El limón produjo pectinas con mayor contenido de calcio y de magnesio pero menor contenido de hierro que las de naranja.

3. Las dos muestras de naranja V. Washington demostraron contener cantidades muy diferentes de calcio.
4. La muestra de pectina denominada “Colcítricos” presentó el doble del contenido de magnesio y un contenido de calcio muy similar al de la muestra de pectina cítrica de 150 °SAG.
5. Las pectinas de G. Foster y G. Fletcher presentan los mayores contenidos de calcio, magnesio y hierro.
6. El contenido de hierro es mucho menor que el de calcio en todas las muestras de pectinas analizadas.
7. La gran mayoría de las pectinas de frutos cítricos colombianos obtenida presenta un contenido de calcio, magnesio y hierro mayor que la pectina de 150 °SAG.
8. La pectina denominada “M. Colcítricos” tiene un contenido de calcio y de hierro muy similar al de la pectina patrón de 150 °SAG, aunque casi duplica el contenido de magnesio.

Tabla 52. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos colombianos.

| Lote N° | Variiedad | Calcio mg/100 g BS | Magnesio mg/100 g BS | Hierro mg/100 g BS |
|---------|---------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | N-1 | 62 | 1,37 | 4,83 |
| 2 | N-2 | 151 | 1,94 | 9,39 |
| 3 | N-3 | 350 | 16,13 | 5,93 |
| 4 | L-1 | 56 | 1,85 | 3,35 |
| 5 | L-2 | 403 | 14,34 | 3,98 |
| 6 | L-3 | 359 | 15,68 | 3,62 |
| 7 | V. Washington (2) | 216 | 3,58 | 17,54 |
| 8 | Naranja Lerma | 402 | 9,38 | 3,93 |
| 9 | Grapefruit Fletcher | 1.965 | 40,21 | 18,25 |
| 10 | Grapefruit Foster | 498 | 9,20 | 18,91 |
| 11 | M. Colcítricos | 147 | 6,41 | 4,65 |
| 12 | Patrón 150 °SAG | 155 | 3,64 | 4,37 |

2. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR SEPARACIÓN CON ALCOHOL

La tabla 53 permite observar los resultados del contenido de calcio, magnesio y hierro presente en las pectinas obtenidas a partir de los residuos de industrialización de la naranja, por separación con alcohol.

Tabla 53. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de los residuos de la utilización industrial de la naranja. Separación con alcohol.

| Lote N° | Calcio mg/100 g BS | Magnesio mg/100 g BS | Hierro mg/100 g BS |
|---------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1S | 41,40 | 195,20 | 65,75 |
| 2S | 38,36 | 175,60 | 71,86 |
| 1F | 37,20 | 145,25 | 97,79 |
| 2F | 27,03 | 211,79 | 188,58 |
| 3F | 47,07 | 250,05 | 679,49 |
| 4F | 39,10 | 219,44 | 886,22 |
| 5F | 32,72 | 188,59 | 443,75 |
| 6F | 29,62 | 87,12 | 458,87 |
| 7F | 48,63 | 104,44 | 596,80 |
| 8F | 13,14 | 223,68 | 40,49 |
| 9F | 24,82 | 186,21 | 22,84 |
| 10F | 10,39 | 166,38 | 40,55 |
| 11F | 26,21 | 232,77 | 34,77 |
| 12F | 29,77 | 285,76 | 157,62 |
| 13F | 18,84 | 240,35 | 133,28 |
| 14F | 23,30 | 197,39 | 166,68 |
| 15F | 28,59 | 92,32 | 163,73 |
| 16F | 27,00 | 120,00 | 213,73 |
| 17F | 30,55 | 96,18 | 215,00 |

Los anteriores resultados nos permiten sacar las siguientes conclusiones:

1. A medida que el pH de hidrólisis es más ácido disminuye el contenido de calcio, el de magnesio y el de hierro.
2. La extracción a pH 11,1 produjo una pectina que demuestra tener el mayor contenido de hierro.

3. El escaldado disminuye los contenidos de calcio, magnesio y hierro.
4. El empleo de calgón disminuye el contenido de calcio y el de magnesio, debido posiblemente a la formación de sales solubles de calcio por intercambio entre el calcio y el sodio del calgón y formación de complejos entre el calcio y el calgón, pero aumenta la cantidad de hierro en la pectina.
5. El contenido más bajo en cenizas totales se refleja en un contenido más bajo de calcio (lote 10F), aunque la muestra con el mayor contenido de calcio no corresponde a la muestra con mayor contenido de cenizas (lote 7F).
6. Las muestras de pectina con el mayor contenido de calcio y el contenido más bajo de magnesio son pectinas de alto metoxilo, y todas ellas contienen más calcio y más magnesio que la pectina patrón.
7. El mayor contenido de calcio y el más bajo de magnesio y de hierro lo presentó la muestra extraída a pH 4,5, procesada sin escaldado y sin concentrar el extracto antes de la precipitación.
8. Todas las muestras contienen más calcio, más magnesio y más hierro que la pectina patrón de 150 °SAG.
9. Las pectinas con el más alto contenido de hierro son pectinas de alto metoxilo.

3. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR COPRECIPITACIÓN CON SALES DE ALUMINIO

Los valores promedio de dos determinaciones, correspondientes a los contenidos de calcio, magnesio, hierro y aluminio, expresados en ppm con relación al peso de pectina libre de humedad se pueden observar en la tabla 54.

Los valores referenciados en la tabla 54 nos permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. La gran mayoría de las pectinas obtenidas contienen aluminio en una gran proporción, lo cual implica efectos muy negativos en su calidad. Esto puede atribuirse a una remoción incompleta de este material con los lavados con alcohol ácido, cuya acción posiblemente se ve debilitada por una acción electrostática entre la pectina y el aluminio o la formación de sales de aluminio muy estables con los ácidos pectínicos.
2. El hierro también se encuentra en proporciones muy altas y se considera que la mayor fuente de la contaminación es la sal de aluminio empleada en la coprecipitación. Su presencia en estas proporciones afecta la calidad de las

pectinas obtenidas en gran medida, especialmente en lo relacionado con el color y el poder de gelificación.

3. El calcio y el magnesio se encuentran en mucho menos proporción que el hierro y el aluminio, y el contenido de magnesio es mayor que el del calcio, cuyos contenidos son menores a los citados para la pectina patrón de 150 ° SAG.
4. El empleo del calgón como clarificante no demuestra tener una relación con el contenido de aluminio, principal contaminante inorgánico.

Tabla 54. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de los albedos de frutos cítricos colombianos.

| Lote N° | Calcio mg/100 g BS | Magnesio mg/100 g BS | Hierro mg/100 g BS | Aluminio g/100 g BS |
|---------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | - | 0,166 | 25.000 | 0,27 |
| 2 | - | 0,160 | 21.125 | 1,44 |
| 3 | 0,02 | 0,260 | 25.000 | 2,53 |
| 4 | - | 0,478 | 27.500 | 3,27 |
| 5 | 0,275 | 0,512 | 26.375 | 16,53 |
| 6 | 0,064 | 0,353 | 15.625 | 16,88 |
| 7 | 0,325 | 0,202 | - | 7,15 |
| 8 | 0,250 | 0,103 | - | 13,94 |
| 9 | 0,090 | 0,366 | 33.750 | 5,33 |
| 10 | 0,100 | 0,466 | 38.750 | 6,49 |
| 11 | 0,061 | 0,133 | 42.253 | 12,27 |
| 12 | 0,061 | 0,160 | 43.000 | 12,82 |
| 13 | 0,040 | 0,150 | 32.225 | 14,56 |
| 14 | 0,040 | 0,180 | 32.375 | 12,10 |
| 15 | 0,034 | 0,083 | 28.750 | 12,95 |
| 16 | 0,034 | 0,103 | 28.000 | 14,14 |
| 17 | 0,096 | 0,536 | 42.500 | 16,92 |
| 18 | 0,103 | 0,544 | 41.750 | 17,36 |
| 19 | 0,115 | 0,446 | 37.550 | 13,68 |
| 20 | 0,007 | 0,316 | 42.500 | 14,19 |
| 21 | 0,120 | 0,403 | 37.500 | 28,19 |
| 22 | 0,550 | 0,456 | 38.875 | 29,92 |

4. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DEL MANGO (CÁSCARAS)

Los contenidos de calcio, magnesio y hierro en las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras) determinados por absorción atómica pueden verse en la tabla 55.

Tabla 55. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de los residuos de la utilización industrial del mango (cáscaras).

| Lote N° | Calcio mg/100 g BS | Magnesio mg/100 g BS | Hierro mg/100 g BS |
|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 839,9 | 199,5 | 16,8 |
| 2 | 899,5 | 188,1 | 34,5 |
| 3 | 1006,0 | 217,8 | 26,9 |
| 4 | 1030,7 | 241,5 | 24,1 |
| 5 | 1056,6 | 126,8 | 34,5 |
| 6 | 1112,4 | 175,1 | 41,2 |
| 7 | 1211,9 | 162,9 | 27,5 |
| 8 | 1000,2 | 131,3 | 22,2 |
| 9 | 1049,1 | 124,6 | 31,2 |
| 10 | 1165,9 | 197,8 | 23,9 |
| 11 | 3265,4 | 93,6 | 13,5 |
| Cáscara fresca | 76,64 | - | 3,1 |
| Pectina patrón | 1006,4 | 148,3 | 9,5 |

De los resultados anteriores se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. De los tres elementos inorgánicos analizados, el calcio es el que está en mayor proporción, seguido por el magnesio y luego por el hierro.
2. Como en la cáscara fresca no se encontró magnesio, se considera que su presencia en las pectinas puede provenir de los materiales y reactivos empleados.
3. El lote N° 11, procesado con hidrólisis a pH 3,2 durante 75 minutos, presenta un notable aumento de la concentración de calcio y una pequeña disminución del contenido de magnesio con relación al contenido en el lote N° 10 procesado en condiciones muy similares y al contenido promedio de estos elementos en las demás muestras.
4. El contenido de calcio es muy similar, y el de magnesio y hierro es superior a los contenidos encontrados en la pectina patrón.

5. PECTINAS OBTENIDAS DE LA MORA DE CASTILLA

(*Rubus glaucus*)

Los contenidos de calcio, magnesio y hierro en las muestras de pectinas obtenidas de la mora de Castilla se pueden observar en la tabla 56.

Tabla 56. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de la mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

| Lote N° | Calcio mg/100 g BS | Magnesio mg/100 g BS | Hierro mg/100 g BS |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 1.669,65 | 7,33 | 244,8 |
| 2 | 1.691,59 | 9,37 | 306,14 |
| 3 | 1.737,91 | 1.263,80 | 439,4 |
| 4 | 1.895,07 | 1.404,52 | 611,55 |
| 5 | 1.082,81 | 5,682 | 256,049 |
| 6 | 3.121,66 | 4,471 | 523,47 |
| 7 | 3.621,80 | 975,41 | 486,58 |
| 8 | 3.963,94 | 628,71 | 247,76 |
| 9A | 12.698,10 | 3,680 | 111,23 |
| 9B | 18.471,71 | 3,680 | 111,23 |
| 10 | 1.576,53 | 1.689,67 | 452,36 |
| 11 | 42.465,53 | 5.145,67 | 264,86 |
| Muestra comercial | 42.465,63 | 217,90 | 98,47 |

De los resultados anteriores podemos concluir que:

1. El contenido de calcio de las pectinas de mora oscila entre 1.082,81 y 3963,94 mg de calcio/100 g de pectina de mora en base húmeda. El contenido de calcio en el lote 11 es aproximadamente 10 veces más grande que el del lote N° 8, el cual corresponde a los lotes preliminares, y esto puede explicarse por la alta cantidad de hexametáfosfato de sodio que se adicionó en la extracción y que puede aportar calcio o facilitar la extracción del material vegetal debido a su capacidad de secuestrar iones divalentes.
2. El contenido de hierro fluctúa entre 244,80 y 611,55 mg/100 g de pectina en base húmeda, valores que son muy superiores al de la pectina patrón (98,47 mg Fe/100 g pectina B.H.).
3. Un factor que podría explicar la variación del contenido de estos compuestos inorgánicos es la variabilidad del origen porque aunque provenían de la misma región (San Bernardo, Cundinamarca), no eran del mismo cultivo y segu-

ramente no eran los mismos suelos ni recibieron la misma clase y cantidad de abonos y fertilizantes, esto sumado a las diferentes condiciones empleadas en la extracción.

4. En términos generales el mayor contenido corresponde al calcio seguido en su orden por el de magnesio y finalmente por el del hierro.

6. PECTINAS OBTENIDAS DE LA UCHUVA

(*Physalis peruviana*)

Los contenidos de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de la uchuva, y expresados en mg/100 g de pectina libre de humedad y de cenizas pueden observarse en la tabla 57.

Tabla 57. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de la uchuva (*Physalis peruviana*).

| Lote N° | Calcio mg/100 g BS | Magnesio mg/100 g BS | Hierro mg/100 g BS |
|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 490 | 61 | 59 |
| 2 | 470 | 75 | 68 |
| 3 | 620 | 68 | 77 |
| 4 | 560 | 95 | 81 |
| 5 | 440 | 54 | 53 |
| 6 | 500 | 76 | 57 |
| 7 (1% T.D.) | 480 | 57 | 68 |
| 7 (5% T.D.) | 490 | 62 | 73 |
| 8 | 530 | 68 | 59 |
| 9 | 1.310 | 41 | 83 |
| 10 | 560 | 75 | 76 |
| Pectina patrón | 460 | 96 | 113 |

Nota: T.D. = Tierra de diatomáceas.

Con base en estos resultados podemos hacer las siguientes conclusiones:

1. Los contenidos de hierro y de magnesio de todas las muestras de pectina son inferiores a los de la pectina patrón.
2. El contenido de calcio de la pectina patrón es inferior al de las muestras de pectina de uchuva.

3. El promedio del contenido de hierro es muy similar al contenido promedio de magnesio, aunque estos dos elementos están en menor cantidad que el calcio.
4. No existe una relación clara y permanente entre los contenidos de estos elementos en las pectinas obtenidas de la uchuva y las condiciones de procesamiento.

7. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA

Los valores de contenido de calcio magnesio y hierro, obtenidos por absorción atómica, expresados como porcentaje p/p en base húmeda, se pueden observar en la en la tabla 58.

Tabla 58. Contenido de calcio, magnesio y hierro de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la piña.

| Lote N° | Calcio g/100 g BH | Magnesio g/100 g BH | Hierro g/100 g BH |
|--------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| 1 | 1,8500 | 0,3550 | 0,0510 |
| 2 | 1,1400 | 0,0540 | 0,0630 |
| 3 | 1,3070 | 0,0920 | 0,0590 |
| 4 | 0,9900 | 0,1190 | 0,0530 |
| 5 | 2,9090 | 0,0640 | 0,0610 |
| 6 | 0,0294 | 0,0016 | 0,0170 |
| 7 | 0,0175 | 0,0012 | 0,0100 |
| 8 | 0,7680 | 0,0650 | 0,0400 |
| 9 | 1,4800 | 0,0650 | 0,0530 |
| 10 | 0,2210 | 0,0099 | 0,0760 |
| 11 | 0,0201 | 0,0022 | 0,0290 |
| 12 | 0,0205 | 0,0014 | 0,0190 |
| 13 | 1,0420 | 0,0750 | 0,0650 |
| 14 | 1,1710 | 0,0430 | 0,0350 |
| 15 | 0,1130 | 0,0040 | 0,0130 |
| 16 | 0,2050 | 0,0350 | 0,0130 |
| Cáscara piña | 0,0210 | 0,0110 | 0,0020 |

De los valores consignados en la tabla 57 podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. De los elementos analizados, el calcio es el que se encuentra en mayor proporción (0,020% a 2,9%p/p B.H.), seguido por el magnesio (0,0012% a 0,355% p/p B.H.) y en tercer lugar el hierro (0,0107% a 0,076% p/p B.H.).
2. No se puede establecer una relación clara del contenido de estos elementos con las condiciones de extracción, aunque se nota que el contenido de ellos está directamente relacionado con el contenido de cenizas totales de las pectinas extraídas.
3. Los tres elementos analizados forman sales solubles con el ácido clorhídrico y así permanecen solubles en la fase líquida en el momento de la precipitación y separación de las pectinas con el alcohol. Esto se pone en evidencia en los lotes hidrolizados a pH 1 los cuales tienen 1,34% a -2,83% p/p de cenizas totales, mientras que los lotes hidrolizados a pH 3 contienen 5,52% a 8,35% p/p de cenizas. Esto se puede atribuir a la formación de sales con los grupos carboxilo de las sustancias pécticas y también forman enlaces iónicos con los grupos carboxilo de moléculas de pectina adyacentes, formando redes que permiten su extracción en el momento de la precipitación y separación con alcohol.

TIEMPO DE ASENTAMIENTO Y GRADO DE GELIFICACIÓN

I. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS ALBEDOS DE FRUTOS CÍTRICOS COLOMBIANOS

Para el establecimiento de la metodología fundamentada en los mismos principios que la descrita en el método 5-54 del I.F.T., empleando el ridgelímetro exchange de Cox y Higsby, pero en nuestro caso empleando vasos diferentes, un penetrómetro en lugar del ridgelímetro y sin elaborar una curva sino comparándola con el comportamiento de una pectina de naturaleza conocida, que en este caso era pectina cítrica con alto porcentaje de metoxilo y 150 °SAG, se obtuvieron los datos que se presentan en la tabla 59.

Los resultados correspondientes al tiempo de asentamiento y el grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los albedos de los frutos cítricos colombianos en estudio pueden verse en la tabla 60.

Tabla 59. Porcentaje de caída de la jalea patrón.

| Muestra N° | Caída pulgadas | Porcentaje de caída | °Brix 20 °C | pH de la jalea 20 °C |
|------------|----------------|---------------------|-------------|----------------------|
| 1 | 0,6496 | 21,00 | 64,6 | 2,70 |
| 2 | 0,6259 | 20,24 | 64,8 | 2,70 |
| 3 | 0,6417 | 20,75 | 64,6 | 2,60 |
| 4 | 0,6654 | 21,52 | 64,3 | 2,70 |
| 5 | 0,6220 | 20,12 | 65,0 | 2,70 |
| 6 | 0,6142 | 19,86 | 64,6 | 2,75 |
| 7 | 0,6260 | 20,25 | 64,8 | 2,60 |
| 8 | 0,6181 | 19,99 | 64,4 | 2,60 |

Nota: Porcentaje de caída promedio = 20,47. Desviación estándar = 0,572.

Tabla 60. Tiempo de asentamiento y el grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los albedos de los frutos cítricos colombianos.

| Muestra N° | Variedad | T. asentamiento min. a 30 °C | G. gelificación ° SAG | Brix 20 °C | pH 20 °C |
|------------|---------------------|------------------------------|-----------------------|------------|----------|
| 1 | N-1 | ---- | ---- | ---- | |
| 2 | N-2 | 2,0 | 68,9 | 64,6 | 2,60 |
| 3 | N-3 | 2,62 | NG | 64,8 | 2,60 |
| 4 | L-1 | 9,67 | NG | 64,0 | 2,20 |
| 5 | L-2 | 9,67 | NG | 64,0 | 2,60 |
| 6 | L-3 | 9,65 | NG | 65,3 | 2,20 |
| 7 | V. Washington (2) | 10,0 | NG | 64,6 | 2,60 |
| 8 | Naranja Lerma | 3,35 | 57 | 64,6 | 2,60 |
| 9 | Grapefruit Fletcher | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 10 | Grapefruit Foster | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 11 | Patrón comercial | 8,85 | 72,6 | 64,6 | 2,20 |
| 12 | M. Colcítricos | 4,88 | NG | 65,5 | 2,30 |

Nota: ---- = La determinación no se hizo por carecer de cantidad de pectina suficiente para hacer la preparación. NG = El gel preparado con la muestra según la metodología descrita no tenía suficiente consistencia para hacer la medida. En todos estos casos se tomó un grado supuesto de 65.

Los resultados anteriores permiten concluir que:

1. De las muestras estudiadas las denominadas como N-2; N. Lerma y Patrón Comercial tienen un grado de asentamiento susceptible de ser medido por el método empleado. Las otras muestras de pectina no produjeron jaleas con suficiente consistencia para tomar la medida y tienen un grado de gelificación por debajo de los 65 °SAG.
2. Dos muestras de pectina (N-2 y N-3), permiten ser catalogadas como de rápido asentamiento y alto poder de gelificación. Esto está en concordancia con su contenido de metoxilo (10.17% y 7,95% respectivamente). Las pectinas de naranja Lerma y la muestra comercial Colcíticos tienen un tiempo de asentamiento entre 3 y 5 minutos, lo cual también está de acuerdo con el contenido de metoxilo (6,78% y 5,50%, respectivamente). Las otras muestras son de asentamiento relativamente lento.
3. Como en las determinaciones del poder de gelificación la mayoría de las muestras no gelificaron, podemos suponer que esto pudo deberse a su bajo contenido de metoxilo (<7%); al pH de preparación de la jalea y a la concentración de sólidos. Para obtener jaleas de consistencia aceptable, podría emplearse con estas muestras una concentración de sólidos solubles entre 15% y 35% adicionando además cloruro de calcio.
4. Las pectinas así obtenidas podrían emplearse para preparar geles con bajo contenido de sólidos solubles y por lo tanto de bajo contenido calórico en los alimentos llamados “dietéticos”.
5. El examen detenido del método alterno empleado para medir el poder de gelificación empleando el penetrómetro como aparato de medida, permite concluir que si se toma la altura desde el centro de los vasos especialmente preparados para el efecto, expresada en grados penetrométricos, es posible hacer los cálculos de la misma manera que se hizo con los valores expresados en pulgadas.

La tabla 61 presenta los valores de caída de la jalea en términos de grados penetrométricos y los porcentajes de caída obtenidos para la jalea estandar hecha con pectina cítrica de 150 °SAG.

Como se observa, el porcentaje de caída obtenido con este procedimiento es igual al obtenido al convertir las lecturas del penetrómetro a pulgadas, de la misma manera que lo referente a la altura interior del vaso. Este método de lectura directa permite eliminar la conversión de la altura del recipiente y la caída del gel, con lo cual se eliminan varios cálculos intermedios en la determinación.

Además el penetrómetro es mucho más sensible para las medidas y los valores son más exactos, no se depende tecnológicamente del aparato denominado

ridgelímetro y el procedimiento resulta mucho más económico en tiempo, trabajo y materiales porque no exige el empleo de varias pectinas para hacer la curva de caída y poder de gelificación, tal como se describe en el método 5-54 de la IFT (109).

Tabla 6I. Porcentajes de caída de la jalea estándar.

| Muestra N° | Caída en grados penetrométricos | Porcentaje de caída |
|------------|---------------------------------|---------------------|
| 1 | 165 | 21,02 |
| 2 | 159 | 20,25 |
| 3 | 163 | 20,75 |
| 4 | 169 | 21,52 |
| 5 | 158 | 20,12 |
| 6 | 156 | 19,86 |
| 7 | 160 | 20,25 |
| 8 | 157 | 19,99 |

Nota: Porcentaje de caída promedio = 20,47. Altura central del vaso = 785 grados penetrométricos. Un grado penetrométrico = 0,1 mm.

Para obtener buenos resultados durante el procedimiento se recomienda tener las siguientes precauciones:

- a. Para la preparación de la jalea es conveniente que la pectina tenga un tamaño entre las mallas 50 y 80 U.S.P. de manera que su solubilización e hinchamiento sean fáciles.
- b. Los recipientes de vidrio, la pectina y el agua deben ser pesados exacta y cuidadosamente.
- c. En la preparación la agitación debe ser rápida pero de manera que no se produzcan grumos en el momento de adicionar la mezcla pectina-azúcar al agua y además que no haya proyecciones de los materiales.
- d. El calentamiento debe hacerse de manera que en 9 minutos la mezcla de pectina, azúcar y agua alcance 95 °C y esté lista para servir, por lo tanto debe disponerse de un buen medio de calentamiento como un mechero con llama fuerte y que no produzca ahumado del recipiente de vidrio donde se hace la preparación del gel.
- e. El ajuste del peso del vaso o recipiente de medida, donde se va a servir la jalea, debe hacerse rápidamente y con mucho cuidado, para evitar que se

presenten fluctuaciones grandes en el contenido de sólidos solubles de la jalea.

- f. La jalea debe servirse de la manera más rápida posible para que se pueda obtener un pH muy homogéneo en todo el cuerpo de la jalea y por lo tanto una gelificación muy igual en todas las partes de la masa.
- g. El tiempo transcurrido desde el momento en que se acaba de llenar el recipiente y la masa presente resistencia al giro al mover circularmente el recipiente, debe ser considerado como el tiempo de asentamiento, parámetro que es muy importante al juzgar la calidad de la pectina y por lo tanto debe medirse muy bien para lo cual es necesario disponer de un buen cronómetro.

2. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR SEPARACIÓN CON ALCOHOL

En la tabla 62 se pueden ver los resultados obtenidos en la determinación del tiempo de asentamiento y el grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja que fueron separadas con alcohol.

Estos resultados nos permiten concluir que:

1. Ninguna de las pectinas formó un gel propiamente dicho, sino más bien un jarabe muy viscoso que no permitió determinar el tiempo de asentamiento porque las masas no opusieron resistencia al movimiento en el centro de la masa, aunque las muestras 6F y 7F fueron las que formaron una preparación con la mayor viscosidad.
2. Este comportamiento de las pectinas no permitió determinar el poder o grado de gelificación, aunque se esperaba que las pectinas de bajo metoxilo, debido a las condiciones de la determinación no formaran gel. Es muy posible que haya algún ión preferiblemente de naturaleza inorgánica que esté formando complejos con los grupos carboxilos de la pectina.

Tabla 62. Tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol.

| Muestra N° | Grados Brix 20 °C | pH 20 °C | Poder de gelificación °SAG |
|------------|-------------------|----------|----------------------------|
| 1S | 64,5 | 3,10 | NG |
| 2S | 64,3 | 3,10 | NG |
| 1F | 64,2 | 3,20 | NG |
| 2F | 64,1 | 3,00 | NG |
| 3F | 65,2 | 3,10 | NG |
| 4F | 64,0 | 3,20 | NG |
| 5F | 64,3 | 3,00 | NG |
| 6F | 64,1 | 3,10 | NG |
| 7F | 64,3 | 3,00 | NG |
| 8F | 64,5 | 3,00 | NG |
| 9F | 65,1 | 3,00 | NG |
| 10F | 65,2 | 3,10 | NG |
| 11F | 64,3 | 3,20 | NG |
| 12F | 64,1 | 3,20 | NG |
| 13F | 64,2 | 3,20 | NG |
| 14F | 64,3 | 3,10 | NG |
| 15F | 65,1 | 3,20 | NG |
| 16F | 65,4 | 3,10 | NG |
| 17F | 65,4 | 3,20 | NG |

Nota: NG = no gelificó.

Con el fin de examinar su comportamiento y su capacidad de formar geles con bajo contenido de sólidos, se prepararon geles con 25% p/p de azúcar y 0,2% p/p de cloruro de calcio. Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla 63.

Tabla 63. Tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por separación con alcohol.

| Muestra N° | Grados Brix 20 °C | pH 20 °C | Poder de gelificación °SAG |
|------------|-------------------|----------|----------------------------|
| 1S | 25,1 | 3,10 | NG |
| 2S | 24,6 | 3,20 | NG |
| 1F | 24,8 | 3,10 | NG |
| 2F | 24,5 | 3,00 | NG |
| 3F | 25,0 | 3,20 | NG |
| 4F | 24,1 | 3,20 | NG |
| 5F | 24,6 | 3,00 | NG |
| 6F | 24,6 | 3,10 | NG |
| 7F | 24,3 | 3,10 | NG |
| 8F | 24,9 | 3,10 | NG |
| 9F | 24,5 | 3,10 | NG |
| 10F | 24,6 | 3,10 | NG |
| 11F | 24,7 | 3,20 | NG |
| 12F | 24,8 | 3,20 | NG |
| 13F | 25,0 | 3,10 | NG |
| 14F | 24,8 | 3,20 | NG |
| 15F | 24,5 | 3,10 | NG |
| 16F | 25,3 | 3,10 | NG |
| 17F | 25,4 | 3,10 | NG |

Nota: NG = no gelificó.

De los resultados anteriores podemos concluir que aunque los sólidos solubles, expresados como grados Brix están dentro de lo esperado ($25\pm 1\%$) y el pH estuvo dentro de los valores esperados ($3,0\pm 0,4$), ninguna de las muestras formó un gel propiamente dicho sino un medio muy viscoso y eso nos dice que ninguna de las muestras de pectina obtenidas se pueden utilizar para hacer jaleas con una consistencia que permita ser cortada, aunque sí se pueden emplear para hacer preparaciones en las cuales se requiera una buena viscosidad o que se pretenda extender sobre una superficie.

3. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA NARANJA POR COPRECIPITACIÓN CON SALES DE ALUMINIO

Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 64.

Tabla 64. Tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización de la naranja por coprecipitación con sales de aluminio.

| Muestra N° | Grados Brix 20 °C | pH 20 °C | Poder de gelificación |
|------------|-------------------|----------|-----------------------|
| 1 | 64,3 | 2,85 | NG |
| 2 | 65,8 | 2,90 | NG |
| 3 | 64,8 | 2,83 | NG |
| 4 | 65,2 | 2,84 | NG |
| 5 | 65,9 | 2,93 | NG |
| 6 | 64,1 | 3,10 | NG |
| 7 | 64,2 | 2,86 | NG |
| 8 | 65,3 | 2,85 | NG |
| 9 | 65,6 | 2,85 | NG |
| 10 | 64,3 | 3,05 | NG |
| 11 | 65,9 | 3,05 | NG |
| 12 | 65,0 | 2,91 | NG |
| 13 | 64,4 | 2,91 | NG |
| 14 | 64,7 | 2,85 | NG |
| 15 | 65,2 | 2,98 | NG |
| 16 | 65,1 | 3,05 | NG |
| 17 | 65,1 | 3,05 | NG |
| 18 | 65,8 | 2,84 | NG |
| 19 | 64,8 | 2,89 | NG |
| 20 | 65,3 | 3,02 | NG |
| 21 | 64,2 | 3,05 | NG |
| 22 | 65,6 | 2,84 | NG |

Nota: NG = no gelificó.

De los resultados consignados en la tabla 63 podemos derivar las siguientes conclusiones:

1. Aunque las condiciones de pH y sólidos solubles están dentro de las normas, no se produjo la gelificación propiamente dicha, ni con la metodología para pectinas de alto ni de bajo metoxilo en presencia de cloruro de calcio.
2. Este comportamiento puede deberse a que las pectinas contienen muchas cenizas que llevan un alto contenido de material inorgánico, especialmente hierro y aluminio, que interfiere en la formación del gel. Podría pensarse que la presencia de hexametáfosfato de sodio y los clarificantes en ciertas muestras pueden contribuir al cambio del grado de esterificación de los ácidos pectínicos y por lo tanto a este comportamiento.
3. Las pectinas obtenidas con sulfato de aluminio y con cloruro de aluminio se comportaron de igual manera en cuanto se refiere a la formación del gel, y esto refuerza la idea de que la sal inorgánica puede estar formando sales de aluminio con los ácidos pectínicos, lo cual dificulta la formación de la red que origina el llamado gel.

4. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DEL MANGO (CÁSCARAS)

Los resultados obtenidos en las determinaciones de tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los residuos del aprovechamiento industrial del mango pueden verse en la tabla 65. De los resultados consignados en la misma se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Todas las muestras de pectina obtenidas de los residuos del tratamiento industrial del mango tienen un alto poder de gelificación superior a los 75 °SAG.
2. Aunque el pH de varias muestras estuvo alejado de 3 en casi 3 décimas, los geles obtenidos tuvieron buena consistencia y pudieron cortarse y desmoldarse sin ninguna dificultad de los recipientes del ridgelímetro, y algunos de los lotes como el 7, el 10 y el 11 presentaron el mismo poder de gelificación que la pectina patrón.
3. Todas las pectinas pueden catalogarse como de asentamiento rápido, con tiempo promedio de 36 segundos.
4. Aunque las pectinas se catalogaron como pectinas de bajo metoxilo, sus valores de esterificación estaban muy cercanos al 7% y se comportaron como pectinas de alto metoxilo con alto grado de gelificación. En este comportamiento se considera que otros factores como el peso molecular estén influyendo en forma muy importante en el comportamiento de las pectinas del mango en cuanto a gelificación se refiere.

Tabla 65. Tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras).

| Muestra N° | T. asentamiento min. a 30 °C | Caída % | Brix 20 °C | pH 20 °C | G. gelificación ° SAG |
|----------------|---------------------------------|---------|---------------|-------------|--------------------------|
| 1 | 1,1233 | 23,39 | 64,85 | 2,80 | 90 |
| 2 | 0,3157 | 23,39 | 64,85 | 2,90 | 80 |
| 3 | 0,4847 | 23,32 | 64,90 | 2,67 | 110 |
| 4 | 0,2791 | 23,34 | 65,20 | 2,67 | 110 |
| 5 | 0,3806 | 23,33 | 64,80 | 2,65 | 110 |
| 6 | 0,2511 | 23,44 | 64,80 | 2,75 | 90 |
| 7 | 0,1622 | 23,81 | 65,20 | 2,70 | 130 |
| 8 | 0,2934 | 23,39 | 64,80 | 2,60 | 90 |
| 9 | 0,3169 | 23,36 | 65,35 | 2,80 | 90 |
| 10 | 0,3617 | 22,84 | 65,80 | 2,77 | 130 |
| 11 | 0,4105 | 23,02 | 65,35 | 2,75 | 130 |
| Pectina patrón | 0,3842 | 23,45 | 64,67 | 2,67 | 130 |

5. PECTINAS OBTENIDAS DE LA MORA DE CASTILLA (*Rubus glaucus*)

Los resultados obtenidos en la determinación del tiempo de asentamiento y el grado de gelificación de las pectinas obtenidas por los diferentes procesos de extracción a partir de la mora de Castilla se pueden ver en la tabla 66.

De los resultados consignados podemos derivar las siguientes conclusiones:

1. Sobre la base que el grado o poder de gelificación es la cantidad de azúcar en gramos que un gramo de pectina forma un gel de características adecuadas y en condiciones específicas, los valores encontrados que oscilan entre 70,52 y 74,75 °SAG corresponden a pectinas con alto grado de gelificación. Estos valores se encuentran dentro del intervalo de 70 a 250 °SAG que aparece en la literatura (110).
2. El tiempo de asentamiento corresponde a pectinas de asentamiento rápido, a excepción del lote N° 11 y están de acuerdo con las normas de la OMS y la FAO (111).
3. Aunque en algunos lotes el pH del gel se aleja del que se considera aceptable para la prueba de gelificación y tiempo de asentamiento y podría explicar

por qué no se forma un gel con buenas características, hay otros lotes que no gelificaron en los cuales se tiene el pH y el contenido de sólidos solubles dentro de las normas (lotes N° 8 y N° 11) y cuyo fenómeno no puede explicarse sobre la base de estos dos parámetros.

4. Las condiciones adecuadas para la formación de geles con las condiciones adecuadas con las pectinas obtenidas de la mora de Castilla son pH entre 3,0 y 3,3 y sólidos solubles de 65 ± 1 °Brix.

Tabla 66. Tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de la mora de Castilla (*Rubus glaucus*).

| Muestra N° | T. asentamiento min. a 30 °C | Caída % | Brix 20 °C | pH 20 °C | G. gelificación ° SAG |
|-------------------|------------------------------|---------|------------|----------|-----------------------|
| 1 | N.R. | N.G. | 64,0 | 2,60 | N.R. |
| 2 | N.R. | N.G. | 64,0 | 2,81 | N.R. |
| 3 | 5,10 | 24,0 | 65,8 | 3,22 | 70,52 |
| 4 | 2,12 | 20,1 | 65,7 | 3,26 | 74,75 |
| 5 | N.R. | N.G. | 64,5 | 2,56 | N.R. |
| 6 | N.R. | N.G. | 64,5 | 2,91 | N.R. |
| 7 | 4,50 | 23,0 | 66,0 | 3,19 | 66,30 |
| 8 | 5,50 | 23,5 | 65,0 | 3,07 | N.R. |
| 10 | 4,33 | 20,3 | 64,5 | 3,20 | 74,42 |
| 11 | 10,0 | N.R. | 66,0 | 3,08 | N.R. |
| Pectina comercial | 0,256 | 21,4 | 65,0 | 3,24 | 70,78 |

Nota: N.G.= no gelificó adecuadamente. N.R.= prueba no realizada.

6. PECTINAS OBTENIDAS DE LA UCHUVA (*Physalis peruviana*)

Como los contenidos de metoxilo de las pectinas de uchuya obtenidas fueron bajos, se hicieron algunas experiencias de gelificación en las condiciones generalmente empleadas para pectinas de alto contenido de metoxilo y alto contenido de sólidos solubles, y no se obtuvieron geles con características adecuadas para hacer las determinaciones, se decidió cambiar las condiciones de la determinación y tratarlas como pectinas de bajo contenido de metoxilo y tiempo de asentamiento lento, con 35,0% de sólidos solubles y pH 3,0.

Los valores correspondientes al tiempo de asentamiento y el grado de gelificación de las pectinas extraídas de la uchuya con 35% p/p de azúcar, pH 3,0 y 500 ppm de cloruro de calcio, pueden observarse en la tabla 67.

Tabla 67. Tiempo de asentamiento y grado de gelificación de las pectinas obtenidas de la uchuva (*Physalis peruviana*).

| Muestra N° | T. asentamiento min. a 30 °C | Caída % | Brix 20 °C | pH 20 °C | G. gelificación ° SAG |
|----------------|---------------------------------|------------|---------------|-------------|--------------------------|
| 1 | 2,9 | 22,1 | 35,2 | 2,90 | 33,51 |
| 2 | 3,2 | 22,2 | 35,2 | 2,80 | 33,35 |
| 3 | 3,5 | 22,4 | 35,1 | 3,01 | 33,25 |
| 4 | 4,1 | 22,7 | 34,6 | 3,05 | 32,55 |
| 5 | 3,6 | 22,3 | 34,9 | 2,8 | 33,19 |
| 6 | 4,5 | 22,5 | 35,0 | 2,9 | 32,8 |
| 7 (1% T.D.) | 4,8 | 22,1 | 34,7 | 2,6 | 33,51 |
| 7 (5% T.D.) | 5,2 | 22,6 | 34,8 | 2,5 | 32,68 |
| 8 | 4,5 | 22,4 | 34,6 | 2,7 | 33,25 |
| 9 | 4,1 | 22,2 | 35,2 | 2,7 | 33,35 |
| 10 | 4,8 | 22,3 | 35,9 | 2,6 | 33,19 |
| Pectina patrón | 2,0 | 21,2 | 35,1 | 3,7 | 21,20* |

Nota: T.D. = tierra de diatomáceas. * La pectina patrón presentó un valor de 21,20 °SAG promedio de ocho determinaciones.

De los resultados anteriores podemos concluir que:

1. Las pectinas obtenidas de la uchuva en las condiciones de extracción ya presentadas, gelifican bien con un contenido de 35% de sólidos solubles, lo cual las convierte en un producto de mucha utilidad para la fabricación de geles con bajo contenido de sólidos solubles (azúcar) y por lo tanto hipocalóricos, especialmente para la fabricación de productos lácteos, los cuales aportarían el calcio debido a su composición, aunque si se quiere controlar de una manera más precisa las características del gel se podría adicionar el calcio, en la concentración y forma en que se obtuvieron los geles fabricados en esta investigación.
2. Los geles presentan además buenas características de color, transparencia, consistencia y extensibilidad, las cuales resultan inclusive superiores a las características de los geles obtenidos con la pectina patrón.

7. PECTINAS OBTENIDAS DE LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA PIÑA

En los ensayos para determinar el tiempo de asentamiento y el grado de asentamiento y conocer la cantidad de azúcar requerida para las determinaciones, se tuvo en cuenta el contenido neto de AUA y se hicieron varios ensayos entre los cuales se incluyeron tratamientos como pectinas de bajo contenido de metoxilo (112). En estas condiciones, sin embargo, las pectinas no gelificaron, ni tampoco cuando se adicionó calcio.

Se encontró que el lote N° 13 procesado en condiciones especiales (pH 1; relación pulpa: agua 1:2, tiempo de calentamiento para hidrólisis de 45 minutos; y neutralizado al pH de la fruta antes de la concentración) gelificó con 65 °Brix y a pH 3,0; un poder de gelificación de 50 SAG y produjo un gel medianamente aceptable dando un producto de textura suave, olor característico a piña, tiempo de asentamiento rápido.

Otros ensayos de preparación, con los 14 lotes, de geles con 60 °Brix, pH 3,0; considerándolas con un poder de gelificación de 50 °SAG, revelaron que la principal característica de las pectinas de piña obtenidas es la viscosidad.

Estos comportamientos nos permiten concluir que este tipo de pectinas así obtenidas son útiles en la industria de alimentos y la farmacéutica en la elaboración de productos como confituras viscosas, purés de frutas para postres y helados, postres lácteos con frutas, salsas para recubrimientos, productos dietéticos, hipocalóricos y alimentos para diabéticos (91).

CONTENIDO DE FIBRA BRUTA Y RESIDUOS DE LA EXTRACCIÓN

En algunos casos donde el material de partida tiene una estructura fibrosa y deja un gran residuo con mucha fibra como en el de las pectinas de la piña y las del mango, se hizo la determinación del contenido de fibra bruta para ver si se podía establecer alguna relación con la calidad de la pectina y las condiciones de extracción. Los datos correspondientes a las pectinas de la piña se pueden observar en la tabla 68.

Estos datos ponen de manifiesto el mayor poder de extracción que se tiene cuando la hidrólisis se hace a pH 1, lo cual se traduce en una disminución del residuo orgánico o bagazo que deja la extracción acompañado de un aumento en el rendimiento de pectina.

El contenido de fibra bruta representa el residuo orgánico compuesto por sustancias como lignina y celulosa después de someter el material a una hidró-

lisis ácida y a una alcalina (113) (107). El pH 3 favorece la presencia de estos compuestos en el lote de pectina (lote 5) hidrolizado a este pH durante 75 minutos con una relación pulpa:agua 1:3. El bajo contenido de fibra bruta en los lotes hidrolizados a pH 1, indica mayor contenido de fibra soluble que se refleja en características como la acidez, el grado de esterificación, y el contenido de AUA. Esto podría ser empleado para reducir los niveles de colesterol, azúcar, incrementar el volumen del bolo fecal y facilitar el tránsito intestinal, y todos los efectos biológicos propios de la fibra soluble.

En el caso de los procesos de extracción de las pectinas de los residuos de industrialización del mango (cáscaras), se observó que todos los procesos productivos dejaban una gran cantidad de un residuo fibroso, con un gran volumen, que seguramente contiene elementos inorgánicos de importancia nutricional y que por sus características puede emplearse en la fabricación de alimentos para animales, haciendo que en el proceso de producción de las pectinas prácticamente se produzca una materia prima para la fabricación de otros alimentos.

Tabla 68. Contenido de fibra bruta de las pectinas de los residuos de industrialización de la piña.

| Lote N° | pH extracción | Tiempo hidrólisis | Relación pulpa:agua | Fibra % p/p |
|-----------|---------------|-------------------|---------------------|-------------|
| 6 | 1,0 | 45 | 1:1 | Sin fibra |
| 7 | 1,0 | 75 | 1:1 | Sin fibra |
| 13 | 1,0 | 45 | 1:2 | 1,34 |
| 1 | 3,0 | 45 | 1:1 | 1,22 |
| 5 | 3,0 | 75 | 1:3 | 3,73 |
| 9 | 3,5 | 45 | 1:2 | 1,04 |
| Cáscara | - | - | - | 3,87 |
| Unipectin | - | - | - | Sin fibra |

En los procesos productivos se emplearon condiciones muy variadas en cuando a:

1. pH de extracción: 0,5-1; 1,0; 2,2; 2,5; 3,0; 3,2; 3,4; 3,5; 3,6; 4,5; y 11,1.
2. Tiempo de hidrólisis: 24 horas a temperatura ambiente; 30; 45; 60; 75 minutos en la primera y 30 min. en la segunda extracción.
3. Relación pulpa:medio de extracción: 1:1 p/p; 1:2 p/p; 1:3 p/p;
4. Número de extracciones: una y dos.

5. Medio de extracción: agua; agua con 0,0025% p/p de ácido cítrico y 0,15% p/p de calgón; agua con 1,2% p/v de calgón; agua con 2% p/v de calgón, agua con 0,45% p/p de calgón;
6. Medio para separación de la pectina: solución hidroalcohólica ácida con 70 °GL.; soluciones de aluminio con 1% p/p de aluminio a partir del cloruro o del sulfato.
7. Medios de lavado: alcohol etílico de 96% v/v neutralizado; alcohol etílico de 96% v/v ácido a pH 1,0 con ácido clorhídrico; alcohol etílico al 50% v/v; acetona.
8. Agentes de clarificación: Supercell y Tierra de diatomáceas.
9. Agentes para ajuste del pH de extracción: ácido clorhídrico, ácido cítrico, hidróxido de sodio y amoníaco.
10. Temperatura de secado de las pectinas: 40 °C y 10 pulgadas de vacío; 40 °C a 45 °C sin vacío.
11. Agentes de decoloración: Resina de intercambio catiónico Dowex50Wx4 y carbón activado.
12. Reducción del tamaño de partícula a malla 50-80 U.S.P.: molino de martillos, molino de bolas, molino de discos para granos.

Combinando estas condiciones de la manera descrita en detalle en la parte de metodología del proceso experimental, se pudieron obtener las siguientes conclusiones generales:

1. La pectina de naranja denominada como N-1 es de bajo porcentaje de metoxilo, alto grado de esterificación, baja acidez libre, pureza del 48,5%, con bajo contenido de calcio y podría formar jaleas en un medio con bajo contenido de azúcar.
2. La pectina de naranja denominada como N-2 es de pureza alta (75% AUA) muy superior a la del patrón, de alto porcentaje de metoxilo, alto grado de esterificación, acidez libre mayor de 0,5. Su comportamiento en la formación de jaleas con 65% de sólidos solubles está de acuerdo con sus propiedades y puede catalogarse como de rápido asentamiento (2 minutos).
3. La pectina de naranja denominada como N-3 tiene alta pureza (56% AUA) comparada con el patrón, alto porcentaje de metoxilo, bajo grado de esterificación, alta acidez libre y puede catalogarse como de asentamiento rápido. Su contenido de calcio es mayor al de las pectinas N-1 y N-2, y tiene un grado de gelificación inferior a 60 °SAG.

4. La pectina de limón denominada como L-1 es de alta acidez, alto contenido de metoxilo y alto grado de esterificación, tiempo de asentamiento relativamente lento, pureza alta (68,4% AUA) si se le compara con la del patrón y un poder de gelificación inferior a 60 °SAG.
5. La pectina de limón denominada como L-2 es de pureza alta (62,3% AUA) comparada con la del patrón, baja acidez libre y bajo porcentaje de metoxilo, alto grado de esterificación, con un contenido de calcio mayor que el de las otras pectinas de limón, asentamiento relativamente lento y un poder de gelificación inferior a 60 °SAG.
6. La pectina de limón denominada L-3 tiene pureza (52,8% AUA) similar a la del patrón, alta acidez libre, bajo porcentaje de metoxilo, bajo grado de esterificación, asentamiento lento igual a las otras pectinas de limón y un alto contenido de calcio.
7. El patrón comercial tiene pureza de 52,2% AUA, alta acidez libre, porcentaje de metoxilo mediano, bajo grado de esterificación, tiempo de asentamiento medianamente rápido, y poder de gelificación alto (72,6%). Aunque este patrón no puede considerarse como un patrón analítico en un estricto sentido, su calidad es, como se ve, muy comparable a la lograda en las muestras de pectinas obtenidas por los métodos descritos y a partir de los albedos de esas frutas cítricas. Además, en el caso de las pectinas, las comparaciones se hacen con patrones comerciales cuya calidad se conozca o se determine en el laboratorio al mismo tiempo que se hace con las pectinas en estudio.
8. La pectina de naranja denominada V. Washington (2) tiene pureza (42,8% AUA) inferior a la del patrón, alta acidez, bajo porcentaje de metoxilo, bajo grado de esterificación y asentamiento lento, alto contenido de calcio y un poder de gelificación inferior a 60 °SAG.
9. La pectina de naranja Lerma tiene pureza (50,1% AUA) ligeramente por debajo de la del patrón, alta acidez, muy similar a las otras pectinas de naranja obtenidas por el mismo procedimiento (método N° 3), bajo porcentaje de metoxilo, bajo grado de esterificación, asentamiento rápido, alto contenido de calcio y bajo poder de gelificación.
10. Las pectinas de G. Fletcher y G. Foster tienen alta pureza (74,4% y 68,2% AUA respectivamente) alta acidez, alto porcentaje de metoxilo, grado de esterificación mediano (70,8% y 71,1% respectivamente), alto contenido de calcio que es mayor en la pectina de grapefruit Fletcher.
11. La pectina denominada como muestra comercial Colcítricos tiene baja pureza (46,2% AUA), alta acidez, bajo porcentaje de metoxilo, bajo grado de esterificación, rápido asentamiento, y poder de gelificación inferior a 60

°SAG, con un contenido de calcio muy parecido al de la pectina comercial de 150 °SAG y rápido asentamiento de la Sunkist Growers.

12. La extracción de las pectinas de los albedos de naranja V. Washington empleando los métodos N° 1 y N° 3 tienden a producir pectinas con pureza inferior a la del patrón.
13. El método N° 3 produce pectinas con pureza mayor a la del patrón si la materia prima es la toronja (grapefruit Fletcher y grapefruit Foster), y menor si se extraen de naranja.
14. La extracción de la pectina a partir de los albedos de las frutas cítricas por los métodos N° 1 y N° 2, tiende a producir pectinas de calidad diferente a las obtenidas aplicando métodos similares pero a partir de los residuos de industrialización de la naranja, especialmente en cuanto a rendimiento, contenido de AUA, grado de esterificación, cenizas y composición de las cenizas.
15. El método de extracción N° 2, aplicado a los frutos cítricos, tiene rendimiento intermedio, no produce tanto daño térmico a las pectinas, no requiere mucho tiempo y extrae pectinas de buena calidad.
16. Desde el punto de vista del color, es mejor obtener pectinas procesando el material fresco, porque produce pectinas de color claro mientras que cuando la extracción se hace a partir del mismo material seco y estabilizado, las pectinas obtenidas son de color café. Sin embargo el proceso de estabilización aumenta la vida media de la materia prima vegetal y la cantidad de líquido extractor puede reducirse, lo cual se refleja en menos tiempo para la concentración del extracto y por lo tanto menos daño térmico durante la extracción. Además el escaldado destruye las enzimas pectinolíticas y por lo tanto estabiliza la pectina.
17. Las pectinas de los residuos de industrialización de la naranja, obtenidas a pH 2,2 tienen una calidad superior a las obtenidas a pH 4,5 y pH 11,1; especialmente en cuanto al contenido de metoxilo que es mayor, a una menor cantidad de cenizas totales y a un menor contenido de calcio.
18. El proceso de concentración del extracto de pectina, cualquiera que sea el material vegetal de partida, disminuye la cantidad de alcohol necesaria para la precipitación de la pectina y por lo tanto disminuye los costos por este concepto, unido al hecho de que a mayor cantidad de alcohol más tiempo y más energía (vapor) se gastará en su recuperación parcial, con aumento considerable de las pérdidas de alcohol en el proceso de la destilación del solvente. Adicionalmente la cantidad recuperada de pectina es mayor y esto también incide en los costos del proceso.

19. El Supercell empleado como material clarificante es más eficaz que la tierra de diatomáceas, y el color de las pectinas obtenidas es más claro, aunque aumente los requerimientos del sistema de filtración.
20. En la coprecipitación de las pectinas con sales de aluminio se considera muy importante la elección del tipo de sal de aluminio, así como su calidad para poderla tomar como fuente del ión aluminio, sin contaminar el extracto y la pectina con los materiales adjuntos a la sal de aluminio. Desafortunadamente las sales de aluminio, especialmente el sulfato, disponibles en el mercado no son las más indicadas para el proceso de la coprecipitación debido a su alto grado de impurezas.
21. El empleo de la sal de aluminio en solución acuosa seguida por filtración para eliminar las impurezas insolubles de mayor densidad, mejoró su calidad y por tanto la calidad de las pectinas con ella obtenidas.
22. En las pectinas de naranja obtenidas por coprecipitación con sales de aluminio, el hierro demostró ser el mayor contaminante y posiblemente uno de los agentes que más interfiere en la calidad de la misma.
23. En el proceso de obtención de las pectinas por coprecipitación con sales de aluminio, el pH demostró ser uno de los parámetros de más influencia en el rendimiento, el porcentaje de metoxilo, el grado de esterificación, el peso equivalente y el poder de gelificación. De esto se deduce la importancia de un correcto ajuste del pH y la verificación con un potenciómetro bien calibrado.
24. La cantidad de alcohol ácido empleada para la remoción del aluminio debe ser lo suficientemente grande, con un número adecuado de lavados repetidos en pequeños volúmenes, para garantizar pruebas con resultado negativo para la presencia del aluminio en el líquido de lavado y por lo tanto en la pectina obtenida por este método.
25. La acetona empleada para lavar la pectina después de los lavados con alcohol disminuye la cantidad de agua residual, y así facilita el secado a la vez que produce pectina más blanda y más fácil de moler y menos expuesta a daño térmico por calentamiento durante el secado, roce y efecto puramente mecánico durante la molienda, aumentando la recuperación en esta etapa del procesamiento y mejorando la calidad total.
26. El secado es una etapa muy importante en la línea general de producción de las pectinas y por eso debe tenerse muy en cuenta el diseño y la capacidad del secador, rotando adecuadamente las bandejas para hacer que el proceso de secado sea lo más homogéneo posible, cuidando además que los materiales en proceso de estabilización y de secado no se adhieran tanto a las superficies de secado y su recuperación sea lo más cercana al 100%,

en un tiempo y a una temperatura que afecte lo menos posible a la molécula de pectina. Por estas razones se recomienda emplear temperaturas máximas de 60 °C con circulación de aire o 40 °C con vacío, para reducir el tiempo de secado.

27. La subdivisión del tamaño de partícula de la pectina por medio de la molienda también es muy importante y de ella depende su estabilidad y su comportamiento tecnológico. Cualquiera que sea el sistema empleado debe evitarse el sobrecalentamiento por fricción, por los daños que esto puede causar a este compuesto de naturaleza de carbohidrato. De los ensayos: molino de martillos, molino de bolas, mortero de porcelana y molino de discos para granos, se encontró que los más convenientes son este último y el molino de martillos, aunque éste produce más calentamiento que el de discos. En ambos casos es necesario hacer una molienda gradual para evitar daño térmico, que puede completarse en dos moliendas seguidas.

En el caso del molino de bolas, el proceso es demasiado lento, la adherencia a las bolas y al interior del molino es muy grande y, por consiguiente, la facilidad y el grado de recuperación de la pectina molida no son los mejores por este proceso que además es discontinuo. La molienda con mortero está limitada a cantidades muy pequeñas. En todos los casos de molienda es necesario emplear un sistema de selección de la pectina pulverizada, por tamaño de partícula cuyos valores pueden oscilar entre mallas 50 y 80 U.S.P.

28. Las pectinas obtenidas a partir de los residuos de industrialización de la naranja (producción de jugo) por coprecipitación con sales de aluminio presentaron un alto contenido de impurezas que se considera que pudieron provenir del sulfato de aluminio grado industrial empleado junto con las aportadas por los clarificantes y los propios del material vegetal empleado. Dentro de los contaminantes se destaca el hierro, el cual puede interferir directamente en la formación de los geles de la pectina.

La cantidad de sustancias inorgánicas presentes obliga a extremar los cuidados en los lavados ácidos para retirar en forma suficientemente eficaz los iones como sales solubles, aumentando con esta operación obligatoria los costos del proceso. El empleo de cloruro de aluminio (R.A.) como fuente del metal mejora la calidad de la pectina pero su uso a escala industrial podría resultar inconveniente por el aumento tan considerable de los costos de producción comparativamente con la mejora del rendimiento.

29. Las mejores condiciones, dentro de las ensayadas, para la extracción de la pectina presente en los restos de las naranjas sometidas a la extracción del jugo, por coprecipitación con sales de aluminio fueron: estabilización por escaldado, pH de hidrólisis 2,2; hexametáfosfato de sodio como coadyuvan-

te de extracción al 0,45% p/p; pH de 4,6 en la coprecipitación con solución de sulfato de aluminio filtrada, de manera que proporcione 1% p/p de aluminio, clarificación con Supercell.

30. En el control de la calidad de las pectinas obtenidas por coprecipitación con sales de aluminio, se encontró que la determinación del contenido de ácido anhidrourónico por el método del carbazol requiere aproximadamente la décima parte del tiempo necesario que cuando se hace por el método de la decarboxilación. Sin embargo el método del carbazol es más riesgoso por el uso de ácido sulfúrico concentrado y el mayor número de condiciones que es necesario tener bajo control. En el método de decarboxilación interfiere el CO₂ atmosférico, produciendo resultados más altos que los hallados por el carbazol.
31. En la determinación del contenido de metoxilo, se encontró que los valores encontrados por el método del ácido cromotrópico son menores a los producidos por titulación con soda, debido posiblemente a las interferencias causadas por la presencia de iones bivalentes y trivalentes (Al⁺⁺⁺), capaces de formar hidróxidos en reacciones con velocidades de muy difícil control que impiden la estabilización del potenciómetro durante la titulación.
32. Se pudo comprobar experimentalmente que es posible obtener pectinas de buena calidad a partir de los desechos industriales (cáscaras) del procesamiento del mango común, con la ventaja indudable de que el residuo de la extracción de las pectinas puede convertirse en materia prima para otros procesos de producción igualmente importantes como el de alimentos concentrados para animales, y esta posibilidad se vuelve aun mucho atractiva si se tiene en cuenta que esos residuos representan el 50% en peso del mango, y de ese valor el 50% en peso se puede emplear para la extracción de las pectinas. Estos residuos podrían emplearse también para fabricar medicamentos o alimentos que proporcionen fibra.
33. Las condiciones de extracción de las pectinas de mango que produjeron pectina con la mejor calidad fueron: pH de hidrólisis 3,2; tiempo de hidrólisis 75 minutos.
34. El empleo de hexametáfosfato de sodio también permite obtener pectinas de mango de buena calidad y un aumento de 23% a 24% el rendimiento, aunque la cantidad de ácido clorhídrico necesario para ajuste del pH se duplica, así como también se aumenta la cantidad de alcohol necesaria para su remoción. En el caso de las pectinas de la mora de Castilla no se recomienda el empleo del calgón, porque no aumenta el rendimiento y por el contrario se convierte en factor de contaminación que disminuye la calidad de la pectina.

35. Se considera que aunque el estado de maduración del mango y las condiciones de cultivo de la fruta son determinantes en la calidad de la pectina obtenida, el control de la calidad de las cáscaras de manera completamente eficiente es muy difícil de lograr. Existe sin embargo relación importante entre la calidad de la pectina extraída de las cáscaras del mango y las condiciones del proceso, así, para cada pH de extracción hay un tiempo óptimo de hidrólisis y para cada tiempo de calentamiento de extracción hay un pH óptimo de hidrólisis. Por otra parte, pequeñas variaciones en las condiciones de extracción no afectan el rendimiento en forma significativa, pero sí la calidad de las pectinas obtenidas.
36. No se recomienda hacer varias extracciones del mismo material especialmente por razones de costo del proceso, rendimiento en cada extracción y el daño térmico de la pectina de mango o de mora de Castilla.
37. Las condiciones para lograr el mayor rendimiento en los procesos de extracción de la pectina de la mora de Castilla son: pH de hidrólisis 3,6; tiempo de calentamiento en la extracción: 45 minutos y relación pulpa:agua 1:3 p/p.
38. El pH de la hidrólisis influye en el rendimiento de la extracción, el peso equivalente y la acidez libre de las pectinas de mora de Castilla. Los mayores rendimientos se obtuvieron a pH 3,6, y la pectina así obtenida presenta la más alta acidez libre y el más alto peso equivalente.
39. Las condiciones de extracción, a partir de la mora de Castilla, para las pectinas de alto metoxilo, tiempo de asentamiento rápido y alto grado o poder de gelificación son: pH 3,6; tiempo de hidrólisis 45 minutos y relación pulpa:agua 1:1 p/p. De acuerdo a los parámetros establecidos por la OMS y la FAO las pectinas obtenidas de la mora pueden catalogarse como de alto contenido de metoxilo y tiempo de asentamiento rápido.
40. El proceso de extracción de las pectinas de la mora se puede controlar con base en la acidez del medio de extracción así: para pectinas de bajo metoxilo pH 2,2 y para pectinas de alto metoxilo pH 3,6.
41. Uno de los problemas más visibles en la calidad de la pectina de la mora de Castilla fue el color. El empleo de la resina catiónica Dowex 50WX4, aunque produce decoloración adecuada y sobretodo purificación o mejoramiento de las características de calidad de la pectina, se considera que el proceso sería muy costoso.
42. En los procesos de extracción de las pectinas de la uchuva se obtuvieron pectinas de bajo contenido de metoxilo, bajo poder de gelificación y de asentamiento rápido, lo cual las hace muy útiles para la obtención de geles con bajo contenido de sólidos solubles (35% o menos) y en la preparación de productos lácteos.

43. Las mejores condiciones de extracción de las pectinas de uchuva son: pH de extracción 3,2; tiempo de hidrólisis 75 minutos; relación pulpa:agua 1:1 p/p y temperatura de hidrólisis 90 °C, en las cuales se obtiene un buen rendimiento, disminución notable del color con respecto a los demás lotes y con un contenido de AUA más alto, con un mayor número de grupos esterificados con grupos metoxilo y muy probablemente con otros grupos como etoxilo, amida etc. que la pectina patrón.
44. En los diferentes procesos de extracción de la pectina de uchuva se encontró relación entre las condiciones de obtención y la calidad de la pectina, excepto en el caso de la viscosidad absoluta. Además el uso de tierra de diatomeas, Supercell y hexametáfosfato de sodio no demostraron tener influencia decisiva en la calidad del producto final.
45. En los procesos de obtención de la pectina de los residuos de industrialización de la piña se pudo comprobar que el producto obtenido es de buena calidad, si se compara con pectinas de uso industrial disponibles en el mercado colombiano. Además permite recuperar, de ese residuo que representa el 60% en peso que se considera basura, la pectina y un 40% de residuo fibroso con posibles aplicaciones en la fabricación de alimentos concentrados para animales, otros bienes de consumo y aun medicamentos.
46. El rendimiento de pectina a partir de los desechos del procesamiento de la piña es bajo, pero se ubica dentro del promedio de los producidos a partir de cáscaras de mango, naranja y limón o de frutas enteras como mora y uchuva.
47. La pectina obtenida de piña, por hidrólisis a pH 1,0, presenta un porcentaje alto de extracción de sustancias pécticas, con bajo contenido de materia inorgánica y valores elevados de acidez y bajo grado de esterificación.
48. En el proceso de extracción, la neutralización relativa, previa a la concentración del extracto, aporta estabilidad al material y se refleja en características de calidad como el contenido de ácido anhidrouónico (AUA), peso equivalente y grado de esterificación.
49. En los procesos de extracción de la pectina de piña se observó que al aumentar el tiempo de precipitación se obtiene un coágulo más firme, con bordes definidos y de más fácil manipulación, lo cual disminuye las pérdidas de pectina en el proceso. Por otro lado se verificó que el material no requiere la estabilización diaria por escaldado, ya que la inactivación de las enzimas pectinolíticas y otras que puedan ocasionalmente atacar las pectinas se logra por medio de los diferentes pasos térmicos del proceso. Por el contrario, el escaldado afecta el color de la pectina y lo hace más oscuro.

50. Las pectinas obtenidas de la piña demostraron ser de bajo contenido de metoxilo y por lo tanto no gelifican en condiciones estándar de 65% de sólidos solubles, pero muestran características tixotrópicas cuando se preparan geles a 50 °SAG, 60% S.S. y a pH 3,0.
51. Por su contenido de metoxilo pueden emplearse en la fabricación de geles con bajo contenido de sólidos solubles y bajo poder calórico, con muchas aplicaciones en la preparación de productos azucarados derivados de frutas y de productos lácteos.
52. La obtención de pectina con alto contenido de ácido anhidourónico % AUA, se logra al hidrolizar el material al pH natural de la fruta (pH 3,4) durante 45 minutos con una relación pulpa:agua 1:2 p/p (lote N° 9) o a pH 1,0; manteniendo los demás parámetros iguales a los anteriormente enunciados.
53. La cromatografía de gases permite la valoración del metanol proveniente de los ésteres con los grupos carboxilo de los ácidos pectínicos, con la muestra preparada por hidrólisis ácida o alcalina, empleando una columna capilar, detector FID y como patrón interno n-propanol.
54. La valoración del metanol por CFG corroboró, en el caso de las pectinas de uchuva y de piña, el bajo grado de esterificación con metanol obtenido por el método colorimétrico. Se puede suponer la presencia de otros agentes esterificantes en la molécula, lo cual explicaría la obtención de resultados altos de esterificación por el método volumétrico generalmente empleado a nivel internacional para la cuantificación del contenido de metoxilo y grado de esterificación.
55. La inclusión de esta metodología instrumental y moderna (CFG) aplicada en el establecimiento de la calidad de las pectinas, se considera un aporte importante, al poder conocer más específicamente el grado de esterificación con metanol, el cual es un parámetro decisivo en el conocimiento de la calidad de las pectinas extraídas y por lo tanto de su uso potencial.

CONCLUSIONES GENERALES

De toda la experiencia obtenida en el manejo de los materiales y los procesos productivos, así como de todo el control de calidad de las pectinas obtenidas en lo referente a rendimiento, contenido de humedad, cenizas totales, cenizas insolubles en ácido, alcalinidad de las cenizas, contenidos de calcio, magnesio, hierro y aluminio, contenido de metoxilo y de etoxilo, peso equivalente y acidez libre, grado de esterificación, contenido de ácido anhidrouónico (AUA), comportamiento reológico, viscosidad relativa y viscosidad absoluta, tiempo de asentamiento y poder de gelificación y de las mejoras o cambios en las metodologías para determinar tanto su calidad como el efecto de las condiciones de extracción sobre la calidad de las pectinas obtenidas, se pueden obtener las siguientes conclusiones globales:

1. Es perfectamente posible obtener pectinas de materiales colombianos y particularmente de los residuos del aprovechamiento industrial de frutas colombianas, tal como se observa en esta presentación unificada de los resultados logrados durante el desarrollo de varios proyectos de investigación, adelantados con los propósitos primordiales de conocer las condiciones del proceso de obtención y las influencias que las variaciones en ellas pueden causar sobre la calidad de las pectinas obtenidas, la productividad de los procesos, la calidad de las diferentes pectinas en el material vegetal y de las extraídas, en procesos tecnológicos a escala de laboratorio y de planta piloto con las posibilidades de ser empleadas especialmente en la industria de alimentos y en la industria farmacéutica. El uso racional de los desechos industriales es, además de necesario, muy conveniente para la agroindustria de un país como Colombia que debe defender su medio ambiente y enfrentarse permanentemente y de manera creciente al reto de la globalización y la apertura de los mercados.
2. Esta serie de trabajos permitió conocer las condiciones o cualidades de las pectinas presentes en materiales como la uchuva, la mora y la piña, frutas ampliamente empleadas para la producción de alimentos como jaleas y mermeladas, pero sin tener un conocimiento completo de sus características de calidad, sobre bases científicas y experimentales de la naturaleza de las pectinas que contienen, que son los compuestos más importantes en esas formas de alimentos y que hacen posible su preparación.

3. También se logró elucidar la naturaleza, calidad y comportamiento de las pectinas presentes en muchos materiales provenientes del procesamiento industrial de las frutas que, como la cáscara del mango o la parte que se separa de la piña que es un poco más de la cáscara de la fruta, o los residuos de la extracción del jugo de la naranja por procesos industriales ya muy conocidos, hechos en circunstancias de origen de la fruta (Colombia) y en las circunstancias tecnológicas de las pequeñas y medianas industrias del ramo y locales en las cuales se producen. Con este conocimiento y con estos ensayos hechos a nivel de planta piloto, se podrá proceder a escalar su producción a nivel industrial.

Estos materiales, considerados hasta ese momento como residuos del procesamiento o “basura”, se convirtieron en materia prima indispensable para el proceso de obtención de las pectinas, con el atractivo de que, aún después de su extracción, el residuo puede convertirse nuevamente en materia prima para la preparación de otros alimentos como los concentrados para animales, en una línea de recuperación de materiales muy importantes en los procesos tecnológicos, con un manejo muy apropiado para defender el medio ambiente y con un componente educativo e industrial en la medida en que nos obliga a mirar esos residuos o basuras en forma muy diferente, al tiempo que se convierte en expectativa de desarrollo industrial en Colombia.

4. En otros casos los materiales vegetales empleados corresponden a cepas con origen en el extranjero (naranja Valle Washington, naranja Lerma, Grapefruit Fletcher, Grapefruit Foster) pero cultivadas en el suelo colombiano en la granja experimental del ICA (Tibaitatá), en condiciones conocidas y controladas, cuyo material se manejó de manera muy especial para poder conocer las características de calidad de las pectinas extraídas del albedo de las frutas a escala de laboratorio y ver cómo los diferentes procesos de extracción afectaban las calidades de las pectinas obtenidas.
5. En lo referente al manejo de los materiales vegetales como los residuos del aprovechamiento industrial de la naranja, el mango, la piña, etc. se pudo establecer que es conveniente que sean frescos porque se obtienen pectinas más blancas y con una composición lo más cercana posible a su naturaleza en el material vegetal. Sin embargo, el deterioro natural de esos materiales vegetales se puede controlar por almacenamiento refrigerado, escaldado y secado (pectinas de naranja), aunque el tiempo de almacenamiento refrigerado no pueda ser muy prolongado y los procesos térmicos con fines de estabilización (escaldado y secado) tengan que afectar necesariamente la calidad de la pectina en parámetros como el color y en otras características de procesamiento como la facilidad de disminución del tamaño de partícula o pulverización de las pectinas.

6. La planta productora de pectina, considerando estas circunstancias, debe proyectarse con una capacidad y unas facilidades que permitan idealmente procesar todo el material fresco de que se disponga, aunque debe contar también con facilidades para un almacenamiento refrigerado de las mismas características del normalmente empleado para frutas (0 °C a 10 °C), que disponga de estufas o medios de secado tanto del material como de las pectinas extraídas, maquinaria para disminuir el tamaño de partícula hasta malla 50-80 U.S.P., que, además de ser relativamente rápido, no cause daño a la pectina extraída ni en el color ni en sus características de calidad como su contenido de AUA o su grado de esterificación; que además cuente con el equipo para seleccionar, lavar, cortar, enfriar, extraer en caliente, filtrar, prensar, concentrar los extractos de pectina y para recuperar el alcohol empleado en la precipitación y los lavados y además que la planta emplee el vapor como fuente primordial de energía y si se desea o es posible pueda manejar adecuadamente los residuos provenientes de la recuperación de la pectina y que se van a emplear para procesos productivos de otros bienes como alimentos concentrados para animales o materiales de construcción de vivienda. Además, se requiere contar con un buen laboratorio de control de calidad para lo relacionado con lo fisicoquímico y lo microbiológico, con elementos de uso común y con instrumental que incluya equipos para determinaciones de viscosidad, poder de gelificación, colorimétricas, por cromatografía de gases y si es posible HPLC.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hui Y.H.; *Encyclopedia of Food Science and Technology*; Jhon Wiley and Sons Inc.; N.Y. pp. 2039-2043; 1996.
2. Rankes, M., *Manual de la industria de los alimentos*; Ed. Acribia, Zaragoza, España; pp. 393-394; 429; 1993.
3. Glickman, M.; *Gum technology in the food industry*, Academic Press, New York, 159; 1959.
4. Kertesz, Z. I.; *The pectic substances*, Interscience Publishers, New York, 1951.
5. Joslyn, M. A.; "The chemistry of protopectin: A critical review of historical data and recent developments"; *Advances in Food Research*, 11, 1; 1962.
6. Fishman, M. L.; Jen, J. J.; *Chemistry and function of pectins*; Campbell Institute for Research and Technology, 1986.
7. Ulvskov, P.; Borkhardt, B.; Nellemamn, L. et al; *DIAS*, Copenhagen, Dinamarca, 1998.
8. Sims, A.; Bacic, B.; *Phytochemistry*; 38, 1397-1405; 1995.
9. Kerr, W.L.; Wicker, L.; *Proton exchange in high methoxy and low methoxy pectins*; Department of Food Science and Technology, University of Georgia, Athens, U.S.A., sept. 2000.
10. Visser, J.; Voragen, A.G.J.; *Pectins and pectinasas*; *Progress in Biotechnology*; International Symposium, Wageningen, The Netherlands, sept. 25; 2000.
11. Salisbury, F.; Ross, C.; *Fisiología vegetal*. Grupo Editorial Iberoamericana pp. 10, 336; México, 1994.
12. Lyndon, R.F.; *Plant Development*; Unwin Hyman London; p. 181; 1990.
13. Taiz, L.; Eiger, E.; *Plant Physiology*. The Benjamins/Cummings Publishing Company, California, pp. 16; 22-24; 1990.
14. Borgstrom, G.; *Principles of Food Science*; The MacMillan Company, London, 2, 48; 1968.

15. Graham, H.; *Food Colloids*; The AVI Publishing Company Inc.; New York, p. 418; 1977.
16. Hercules Incorporated, *Food Gums Group*, Wilmington, U.S.A., sept. 23, 2000.
17. *Code of Federal Regulations*; title 21; Volume 3, Parts 170-199; U.S. Government Printing Office; Abril 1; 2000.
18. McCready, R.M.; *Food Science and Technology. A series of Monographs*. Edited by Maynard A. Joslyn, New York, Pág 565-593; 1970.
19. Doesburg, J. *Pectic substances in fresh and preserved fruits and vegetables*. Institute for Research on Storage and Processing of Horticultural Produce. Netherlands; pp. 10, 15, 19, 20, 46-51; 1965.
20. Bernal, C.; *Caracterización de la pectina en la Pasiflora quadrangularis (Badea)*, Tesis Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química; pp. 21-24; 1985.
21. Bermúdez, S.; Medina, S.; *Estudio preliminar para la obtención de azúcares fermentables a partir de cáscara de piña, via enzimática*. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia; Facultad de Ingeniería; pp. 2-5; 1993.
22. Askar, A.; Treptow, H.; *Quality in Tropical Fruit Processing*; Springer Verlag, p. 41; 1993.
23. Pedersen, J. K.; *Pectin, Encyclopedia of Food Technology*, The AVI Publishing Company Inc.; Connecticut, 2, 684; 1974.
24. Hoefler, A. C.; *Pectin, Chemistry, Functionality and aplicaciones*; Hercules Incorporated, Foodgums Group, Wilmington, U.S.A.; Agosto de 2000.
25. Sweeten, M.K.; *Jellies, Jams, Preserves & Butters*; Texas Agricultural Extension Service; The Texas A&M University System; Oct. 2000.
26. North Dakota Extension Service, Abril 1995.
27. Napier, K.; *American Council of Science and Health*; 1998.
28. Acosta, G.; *Comportamiento de la pectina de la pulpa de guayaba conservada con bisulfito de sodio*. Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, 1984.
29. Rincón, L.; *Estudio de factibilidad de obtención de pectina a partir de desechos cítricos*, Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia; 1990.

30. Hercules Incorporated Ltd.; U.S.A.; *General Properties of Pectin*; Sept. 2000.
31. Joslyn, M.A.; *Methods in Food Analysis*, Academic Press, New York, 182; 1962.
32. McCready, R.M.; Shepherd, A.D.; et al.; *Determination of citrus pectic substances by optical rotation*; *Anal.Chem.*; 23, 975; 1951.
33. Doesburg, J.J.; Grevers, G.; *Setting time and setting temperature of pectin jellies*; *Food Research*, 25, 634; 1960.
34. Smit, J. B.; Bryan E. F.; "Ester content and jelly pH influences on the grading of pectins"; *J. Food Science*; 33, 262; 1968.
35. Harvey, H. G.; *Gels with special reference to pectin gels*; *British Food Manufacture*, 30, 23; 1968.
36. McCready, R.M.; Owens, H.S.; *Alkali-hidrolized pectins are potencial industrial products*, Part I, *Food Industries*, 2, 69; 1944.
37. Baker, G.; *High-polymer pectins and their deesterification*; Mrak, E.; *Advances in Food Research*, Academic Press, New York, 1, 396, 1965.
38. Hulme, A. C.; *The biochemistry of food and their products*, Academic Press, London, 1, 53; 1970.
39. Joseph, G.H.; Baier, W. E.; *Methods of determining the firmness and setting time of pectin test jellies*. *Food Technology*, 3, 18; 1949.
40. Hercules Incorporated Lt.; *Food Gums Products Description*, General Properties of Pectin, Agosto; 2000.
41. Braverman, J.B.; *Los agrios y sus derivados*, Aguilar S.A., Madrid, España, 1952.
42. Joslyn, M. A.; *Methods in Food Analysis*, Academic Press, New York; 195; 1982.
43. Cox, R.E.; Higby, R.H.; *A better way to determine the jelling power of pectins*; *Food Industries*, 16, 72, 1944.
44. Walton, E. D.; Sinclair, B.; *The orange. Its biochemistry and physiology*; Academic Press, New York, 191; 1961.
45. Jenkins, J.; Hansen, K.; Plastow, G.; et al.; *Exploitation of microbial pectinolytic enzyme specificity in pectin manufacturing and other agroindustrial processes*; Institute of Food Research, Inglaterra, Abril 2000.

46. BeMiller, J.; Whistker, R.; *Carbohydrates Food Chemistry*, N.Y.; Pág 157-224; 1995.
47. Anderson, J; Deskin, B.; *The Nutrition Bible*; William Morrow and Company, Inc.; 1995.
48. Lenard, A.; Labrowska, R.; *Osmotic dehydration of apples with polysaccharides coating*; FSTA(Abs); Polish Journal of Food and Nutrition Science; 6/47(4) pp. 105-112; 1997.
49. Tzurkva, J. K.; SCS Ltd.; Pernik, Bulgaria; 2000.
50. Kidd, P. M.; "A new approach to metastatic cancer prevention: Modified citrus pectin (MPC), A unique pectin that blocks cell surface lectins"; *Alt. Med. Rev.* 1:4-10; 1996.
51. Pasquier, B.; Armand, M.; Castelain, C.; et al.; "Emulsification and lipolysis of triacylglycerols are altered by viscous soluble dietary fibres in acidic gastric medium in vitro"; *Biochem J.*; 316, 269-275; 1996.
52. National Cancer Institute, U.S.A.; 1998.
53. Hark, L.; American Heart Association, Sept. 2000.
54. Iwai, H.; Kikuchi, A.; Kamada, H.; *J. Biol. Sciences*, 18; 561-566; 1999.
55. Adkin, D.A.; Kenyon, C.J.; "The use of scintigraphia to provide 'proof of concept' for novel polysaccharide preparation designed for colonic drug delivery". Med Line (Abs). *Folia Med Plovdiv*; 39 (1) 39-43; 1997.
56. Grudeva, P.; Krachanova, M.; "Application of soluble dietary fibres in treatment of hyperproteinemias"; Med. Line (Abs); *Folia Med Plovdiv*; 39 (1); 39-43; 1997.
57. Naggar, V.F.; Ismail, F.A.; Boraie, N.A.; "Pectin, a possible matrix for oral sustained-released preparations of water-soluble drugs". *IPA. STP Pharma Science*; 2(3); 227-234; 1992.
58. Tazawa, K.; Okami, H.; "Anticarcinogenic action of apple pectin on fecal enzyme activities and portal prostaglandine E2 levels in experimental rat colon carcinogenesis"; Med Line (Abs). *J. Exp. Clin. Cancer Res. Mar.*; 16 (1), 33-8; 1997.
59. Kim, M.; Atallah, M.T.; "Pectin with low molecular weight increases absorption of F58 in growing rats". *Journal Nutr.*; U.S.A.; 126 (7); 1883-90; Jul.; 1996.

60. Finkel, Y.; Brown, G.; “The effects of a pectin supplemented elemental diet in a boy with short gut syndrome». *Acta Paediatr. Scand.*; 1990 Oct.;79(10); 983-6; Sweeden.
61. Shevedunova, L.N., “The efficacy of the internal use of the slavyanovsk mineral water and pectin extract in the combined health resort treatment of children exposed to radiation action”; *Vop-kurortol_Fizioter_Lech_Fiz-Kult.*; 1195 Jan-Feb(1):36.Rusia.
62. Coffin, D.; “Biodegradables films fabricated from mixtures of pectin and polyvinyl alcohol”. *New Technology*. Red Internet; 1995.
63. Jiang, Yh.; Lupton, J. R.; “Dietary fat and fiber deferentially alterintracellular second messengers during tumor development in rat colon carcinogenesis”; *England*. 17(6): 1227-33; Jun. 1996.
64. Pienta, K. J.; et al.; “Inhibition of spontaneous metastasis in a rat prostate cancer model by oral administration of modified citrus pectin”. *Journal Natl. Cancer Institute*; U.S.A.) 87(5): 348-53. Mar.; 1995.
65. Life Net Inc.; 1996.
66. *Committee on Food Chemical Codex*, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, Washington, 2000.
67. Jukes,D.; European Scientific Committee; 1996.
68. Medina, G.; *Caracterización de las pectinas de papaya y mora de Castilla*; Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, 1976.
69. Posada, J.E.; *Pectina de origen cítrico*; Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, 1976.
70. Cárdenas, O.: *Aprovechamiento de productos de la osmodeshidratación en el mejoramiento de las características sensoriales de conservas de piña en almíbar*. Tesis, Universidad Nacional de Colombia; Especialización Ciencia y Tecnología de Alimentos; pp. 24-28; 1995.
71. Serrana, M.; García, M.; *Respuesta del cultivo de la piña Ananas comosus a las aspersiones foliares con nitrato de potasio, boro y aminoácidos en Villavicencio, Meta*. Tesis, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Agronomía, pp. 19-26; 1996.
72. Ferreira, S.; “Antocianinas en uvas variedad Niabell”, *Revista de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, Universidad Nacional de Colombia, Vol. 2, N° 1, Julio 1972.

73. The British Drug Houses Ltd.; *Resinas de Intercambio Iónico*. Cuarta Edición. Pole England; Madrid, España, 1964.
74. *Enciclopedia of Food Sciences*; Food Technology and Nutrition, Academic Press; U.S.A.; pág 3487-3495; 1993.
75. Angulo, R.; *Curso de frutales*; Gerencia Regional ONU, Capítulo IX, Federación Nacional de Cafeteros, Santafé de Bogotá; p. 110; 1989.
76. McComb, E. A.; McCready, R.M.; “Colorimetric determination of pectic substances”; *Methods Carbohydrate Chem.*; 5, 167; 1965.
77. Pruthi, J.S.; Mookerji, K.K.; Lal, G.; “Studies on the dehydration of guava for subsequent recovery of pectin during off-season”, *Central Food Tech. Res. Inst. Mysore, India*, 1960.
78. McComb, E. A.; McCready, R. M.; “Determination of acetyl in pectin and in acetylated carbohydrate polimers”; *Anal. Chem.*; 29, 819; 1957.
79. Owens, H. S.; McCready, R. M.; y col.; “Methods used at the Western Regional Research Laboratory for the extraction and analysis of pectic materials”; U.S. Dept. Agr.: *Bur. Agri. Ind. Chem.* AIC-340; 1952.
80. A.O.A.C. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*, 9 ed.; Association of Official Agricultural Chemists, Editorial Board; Washington D.C.; 716; 1960.
81. Valle, F. J.; Barban, M.F.; “Métodos comparativos de determinación de óxido de hierro en materiales refractarios”. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*; 13; pág 13-27; 1974.
82. Pearle, A.; *Identidad y calidad de los alimentos frutihortícolas industrializados*. Tomo II. Recopilación Técnica. Provincia de Mendoza, República de Argentina, pág. 235-236; 1987.
83. Cobos, O.; *Estudio preliminar de obtención y caracterización de pectina a partir de desechos de limón*. Tesis de Posgrado, Especialización en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, 1992.
84. Ocampo, F.; Ferreira, S.; *Estudio de la calidad de las pectinas obtenidas a partir de residuos de la industrialización de la naranja, separación con alcohol*. Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias; 1981.
85. Prieto, E.; Ferreira, S., *Determinación del contenido de AUA y metoxilo en 22 muestras de pectina cítrica obtenida de residuos industriales del*

- procesamiento de naranja*. Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, 1985.
86. Peralta, A.; Rodríguez, G.; Ferreira, S.; *Obtención y caracterización de pectina a partir de desechos industriales de mango (cáscara)*; Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias; 1994.
 87. Nakeeb, E.; Yousef, R.; *Study of antimicrobial action of pectin*. Food Manufacture, 45, 21, 1970.
 88. *Frutas Tropicales*, Boletín informativo N° 5, Marzo 1.987, Universidad Nacional-OEA, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, pp. 47-55.
 89. *Frutas Tropicales*. Boletín Informativo N° 1,; Universidad Nacional-OEA, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Bogotá, Colombia; pp. 29-31; Abril 1977.
 90. Joslyn, M. A.; Pfaff, H. J.; "Recent advances in the chemistry of pectic substances", *Wallerstein Lab. Commun.*; 10, 39; 1947.
 91. *United States Pharmacopoeia* 23; 1999.
 92. Giuvaudan. *Unipectin*. Catálogo, Francia, 1972.
 93. Pomeranz, Y.; *Funtional Properties of Food Components*; Academic Press Inc.; USA; págs 113-115; 1985.
 94. Egan, H.; Kirk, R.; *Análisis Químico de Alimentos de Pearson*, Compañía Editorial de Méjico; 1987.
 95. Shrivasa, S.R.; Pruthi, J.S.; Siddapa, G.S.; "Effect of stage of maturity of fruit and maturity of fruit and storage temperature on the volatile oil and pectin content of fresh limes"; *Food Science*, 12, 340; 1963.
 96. Bathia, B.S.; Khishnamurthy, S.; Lal, G.; "Preparation of pectin from raw papaya (*Carica papaya*) by aluminium chloride precipitation method". *Food Tech.*; 13, 553, 1959.
 97. Owens, H.S.; Harold, A.S.; et al.; "Factors influencing gelation with pectin, a review"; *Tropical Science*, 17, 25; 1975.
 98. McCready, R.A.; Swenson, H.A.; Maclay, W.D.; *Determination of uronic acids*; *Industrial and engineering chemistry*, 18, 5, 290; 1946.
 99. Schultz, T.H.; "Determination of the ester methoxyl content of pectin by saponification and titration; determination of the anhidrouronic acid content by decarboxilation and titration of the liberated carbon dioxide", *Methods Carbohydrate Chem.*; 5, 189; 1965.

100. Gleen, H. J.; Havighorst, C. R.; *Engineering Quality Pectins*, Food Engineering; 87, nov. 1952.
101. Havighorst, C.R.; "How orange products are made from juice, pulp and peel"; *Food Industries*, 2, 78; 1945.
102. Schultz, T. H.; "Determination of acetate ester content by alkaline hydrolysis followed by distillation and titration of the liberated acetic acid"; *Methods Carbohydrate Chem.*; 5, 187; 1965.
103. Palma, L.N.; Gómez, I.S.; "Evaluación de la calidad de las pectinas extraídas de residuos industriales de naranja por coprecipitación con sales de aluminio". Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia; Facultad de Ciencias; 1982.
104. Pantastico, E.; *Fisiología de la postrecolección, manejo y utilización de frutas tropicales y subtropicales*. Compañía Editorial Continental S.A.; México; p. 18, 68-70, 583; 1979.
105. Legentil, A.; Guichard, I. Piffaut, B.; "Characterization of Strawberry Pectin extracted by chemical means". FSTA (Abs) *Food additives, spices and condiments*; 28,(6), 569; 1995.
106. Renard, C. M.; Thibault, J.; "Degradation of pectins in alkaline conditions: kinetics of demethylation". FSTA (Abs) *Carbohydrate Research*; 286(1); 139-150. 1996.
107. Mattissek, R.; Schnepel, F.; *Análisis de los Alimentos. Fundamentos, métodos, aplicaciones*; Editorial Acribia, Zaragoza, España; p. 156; 1998.
108. Suárez, C.; *Determinación de pectinas en el mango*; Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá, 1975.
109. I.F.T.; Committee on pectin standardization, "Final Report on the I.F.T. Committee", *Food Technology*, 13, 496; 1959.
110. Bohórquez, C.; *Obtención de pectina a partir de maracuyá*. Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, 1992.
111. Unipeptine. *Folleto sobre pectinas*; París, 1996.
112. Villalobos, M.; "Pectinas: sus características y aplicaciones en la industria alimentaria". *Tecnología*, N° 174;. p. 7; julio 1988.
113. AOAC, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*; p. 62; 1984.
