

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

"DETERMINACION CUANTITATIVA DE
PECTINAS
EN SEMILLA DE LINO"

Héctor P. Arianda.

1948.-

Señores Profesores:

En cumplimiento del artículo 88 del reglamento de esta Facultad, a fin de optar al título de doctor en Biología y Farmacia, someto a vuestra consideración el presente trabajo de tesis, desarrollado de acuerdo al siguiente plan

"DETERMINACION CUANTITATIVA DE PECTINA EN SEMILLA DE LINO

Parte Teórica.

CAPITULO I.

Introducción.-

Nomenclatura.

Localización

Constitución.-

PARTE PRACTICA

CAPITULO II

Muestras: su origen.

Preparación de la muestra

Extracción

Determinación cuantitativa.-

CAPITULO III

Extracción de pectina

Purificación

Ensayos

Conclusiones.

Bibliografía.

La finalidad principal de este trabajo ha sido determinar el contenido de pectina de las distintas variedades de semillas probadas por el Ministerio de Agricultura de la Nación, con el fin de verificar, de acuerdo a las variaciones de su influencia que pudieran ejercer los factores reactivas zonas de cultivo, tales como suelo, clima, etc.- Con el fin de utilizar el método más exacto para la determinación de estas sustancias, se ha agotado, dentro de lo posible, la información existente al respecto, como así también se ha recurrido a la confrontación experimental; tanto de los agentes ext

de los principales métodos de evaluación propuestos.-

La parte experimental de este trabajo, ha sido realizar en el Instituto de Investigaciones "Profesor Dr. Carlos A. Sagastume" a cuyo personal, tanto directivo como subalterno, deseo expresar mi más sentido agradecimiento por el apoyo científico y moral que constante y deferentemente me brindaron en el largo lapso de año y medio, al par que reconocer que parte de este trabajo ha sido realidad merced a la inestimable cooperación del Sr. Jefe de Electroquímica y compañero de todos los días, Dr. Marcelo Galar.-

Y para finalizar, solo me resta reconocerle y agradecerle al caballeresco asesor científico Dr. Carlos M. Albizzati, gestor del presente trabajo y a cuyo servicio dedicó solícitamente, obviando molestias y al cual brindo benévolutamente quizá, el espaldarazo ral de su visto bueno.-

ASESOR CIENTIFICO

Profesor

Ing.Dr.CARLOS M.ALBIZZATI

A la memoria de mi madre.-

A los niños.-

CAPITULO I

PARTE TEORICA.-INTRODUCCION

SUSTANCIAS PECTICAS

Las sustancias pécticas, pertenecientes al grupo de los carbohidratos derivativos, fueron descubiertas por Braconnot en 1825, descubrimiento que fué confirmado por Payen, mediante su extracción de la raíz del *Allanthus glandulosa*.-

Estas sustancias aparentemente se encuentran en todos los tejidos vegetales, especialmente en los frutos, y a cuya presencia deben éstos su típica propiedad de formar jaleas. La presencia de estas sustancias en los tejidos vegetales indujo a botánicos y químicos a investigar tanto su localización y rol que desempeñan durante el transcurso de la vida de los mismos, como también su extracción, composición y determinación química, y sus propiedades coloidales que ya fueron señaladas en 1840 por Fremy.-

Ya desde los primeros trabajos se distinguieron las distintas modificaciones, con respecto a su solubilidad, que presentan las sustancias pécticas.- Así, Fremy designó con el nombre de pectosa a las sustancias pécticas insolubles, las cuales durante el proceso de maduración o por tratamiento a ebullición con ácidos diluidos generaban dos variedades solubles. La parapectina, que era precipitada por el acetato neutro de Pb y la metapectina que era precipitada por el Cl_2Ca .-

Por otra parte, Ehrlich afirmaba la heterogeneidad de la pectina de distintos orígenes, es decir que las distintas pectinas estarían constituidas bajo un plan general pero con variables cantidades de unidades constituyentes, mientras que numerosísimos autores sostienen que no existen mayores diferencias en las pectinas de diversos orígenes y que estas diferencias se deberían, posiblemente, a las modificaciones que se producen durante el proceso de extracción.-

Generalmente se admite que el núcleo fundamental de las sustancias pécticas está formado por el ácido péctico, el cual está constituido por unidades de ácido poligalacturónico conteniendo en adición alguno o algunos azúcares.-

En el transcurso del tiempo, distintas teorías se han emitido para explicar la constitución del ácido péctico, muchas de las cuales -

no pueden ser aceptadas en la actualidad, tales como la de Ehrlich o del ácido tetragalacturónico, la de Nanji-Patton y King, etc. debido a las conclusiones a que han llegado Link, Schneider y colaboradores.-

NOMENCLATURA

Durante el transcurso del estudio de las sustancias pécticas ha sido, muchas veces, difícil valorar propiamente y coordinar las conclusiones señaladas por los distintos investigadores, debido a que estas sustancias, sus productos de hidrólisis y sus enzimas eran designadas bajo nomenclaturas arbitrariamente elegidas y aún bajo nomenclaturas propias, como en el caso de Ehrlich.-

En el presente trabajo se adoptó la nomenclatura recomendada por la Sociedad Química Americana (89) con las modificaciones introducidas para su actualización en el año 1943 (90) y que es la siguiente:

SUSTANCIAS PÉCTICAS: Bajo esta designación de grupo se incluyen a aquellos carbohidratos derivativos, complejos, de naturaleza coloidal que se encuentran o son extraídos de plantas y que se caracterizan por la presencia de unidades de ácidos anhidrogalacturónico en su molécula, los cuales, posiblemente se encuentran unidos en forma de cadena.-

Este ácido complejo está asociado a unidades de arabinosa y galactosa y sus grupos carboxilos pueden hallarse libres o neutralizados, parcial o totalmente, como sal metálica, pero más generalmente como ester metílico.-

Anteriormente, a todas estas sustancias se las designaban generalmente con el nombre de "pectinas", diferenciándose unas de otras por su diferente solubilidad de H₂O.- Luego esta designación de grupo fué reemplazada por la de "sustancias pécticas" y el término "pectina" ha sido restringido para designar únicamente a las sustancias pécticas metoxiladas y solubles en H₂O.-

El término "carbohidrato derivativo" es empleado para diferenciar a estas sustancias de los polisacaridos en general, ya que aquellas sustancias se distinguen de estas últimas por la presencia de grupos carboxilos en su molécula, los cuales, posiblemente, se han originado por oxidación de los grupos alcohólicos de los azúcares.-

La palabra "coloidal" ha sido añadida para excluir de ésta denominación a todas aquellas sustancias pécticas que han perdido sus propiedades coloidales, ya sea por descomposición o por degradación.-

Originalmente las sustancias pécticas contienen unidades de arabinosa y galactosa pero, por efecto del tratamiento durante el proceso -

de extracción, pueden ser parcial o totalmente eliminadas, como también, por la misma causa, puede disminuir el porcentaje de los grupos esteres metflicos.-

PROTOPECTINA: El término protopectina es aplicado a las sustancias pectinas insolubles en H₂O, las cuales se encuentran en plantas y - que, por hidrólisis restringidas, da origen a la pectina y ácidos - pectínicos.-

Esta sustancia pectica original, en el transcurso del tiempo, ha - sido designada bajo diferentes nombres, así, Fremy en 1840 la llamó "pectosa", Tschirch en 1908 "protopectina" y Schryver en 1914 - "pectinogeno".-Durante mucho tiempo prevaleció para la designación de esta sustancia el término "pectosa" hasta que Tschirch propuso - el de "protopectina" que fué aceptado por numerosos investigadores y que, posteriormente, ha sido oficializado por el Comité de la Sociedad Química Americana.-

ACIDOS PECTINICOS: Bajo esta designación se incluyen a las sustancias pecticas constituidas por ácidos poligalacturónicos coloidales que contienen una pequeña proporción de esteres metflicos.-Estos ácidos pectínicos, bajo convenientes condiciones, tienen la propiedad de formar geles con azúcar y ácidos, y también, si el contenido de ester metflico es reducido, con ciertos iones metálicos.-

Los ácidos pectínicos pueden dar lugar a la formación de sales - neutras y sales ácidas; a estas últimas sales conjuntamente con los ácidos pectínicos, comercialmente, se les designa con el nombre de - "pectina no diluída"

PECTINA: Término aplicado a las sustancias pecticas solubles en H₂O de variable grado de neutralización y contenido de esteres metflicos que se encuentra en los tejidos de plantas o que puede dar preparada por tratamiento restringido de la protopectina con la enzima protopectinasa, ácidos u otros reactivos.-

La pectina tiene la propiedad de dar, por dispersión en H₂O, un sol coloidal viscoso del cual puede ser precipitada por medio del alcohol etílico, acetona y sales de metales pesados, tales como el Fe. Pb. Al. etc. y además se caracteriza por su capacidad de formar geles bajo convenientes condiciones, con azúcar y ácido.-

ACIDOS PECTINICOS: Con este término se designan a las sustancias pec-

ticas compuestas de acidos poligalacturónicos coloidales y que esencialmente no contienen grupos grupos esteres metflicos en su molécula. El término "coloidal" se emplea para excluir de esta designación a todos aquellos ácidos poligalacturónicos que contienen pocas unidades de ácido anhidrogalacturónico y que no presentan las propiedades coloidales que caracterizan a las sustancias pécticas.-

La expresión "que esencialmente no contienen grupos esteres metflicos" se justifica por la razón de que en todas las preparaciones de ácido péctico se han encontrado siempre pequeñas cantidades de grupos esteres metflicos, (0,2 a 0.8%) no conociéndose hasta el presente el significado de su presencia.-

PROTOPECTINASA: Término que se aplica para designar a la enzima que hidrolisa a la protopectina a pectina, produciendo la consiguiente separación en los tejidos de la planta.-

A esta enzima, antiguamente, se la designaba con el nombre de "pectosinasa".-

PECTASA: Término que designa a la enzima que actúa sobre la pectina convirtiéndola en ácido péctico, el cual en presencia de ciertas sales (Ca. Ba. Sr. etc.) puede producir geles, los cuales posiblemente se deberian al efecto coagulante de la enzima.-

PECTOSINASA: Término aplicado a la enzima que actúa sobre la pectina y ácido péctico hidrolizándolos a sus simples componentes, los cuales son probablemente arabinosa, galactosa y ácido galacturónico.-

A continuación se transcriben los sinónimos citados por la Sociedad Química Americana:

<u>Actual designacion</u>	<u>Nombre anterior</u>	<u>Autor</u>
PROTOPECTINA	Protopectina	Tschirch
	Pectina	Braconnot
	Pectosia	Fremy
	Pectinogeno	Norris y Scheyer. ver.
	Pectocelulosa	Cross
	Lignocelulosa	Cross
	Pectina original	Ehrlich
	Urpectin	Ehrlich



<u>Actual designacion</u>	<u>Nombre anterior</u>	<u>Autor</u>
PECTINA Y ACIDOS PECTINICOS	Acido pectosico	Fremy
	Hidratopectina	Ehrlich
	Pectina libre	Sucharipa
	Acido péctico	Link
	"Rohpektin"	Ehrlich
	Pectina soluble	Muchos autores

PECTINA DEGENERADA		
6 ACIDOS PECTINICOS	Metapectina	Fremy
	Parapectina	Fremy
	Acido perpéctico	Chodnew

AC.PECTICO Y ACIDO POLIGALACTURONICO	Pectina	Fremy
	Ac.citopectico	Clayson
	Ac.Pectósico	Fremy

AC.PECTICOS Y ACIDOS POLIGALACTURONICOS DEGENERADOS.-	Ac.parapéctico	Fremy
	Ac.metapéctico	Fremy
	Ac.dipectico	Ehrlich
	"Gel.Pektolsaure"	Ehrlich
	"Pektolsaure"	Ehrlich
	Ac.digalacturonicos A-B-C.	Ehrlich
	Ac.tetragalacturonicos a-B-c-	Ehrlich.-

LOCALIZACION DE LAS SUSTANCIAS PECTICAS

Las sustancias pécticas, solubles é insolubles, se encuentran como -
constituyentes, en todos los tejidos de las plantas, y aún en maderas
pero principalmente en los frutos y raíces carnosas, desempeñando -
un importante papel durante el transcurso de la vida de los mismos
En los estudios emprendidos para la localización de las sustancias
pécticas y para determinar el estado y condicion en que ellas se
encuentran en el tejido celular, los distintos investigadores han re-
recurrido principalmente a los siguientes procedimientos:

De coloración; químicos o de extracción e histológicos.-

PROCEDIMIENTO DE COLORACION: Los métodos de coloración se han utilizado para determinar la distribución de las sustancias pécticas en los tejidos, y además, por combinación con los procedimientos químicos, pueden revelarnos el estado en que ellas se encuentran en dichos tejidos.-

Dentro de los distintos colorantes utilizados tiene importancia el rojo de rutenio $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7(NH_3) \cdot 3H_2O$ que fué empleado por Mangin (75) para la localización de las sustancias pécticas y cuya técnica es la siguiente:

Los cortes de tejidos son lavados con H_2O e inmediatamente son coloreados con una solución al 0,2% de rojo de rutenio, recientemente preparada. El exceso de colorante y el que se ha depositado en las porciones no pécticas, es eliminado por sucesivos lavados con H_2O caliente, pudiendo procederse después a tratar las partes coloreadas con los distintos reactivos químicos.-

Mangin (75) utilizó este método para determinar la constitución de la protopectina y Carre (26) mediante su ~~comparación~~ estudio los cambios que experimentan las sustancias pécticas de manzanas durante el proceso de maduración en cámaras frigoríficas.-

También este procedimiento ha sido utilizado para determinar la presencia de ciertos grupos funcionales en la molécula de las sustancias pécticas, así Schneider (111) comparando la distinta afinidad que presentan la nitropectina y la nitrocelulosa frente a los colorantes básicos, comprobó la presencia de los grupos polares ácidos en la nitropectina.-

PROCEDIMIENTO QUIMICO: El procedimiento químico se basa en la variable estabilidad que presentan las sustancias pécticas frente a los reactivos particulares que se utilizan para su extracción y en el posterior examen de los productos obtenidos.-

Este procedimiento se ha utilizado para determinar el estado en que se encuentran las sustancias pécticas en los tejidos celulares, pero debe tenerse en cuenta que el examen de los productos de extracción puede proporcionarnos conclusiones erróneas, ya que durante dicho proceso la sustancia péctica original puede sufrir modificaciones o alteraciones en su constitución.-

Norman(87) sugirió el siguiente procedimiento para determinar el estado en que se encuentran las sustancias pécticas en los tejidos mediante el empleo de los agentes de extracción:

- A) Extracción con H₂O ----Pectina libre
- B) " " solución de ácido oxálico al 0.5%-----Pectina libre y pectina combina con iones metálicos.-
- C) Extracción con solución de oxalato de NH₄ al 0.5% --- Pectina libre o combinada y ácido libre o combinado.-

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante el empleo de los procedimientos anteriormente enunciados, parecería que las sustancias pécticas se encuentran preferentemente localizadas en dos lugares de los tejidos celulares: Pared celular y laminilla intermedia. -

La sustancia péctica que se encuentra en la pared celular sería protopectina (75), la cual durante el proceso de mitosis, sería derribada, formándose luego la pared definitiva por sucesivas adiciones de capas de celulosa, en la cual quedan las sustancias pécticas en forma de incrustaciones.-

En cambio, la sustancia péctica constituyente de la laminilla intermedia, que actúa como material de unión entre las células, sería de distinta naturaleza de la protopectina y se la considera ser un compuesto del ácido péctico, probablemente ~~combinado~~ combinado con el Ca. (75), suposición ésta que ha sido negada por Branfoot (20). Sin embargo, esta diferenciación entre las sustancias pécticas constituyentes de la pared celular y la laminilla intermedia ha sido aceptada por Carre y Haynes (24-25) debido a que la sustancia péctica en la laminilla intermedia contiene una proporción menor de grupos metoxilos que la sustancia péctica de la pared celular.-

SUSTANCIAS PÉCTICAS DE LA PARED CELULAR:

La primera observación de la existencia de compuestos pécticos insolubles en los tejidos celulares fue hecha por Frey (53) en su estudio histológico sobre grosellas verdes.-

Más tarde Mangino (75), por medio del procedimiento de coloración, confirmó la presencia de los compuestos pécticos insolubles y demostró la íntima asociación de estos compuestos insolubles con la celulosa, y que estas sustancias no son modificadas por los proce-

de lignificación ni de suberización.-

De la existencia de estos compuestos pécticos insolubles y por encontrarse en íntima asociación con la celulosa en la pared celular nace la controversia entre los distintos autores, sobre la posible constitución de la protopectina.-

Sin embargo Tutin (123) niega la existencia de la protopectina en los tejidos de frutas verdes y atribuyó la aparente insolubilidad de estas sustancias pécticas a la deficiente desintegración de los tejidos lo cual dificulta la extracción de los mismos.-

Más tarde, Carré (24) en su estudio sobre tejido de manzana por los procedimientos químico e histológico, demostró la existencia real de la protopectina, la cual por hidrólisis genera pectina.-

De esta controversia han surgido dos teorías que pretenden explicar la constitución de la protopectina; 1) Uniones con la celulosa, ya sea, por combinación con ella o por formación de un complejo y 2º) Por polimerización.-

Entre los autores que sostienen que la protopectina es un compuesto de pectina y celulosa, tenemos a Von Fellenberg (50) quien sugirió que la combinación se efectúa por medio de un grupo carboxilo y la celulosa, con eliminación de H₂O.-

Carré (24) opina que la protopectina es un compuesto de pectina y celulosa, en el cual, un número variable de grupos metoxilos de la pectina son reemplazados por grupos celulosa. De acuerdo al número de grupos metoxilos que han sido reemplazados, por celulosa, se obtendrán protopectinas de estabilidad variable frente a los agentes de extracción.-

Sucharipa (118) opina que la protopectina es un complejo de pectina y celulosa. Este autor trabajando con cáscara de limón, obtuvo un producto que creyó que era protopectina pura, después de eliminar previamente los compuestos pécticos solubles por extracción acuosa y la celulosa por solubilización con el reactivo de Schweizer.-

Luego por hidrólisis de esta protopectina obtenía, en las sucesivas extracciones, variables cantidades de pectina y celulosa libres, y analizando estos productos observó que a medida que disminuía el contenido de metoxilo de la pectina aumentaba la cantidad de celulosa liberada.-

Sin embargo Norman sugiere que la unión de la molécula de pectina con la celulosa, para formar la protopectina, no ha sido suficientemente probada, y por otra parte, contra esta teoría se argumenta la facilidad con que la protopectina es hidrolizada a pectina, por soluciones muy diluidas, tales como, las de ácido oxálico al 0.5% 4 Cl. N/75, oxalato de NH₄ al 0.5%, etc.-

Según la teoría de polimerización la protopectina sería un polímero de la pectina, el cual se formaría por la combinación hábil de la pectina con ciertos iones metálicos.- Esta teoría se basa en la observación de que la pectina en presencia de pequeñas cantidades de Fe. da un gel insoluble en H₂O que se comporta en igual forma que la protopectina frente a las agentes de extracción, y esta presunción es corroborada por el hecho de que numerosos investigadores han encontrado Fe. en las cenizas de pectinas (25-50-88-96) no conociéndose si este Fe. se encuentra como una impureza coloidal, que no puede ser eliminada por diálisis (46), o si él se encuentra asociado con la pectina.-

Hanji (87) de acuerdo a esta teoría, supone que la protopectina estaría constituida por la polimerización del ácido tetrametilpectico y ácido péctico parcialmente esterificado, cuyos grupos carboxilos libres estarían unidos a iones metálicos- probablemente al Fe. ó Ca.-

Para Ehrlich(45)¹² protopectina de la raíz de remolacha consistiría de un complejo formado por la sal de Ca. ó Mg de la pectina y arábano, el cual se encuentra en combinación con la pared celular.-

SUSTANCIAS PÉCTICAS DE LA LAMINILLA INTERMEDIARIA

A las sustancias pécticas insolubles de la laminilla intermedia se las considera que son de distinta naturaleza de la protopectina. Así Carré y Haynes (24-25) designaban a las sustancias pécticas de la pared celular con el nombre de "pectosa" y a las sustancias pécticas de la laminilla intermedia con el nombre de "pectina" debido a su diferente composición química, pues esta última contenía más celulosa y menos grupos metoxilos, mientras que la "pectosa" contenía menos celulosa y más grupos metoxilos.-

Mangire (75) sugirió que esta sustancia insoluble estaría constituida por pectato de Ca.

Allen(2) suponía que los compuestos pécticos contenidos en la laminilla intermedia, originalmente estaban constituidos por pectina natural, pero que durante el envejecimiento del tejido, experimentan modificaciones más o menos importantes en su constitución.-

Esta opinión fue apoyada por Tupper-Carey(124), en su estudio de la constitución de la laminilla intermedia de tejido meristemático mediante el empleo de los procedimientos de extracción y de coloración.- Estos autores observaron variaciones en las reacciones de coloración y una estabilidad variable frente a los agentes de extracciones, pues una parte de estas sustancias eran fácilmente hidrolizadas por los reactivos comunes, tales como el oxalato de NH_4 al 0.5% y HCl diluido, etc. mientras que otras porciones solamente eran extraídas después de ser sometidas a un tratamiento previo con pepsina, por lo cual dedujeron que estas sustancias pécticas estaban constituidas por un complejo de proteína-pectina.-

Por otra parte, también ha sido confirmada la presencia de sustancias pécticas en maderas por medio de estudios histológicos (67) y de extracción, aunque estos últimos son difícilmente realizables debido a que las sustancias pécticas se encuentran recubiertas por las capas de hemicelulosa, lignina, etc. especialmente en la laminilla intermedia.-

Para la extracción de las sustancias pécticas de maderas se han utilizado los agentes de extracción comunes, pero previamente debe eliminarse la hemicelulosa por medio de un tratamiento alcalino en frío, así O'Dwyer (98) utilizó como agente de extracción el oxalato de NH_4 al 0.5% y Anderson(3) una solución de HCl N/20 en caliente seguida por una extracción con NH_4OH al 5% en frío.-

En todos los tejidos celulares, además de las sustancias pécticas insolubles, siempre se encuentran las formas solubles como también en la savia y en los zumos de frutas.-

TRANSFORMACION DE LAS SUSTANCIAS PÉCTICAS

Las transformaciones que experimentan las sustancias pécticas ha sido atribuida, desde los trabajos de Fremy (53), a la acción de las enzimas, que son segregadas normalmente por los tejidos o patológicamente por ciertos hongos y bacterias, las cuales actúan sobre la protopectina, pectina y ácido péctico. 7

En la actualidad, de acuerdo al comité de la Sociedad Química Americana (89), se reconocen tres enzimas que actúan sobre las sustancias pécticas: Protopectinasa, Pectasa y Pectosinasa.-

Las transformaciones que sufren las sustancias pécticas por la acción de estas enzimas ha sido expuesto en el capítulo de Nomenclatura.-

La interconversión natural que experimentan las sustancias pécticas han sido estudiadas por numerosos investigadores especialmente por Carré (23-25-26) quien realizó sus estudios en frutas.- Este autor señaló que a medida que avanza el proceso de maduración la protopectina disminuye gradualmente al par que aumenta la cantidad de pectina libre pudiendo llegar a formarse ácidos pectínicos.-

Esta transformación de las sustancias pécticas, hecha a expensas de la forma insoluble, que se traduce por la pérdida de la textura del tejido, va acompañada por un adelgazamiento de la pared celular y de la separación de las células por disolución de las sustancias pécticas de la laminilla intermediaria, aunque al parecer, la cantidad total de las sustancias pécticas, permanece constante durante todo el proceso.-

Las transformaciones patológicas que experimentan las sustancias pécticas producidas por hongos y bacterias serian efectuadas por enzimas similares, sino idénticas, a aquellas segregadas normalmente por los tejidos de la planta, y es probable que estas secreciones producidas por hongos y bacterias esté constituida por una mezcla de varias enzimas (20).-

Willarman (127), estudiando la acción del hongo *Sclerotinea cinera* sobre tejido de ciruelas, observó que la invasión del hongo al tejido se producía por la disolución de la laminilla intermediaria. Este autor observó que cuando el hongo *sclerotinea cinera* se desarrolla en un zumo de frutas que contiene pectina, mediante la enzima segregada, esta es floculada al estado de pectato de Ca.- Otros autores opinan que esta acción coagulante del Calcio es específica (7-13-70) ya que otros iones tales como el Ba. Sr. Mg, etc. tambien causan la floculación del ácido péctico.-

Ehrlich mediante la acción de la enzima segregada por el *Penicillium Ehrlichii*, obtuvo el ácido d-galacturónico a partir del ácido

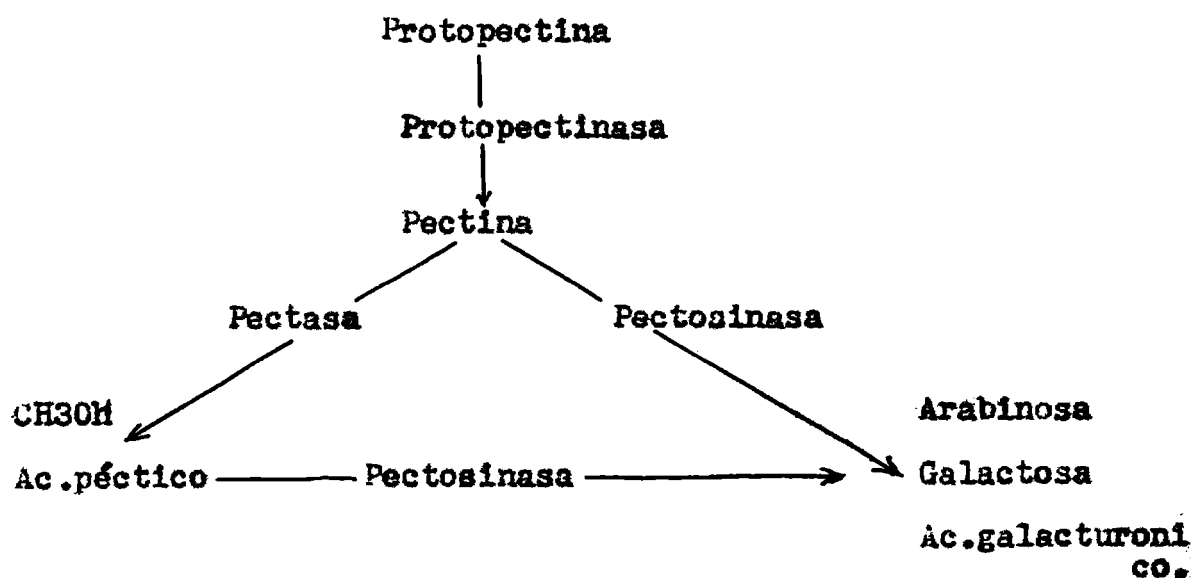
tetragalacturonico.-

Durante el proceso de enriamiento de la paja de lino, por acción de los microorganismos, la pectina sufre una degradación, y en parte es disuelta, lo cual es revelado por la disminución de su peso molecular(15).-Entre los microorganismos que atacan a la pectina, durante el proceso de enriamiento, tenemos: El *Granulobacter pectinovorum*, el *Felsineus anaerobico* y otros que atacan a la pectina y a la celulosa, tales como el *Monilia sitophita* y en mucho mayor grado por el *Alternaria tennis*.

Felser(52b) observó que las pectinas A y B contenidas en el tallo del lino, presentan distinto comportamiento durante el proceso de enriamiento pues la forma A. es completamente liberada mientras que la otra ~~xx~~ no es eliminada por este proceso.-

Esta acción de las enzimas sobre las sustancias pécticas ha sido utilizada industrialmente para clarificar y aumentar la velocidad de filtración de los zumos de frutas(68).-

En síntesis, de acuerdo a Willaman (127) los cambios que experimentan las sustancias pécticas, puede ser representado en la siguiente forma:



CONSTITUCION DE LAS SUSTANCIAS PECTICAS

Desde los primeros trabajos efectuados para determinar la constitución química de las sustancias pécticas, estas fueron incluidas en el grupo de los hidratos de carbono, siendo relacionadas por algunos investigadores debido a sus propiedades ácidas con las sustancias mucilaginosas, mientras que otros las relacionaban con las gomas, pero realmente la identificación de las unidades constituyentes de estas sustancias se ha realizado a principio de este siglo.-

Entre las unidades constituyentes de las sustancias pécticas, los primeros investigadores pretendieron haber identificado varios azúcares, tales como la arabinosa, galactosa, glucosas, etc.-

Así Weisberg deducía la presencia de un azúcar en la molécula de pectina obtenida de la remolacha porque hidrolizándola con SO_4H_2 , producía furfuraldehído.-

Más tarde, Herzfeld (64) opinó que la pectina estaba constituida por un complejo de arabano y galactano, ya que la pectina por oxidación con NO_3H producía ácido múico.-

Tromp de Haas (121) debido a las propiedades ácidas de las sustancias pécticas las relacionó con las sustancias mucilaginosas y también identificó la presencia de arabinosa, galactosa y glucosa en los productos de hidrólisis de pectinas de distintos orígenes, siendo anteriormente confirmada la presencia de estos azúcares y en adición en los productos de hidrólisis de la pectina de naranja Baur (8).-

La presencia de glucosa en los productos de hidrólisis de las sustancias pécticas no ha sido confirmada en los trabajos posteriores y en cuanto a la xilosa, su presencia en la pectina de linaza fue afirmada por Ehrlich (42), pero esto ha sido negado por otros (62-74-94).-

El período moderno comienza realmente con los trabajos de Weisberg (49), quien confirmó la presencia de arabinosa y galactosa en distintos orígenes, y además descubrió la presencia de unidades de pectina, los cuales es-

El autor opinó

por el $\text{CH}_3(\text{OH})$, y calculó que la molécula completamente esterificada contendría de 11 a 12% de metoxilo, cifra que se encuentra en estrecha concordancia con los valores obtenidos experimentalmente por este autor.-

Además, comprobó que estos grupos metoxilo eran completa y rápidamente eliminados por tratamiento con soluciones alcalinas diluidas y en una proporción mucho menor por hidrólisis con soluciones ácidas. Por medio de una hidrólisis ácida controlada preparó pectina de naranja de contenido decreciente de grupos metoxilo y que presentaban, por liberación de los grupos carboxilos, una acidez decreciente.-

De los resultados de estos trabajos dedujo que las pectinas son ésteres metílicos del ácido péctico, siendo la pectina neutra, aquella que tiene todos sus grupos carboxilos esterificados y es soluble en H_2O , mientras que las pectinas ácidas son aquellas que tienen algun o algunos grupos carboxilos libres y que presentan un grado de solubilidad decreciente a medida que aumenta el número de grupos carboxilos libres.-

En ese mismo año comienzan los trabajos de Ehrlich(37) quien estudiando los productos obtenidos por hidrólisis de pectinas de limón y remolacha descubrió al ácido d-galacturónico y CH_3COOH y confirmó la presencia de galactosa y arabinosa, pudiendo esta última estar reemplazada por la metilpentosa y CH_3OH bajo la forma de éster metílico.-

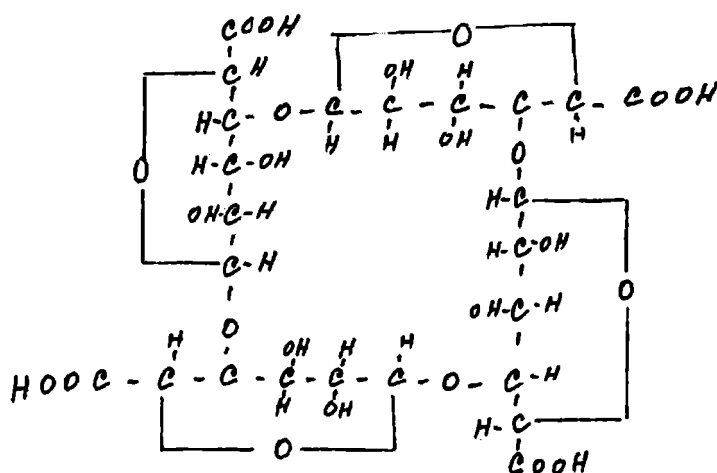
Ehrlich consideró que la pectina es la sal Ca.Mg del ácido arabino-galacto-metoxil-tetragalacturónico, al cual la arabinosa está adherida débilmente, pudiendo ser eliminada fácilmente por hidrólisis ácida débil, obteniéndose el ácido galacto-tetragalacturónico, complejo estable que requiere un tratamiento enérgico con solución alcalina para poder eliminar del mismo a la galactosa.-

Más tarde, el mismo autor(45), estudiando las sustancias pécticas, que originalmente se encuentran en la remolacha, distinguió las formas solubles e insolubles, siendo las primeras fácilmente extraídas por un tratamiento acuoso a $60-80^\circ\text{C}$, mientras que las segundas solamente eran extraídas por prolongado hervor con H_2O o por un tratamiento acuoso a presión.-

Segun Ehrlich, de acuerdo a su nomenclatura, el insoluble Urpektin:-

(protopectina) por prolongado hervor se transforma en el Hydrato-pektin soluble, el cual está constituido, por dos componentes que puedan ser separados, por sus distintas solubilidades en alcohol a 70° en caliente, en : Un 70-80% insoluble constituido por la sal Ca.Mg. del pektinsäure y en un 20-30% soluble constituido por un arabano levorotatorio.-

Por hidrólisis controlada de la sal Ca.Mg del pektinsäure, por eliminación de arabinosa, galactosa, CH₃COOHg y CH₃OH, se obtiene el ácido tetragalacturónico, que está constituido por 4 unidades de ácido galacturónico que se condensan por eliminación de H₂O, y que puede presentarse bajo 3 modificaciones, A-B-C, con distinta rotación específica, y cuya fórmula sería la siguiente:



El ácido tetragalacturónico A [C₂₀H₂₈O₁₆ (COOH)₁₄] presenta una $[\alpha] + 275^\circ$ el cual por adición de una molécula de H₂O, se transforma en la forma C, designado por Ehrlich con el nombre de Pektolsäure, de fórmula [C₂₀H₂₈O₁₆ (COOH)₁₄ H₂O] con una $[\alpha]_D + 285-290^\circ$ La forma B, se produciría por la apertura del anillo, ya sea de la forma A ó C, formándose una función lactona y que fué designada por Ehrlich con el nombre de Pektolactonsäure de fórmula -----



Por una ulterior hidrólisis, con SO₄H₂ al 1% bajo presión o por acción enzimática, el ácido tetragalacturónico genera el ácido d-galacturónico de fórmula (C₆H₁₀O₇) que se presenta en dos formas interconvertibles A. y B. con $[\alpha]_D + 97^\circ$ y $[\alpha]_D + 55^\circ$ respectivamente.-

También las sustancias pécticas originalmente solubles presentan una degradación hidrolítica similar a las sustancias insolubles, pero se diferencian estas en su composición química, según los datos siguientes suministrados por Ehrlich.-

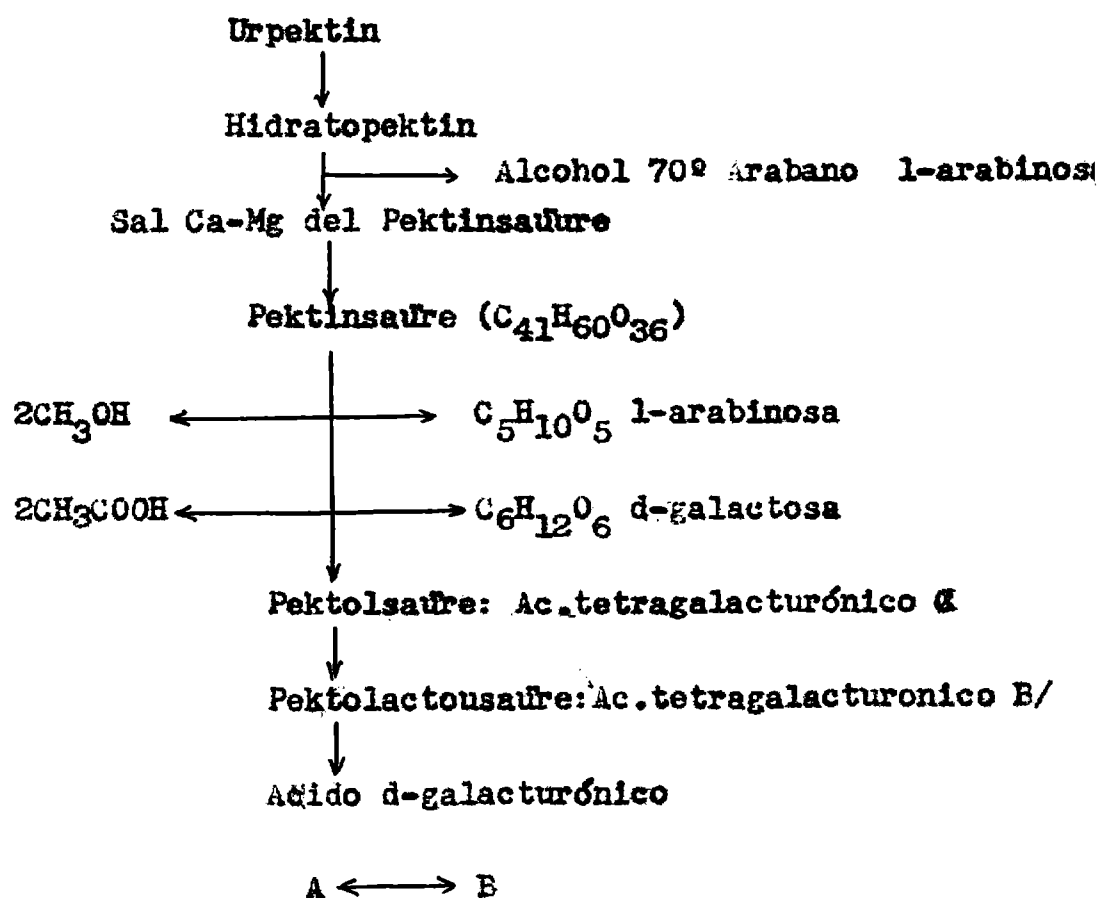
	Remolacha		Naranja	
	<u>Insolubles</u>	<u>Solubles</u>	<u>Insolubles</u>	<u>Solubles</u>
Ac.galacturónico	67,5	78,1	67,3	77,7
Galactosa	14,8	9,4	15,6	13,1
Arabinosa	13,1	11,3	14,2	10,6
CH ₃ OH	15,5	6,8	6,0	7,3
CH ₃ -COOH	10,4	8,5	10,9	12,1
[α] _D	+132,1°	+189,7°	+175,3°	+197,5°
Peso molecular	1166	1006	1350	1303

En un trabajo posterior(38) de las tres modificaciones del ácido - tetragalacturónico, solamente persistieron las formas B y C. pues - a forma A fué desechada.-

El contenido de metoxilo de las sustancias pécticas, según los datos experimentales de Ehrlich, oscilaba entre 5 y 7%.-

La presencia del CH₃COOH en las sustancias pécticas, en un porcentaje de 10 a 12%, fué descubierta por este autor en pectinas de diversos orígenes(39-41-43-45) y esto fué confirmado por Nelson(93) y Myers (85)

En resumen, de acuerdo a los trabajos de Ehrlich la degradación de la pectina puede ser representada en la siguiente forma:



En cuanto a la pectina de plino, Ehrlich(42-45) dió las siguientes

cifras análíticas:

Acido galacturónico	61,6%
Galactosa	14,3%
Arabinosa	11,9%
Xilosa	11,9%
CH ₃ OH	5,1%
CH ₃ COOH	9,52%

Estudiando la pectina de la paja de lino, Henderson (62) la extraía con solución de oxalato de NH₄ al 05%, la hidrolizaba con NaOH y - por análisis del ácido péctico resultante llegó a la conclusión - que estaba constituido por el ácido galactosa-tetragalacturónico - de fórmula (C₆H₁₀O₅, HC₆H₈O₆-H₂O)_n en el cual por hidrólisis ácida - genera un ácido poligalacturónico (C₆H₈O₆, H₂O)_n semejante al ácido tetragalacturónico A de Ehrlich, pero que se diferencia de este por su mayor rotación específica $[\alpha]_D = + 376^\circ$ y atribuyó los vestigios de arabinosa que encontró, en su análisis, eran producidos por la decarboxilación del ácido poligalacturónico.-

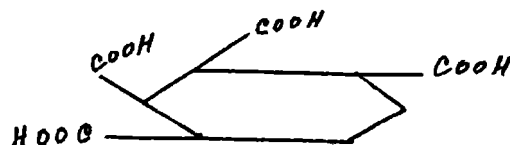
En cambio Norris(94), de acuerdo a la cantidad de furfural-dehído - y ácido poligalacturónico obtenidos, por análisis de la pectina de lino, llegó a la conclusión que esta responde a la fórmula propuesta por Nauji (83) pues estos valores concordaban estrechamente - son los valores calculados teóricamente en base a esta fórmula.- Ladtke(74) opina que la pectina de lino extraída con oxalato de - NH₄ al 05% esta constituida por 14 grupos de ácido galacturónico - esterificados por grupos metílicos, una unidad de arabinosa y una - sustancia desconocida pero de distinta naturaleza de los hidratos de carbono.-

Tanto éste autor como Henderson y Norris no confirmaron la presencia de xilosa en los productos de hidrólisis de la pectina de lino. Scheyver y Haynes (112) prepararon ácidos pécticos de distintos orígenes y encontraron que todos respondían a la fórmula (C₁₇H₂₄O₁₆)_n Fellenberg (50) sugirió que la molécula de pectina está constituida por dos unidades de arabinosa, una de metil pentosa, una de galactosa y 8 unidades de ácido galacturónico esterificado con CH₃OH, y - cuya fórmula empírica sería C₇₈H₁₂₀O₆₈.- Este autor, en oposición - a Ehrlich, opina que en la molécula de pectina la metilpentosa está

siempre presente y que la arabinosa no se encuentra débilmente adherida al núcleo de la molécula.-

Ahmann(1) opinó que el núcleo del ácido péctico está constituido por lo menos, por seis unidades del ácido dibásico galacturónico-galacturónico, lo cual daría para el ácido péctico un peso molecular de 2124.-

Bowman(18) sugirió que el núcleo de la molécula de pectina de naranja está constituido por el ácido arabinogalacturónico, pero esta suposición no ha sido confirmada, como tampoco aquella sugerida, por Ahmann, Nauji y otros(88), basándose en la producción de pectato de Ca. y furfuraldehído, de pectinas de diversos orígenes y preparadas por distintos métodos, sugirieron que el núcleo de la molécula de la pectina estaría constituida por una unidad de ácido tetragalacturónico, una de arabinosa y una de galactosa, respondiendo a la fórmula empírica $(C_{35}H_{50}O_{33})_n$, la cual concuerda con aquella propuesta por Schryver y Haynes, y que podría ser representada en la siguiente forma:



Esta molécula, produciría 19,5% de furfuraldehído y contendría 69,7% de ácido anhidrogalacturónico, lo cual concuerda estrechamente con los valores obtenidos experimentalmente por estos autores. Además - estos autores no aceptan la presencia de la metilpentosa como constituyente del núcleo de la molécula de pectina.-

De acuerdo a esta fórmula el contenido teórico de metóxido para el derivado tetrametoxilado sería de 11,76% y para el trimetilado - 3.94%.-

Norris y Scheyver (96) aceptaban la fórmula de Nauji y analizando pectinas de distintos orígenes encontraron que el contenido de metóxido concordaba estrechamente con el calculado para el derivado trimetilado, por lo cual estos autores sugirieron que en la pectina tres grupos carboxilos están metilados pudiendo el cuarto, por ser libre, entrar en combinación para formar sales.-

Esta suposición fue confirmada, sobre la base del contenido de metóxido, por el análisis de pectina de zumo de naranja(97) y de limón (91).-

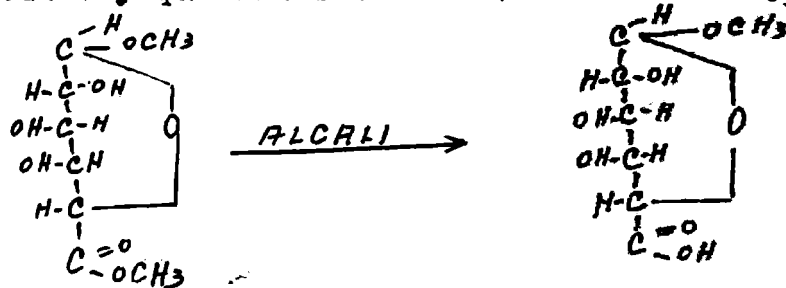
Mc Kinnis(76) opina que el núcleo de la pectina de manzana no contiene unidades de pentosa, ya que todo el furfuraldehído producido - provendría de las unidades del ácido poligalacturónico.-

Myers y Baker(85) sostienen que el núcleo de la molécula de pectina estaría constituido por 8 unidades de ácido galacturónico que se condensan por eliminación de 9 moléculas de H_2O .-

De acuerdo a los análisis practicados en pectina de naranja, llegaron a la conclusión que ella está constituida, siempre que no haya sufrido una degradación durante el proceso de extracción, por una unidad de galactosa, una de arabinosa, dos de CH_3COOH , siete de CH_3OH y 8 de ácido galacturónico, las cuales se condensan, por eliminación de 20 moléculas de H_2O , dando el ácido arabino-galacto-diacetil - heptametoxilooctogalacturónico con un peso molecular de 1866 y que responde a la fórmula empírica $C_{70}H_{98}O_{58}$.-

Estos autores, además, fueron los primeros en relacionar la integridad de la molécula de pectina con su capacidad para formar jales de pectina-azúcar-ácido- H_2O .-

La suposición de que el núcleo de la molécula de pectina está constituido por varias unidades de ácido galacturónico fue confirmada por Link y colaboradores(9-80-81) mediante el análisis del α metil-Poligalacturónico-metil ester.- Para la obtención de este compuesto Link, extraía la pectina con solución ácida diluida, neutralizaba el extracto, hidrolizaba con $Na.OH$ a 37° y luego eliminaba las sales - y exceso de alcalí por sucesivos lavados con H_2O acidificada con HCl .- A este ácido péctico lo trataba, en un condensador a reflujo, durante 90 horas con ClH y CH_3OH anhidro y obtenía así el α metil-d-galacturónico -metil ester y que contiene un 18% de metoxilo y produce un 90% de CO_2 :



Metil-d-galacturónico metil ester Metil-d-galacturónico

Del metil d-galacturónico metil ester, por acción de los alcalis, - pueden ser separados los grupos metoxilos que se encuentran bajo la forma de ester, no siendo afectados los grupos metoxilos que se encuentran bajo la forma de uniones glucosídicas lo cual permite -

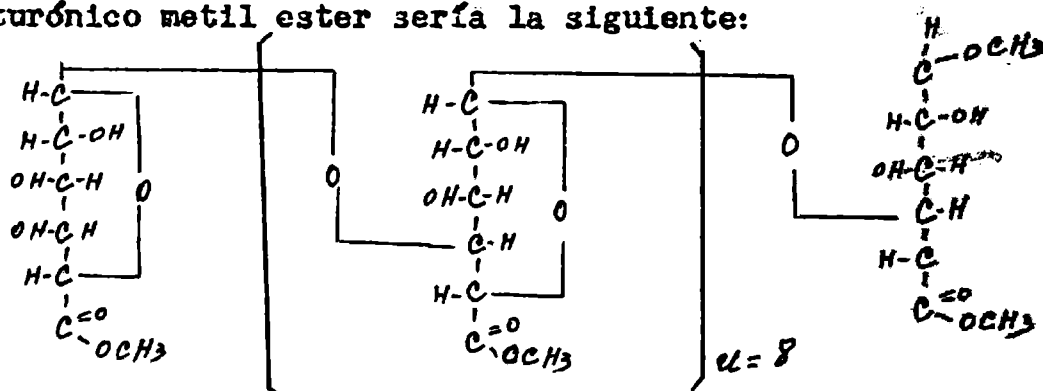
cular el tamaño de la cadena molecular.-

Por comparación de los valores de metoxilo y CO_2 obtenidas experimentalmente con los valores calculados, Link llega a la conclusión de que este poligalacturónico contiene 8 unidades de ácido galacturónico unidos en cadena normal.-

Contenido de metoxilo y CO_2 , determinado y calculado, de preparaciones de poligalacturónicos, según Link:

Porcentaje de-- terminado	Metil ester	Sal de Na.	Sal de Ka.	Producido en CO_2
	18	1,40	1,30	90
Porcentaje calculado para: 8 unidades de galac- turónico.-	18	1,92	1,56	90,7

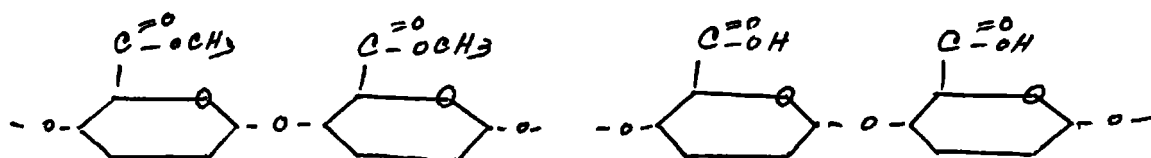
De acuerdo a estas conclusiones la fórmula del α metil-poligalacturónico metil ester sería la siguiente:



Meyer y Von Iterson (79b-125) mediante el empleo de rayos X, llegaron a la conclusión de que las unidades de ácido galacturónico, en las sustancias pécticas, se encuentran unidas en forma de cadena normal.-

Henglein (63) preparó pectina de remolacha por repetidas extracciones con H_2O a ebullición y, después de purificarla por sucesivas precipitaciones con alcohol, por nitración obtuvo el ácido dinitropéctico, insoluble en H_2O y soluble en los solventes orgánicos, y cuyas propiedades físicas son similares a las de la nitrocelulosa.- Por el método viscosimétrico de Staudinger, aplicable solamente a sustancias de cadena alargada, determino el peso molecular de este ester nítrico y encontró que oscilaba entre 20.000 y 50.000 dependiendo del método de preparación. Bonner (16) basándose en estos trabajos propuso las siguientes

formulas para la pectina y el ácido pectico:



Cadena de pectina

Cadena de ác. pectico.

Además este autor señaló que en el pectato de Ca. el ión Ca. actúa como un agente de unión entre dos cadenas de ácido pectico mediante una atracción electrostática.-

Schneider(111) determinó, por ósmosis, el peso molecular de la acetilpectina y encontró que oscilaba entre 20.000 y 100.000.-

Este autor observó que ^{que LA NITRO Y ACETIL PECTINA SE COMPORTAN EN IGUAL FORMA} la nitro y acetilcelulosa frente a los colorantes ácidos, pero en cambio frente a los colorantes básicos, las primeras manifiestan una fuerte afinidad debido a la presencia de los grupos polares ácidos en su molécula.-

Schneider(107) por comparación de las medidas de ósmosis y viscosidad, demostró que la molécula de los esteres de pectina es alargada pero de menor tamaño que la de la molécula de celulosa, y en cuanto a su estructura, la pectina se asemeja más a la celulosa que al almidón. Estos autores opinan que el peso molecular de la pectina debe ser igual o mayor que el peso molecular de los esteres de pectina, ya que durante el proceso de nitración, pueden sufrir alguna degradación.-

Schneider(108) demostró, sobre nitro pectinas, que los grupos metoxilo se encuentran como esteres metílicos porque a medida que disminuye su contenido se produce un aumento de ácidos y, además porque oxidando a la nitropectina con NO_3H se produce ácido múxico y no ácido metil múxico.- También demostraron que la arabinosa y galactosa no son constituyentes esenciales del esqueleto estructural de la nitropectina, y por lo tanto, del esqueleto de la pectina, y por otra parte, comprobó que la unión de las unidades del ácido galacturónico para formar la cadena no se realiza por medio de los grupos carboxilos(110), confirmando así la fórmula propuesta por Bonner.-

Bock(15) efectuó la determinación del peso molecular de distintas pectinas y encontró que el peso de la pectina de frutas oscilaba entre 20.000 y 150.000; la pectina de la paja de lino de 11.000 a 16.000 y la de la paja de lino enriada de 3.000 a 10.000.-

Segun Bock (14) durante el proceso de enriamiento de la paja de lino una parte de la pectina es destruida por los microorganismos y la pectina remanente no es atacada por una hidrólisis acida benigna.-

Felser (52 bis) opina que el tallo de lino contiene dos pectinas, A. y B. siendo la primera de valor comercial y que es liberado durante el proceso de enriamiento.-

EXTRACCIONPREPARACION DE LA MUESTRA

Con el objeto de obtener una muestra en óptimas condiciones de extracción, la materia prima debe ser convenientemente preparada.- Para facilitar la completa extracción de las sustancias pecticas ya sea de las formas solubles o insolubles, la materia prima debe ser finamente pulverizada, para lo cual se ha recurrido a diversos procedimientos, que dependen de la naturaleza de la materia prima.-

Así Carré (25) para extraer las sustancias pecticas solubles de manzana, recomienda desmenuzar la pulpa y someterla luego a la acción de una mezcla frigorífica para producir la completa desintegración del tejigo.-

Williams (129), en cambio, destruye la pulpa de manzana por medio de un aparato triturador mecánico.-

Griggs y Hardy (58-60) para extraer las sustancias pecticas de la cascara de limón, eliminan previamente la corteza exterior amarillenta, sumergiendo inmediatamente a la parte blanca en alcohol con el objeto de producir su endurecimiento y reducir el oscurecimiento que se produciría al ser pulverizado en un triturador metálico.-

Lutke (74) recomienda tratar previamente al polvo de limón con CH_2Cl_2 y luego con solución de HCl diluido para obtener un mayor rendimiento en la extracción de las sustancias pecticas.- Por otra parte, la preparación de la muestra puede tener por objeto la eliminación de algún constituyente de la materia prima, ya sea, porque dificultan la extracción, tal como en el caso de la extracción de las sustancias pecticas de las maderas, para lo cual fué necesario extraer previamente la hemicelulosa por medio de soluciones alcalinas (3-67-98) o también puede tener por objeto la eliminación de aquellos constituyentes que son extraídos conjuntamente con las sustancias pecticas y cuya eliminación posterior es muchas veces difícil de realizar, tales como las resinas, aceites, terpenos, etc.-

De acuerdo a lo recomendado por Bourquelot y otros (17-58-118) estos compuestos orgánicos deben ser extraídos por sucesivos tratamientos con solventes tales como el alcohol, etc. bajo un condensador a reflujo; esta operación debe realizarse lo más rápidamente posible para evitar la hidrólisis de la protopectina (50).- Una vez preparada la muestra procedemos a la extracción de las sustancias pecticas.-

EXTRACCION

Los procedimientos de extracción de las sustancias pecticas están condicionadas por el estado de solubilidad o insolubilidad en que dichas sustancias se encuentren en la muestra, mientras las primeras pueden ser extraídas por simples solubiliza-

ción en H_2O , las segundas deben ser previamente convertidas en la forma soluble.-

Esta conversión de la protopectina en pectina puede ser efectuada por cualquiera de los procedimientos que a continuación se mencionan:

- 1) Por sucesivos tratamientos con H_2O a ebullición ó también en autoclave a presión.-
- 2) Por tratamiento con soluciones ácidas diluidas.-
- 3) Por tratamiento con soluciones de sales diluidas.-
- 4) Por acción de la protopectinasa.
- 5) Por electrodiálisis.-

Si se efectúa la hidrólisis de la protopectina por prolongado tratamiento acuoso a ebullición se obtienen pectinas más ó menos degradadas, con respecto a su contenido de metoxilo, viscosidad y poder de jales, que depende de la duración del tratamiento (85), mientras que las pectinas obtenidas por tratamiento acuoso a presión presentan una degradación aun mayor que se traduce - por la completa pérdida de su poder gelatinizante.-

Esta pérdida de su poder gelatinizante fué atribuida, por algunos investigadores (50-73-118), a la disminución del contenido de metoxilo, criterio que en la actualidad no es compartido por numerosos investigadores (6-74-85-110).-

El método de hidrólisis de la protopectina mediante el empleo de soluciones ácidas diluidas, ó procedimiento industrial ha sido utilizado por numerosos investigadores (27-53-55-58-60-85-87 etc) y presenta la ventaja de que el contenido de metoxilo no disminuye tanto como en la extracción acuosa (55) y que la hidrólisis se efectúa más rápidamente que mediante el empleo de soluciones de sales diluidas, tales como la solución de oxalato NH_4 , pero a su vez tiene el inconveniente de que por prolongado tratamiento pueden ser eliminadas la arabinosa y galactosa (37-85).-

La protopectinasa efectúa la hidrólisis de la protopectina ó pectina, pero prácticamente éste procedimiento no ha sido utilizado, para la obtención de pectina.-

Gortner (57) obtiene pectina soluble del desecho de manzana, después de haber sido obtenida la sidra, mediante un proceso de electrodiálisis.-

El buen éxito que se logra en la extracción de pectina, generada por hidrólisis de la protopectina, mediante el empleo de cualquiera de los procedimientos anteriormente enunciados depende de los siguientes factores: 1º) Materia prima; 2º) Estado de división; 3º) Naturaleza de la solución extractora; 4º) Concentración de ésta solución; 5º) Tiempo de extracción y; 6º) Temperatura.-

A su vez, estos factores condicionan: 1ª) Cantidad de pectina extraf-
da; 2ª) ^{CALIDAD} Calidad; 3ª) Cantidad de furfurool y 4ª) Cantidad de CH₃OH.-

Hardy(60) demostró que la cantidad de pectina generada, mediante -
una hidrólisis ácida, varía directamente con el p.H. ~~xx~~ cuando -
la extracción se efectúa a una temperatura inferior al punto de -
ebullición y directamente proporcional a la temperatura cuando el -
p.H. es menor de dos.- Este autor, por otra parte, observó que si se
somete a la cascara de limón, a un proceso de extracción a presión
y a un p.H.= 2 la protopectina es completamente destruída.-

Baker(36) para óbtener una pectina de alto grado de jalea, recomien-
da efectuar la extracción con una solución de p.H.= 2,4 a una tem-
peratura de 30°C durante un período de 30 minutos, lo cual ha sido
apoyado por Eellers ya que un período mayor produce una disminucion
del poder de jalea.-

Johustin(66) realizó extracciones de pectina de citrus, por trata-
mientos acuoso y ácido, a presión atmosférica y a alta presión y
encontró que las pectinas obtenidas a alta temperatura presentan
una disminución de su viscosidad y poder de jalea.-

Ehrlich encontró variaciones en el porcentaje de los constituyentes
d la pectina, de manzanas, en funcion a la temperatura de extracción
y cuyos análisis arrojaron las siguientes cifras, segun Ehrlich y
Haensel:

Temperatura de extracción	20°	60°	80°	100°
Acido galacturónico.	80,9	80,5	71,9	53,1
CH ₃ OH	11,5	10,2	7,4	4,1
CH ₃ COOH	0,2	--	--	--
Arabinosa	55	5,4	10,1	15,0

Johustin(58) recomienda para extraer pectina de citrus utilizar, co-
mo agente extractor, una solución 0.01 N de Cl H a una temperatura -
de 90°C y por cortos períodos debido a que por efecto de la ebulli-
ción, en medio ácido, la pectina se hidroliza a ácido péctico, y tam-
bien porque un largo período de calentamiento produce el mismo e-
fecto.-

PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS DE PECTINAS.-

Al efectuar la extracción de las sustancias pécticas conjuntamente con ellas también son extraídas otras sustancias.-Ya sea en solución o en suspensión, que la impurifican, tales como restos de la materia prima, almidón, sales, etc. y de cuya eliminación dependerá el grado de pureza de la pectina resultante.-

Generalmente los extractos comerciales de pectina no son objeto de una mayor purificación y comúnmente este proceso se reduce a la filtración del extracto acuoso, siendo luego concentrado a la consistencia deseada.-

Para efectuar esta filtración se han propuesto distintas clases de generos como también se ha recomendado filtrar el extracto a través de kieselguhr(20) y celite de grado analítico(129).-

Después de efectuada la filtración del extracto se procede a la eliminación de almidón y otras sustancias indeseables por medio de la acción enzimática(33).o

Con el fin de obtener un producto más purificado se ha recurrido a la precipitación de la pectina, contenida en el extracto previamente filtrado, por diversos medios siendo los agentes precipitantes más utilizados el alcohol etílico, la acetona, sales de metales pesados, y también por un procedimiento electrolítico.-

Posiblemente, de estos procedimientos, el más utilizado es el basado en la acción deshidratante del alcohol etílico que precipita a la pectina en forma gelatinosa.-

Para efectuar la precipitación de la pectina por medio del alcohol etílico, Griggs(58) recomienda: Diluir el extracto hasta una concentración aproximada al 3% de pectina y agregar sobre el extracto, gota a gota, dos veces de volumen de alcohol a 95°, a temperatura ambiente, y manteniendo la mezcla en continuo movimiento.-

En cambio otros autores (59-119) recomiendan la adición del extracto de pectina sobre el alcohol, lo cual tiene el inconveniente que produce la precipitación de la pectina en forma compacta, por lo cual quedan ocultas en el seno de la misma, muchas impurezas.-

Esta precipitación de la pectina por medio del alcohol no se efectúa en forma cuantitativa, pues ella es parcialmente soluble en alcohol a 80° y además tiene el inconveniente de que la pectina pre-

cipita en forma gelatinosa siendo difícil de lavar y filtrar.-
 Esta precipitación de la pectina por medio del alcohol etílico -
 puede ser mejorada, con el fin de obtener una precipitación cuanti-
 tativa y en forma floclulenta, por la adición de electrolitos (58-
 126) o utilizando como agente precipitante alcohol acidificado -
 (25-47).- Ambos procedimientos tienen sus inconvenientes: el prime-
 ro, que incorpora sales que son absorbidas por la pectina y el se-
 gundo, que si queda absorbida por la pectina suficiente cantidad -
 de ácido se produce una carbonización del producto cuando se lo
 somete a la desecación (129).-

Para efectuar la precipitación de la pectina del extracto acuoso
 también se ha utilizado la acetona, que es una proporción del -
 50% produce un precipitado floclulento que es más fácil de filtrar
 que el obtenido mediante la acción del alcohol (129).-

La precipitación por medio del alcohol y la acetona tiene el in-
 conveniente que además de la pectina también son precipitadas -
 gomas, proteínas y algunas sales de Ca. y K de ácidos orgánicos -
 (52-129).-

También las pectinas, por ser coloides negativamente cargados, pueden
 ser separadas del extracto acuoso mediante un proceso de electról-
 lisis, recogiendo el precipitado floclulento de pectina en el ánodo
 (58).- Esta precipitación puede ser acelerada por adición de al-
 cohol etílico al hidrosol, por cuanto este aumenta la polaridad (129)
 Este procedimiento tiene el inconveniente de que si el extracto -
 contiene una cantidad grande de electrolitos, la precipitación de -
 la pectina, en el ánodo, no se produce (129).- Mediante el empleo de
 sales metálicas, tales como sales de Al, Pb, Fe. etc. puede ser floclu-
 lada la pectina del extracto acuoso.-

De estas sales, quizás las más utilizadas, como agentes precipitantes
 son las de Al y Pb.- Así Baker (6) recomienda utilizar una solución
 concentrada de Cl_3Al parcialmente neutralizada con NH_3 a un pH de
 3,55 pero sin formación del $Al(OH)_3$ coloidal.-

Wilson (130) precipita la pectina de limón con $(SO_4)_3 Al_2$ y NH_3 , lue-
 go la seca, y por último elimina el Al por sucesivas lavadas con
 alcohol acidificado.-

Griggs (53) utiliza como agente precipitante de la pectina una so-

lucción de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ 0.01 N.-

Esta precipitación de la pectina mediante el empleo de sales no debe ser confundidas con aquellas reacciones, en las cuales la pectina es previamente hidrolizada, formandose luego una sal bajo la forma de pectato(61).-

Por cualquiera de estos procedimientos obtenemos una pectina precipitada, más o menos pura, y cuya ulterior purificación, generalmente, consiste en disolverla en H_2O y repetir este proceso tantas veces como sea necesario(5-53-63-118)

Esta pectina así purificada contendrá aún, una variable cantidad de cenizas, que depende de la riqueza de sales de la materia prima, del método de extracción, y del grado de purificación alcanzado mediante el empleo de los procedimientos anteriormente enunciados. Así Emmett(46) extrae pectinas, de diferentes especies y por diferentes métodos de extracción, y cuyo contenido de cenizas era el siguiente:

Pectina de limón: Extracción con oxalato de NH_4	Cenizas %
	3,08
" " " con HCl N/20	3,57
Pectina de lapulpa de limón	4,65
Pectina de manzana	2,41
Pectina de zumo de manzana	5,46

Analizando las cenizas de la pectina de la cáscara de limón se encontró Fe. Al. Ca. Na. K. y Cu. y en el caso de la ceniza de pectina de manzanas también se estableció la presencia de Fe. y cuya existencia en cenizas de distintas pectinas ha sido confirmado por numerosos investigadores(25-50-88-96).-

Con el objeto de disminuir el contenido de cenizas, se ha recomendado efectuar la precipitación de la pectina por medio del alcohol acidificado, lo cual produciría la solubilización de algunas sales minerales que se encuentran al estado insoluble. - Así Griggs (58) ha conseguido reducir el contenido de cenizas a 0.69% mediante tres precipitaciones ácidas.-

También los electrolitos pueden ser eliminados, de las soluciones de pectinas, por medio del empleo de las resinas de cambio de iones (129)

Por otra parte, debido al alto porcentaje de Ca. encontrado en las

cenizas, se ha intentado eliminarlo al estado de oxalato de Ca.- ya sea por efectuar la extracción con ácido oxaláico u oxalato - de NH₄ o también por adición de oxalatos solubles al extracto de pectina, antes de efectuar la filtración del mismo.-

Pero el método más eficaz para la eliminación de las sales, contenidas en el extracto de pectina, es por diálisis y, mejor aún, por - electrodiálisis.-

Griggs(58) recomienda efectuar la diálisis, con membrana de pergamino, de una solución de pectina acidificada con HCl N.001 hasta - reacción negativa de iones Ca. Luego el HCl es reemplazado por - H₂O destilada y se continúa el proceso de diálisis a no reacción de cloruros.- Por este método, el autor, ha conseguido reducir el - contenido de cenizas de 2.60% a 0.18%.-

Este procedimiento tiene el inconveniente de que cada 24 horas - la solución de pectina debe ser calentada a 90°C. para prevenir la acción bacteriana y además el prolongado tiempo que requiere - ya que la reducción citada anteriormente se logra después de dos semanas de diálisis.-

Emmett(46) realizó un estudio comparativo para determinar el grado de eliminación de las sales inorgánicas que se logra mediante el - empleo de los procedimientos de diálisis y electrodiálisis-

Para efectuar la diálisis emplea una solución al 1-1,5% de pectina, a la cual la cubre con una capa de tolueno y CHCl₃, para prevenir la acción bacteriana.-

En la electrodiálisis utiliza un ánodo de Pt y aplica al sistema una corriente continua de 220volts y 0.25 amperes.- Durante este - proceso debe evitarse el calentamiento que se produce por efecto - de la intensidad de la corriente.-

A continuación se transcriben los resultados obtenidos por este autor mediante el empleo de estos dos procedimientos, en función del tiempo:

	Diálisis	Electrodiálisis
Porcentaje inicial de cenizas	3,1	3,1
Después de 3 días	---	0,5
" " 1 semana	0.74	---
" " 4 "	0.56	---

Esta solución de pectina purificada y casi exenta de sales puede ser comercializada bajo la forma de extracto, previa concentración, o a partir de ella puede obtenerse la pectina en forma de polvo mediante el empleo de los procedimientos de desecación.-

DESECACION

Para la desecación de la pectina, los autores, han propuesto diversos procedimientos.-

Así Baker y Griggs(5-58) recomiendan efectuar la desecación en estufa a una temperatura no superior a 60°C. Leo y otros(72) para obtener la pectina desecada en forma de polvo, utilizan un método patentado basado en el procedimiento de desecación por medio del sistema Spray o de pulverización.-

Emmett(46) recomienda deshidratar la pectina con alcohol a 95° Luego con éter y finalmente terminar la desecación en un secador con SO_4H_2 al vacío.-

Norris (97) propone efectuar la desecación de la pectina, previamente deshidratada con alcohol de distintas graduaciones y éter, en un secador con pentóxido de fósforo al vacío, previa eliminación del alcohol y éter por la acción de una corriente de aire.-

DETERMINACION CUANTITATIVA DE LAS SUSTANCIAS PECTICAS

La determinación cuantitativa diferencial de las sustancias pecticas, contenidas en una muestra, puede ser efectuada por medio del método propuesto por Nauji y Norman(37) basado en la diferente solubilidad que presentan frente a los distintos agentes de extracción y que puede ser esquematizado en la siguiente forma:

- A) Extracción acuosa ————— Pectina libre
- B) Extracción con ácido oxálico al 0,5% ————— Pectina libre y combinada con iones metálicos.-
- C) Extracción con oxalato de NH_4 al 05% ————— Pectina libre y combinada y ac. pectico libre y combinado.-

A = Pectina libre

B - A = Pectina combinada con iones metálicos

C - B = acido pectico, libre o combinado.-

La determinación cuantitativa del contenido de sustancias pecticas de una solución ha sido encarada por los distintos investigadores, bajo dos aspectos: 1) Por precipitación de la pectina y 2) Mediante la determinación de los productos generados por hidrólisis de la pectina.-

Para realizar la precipitación de la pectina, contenida en una solución se ha recurrido generalmente, a la acción deshidratante del alcohol etílico (42-49-104-126) y también al alcohol etílico acidificado (46-50-61), siendo luego lavada con sucesivas porciones de alcohol, secada y pesada.-

El uso del alcohol etílico neutro tiene el inconveniente de que no efectúa una completa precipitación cuando la concentración de la solución de pectina es menor de 0.04 a 0.06%(25) pues la pectina es parcialmente soluble en alcohol etílico diluido y esto es demostrado por la siguiente experiencia: 10cc. del extracto de zumo de manzana fueron diluidos con cantidades crecientes de H_2O y a cada dilución se le agregaron 50cc. de alcohol:

Cantidad de	Peso precipitado	
	I	II
H_2O adicionada		
25cc.	0,019	0.020

50 c.c. Vestigios despues -----
 de dos semanas

100 c.c. No precipitó ni aún duplicando la can-
 tidad de alcohol adicionado.-

Tambien este método tiene el inconveniente de que por la acción del alcohol pueden precipitar algunas impurezas contenidas en la solución,tales como protefnas,gomas,etc.pr lo cual los resultados obtenidos por este método son más altos que los dados por el método del pectato de Ca(47) como se puede apreciar por los siguientes resultados:

Exp. Nº	No diluido		Diluido con 25 cc.de H ₂ O		Diluido con 75 c.c. H ₂ O	
	Pectato Ca.	Alcohol	Pectato Ca.	Alcohol	Pecta.Ca.	Alcohol
I.	0.090	0.146	0.093	0.133	0.094	0.112
II	0.0443	0.0527	0.0445	0.0519	0.0443	No Ppto.

Wickmann(126) difiere de estos autores,pues considera que la pectina aun en soluciones muy diluidas es insoluble en el alcohol etílico y que su floculación puede ser lograda mediante la adición de electrolitos.-

Fellenberg(50)recomendó utilizar alcohol acidificado para la determinación de pectina,especialmente cuando la solución contiene sales de Ca.-

Actualmente ha sido propuesto un método para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de pectina basado en un proceso electrolitico (128).-Este método de determinación solo se puede utilizar para soluciones de pectina de bajo contenido de electrolitos,pues si la concentración de electrolitos es alta no se produce el depósito de la pectina en el ánodo.-

Para reducir la concetración de electrolitos de la solución de pectina,estos autores emplean las resinas de cambio de iones y,para disminuir el tiempo de electrolisis recomiendan adicionar a la solución de pectina una cantidad suficiente de alcohol etílico a 95% para obtener una mezcla con un título alcohólico de 40% en volumen Este método de resultados más altos que los obtenidos mediante el método de Emmett-Carré.-

	Naranja	Manzana	Papelito
Electro precipitación	2,78	2,17	5,65
Pectato de Ca.	2,57	1,99	5,16

También para determinar cuantitativamente a las sustancias pécticas se han propuesto métodos basados en el dosaje de los productos generados por hidrólisis de la pectina, siendo los más utilizados e importantes los basados en la determinación del ácido péctico y del pectato de Ca.-

Así Wichmann(126) propone el siguiente método para determinar pectinas por evolución del ácido péctico.-

Efectúa una doble precipitación de las sustancias pécticas con alcohol etílico, luego la solubiliza en H₂O destilada, e hidroliza la pectina con una solución alcalina diluida, tras lo cual, precipita el ácido péctico por acidificación con HCl, separa por filtración y lava a no reacción de ácido.-

Finalmente el precipitado es secado, pesado, incinerado y vuelto a pesar.-

Este método tiene el inconveniente, además de ser un procedimiento largo, de que pueden producirse una solubilización del ácido péctico durante el proceso de lavado a no reacción ácida.-

También ha sido propuesto un método de centrífugo(52) para la determinación del ácido péctico: la solución de pectina filtrada se coloca en tubos de centrífuga graduados, se diluye con H₂O, se hidroliza con solución alcalina y luego se acidifica para obtener el ácido péctico.- Después los tubos son colocados en baño maría para facilitar la completa floculación del ácido péctico, se dejan enfriar a temperatura ambiente, luego se centrifugan 15 minutos a 2400-2500 r.p.m. e inmediatamente se lee el volumen del precipitado obtenido.

Ahmann(1) determina las sustancias pécticas de la siguiente forma: A una solución con un contenido de 0.15 a 0.5% de pectina se adiciona una solución alcalina de concentración conocida hasta que la concentración de alcali sea aproximada a 0.1 N. Se lleva la mezcla a un volumen determinado y se deja estar a 55°C durante 12 horas - permaneciendo el frasco herméticamente cerrado, para evitar la acción del CO₂ atmosférico.-

Transcurrido este período se toman partes alicuotas y se titula el

exceso de alcali con solución de Cl.H.

Del número de centímetros cúbicos de alcalí combinados, determinamos la cantidad de pectina contenida en la solución, mediante el siguiente cálculo:

Na.(BH):Pectina:: Peso alcali : X

48 208.9

Carré(25) determina las sustancias pécticas al estado de pectato de Ca. por el siguiente método: Toma una cantidad de la solución de pectina que producirá de 0.02 a 0.03 gr. de pectato de Ca. - A esta solución la lleva a un determinado volumen por adición de H_2O destilada, y le añade, previa neutralización de la acidez, 100 cc. de $NaOH$ $N/10$, dejando la mezcla en reposo durante una noche.

Transcurrido este lapso le agrega 50 cc. de ácido acético N , dejando en reposo 5 minutos, adiciona 50 cc de Cl_2 Ca M , deja reposar 1 hora, luego se hierve por 3 minutos, se filtra por papel y se lava el precipitado con H_2O destilada a $100^\circ C$ hasta que el líquido de lavado no de reacción de cloruros. - El precipitado se transfiere a un vaso, se suspende en H_2O destiladas, se hierve por 3 minutos y se vuelve a filtrar. - Sobre el líquido que filtra se investigan cloruros y en caso de reacción positiva debe repetirse esta operación hasta que el líquido filtrado no presente reacción de cloruros frente al NO_3Ag .

Luego este precipitado es secado a $100^\circ C$ a peso constante, lo cual requiere un tiempo aproximado de 12 horas.

Este método tiene el inconveniente de que no se puede efectuar la determinación de las sustancias pécticas obtenidas por extracción con ácido oxálico u oxalato de NH_4 o de aquellas soluciones de pectina que contengan sustancias que con el Ca. formen compuestos insolubles en ácido acético diluido. - Esta dificultad fué subsanada por Emmett(47) mediante la siguiente modificación: Toma un volumen de la solución que contiene 0.02 - 0.03 gr. de pectina y efectúa la precipitación de la misma con 4 veces su volumen de alcohol etílico que contiene la cantidad necesaria de ClH para producir una solución de $N/10$. - Deja en reposo una noche, filtra, luego lava al precipitado con sucesivas porciones de la solución alcohol-ácido y finalmente la disuelve con H_2O destilada caliente.

Sobre esta solución acuosa de pectina, aplica el método sugerido por Carré(25').-

Durante el proceso de la precipitación de la pectina por mediâ de la mezcla alcohol ácida la concentracione de iones H debe ser elevada, pues de lo contrario la pectina no precipita cuantitativamente (47).-

Carvalho(27), para la determinación de las sustancias pécticas de naranja, utilizó el siguiente método: Efectua la extracción de las sustancias pécticas por sucesivos agotamientos a ebullición con H_2O adidulada con 0,4% de ácido cítrico, con duración de 1 hora por cada tratamiento, reúne los extractos y los evapora.-De este extracto toma una aliecuota que contenga alrededor de 0,4 gr.de pectina, diluye a un volumen de 120cc. neutraliza con NaOH al 10% y adiciona 200 c.c.de NaOH ^N/5 dejando en reposo 1 hora. Luego agregâ 80 c.c. de CH_3COOH N, deja 5 minutos en reposo, adiciona gota a gota 50 c.c. de Cl_2 Ca. 0,1 M, despues 100 c.c.de Cl_2 Ca 2 M y calientâ a ebullición por 2 minutos.-Separa el precipitado por filtración, lo lava 4 veces con H_2O caliente, luego lo transfiere a un vaso de precipitación, lo suspende en H_2O destilada y lo hierve por 2 minutos.-

Nuevamente filtra, a traves de filtros tarados, y lava el precipitado a no reacción de cloruros.-

Por último lava al precipitado con alcohol a 95%, luego con éter y finalmente seaa a 100°C durante 5 horas.-

La determinación cuantitativa de la pectina, efectuada por estos métodos, se basa en que el pectato de Ca. responde estrechamente a la fórmula $C_{17}H_{22}O_{16}Ca$, con un contenido teórico de 7.66% de Ca.-

Además, se han propuesto métodos basados en el dosaje de la cantidad de CH_3OH , liberado por hidrólisis, para la determinación cuantitativa de la pectina.-

La cantidad de CH_3OH generado fué determinada por Fellenberg(50) por el método de Zeizel-Benige, mientras que Marji (37) lo determinó por oxidación a CO_2 con solución alcalina de permanganato,-

Tambien, han sido propuestos métodos, para la determinación de estas sustancias, basados en la cantidad de CO_2 , producida por decarboxilación en medio ácido(30-35-71-88) y en medio alcalino (22).-Estos métodos tienen el inconveniente de que tambien otras sustancias ~~se~~

den producer CO₂ (92).-

PROPIEDADES COLOIDALES

La pectina por dispersión en H_2O da un sol coloidal viscoso, opalescente a la luz reflejada y claro a la luz transmitida, en el cual pueden ser observados el efecto Tyndal y los movimientos Brownianos (58) y cuyas partículas coloidales presentan una carga negativa.*

Este hidrosol puede ser transformado en gel por acción de ciertos iones metálicos, especialmente por el Pb o por medio de un proceso electrolítico (129).-

En este hidrosol la pectina actúa como un coloide protector ya que si se le adiciona Cl_3Fe y NaOH no se aprecia la formación de $Fe(OH)_3$ (50).-

El grado de dispersión, de un sol de pectina de manzana, fué determinado mediante el empleo de membranas filtrantes fraccionadoras (79) encontrándose que el 35% de las partículas son de un tamaño superior a $0,6\mu$, el 60% oscila entre $0,2$ a $0,6\mu$ y el 10% restante son menores a $0,2\mu$.

Los soles de pectina presentan, a igualdad de concentración, una viscosidad que los soles de gelatina (58) y esta viscosidad por viscosidad/relativa varia no solo en función del %H. (27-83-) sino también por ácido presente, ya que el ácido cítrico disminuye la viscosidad del sol (101).-

Una de las propiedades más sobresalientes que presentan los soles de pectina es la aptitud de formar geles, especialmente los constituidos por pectina-azúcar-ácido-agua, aunque también pueden ser obtenidos geles de pectina alcohol.-

Distintas teorías han sido emitidas para explicar el papel que desempeña cada uno de los constituyentes en la formación del gel pectina, -azúcar-ácido- H_2O .-

Los distintos autores coinciden en afirmar que en la formación del gel la acción preponderante es desempeñada por la pectina, la cual es favorecida por la acción deshidratante del azúcar, mientras que el papel desempeñado por el ácido es poco conocido, habiéndosele atribuido cierta influencia sobre el grado de dispersión de la pectina. Las distintas teorías emitidas que pretenden explicar la formación del gel, en base a la función desempeñada por la pectina, pueden ser agrupadas en: 1) Por coagulación y 2ª) Por formación de un compuesto.-

Sucharipa(1118) opina que la formación del gel se produce por la coagulación de la pectina, cuando se alcanza por evaporación, el límite de su solubilidad, quedando la pectina uniformemente distribuida en la masa del gel en forma de mallas.-

Tarr(120) opina que esta precipitación de la pectina, se produce debido a la acción deshidratante del azúcar y que además está influenciada por la concentración de iones H.-

En cambio Spencer(116) supone que la precipitación de la pectina es debida a la neutralización de su carga negativa por intermedio del azúcar.-

Griggs(58), en base a sus observaciones por medio de rayos X. y ultramicroscópicas, opina que los geles se forman por la precipitación de la pectina.-

Entre las teorías que pretenden explicar la formación estructural del gel por un proceso de combinación, tenemos a la de Tarr y Chernoff.-

El primero (119) sugirió, basándose en el efecto buffer de la pectina, que el gel es formado por la combinación de la pectina con el ácido.-

Chernoff (28) opinó que la combinación para formar el gel se producía entre los grupos alcohólicos del azúcar y los carboxilos libres de la pectina.-

Estas teorías de la formación de un compuesto químico durante el proceso de gelatinización han sido refutadas por los siguientes autores.-

Sucharipa(118) consiguió eliminar del gel, mediante lavados con alcohol a 75°, la casi totalidad del ácido y azúcar y estos resultados fueron confirmados mediante un proceso de diálisis(58) lo cual indicaría que no se forma un compuesto químico de la pectina ni con el ácido ni con el azúcar.-

La acción desempeñada por el ácido ha sido estudiada en sales y geles de pectina.- En los primeros, la variación del p.H. (27-58-83) produce una variación de la viscosidad del sol, mientras que en los segundos, por variación del p.H. se obtienen jaleas de distinta calidad (5-119) sobre los cuales actuaría como un agente limitante(6)

Actualmente Baker(6) opina que la estructura fundamental del gel

está formada por moléculas de pectina dispuestas en forma de malla o enrejado unidas entre sí por uniones de carga con iones multivalentes.-

Anteriormente se pensaba que el poder de jalea de una pectina estaba en relación directa con su contenido de metoxilo(50-118), criterio que no es aceptado en la actualidad, ya que los grupos metoxilos, al igual que los iones monovalentes, no permiten la formación de uniones de carga(6-74-85).-En la actualidad se piensa que la calidad de la pectina depende del grado de polimerización del ácido poligalacturónico(32-63-80-85-88-108-109-110-111) y que el grado de metilación, de este ácido, determina la calidad de la jalea que se obtendrá(82-83-100-131).-

Los distintos autores para obtener geles de pectina-azúcar-ácido- H_2O , han utilizado cantidades variables de estos constituyentes, pudiendo ser reemplazado alguno de ellos, parcial o totalmente, y además han efectuado el proceso de gelificación bajo distintas condiciones experimentales.-

Así, Sucharipa(118) para obtener estos geles empleaba una concentración de 50% de azúcar, 1% de pectina y 0,5% de ácido cítrico.-

Halliday(59) obtenía geles con 50% de azúcar, 1% de ácido cítrico y una cantidad de pectina que oscilaba entre 0,42 a 0,70%.-

Singh(114) observó que se podían obtener geles de contenido variable de azúcar, empleando distintas concentraciones de pectina y ácido.-Este autor por aumento de la concentración de pectina conseguía disminuir el porcentaje de azúcar.-

Cruess(32) observó que los geles preparados con zumos de frutas, contenían de 65 a 70% de azúcar y una acidez de 0,5 a 1,5% valorado como ácido cítrico.-

Myers(82) determinó que la cantidad de ácido que puede estar presente en un zumo de fruta depende de la acción Buffer que ejerce dicho zumo.-

Goldthwaite(56) comprobó que el ácido tártrico es el que produce las mejoras jaleas.-

Tarr (119-120) determinó que la cantidad de azúcar contenida en un gel, permaneciendo constante la cantidad de pectina, no varía en -

función de la acidez total, pero sí en función del $p.H.$ y del ácido utilizado, pero esta concentración del azúcar nunca es inferior a 64%.—Este autor, empleando ácido cítrico, tártrico y SO_4H_2 dió como $p.H.$ óptimos 3,3;3,2 y 3,1 respectivamente; en cambio, otros autores, (73-78), recomiendan $p.H.$ que oscilan entre 2,9 y 3,1.—

Johnstin(66) opina que la cantidad de pectina necesaria para producir una buena jalea depende de su origen y de que no haya sufrido degradación durante el proceso de extracción.—

Por otra parte, la fuerza de jalea de una pectina altamente polimerizada y de bajo contenido de metoxilo, a un determinado $p.H.$ es influenciada por la presencia de iones metálicos.—

Así, Fellenberg(50) comprobó que la adición de sales de ácidos orgánicos a un sol de pectina-azúcar favorece la formación del gel, mientras que la adición de sales minerales causa la precipitación de la pectina.—

Myers(82) opina que los aniones actúan como agentes buffers y peccitizantes, si están en suficiente cantidad, y de este modo previenen la SINERESIS y aumentan la fuerza de la jalea resultante.—

Halliday (59) preparó geles con 1% de pectina, 1 % de ácido y 50% de azúcar y comprobó que por adición de 1% de Cl_2Ca la proporción de estos constituyentes puede ser reducida en 50%, 70% y 8% respectivamente.—

Griggs(58) preparó geles de pectina-azúcar-ácido- H_2O en los cuales sustituyó el 50% de la sacarosa por dextrosa.—

Además, otros autores, han obtenido geles substituyendo totalmente alguno de los constituyentes.—

Así Goldthwaite(56) preparó geles satisfactorios empleando glicerina en vez de sacarosa.—

Baker(6) utilizando pectina de óptima calidad obtuvo geles en los cuales el azúcar había sido substituida por pequeñas cantidades de iones multivalentes, tales como el Ca.—

También se ha demostrado que la acción del calor no es necesaria para la formación de estos geles, ya que ha sido posible preparar geles de pectina-azúcar-ácido- H_2O sin ningún calentamiento(58).—

PARTE PRACTICA

CAPITULO IIMUESTRAS.-SU ORIGEN

Las distintas variedades de semillas de lino, utilizadas en el presente trabajo, han sido suministradas por el Ministerio de Agricultura de la Nación, y provienen de la cosecha 1946-1947 efectuada en las Estaciones Experimentales que a continuación se detallan:

Variedad Entre Ríos: Instituto Fitotécnico Santa Catalina, Llavallol
F.C.Sud.-

Variedad Benvenuto Labrador: Criadero Santo Domingo.- Monte Buey.-
F.C.C.A.-

Variedades Buck 3 y 114: Criadero Buck.- La Dulce.- F.C.S.-

Variedad La Previsión 18: Estación Experimental La Previsión.- Barrow.- F.C.Sud.-

Variedad Klein 11: Criadero Klein.- Alfonso. F.C.C.A.

Variedad Querandi M₂A.- Estación Experimental de Pergamino.-

PREPARACION DE LA MUESTRA.-

Como primera operación, con el objeto de facilitar la eliminación posterior del aceite, efectuamos una molienda lo más fina posible de la semilla, mediante la acción de un molinillo.-

El mayor o menor grado de trituración alcanzado, por medio de este aparato está condicionado a que no se produzcan pérdidas de aceite por efecto de la presión y elevación de la temperatura, debida al roce, por cuanto esta pérdida, nos daría luego un mayor porcentaje de pectina al relacionarla a la semilla total.-

De esta semilla molida pasamos en un cucurucho de papel de filtro previamente desecado y tarado, exactamente 5 gr. y lo colocamos en un aparato de Soxhlet, procediendo luego a la extracción del aceite utilizando como solvente eter de petróleo.- Esta extracción debe continuarse hasta que ~~max~~ unas gotas del solvente proveniente del extracto no dejen ningún residuo al ser evaporados en un vidrio de reloj.

Concluida la extracción del aceite efectuamos la evaporación del solvente y secamos a la muestra en estufa a 100°C durante 5 horas, dejamos enfriar en secador de Cl₂Ca y pesamos obteniendo por dife-

ferencia de peso la cantidad de aceite y humedad de la semilla.-
Luego procedemos a la pulverización de la muestra en mortero hasta -
que toda ella pase a través del tamiz standar N°50, con lo cual tene-
mos a la muestra en óptimas condiciones de extracción.-

EXTRACCION

Esta muestra previamente preparada, la colocamos en un balon de 2 li-
tros procediendo a la extracción de las sustancias pécticas por su-
cesivos tratamientos a 100°C con la solución extractora; prácticamen-
te se requieren seis ataques, con duración de una hora, para extraer -
la totalidad de las sustancias pécticas.-

Durante los sucesivos ataques, y principalmente en los primeros, debe
evitarse el depósito de la muestra en el fondo del balón, por cuanto
se puede producir la carbonización de la muestra, lo cual se logra -
mediante una agitación hasta que comience la ebullición y esto tam-
bien se facilita por un aumento de la masa del solvente.-

Las cantidades de solvente empleado en las sucesivas extracciones -
fueron las siguientes: 1°) 150 c.c.; 2°) 100 c.c. y en las restantes -
50 c.c.

Después de transcurrido el tiempo de extracción dejamos que sedimen-
te la muestra y filtramos en caliente a través de una gasa, volviendo
al balón las porciones de muestra que han quedado adheridas a la ga-
sa por medio de una ^{PISETA} pizeta, y aquellas porciones de la muestra que -
pasaron suspendidas en el extracto son recuperadas por centrifuga-
ción y reintegradas al balón.-

De la misma manera procedemos en las sucesivas extracciones, para que
la totalidad de la muestra, pueda ser completamente agotada.-

Efectuada la extracción, reunimos los líquidos, provenientes de los -
sucesivos ataques, homogeneizamos por agitación, filtramos por papel
al vacío, lavamos el filtro con H₂O destilada y finalmente completamos
el volumen del extracto a 500 cc. con H₂O destilada.-

Con el objeto de determinar el grado de extracción que se logra me-
diante el empleo de los distintos agentes que se han propuesto fueron
ensayadas las siguientes soluciones: Acido cítrico al 0,5% oxalato -
de NH₄ al 0.5% y 0.06 N. de ClH.-

Prácticamente se observó que estas tres soluciones efectúan una ex-
tracción total de las sustancias pécticas, pues los resultados obteni-

dos por análisis cuantitativo concuerdan estrechamente; también se observó que el ácido cítrico es el más difícil de ser eliminado - posteriormente.-

DETERMINACION CUANTITATIVA DE LAS SUSTANCIAS PECTICAS

El contenido de sustancias pécticas de la semilla de lino han sido determinados cuantitativamente al estado de pectato de Ca.-

La determinación del grado de exactitud de los métodos propuestos, basados en la producción de pectato de Ca. se realizó por comparación de los resultados obtenidos, por análisis de una solución de pectina de lino extraída con ácido cítrico al 05%, mediante el empleo de los procedimientos de Emmett-Carré(47) y Carvalho (27), - cuyas técnicas han sido citadas anteriormente, habiéndose obtenido prácticamente las siguientes cifras:

<u>Análisis</u>	<u>Peso Pectato de Ca.</u>	
	Emmett-Carré	Carvalho
Nº		
I	0.0292	0.0387
II	0.0299	0.0291
III	0.0303	0.0328
IV	<u>0.0301</u>	<u>0.0412</u>
Promedio	0.0299	0.0354

Por estos datos se aprecia la estrecha concordancia de los resultados obtenidos por el procedimiento de Emmett-Carré mientras que los obtenidos por el procedimiento de Carvalho son dispares y mas altos, por lo cual este procedimiento fué desechado.-

Los procedimientos de Carré-Haynes y Emmett-Carré, tienen el inconveniente de que se ^{PUEDEN} producir pérdidas debido al gran número de manipulaciones que requieren, pero se observó que estas pérdidas - se producen principalmente durante el proceso de lavado debido a la dificultad de recuperar totalmente al precipitado de pectato de Ca. que queda adherido al papel de filtro, después de cada una de las repetidas filtraciones y esta dificultad fué subsanada por reemplazar el proceso de filtración por una centrifugación.-

Prácticamente la determinación de las sustancias pécticas de la semilla de lino, de acuerdo al método de Emmett-Carré, fué efectuada de la siguiente forma:

Del extracto de pectina, extraído con solución de HCl al 0.06 N, tomamos una alícuota de 50 c.c. que corresponden a 0.5 gr. de semilla, y efectuamos la precipitación de la pectina con 4 veces su volumen de alcohol, adicionado con una cantidad suficiente de HCl para producir una solución $N/10$, dejando en reposo una noche. Separamos la pectina precipitada por centrifugación y lavamos el precipitado, en el tubo de centrifuga, con sucesivas porciones de la mezcla alcohol-ácido.-

Colocamos el precipitado en un vaso, disolvemos con H_2O destilada caliente y lo llevamos a un volumen de 300 cc. con H_2O destilada se neutraliza con Na.OH utilizando como indicador fenolftaleína y luego se adicionan 100 c.c. de NaOH $N/10$ dejando en reposo una noche.-

Transcurrido este tiempo, se agregan 50 cc. de ácido acético N. dejando en reposo 5 minutos, luego se adicionan 50 cc. de $Cl_2Ca.M$, dejamos reposar una hora y finalmente calentamos a ebullición por 3 minutos.-

Separamos el precipitado de pectato de Ca. por centrifugación y lo lavamos, en el mismo tubo de centrifuga con H_2O caliente a no reacción de cloruros.-

Transferimos el precipitado a un vaso, suspendiéndolo en H_2O destilada, se hierve por 3 minutos, y nuevamente separamos el precipitado por centrifugación, y en el líquido separado investigamos cloruros. Este paso debe repetirse hasta que el líquido de deshecho no presente reacción de cloruros.-

Luego pasamos el precipitado de pectato de Ca. a un vaso, lo suspendemos en H_2O destilada, filtramos por papeles parados, secamos en estufa a $100^{\circ}C$ durante 12 horas, dejamos enfriar en secador de Cl_2Ca . y finalmente pesamos.- Para obtener el peso de la pectina en base al peso del pectato de Ca. hasta multiplicar a este último por el factor 0.923.-

De cada una de las variedades de semilla de lino se efectuaron 3 extracciones distintas y sobre cada una de estas se efectuó un análisis por triplicado y cuyos resultados son los siguientes:

Acete y Humedad correspondiente a 5 grs. semilla de lino.

	Prevision 18	Ben. La. Leadon	Quezon di M.A.	Buch 114	Buch 3	Klein 11	Ecke Rio
Peso semilla y papel	5.852	5.994	5.832	5.845	5.938	5.871	5.939
Peso exácto seco y papel	3.568	4.134	3.581	3.584	3.841	3.541	3.719
Acete y Humedad	2.284	1.860	2.251	2.261	2.097	2.330	2.220
<i>Peso exacto de la correspondiente a 5 grs. semilla de lino</i>							
Pizeta Extracción	0.0341	0.0395	0.0350	0.0332	0.0301	0.0295	0.0313
	0.0340	0.0302	0.0351	0.0329	0.0316	0.0306	0.0308
	0.0331	0.0297	0.0356	0.0335	0.0295	0.0299	0.0315
Segunda Extracción	0.0355	0.0344	0.0344	0.0319	0.0319	0.0283	0.0299
	0.0349	0.0289	0.0359	0.0322	0.0325	0.0274	0.0308
	0.0357	0.0306	0.0372	0.0314	0.0329	0.0281	0.0293
Terceera Extracción	0.0339	0.0203	0.0357	0.0348	0.0299	0.0301	0.0297
	0.0345	0.0301	0.0361	0.0351	0.0307	0.0291	0.0293
	0.0346	0.0299	0.0362	0.0357	0.0311	0.0297	0.0301
Promedio	0.0345	0.0301	0.0362	0.0334	0.0311	0.0292	0.0303
Promedio %	6.90	6.02	7.24	6.58	6.22	5.84	6.06
Pectina %	6.37	5.56	6.68	6.77	5.74	5.39	5.60

CAPITULO IIIEXTRACCION DE PECTINA DE LA SEMILLA DE LINO

Para la obtención de la pectina de la semilla de lino, con el objeto de estudiar su composición química y su capacidad de formar geles de azúcar-ácido- H_2O , procedemos previamente a la preparación de la muestra.-

La semilla de lino es molida, desengrasada, secada y pulverizada - en igual forma que la descrita en el capítulo anterior.-

Luego el expeler seco es colocado en un balón al cual se le adapta un condensador a reflujo y es extractado con sucesivas porciones de alcohol etílico a 95° en caliente.-

Esta operación tiene por objeto eliminar aquellos constituyentes de la semilla, que son solubles en este solvente, y que son difíciles de eliminar cuando han sido extraídos conjuntamente con la pectina (17-58).-

EXTRACCION.-

Con el objeto de obtener una pectina de óptima calidad es necesario regular cuidadosamente, durante todo el proceso de extracción, los siguientes factores: Concentración de la solución extractora, tiempo de extracción y temperatura, según lo recomendado por los autores (6-37-50-53-55-58-60-74-85-86 etc.).-

Prácticamente la extracción se realizó de la siguiente manera: Cincuenta gramos de expeler, previamente preparado, fueron extraídos con tres sucesivas porciones (1500cc.-1000 c.c. y 1000 c.c.) de una solución 0.01 N de ClH durante 30 minutos a una temperatura de $90^{\circ}C$.-

Concluida la extracción reunimos los extractos y los dejamos en reposo 12 horas para que sedimenten las pequeñas partículas de la semilla que se encuentran suspendidas en el extracto.-

Luego, previa decantación del extracto, procedemos a su filtración al vacío, primero a través de un género y por último a través de dos géneros que contiene en su intermedio una delgada plancha de algodón.-

Efectuada la filtración, precipitamos la pectina por medio del -

alcohol etílico (5-46-50-97-104-126) que es agregado poco a poco y agitando sobre el extracto de pectina (17-53), dejando reposar 12 horas y luego separamos la pectina precipitada por filtración a través de una gasa.-

Esta pectina así obtenida contiene una apreciable cantidad de sales y para su determinación tomamos una parte alícuota, le colocamos en un crisol, la secamos a 100°C. calcinamos y pesamos:

Peso crisol + pectina seca	22,3194 gr
Peso crisol	<u>20,2194 gr</u>
Pectina seca	2.1000 gr
Peso crisol + cenizas	20.3962
Peso crisol	<u>20,2194</u>

Peso cenizas correspondiente a 2.10 gr pectina 0.1768

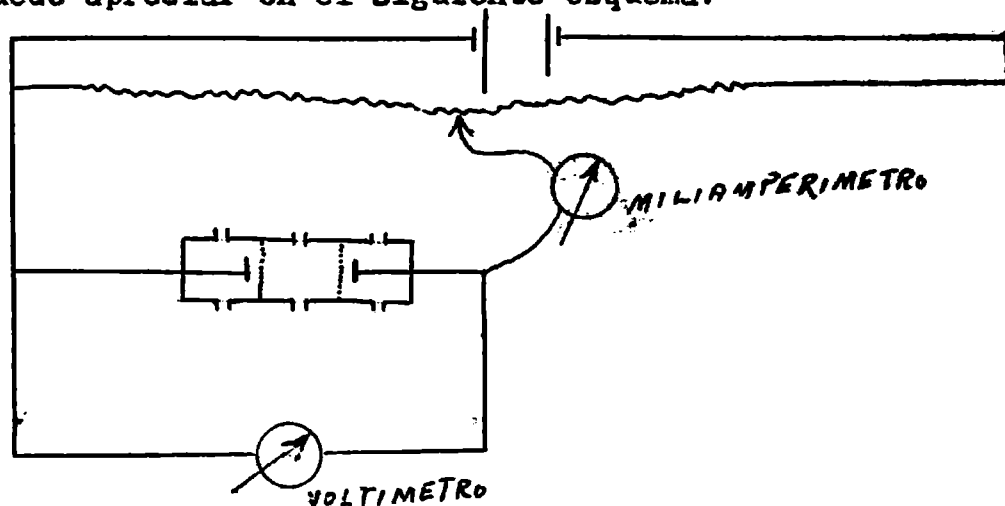
Contenido de cenizas: 8,41%

Con el fin de disminuir este alto contenido de cenizas, disolvemos la pectina restante en H₂O destilada y sometemos a esta solución a un proceso de electrodiálisis (46).-

ELECTRODIALISIS DE SOLUCIONES DE PECTINA

El electrodiálisis es un aparato que está constituido por una cámara, que por intercalación de las membranas, queda subdividido en tres compartimentos, de los cuales, los externos están ocupados por los electrodos y el central por la solución de pectina.-

En este proceso se utilizaron electrodos de Pt y Ni en forma de discos, como ánodo y cátodo respectivamente.- Estos electrodos se encuentran conectados a un circuito en el cual se han intercalado un voltímetro, un miliamperímetro y una resistencia que permite regular el potencial de la corriente entre 0 y 225 volts, según se puede apreciar en el siguiente esquema:



En las primeras tentativas de ensayo, para la utilización de este proceso, se emplearon muestras de pectina más o menos degradadas - y la electrodiálisis se efectuó a través de membranas de pergamino, con la solución mantenida en reposo.-

Durante el transcurso del proceso se observó que al principio del mismo se producía un desplazamiento de la pectina sobre la membrana correspondiente al cátodo, pero posteriormente ésta migración se invertía, es decir, el depósito se formaba sobre la membrana que delimita al ánodo, y, además se observó, que durante el proceso la membrana catódica era atravesada por una porción de sustancia coloidal de fuerte poder espumígeno, que con el tiempo floculaba.-

A continuación se transcriben las variaciones de la intensidad de la corriente, en función del potencial y del tiempo, durante la electrodiálisis efectuada en reposo y empleando membranas de pergamino:

Volts	Hora	Amperaje	Observaciones
10	10h20m.	0.0001	No hay desprendimiento en cátodo.
20		0.0005	
30		0.0010	
40		0.0018	Comienza desprendimiento gaseoso en
50		0.0028	cátodo
60		0.0037	
70		0.0050	
80		0.0057	
90		0.0065	
100		0.0072	
110		0.0077	
120		0.0085	
	10h.35min.	0.0105	
	10,40	0.0180	
	10,45	0.0250	
	10.50	0.0290	
	11hs.	0.034	Comienza pasaje de coloide al cato-
	11,10	0.035	do.-
	11.20	0.037.	
	11.30	0.0378	

Volts	Hora	Amperaje	Observaciones
	12	0.0388	Desplazamiento pectina sobre
	18	0.0164	catodo.-
225	9 h	0.0129	Comienza floculacion del coloi
	18h	0.0121	de que atraveso membrana cato-
225	9h	0.0193	dica
	22h	0.0085	
225	23h.	0.003	Desplazamiento pectina sobre - ando.-

En posteriores experiencias se evitó tanto el depósito de la pectina sobre las membranas, lo cual dificulta el pasaje de los iones, como el pasaje de coloides a la región catódica por efectuar la electrodiálisis manteniendo a la solución en constante agitación y lo segundo mediante el reemplazo de las membranas de pergamino por una de celofán o mejor aún por una de celofan colodion.-

Esta membrana de celofan colodion se obtuvo por inmersión de una LAMINA DE CELOFAN EN UNA solución al 2% de colodion, dejándola luego secar a temperatura ambiente.-

Además, por efecto de la intensidad de la corriente se puede producir un calentamiento de la solución, el cual puede ser reducido por colocar a ambos electrodos lo más juntos posibles (46).-En el caso presente, la pequeña elevación de temperatura que se produjo fué neutralizada por exposición del dializador a una corriente de aire. Prácticamente, la electrodiálisis se efectuó de la siguiente manera: Colocadas las membranas de celofan colodion procedemos a llenar los compartimentos externos con H₂O destilada y el central con la solución de pectina, ponemos en marcha al agitador mecánico, cerramos el circuito y lentamente vamos aumentando el voltaje, notándose que el desprendimiento gaseoso comienza en el cátodo cuando el potencial es de 5,6 volts correspondiendo a una intensidad de 0.001 amperes, hasta alcanzar una intensidad de 150 miliamperes.-

El H₂O destilada de los electrodos fué cambiada cada 8 horas y el proceso se continuó hasta que cesó por completo el desprendimiento gaseoso en los electrodos y el amperaje había disminuído casi a 0.- A continuación se citan las variaciones de la intensidad de la corriente, en función del potencial y del tiempo, durante la electrodiálisis.

lisis efectuada con la solución mantenida en constante agitación - y empleando membranas de celofan-colodion.-

Voltaje	Tiempo	Miliamperes.-
120	0 horas	3
125	10 "	149
168	20 2	153
225	40 "	147
225	60	116
225	100	0.6
225	110	0.25

Luego de esta solución electrodiálizada, precipitamos la pectina por medio del alcohol etílico a 96°, separamos por filtración a través de una gasa, deshidratamos por sucesivos lavados con alcohol absoluto, secamos en estufa a una temperatura no superior a 50°C, pulverizamos en mortero y finalmente se tamiza.-

ACIDO GALACTURONICO: El ácido galacturónico fué determinado por el dosaje del CO₂ desprendido, por decarboxilación del mismo, al ser calentado con 12% de ClH durante 6 horas. Luego la cantidad de CO₂ determinada se multiplica por el factor 4,4 (Tollens-Lefevre),-

ACIDO ACETICO: Saponificamos la pectina con Na OH, acidificamos Y DESTILAMOS con vapor de agua y valoramos el ácido acético con solución de Na.OH 0.05N.

PENTOSAS: Fueron determinadas por la evaluación del furfurool, que se produce al destilar la pectina con solución al 12% de HCl, al estado de furfuroolfloroglucida, previa deducción de la cantidad de furfurool-floroglucida correspondiente al ácido galacturónico. Esta cantidad es de una parte de furfurool-floroglucida para 2,64 partes de ácido galacturónico (Tollens-Krüger-Kröber).-

ALCOHOL METILICO: Saponificamos la pectina con alcali, acidificamos y destilamos el alcohol metílico determinándolo colorimétricamente con el reactivo de Deniges.-

ACIDES: Por titulación de una solución de pectina al 1% con solución N de NaOH usando como indicador solución alcohólica de fenolftaleína.-

Todas las soluciones valoradas que se han empleado en el presente

trabajo, de acuerdo a lo recomendado por Furman (54) han sido preparadas a partir de la solución patrón ácida de ftalato HK por ser esta sustancia anhidra, de alto peso molecular y no ser hidrosκόpica.-

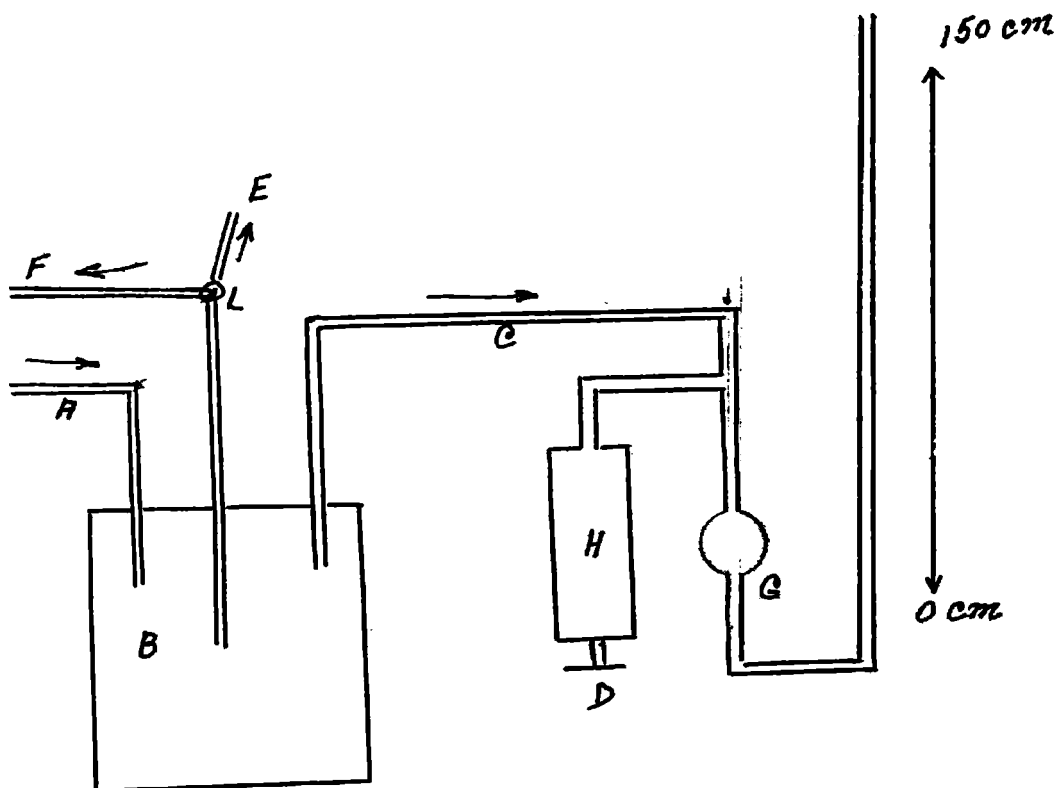
A continuación se dan los porcentajes obtenidos experimentalmente:

Humedad	10.02
Cenizas	0.23
Acides	0.65
Acido galacturónico	72.48
Acido acético	5.76
Pentosas	7.44
Alcohol metílico	5.31
Galactosa: Por diferencia a 100:	9.01

Las precedentes determinaciones se han hecho sobre pectina electrodiálizada de acuerdo a las recomendaciones de Ehrlich y de Eic(12-57).-

DETERMINACION DE LA FUERZA DE JALEA DE LA PECTINADE LINO

La determinación de la fuerza de la jalea de la pectina de lino ha sido realizada, empleando un aparato similar al sugerido por Baker (5), en base a la determinación de la presión que se necesita ejercer para que el embolo de una jeringa penetre a través de la jalea. El aparato, puede ser esquematizado de la siguiente forma:



Por el tubo A entra el H_2O al Woulf de 2 litros; L es una llave de tres vías que permite por la salida E llevar el sistema a equilibrio y por la salida F permite evacuar el exceso de H_2O con el objeto de tener siempre en el Woulf un nivel constante de H_2O .-El tubo C transfiere el aire desplazado al manómetro G y a la jeringa H.-

La entrada de H_2O por el tubo A debe ser regulada de tal manera que el manómetro al cabo de un minuto, alcance una altura de 30cm estando el embolo apoyado a una superficie firme.-Después de cada determinación por medio de la salida F, debe llevarse a un nivel constante al H_2O contenida en el Woulf para tener siempre una presión constante.-

Para efectuar estas determinaciones, Baker no utilizó ninguna lubricante en la jeringa, pero en el presente trabajo el empleo de para-

fina líquida, a tal fin, fué imprescindible.-

Además de esto, el presente aparato difiere del ideado por Baker - tanto en los diámetros de los tubos de conexiones como en la superficie del embolo de la jeringa que se utiliza para perforar la jalea.-

Estas diferencias fuerpn subsanadas por comparación de los resultados obtenidos, mediante el empleo de este aparato, sobre una jalea preparada con pectina de lino y otra preparada en idéntica forma con pectina de manzana de procedencia norteamericana, cuyo contenido de cenizas era de 0.7% y una humedad de 14,07%.-

PREPARACION DE JALEAS DE PECTINA-AZUCAR-ACIDO-AGUA

BAKER

Siguiendo las indicaciones de Baker las jaleas de pectina, de lino y de manzanas, fueron preparadas de la siguiente forma:

Pesamos exactamente 1 gr. de pectina y lo disolvemos en 100 cc. de H₂O destilada y adicionamos 10 cc. de ácido tártrico N/10.-

Sobre esta solución de pectina determinamos su viscosidad relativa y su *p.H.* habiendose obtenido los siguientes valores:

	<i>p.H.</i> a 26°C.	Visc. relat. a 26°C.
Pectina de manzana ⁸	3,32	8,6
Pectina de lino	3,2	7,8

La viscosidad relativa fué determinada por medio del viscosímetro de Ostwald y el *p.H.* fué determinado potenciométricamente, habiéndose utilizado como buffer de *p.H.* = 4 la siguiente solución:

Ftalato ácido de K ^{N/5}	50 c.c.
Na OH ^{N/5}	0.4 c.c.
H ₂ O destilada	c.s.p. 200 c.c.

Luego la solución de pectina se completa a un volúmen de 120 c.c. con H₂O destilada y se coloca en una cápsula tarada, se calienta y cuando comienza la ebullición de la solución se le agregan 100 gr. de azúcar y se continúa el calentamiento a ebullición hasta que la mezcla pese exactamente 144 gr.

Luego la jalea fué colocada en cápsulas de Petri, se tapa y se deja durante 12 horas. En todas las determinaciones se utilizaron cápsulas de Petri, - *idénticas*

DETERMINACION DE LA FUERZA DE JALEA

Previamente regulamos la corriente de H_2O que entra en el frasco de Woulf de tal manera que el manómetro, estando el émbolo D. apoyado sobre superficie firme, registre una altura de 30cm al cabo de 1 minuto, -Después llevamos el H_2O contenida en el -- Woulf a nivel constante mediante la salida F.-

Luego colocamos la jalea bajo el embolo D. cerramos la llave L. y dejamos ascender la presión hasta que el embolo perfora la superficie de la jalea. -En ese instante se lee el manómetro, el cual nos da la fuerza relativa de la jalea en centímetros de presión de agua.-

A continuación se transcriben los resultados promedios de 10 - determinaciones efectuadas sobre jalea de pectina, de manzana - y de pectina de lino, dializada y sin dializar:

	Altura en cm. del manómetro
Pectina de manzana	40.6
" " lino dializada	38.9
" " " no dializada.-	30.1

CONCLUSIONES

- 1) La extracción de las sustancias pécticas de la semilla de lino con solución 0.01 N. de ClH a 90°C. y por periodos de 30 minutos dió excelente resultado.- Por aumento de los factores, concentración de la solución extractora, temperatura y tiempo de extracción se obtiene una mayor cantidad pero la pectina resultante será mas o menos degradada, mientras que la extracción acuosa da escaso rendimiento. En el proceso de extracción de la pectina, para su evaluación cuantitativa se ha utilizado la solución 0.06 N. de ClH para facilitar la filtración del extracto, pues a esta concentración se aprecia una disminución de la viscosidad.-
- 2) Experimentalmente el método propuesto por Emmett-Carré, para la determinación del pectato de Ca. dió los mejores resultados mientras que por el procedimiento utilizado por Carvalho se obtienen valores dispares y superiores a los obtenidos mediante el método propuesto por Emmett y Carré.-
- 3) La semilla de lino, despues de haber sido extraído su aceite, es una buena fuente para obtener pectina, ya que el expeler seco contiene aproximadamente un 10% de pectina.-
- 4) El mejor procedimiento para la eliminación de las sales contenidas por la pectina es por electrodiálisis.-
- 5) La membrana de celofán-colodion, empleada en dicho proceso, fué la que dió los mejores resultados.-
- 6) En el aparato empleado en estas experiencias, efectuando la electrodiálisis con una intensidad de 150 miliamperes, no se produjo un mayor calentamiento.- El H₂O destilada proveniente del compartamiento catódico dió fuerte reacción cualitativa de K. y Ca.
- 7) La pectina obtenida de la semilla de lino es de color blanco pero comparada con la pectina de manzana norteamericana presenta un levísimo tinte más oscuro que esta última.-
- 8) Por comparación de los resultados obtenidos experimentalmente sobre jaleas preparadas, en iguales condiciones con pectina de lino y pectina de manzana, se llega a la conclusión de que ambas tienen un poder de jalea similar.-

Hector P. Arce

Bibliografia

- IND. CHEM. ed. IND.
- 1) Ahmann C. and Hooker H. Ynd. Eng. Chim 18-412-1926
 - 2) Allen M. Boten. Gaz. 32-1-1901-
 - 3) Anderson E. Y. Biol. Chem. 112-531-1936
 - 4) Baier W. and Wilson C. Ind. Eng. Chem ed. ^{IND} 33-1941
 - 5) Baker G. Ind. Eng. Chem ed. Ann. 18-89-1926.-
 - 6) Baker G. and Marvin W. Del. Agr. Expdt. Sta. 234-1941
 - 7) Ball, N. Sci. Proc. Rog. Dublin Soc. 14-349-1915; Chem. Abst. 10-205-1916
 - 8) Bauer R. Chem. Zentr. 72(2)-196-1901.-
 - 9) Baur Z. and Link K. - J. Biol. Chem 109-293-1935.
 - 10) Beaveu G and Jones J. - Chemistry e Ind. 363-1939
 - 11) Bergmann M. and Machemer H. - Ber-63-316-1930
 - 12) Bie C. Van der "Chem. Weekblad 32-557-1935.-The Analyst 60-557
1935.-
 - 13) Bertrand G. et. Mollévre A. -Compt. rend 119-1012-1894; 120-110-
1895; 121-726-1895.-
 - 14) Bock H. Einsele R. Angew. Chem. 53-432-1940; Chem. Abstr. 35-908-941
 - 15) Bock H. and Einsele R. -J. Prakt. Chem 155-225-1940; Chem. Abstr.
34-6575-1940.-
 - 16) Bonner J. Botar. Rev. 10-475-1936; Proc. Acad. Sci. Amsterdam -
38-346-1935.-
 - 17) Bourquelot E. and Hérissay H. - J. Pharm. Chim. ser. 6-473-1898.-
 - 18) Bowman, J. and Mc. Kinnis R. J. Amer. Chem. Soc, 52-1209-1930.-
 - 19) Braconnot H. - Ann. Chim. Phys. 30-96-1825.-
 - 20) Branfoot M. Spécial Report. N°33 Food Juv. Board Dep. of Sci. and
Ind. Research London The Analyst 54-594-1929
 - 21) Buston, Hand Nsuji H. - Biochem J. 26-2090-1932.-
 - 22) Candlin, E. and Schryver S. Proc. Roy Soc, London 103-365-1928
 - 23) Carre M. Biochem J. 16-704-1922.-
 - 24) Carré M. Biochem J. 19-257-1925; Ann. Bot. 39-811-1925.-
 - 25) Carre M. and Haynes D. Biochem J. 16-60-1922.-
 - 26) Carré M. and Horne A. Ann. Bot. 41-193-1927.-
 - 27) Carvalho W. Revista 3ª Congr. Sud. Am. de Quim. R. Janeiro 3-139-
1937.-
 - 28) Chernoff Z. Am. Food J. 18-200-1923.-
 - 29) Clayson D. Norris F. and Scheyver S. Biochem J. -15-643-1921.-
 - 30) Conrad C. J. Am. Chem. Soc. 53-1999-1931.-
 - 31) Cowgill W. v. s. Paten 1.973.614.-
 - 32) Cruess Wand Mc. Nair J. Ind. Eng. Chem Ed. Ind. 18-417-1916.-
 - 33) Daughters M. Expdt. Sta. Record 59- 713.-
 - 34) Davison Fand Willeman J. Botan. Gaz. 83-329-1927.-
 - 35) Dikson A.-Otterson Hand Link K. J. Am. Chem. Soc. 52- 775-1930
 - 36) Dore . Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. ^{IND} 14-1042-1924.-
 - 37) Ehrlich F. -Ullmann 11-257-1933
 - 38) Ehrlich F. -Biochem 250-525-1932; 251-204-1932.-
 - 39) Ehrlich F. -Z. Angew. Chem, 40-1305-1927.-
 - 40) Ehrlich F. and Haensel R. Biochem Z. 281-93-1935.-
 - 41) Ehrlich F. Kosmahly A. Biochem Z, 212-162-1929

- 42) Ehrlich F. Schubert F. Biochem Z. 169-13-1926.-
- 43) Ehrlich F. Schubert F. Biochem Z. 203-343-1928.-
- 44) Ehrlich F. Schubert F. Ber- 62- 1974-1929.-
- 45) Ehrlich F. Sommerfeld R. Biochem Z. 168-263-1926
- 46) Emmett A. Biochem J. 20-564-1926.-
- 47) Emmet A. and Carre M. Biochem J. 20-6-1926.-
- 48) Espinosa N. Tesis-Facult Quim. y Farm. La Plata.-
- 49) Fellenberg T. Von Chem. Zentr. 19-942-1914-
- 50) Fellenberg T. Von Biochem Z. 85-118-1918.-
- 51) Fellers C. and Griffiths F. ^{IND.} Jud. Eng. Chem. Ed. ^{IND.} Ud. 20-857-1928.
- 52) Fellrs C. And Rice C. ^{IND.} Jud. Eng. Chem. Ed. An. 4-268-1932.-
- 52 bis) Felser H. Chem. Zentr 1-2270-1942 Chem Abstr. 37-3275-1943
- 53) Fremy E. Ann. Chim. Phys. 24-5-1948 y Pharm. Chim. 26-368-1840.-
- 54) Furman N. Willard H. An. lisis Quim. cuantitativo. -1935.-
- 55) Gaddum Z. Florida Agr. Sta. ~~Ext~~ Tech. Bull 268-1934.-
- 56) Goldthwaite N. Ind. Eng. Chem. Ed. ^{IND.} Ud. 1-333-1909-; 2-457-1910.-
- 57) Gortner R. and Hoffman W. U.S. Patent. 1.915.568-1933.-
- 58) Griggs M. and Johnstin R. ^{IND.} Jud. Eng. Chem Ed. ^{IND.} Jud. 18-623-1926.-
- 59) Halliday E. and Bailey G. ^{IND.} Jud. Eng. Chem Ed. ^{IND.} Jud. 16-595-1924.-
- 60) Hardy F. Biochem J. 18-883- 1924
- 61) Haynes D. Biochem J. -8-553-1914
- 62) Henderson S. J. Am. Chem. Soc. 1928-2117-1928.-
- 63) Henglein B. and Schneider G. Ber-69 B-309-1936; Chem Abstr. 30-3780-1936.-
- 64) Hrrzfeld A. Chem. Zentr. 62-618-1891.-
- 65) Jameson E. Jud. Eng. Chem. Ed. An. 17-1291-1925
- 66) Johnstin R. and Denton M. ^{IND.} Jud. Eng. Chem. Ed. ^{IND.} Jud. 15-778-1923.-
- 67) Kerr T. and Bailey I. J. Arnold Arboretum 15-327-1934; 16-273-1935
- 68) Kertersz Z. New York Agr. Expdt. Sta. Bull 589-1930.-
- 69) Kuaggs J. Mannign A. and Schryver S. Biochem J. 17-473-1923.-
- 70) Kopaczewski W. Bull. Soc. Chim. Biol. 7-418-1925.-
- 71) Lefèvre K. Tollens B. Ber-40-4513-1907.-
- 72) Leo H.-Taylor C. Lindsey J. -U.S. Patent 2.367.132; Chem Abst. 39-2358-1945.-
- 73) Lüfers H.-Lochmüller K. Kolloid Z. 42-154-1927.-
- 74) Ludtke H. and Felser H. Ann 549-1-1941; Chem. Abstr. 37-4368-1943.-

- 75) Mangin L. - J. Bot. 5-400-1891; 6-206-1892; 7-325-1893.-
- 76) Mc. Kinnis R. J. Am. Chem. Soc. 50-1911-1928.-
- 77) Mehlitz A. von - Konserv. ^{IND.} Jud. 12-229-1925: Chem. Abst. 20-1474
1926.-
- 78) Mehlitz A. Von Konserv. ^{IND.} Jud. 12-467-1925: Chem. Abst. 20-2547-1926
- 79) Mehlitz A. Von Kolloid Z. 41-130-1927
- 79 B) Meyer K. and Mark H. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. 22-1415-1930
- 80) Morell S. Baur L. and Link K. J. Biol. Chem. 105-1-1934.-
- 81) Morell S. and Linck K. I. Biol. Chem. 100-385-1933.-
- 82) Myers P. and Baker G. Delaw. Agr. Expt. Sta. Bull. 144-1926
- 83) Myers P. and Baker G. Delaw. Agr. Expt. Sta. Bull. -149-1927
- 84) Myers P. and Baker G. Delaw. Agr. Expt. Sta. Bull. -160-1929
- 85) Myers P. and Baker G. Delaw. Agr. Expt. Sta. Bull. -187-1934
- 86) Myers P. and Baker G. Delaw. Agr. Expt. Sta. Bull. 168-1931
- 87) Na^Nuji D. and Norman A. Biochem. J. 22-596-1928.
- 88) Na^Nuji D. Patou, F. and Ling. A. J. Soc. Chem. Ind. 44-253-1925
- 89) Nomenclature of Pectin I. Am. Chem. Soc. 49-Proc. 38-1927.-
- 90) Nomenclature of Pectin Chem. and Eng. News 22-105-1944.-
- 91) Norman A. Biochem. J. 22-749-1928.-
- 92) Norman A. and Martin J. Biochem. I. 24-649-1930
- 93) Nelson E. I. Am. Chem. Soc. 48-2945--1926.-
- ~~94) Norris F. Biochem. I. 23-195-1929.-~~
- 95) Norris F. and Resch C. Biochem. J. 29-1590-1935
- 96) Norris F. and Schryver S. Biochem. I. 19-676-1925
- 97) Norris F. Biochem. I. 20-993-1926
- 98) O'Dwyer M. Biochem. I. 19-694-1925
- 99) Olsen A. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. 25-699--1933
- 100) Olsen A. Stuewer R. Fehlberg E. and Beach N. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind.
31-1015-1939.-
- 101) Ohn A. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. 18-1295-1926; 22-635-1930.-
- 102) Payen A. Ann. Chim. Phys. 26-329-1824.-
- 103) Pitman G. and Erness W. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. 21-1293-1929
- 104) Poore H. U.S. Dept. Agr. Bull. 1323-1925
- 105) Precce I. Biochem. I. 25-1304-1931.-
- 106) Ruschman G. y Bartram H. Zentr. Bakt. Parasitenk. 102-3
361-1940-Chem. Abstr. 35-908-1941.-
- 106) Schneider G. Chem. Eng. News 15 N^o 20-453-1937.-

- 107) Schneider G. and Fritsch. U. Ber-70-2537-1937.-Chem Abst. 31-1370-1937
- 108) Schneider G. and Fritsch. U. Ber-70-1611-1937: Chem. Abstr. 31-7400 1937.-
- 109) Schneider G. and Bock. H. Ber-70-1617-1937; Chem. Abst. 31-7400-1937
- 110) Scheider G. and Bock. H. Ber-71-1353-1938: Chem. Abst. 32-7415-1938
- 111) Schneider G. and Ziervogel M. Ber-69-2530-1936-Chem. Abst. 31-1369 1937.-
- 112) Schryver S. and Hayner D. Biochem I. 10-539-1916.-
- 113) Sermichon L. Chimie e Industrie 17-25-1927-
- 114) Singh L. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. 14-710-1922.-
- 115) Smith F. I. Chemistry e Ind. 363- 4-1939
- 116) Spender G/ I. Phis. Chem 34-410-1930
- 117) Stuewer R.-Beach N. and Olsen A. Ind. Eng. Chem. Ed. Am. 6-143-1934
- 118) Sucharipa R. I. Assoc. Official Agr. Chem. 7-57-1923- I. Am. Chem. Soc. 46-145-1924.-
- 119) Tarr. L. Delaw Agr. Expt. Sta. Bull 134-1923.-
- 120) Tarr. L. and Baker G. Delaw Agr. Expt. Sta. Bull 136-1924; 142-1924
- 121) Tromp. H. and Tollens B. Ann. & Liebigs 286-278-1896
- 122-) Tutin F. Biochem I. 15-494-1921
- 123) Tutin F. Biochem I. 17-510-1923
- 124) Tupper-Careg. R. and Priestley I. Proc. Roy. Soc. London 95-109-92
- 125) Van Iterson G. Chem Weekland. 30-2-1923- Chem. Abstr. 27-1504-1937
- 126) Wichmann H. J. Assoc. Off. Agr. Chem. 6-34-1922; 7-107-1923; 8-123 1924.-
- 127) Willaman I. Botan. Gaz. 83-329-1927.-
- 128) Willeman I. and Kertesz Z. New York AGR. Expt. Sta. (Genova) Tech. Bull. 178-1931.-
- 129) Williams K. and Johnson C. Ind. Eng. Chem. Ed. An. 16-23-1944.-
- 130) Wilson C. Ind. Eng. Chem. Ed. Ind. 17-1065-1925.-
- 131) Wilson C. Ind. Eng. Chem. Ed. I. d. 20-1302-1928.-