

1 83525



1 83525.

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCIÓN, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE DAG TORSTEN BERGLUND, DE NACIONALIDAD SUECA, RESIDENTE EN VENNBERGSGATAN 6, STOCKHOLM (Suecia)

s o b r e:

"MÉTODO PARA PRODUCIR PECTINAS GELATINOSAS"

====OoOoOoOoOo====

5- El presente invento hace referencia a la preparación de las pectinas gelatinosas y tiene por objeto disponer un método que pueda procurar una buena capacidad gelatinosa a dichas pectinas, como por ejemplo las pectinas de la remolacha, las cuales en su estado natural tienen poca o ninguna capacidad gelatinosa.

Por pectinas se entiende en nuestros días aquellas sustancias existentes en las partes más jóvenes de las plantas, que son fácilmente extraídas con agua o con ácido di-



183525

luidos y las cuales pueden ser precipitadas con el alcohol.

5- Las pectinas tienen también la propiedad específica de volverse gelatinosas con una cantidad adecuada de ácidos y azúcar. Por otra parte dichas pectinas no suelen tener ordinariamente esta propiedad gelatinosa sin el azúcar, -hay ciertas excepciones entre las llamadas pectinas metoxílicas las cuales serán mencionadas más adelante.

10- Las pectinas naturales consisten por lo general o están formadas de tres elementos, a saber, araban y galactano - dos complejos carbohidratos- y la pectina real o ácido péctico. Si el araban y el galactano van unidos a la pectina con valencias primarias o secundarias o si las tres sustancias concurren en el mismo compuesto físico es cosa no probada aún, y hay diferentes opiniones sobre este punto. En 15- nuestros días la opinión más generalizada, es, no obstante, que la pectina o el ácido péctico es la única causa de la capacidad gelatinosa y que el araban y el galactano, con respecto a esta propiedad, tienen tan solo un efecto diluente.

20- Por pectina se entiende en la actualidad una molécula lineal consistente o formada por grupos de ácido galacturónico esterificados con grupos metoxílicos, los cuales entre sí son o están unidos glycocídicamente a los átomos de carbón 1 y 4.

25- Si mediante cualquier procedimiento de destierificación la pectina es parcialmente liberada de los grupos metoxílicos, el compuesto resultante recibe ^{entonces} el nombre de ácido péctico, y si todos los grupos metoxílicos son separados del compuesto éste es llamado entonces ácido péctico. 30- En el lenguaje familiar y corriente el ácido péctico es

**183525**

llamado también pectina y en los siguientes ácidos pectínicos se incluirá lo que se denomina pectina.

5- En general la pectina extraída cuidadosamente de los frutos maduros o prácticamente ya sazonados no suelen estar esterificadas por completo por los grupos metoxílicos. Pero corrientemente 1/4 a lo sumo, de los grupos carboxílicos se ven libres. Tal pectina tiene la propiedad, ya indicada anteriormente, de gelatinizar en un ambiente ácido con más de un 50% de azúcar, pero no con un tanto por ciento inferior a 50 de azúcar.

10- Las pectinas extraídas de diferentes materiales y tratadas de acuerdo con los diferentes métodos preconizados tienen pues diferentes capacidades de gelatinización. Por esta razón se hacen necesarios métodos que permitan una fácil evaluación de las pectinas. Tal método empleado corrientemente en los Estados Unidos es el siguiente: las gelatinas con cantidades variables de pectina, pero con un 60% de azúcar se ponen en ebullición hasta que se obtenga una gelatina de resistencia y fuerza estandarizadas, esto suele determinarse en la práctica por gente especializada en la materia. La relación entre las cantidades de azúcar y de pectina en la gelatina de resistencia tificada recibe el nombre de número graduación de la pectina. Cuanto mejor sea la pectina más elevado será este número graduación, el cual y para la pectina comercial oscila generalmente entre los 100 y 380.

25- La circunstancia de que ciertas pectinas tienen una capacidad de gelatinización mayor que otras depende en gran medida de la longitud de cadena o de serie de sus moléculas respectivas, por ejemplo el peso molecular. Cuanto más larga sea la cadena o serie molecular de una pectina tanto mejor

30-

1 83525



(4)

será su capacidad de gelatinización.

5- Al cambiar el porcentaje metoxílico sin variar o modificar las uniones glicosídicas se pueden obtener ácidos pectínicos con cualidades modificadas. Estas pectinas llamadas también metoxílicas son capaces de gelatinizar con un tanto por ciento de azúcar inferior al 50, pero preferiblemente con la adición de unos cationes polivalentes. Es además posible ejercer cierta influencia sobre otras propiedades mediante la metoxilación, como por ejemplo la acción dispersada y el tiempo de gelatinización.

10- Con el fin de obtener estas modificaciones deseadas en el porcentaje de metoxilo existen principalmente tres métodos diferentes de desmetoxilación. El primero hace referencia al tratamiento de reducido p.H. Para ésto pueden verse como ejemplos la patente sueca número 96.469; las patentes de los Estados Unidos números 1.892.536, 2.061.158, 15- 2.169.792 y 2.173.260, la patente Británica número 483.577, y la patente francesa número 699.852. El segundo método comprende el tratamiento de elevado p.H. Como ejemplos pueden mencionarse las patentes norteamericanas números 20- 2.132.065, 2.133.273, 2.380.739, y 2,385.323. El tercer método hace referencia al tratamiento con enzimas. La enzima favorable en este caso es la pectinoesterasa, llamada también pectasa, por el contrario puede prescindirse de la poligalactoronasa, llamada también pectinasa. Como ejemplos 25- pueden citarse las patentes norteamericanas números 1.513.615 y 2.358.430. En todos estos casos se trata de una cuestión de tratamiento de la pectina, la cual y antes de dicho tratamiento puede utilizarse para gelatinas en ebullición. Además el tratamiento puede suspenderse en cual- 30-

**183525**

quier momento del proceso, con tal que éste no vaya ya muy adelantado, y pueden lograrse unos productos, con los cuales puede cocerse o ponerse en ebullición la gelatina.

- 5- Todo lo mencionado anteriormente hace referencia en particular a las pectinas de los frutos, como por ejemplo las pectinas de manzanas o las pectinas de los limones, pero no es directamente aplicable a la pectina de remolacha, por ejemplo. Como quiera que la pulpa de remolacha es un producto muy barato, fácil de obtener y que posee un elevado porcentaje de pectina, se han realizado numerosos experimentos al objeto de utilizar la pectina de remolacha a los efectos de gelatinización, pero por lo general, todos estos ensayos no han dado el resultado apetecido (Saverborn: Contribución al conocimiento de los ácidos poliuronidos; Dice. Uppsala 1945, pág. 38). La razón de este fracaso ha sido desconocida hasta ahora, el porcentaje de metoxilo y el tamaño molecular de la pectina de remolacha tienen las mismas magnitudes que las pectinas de manzana o de limón, lo cual, como ya es sabido, da unas gelatinas excelentes (Schneider -Frittschi: Informes, 1938, 2541, Saverborn: Obra citada, págs. 19 y 94).
- 10-
- 15-
- 20-

25- Lillienkiöld (Patente sueca núm. 100.208) suponía que tratada con un ácido reductor la pectina de remolacha se transformaría en una forma adecuada a los objetos de gelatinización. Este método no tuvo el éxito esperado y por tanto, no ha sido utilizado.

30- Gudjens, Taubman, y Wahl (Patente sueca núm. 109.939) presumían que la razón por la cual la producción de una pectina gelatinosa fuera o aparte de la pectina de remolacha, no había tenido el éxito apetecido se debía a que exis-

183525



tían proteínas en la remolacha blanca, separando los grupos carboxílicos de suerte que no pudieran formar la masa desecada, y así sugirieron que la destrucción de las mencionadas proteínas con ácido y en conexión con su extracción, sería lo más adecuado. Si la suposición que constituye la base de esta propuesta fuera correcta sería entonces posible alterar las propiedades de la pectina de remolacha en la deseada dirección para el tratamiento con proteasas, lo cual no es el caso aquí. Schneider y Book (Informes, 1937, 70 1630) consideraban que una extracción ordinaria de la pectina en la remolacha reduciría el tamaño molecular en tal medida que era ésta la razón de la incapacidad de la pectina de remolacha para gelatinizar. En este aspecto Henglein (J. Makrosol, Chem. 1943, 1, 121) suponía que una extracción ordinaria a 100° C. serviría para eliminar la pectina de la remolacha sensitiva, pues ésta sería insensible a una extracción a temperatura más baja y aún por p.H. bajo de 0. De acuerdo con Saverborn (lección citada) también la pectina de remolacha extraída a 100° C. posee un elevado peso molecular.

Mc Dowell (Patente inglesa núm. 555.842) sostenía la opinión de que si se separan un número suficiente de grupos metoxílicos (por medio de un álcali) de modo que queden liberados de un 40-80% de los grupos carboxílicos podría obtenerse una pectina de remolacha gelatinizante. Más adelante se demostrará cómo la condición para la obtención de una pectina de remolacha gelatinizante es distinta a la liberación de los grupos carboxilos indicados.

Los fracasos obtenidos con la pectina de remolacha han de depender necesariamente de otras causas que las mencio-



183525

nadas anteriormente, y de acuerdo con el presente invento ha podido comprobarse que dependen de la presencia de grupos acetilicos en la pectina de remolacha. En cuanto a la presencia de los grupos acetilicos en la pectina de remolacha ha habido hasta ahora diferentes opiniones. Nelson (J. Am. Chem. Soc., 1926, 48 2945) pudo comprobar que los grupos acetilicos constituyen por lo general un ingrediente esencial de la pectina. Ehrlich (Manual Abderhalden d. Biol. Obras, Berlin 1936, Parte II, págs. 1522-1538) consideraba que los grupos acetilicos constituan un ingrediente normal de la pectina en general. Schneider y Bock (Informes 1.937, 70 1617) demostraron que Ehrlich habia hecho el análisis sobre el acetilo de una manera equivocada, y ellos no pudieron encontrar en sus ensayos pectinas con grupos acetilicos. Pero en este aspecto ellos no examinaron la pectina de remolacha. En la pectina de remolacha los grupos acetilicos constituyen un ingrediente normal, hecho que, a excepcion de Nelson (Obra citada) ha sido demostrado por Erikson (Saverborn, op. c. p. El, the nota). Los estudios y reflexiones sobre estos cambios en las cualidades que la introduccion de los grupos acetilicos en otros carbohidratos macrolineales, por ejemplo la celulosa, o en la pectina de manzana producen imparcialmente en el curso probable de la formacion de la pectina gelatinizante, han conducido en la actualidad a comprobar que los grupos acetilicos deben ser la causa de la incapacidad de la pectina de remolacha para gelatinizar. Esto se ha demostrado por el hecho de que sometiendo la pectina de remolacha a un determinado tratamiento (hidrolisis) la separacion de dichos grupos acetilicos hasta el contenido de acetilo se ha reducido por

1 83525



- bajo de un cierto grado que será indicado más adelante. Puede obtenerse fácilmente una pectina con una gran capacidad gelatinizante, que en este caso no se trata de un fenómeno dependiente de la separación o eliminación de los grupos metoxilicos como ha supuesto Mc Dowell (obra citada) han sido demostrados también por el hecho de que la capacidad gelatinizadora de la pectina de remolacha tratada de acuerdo con el presente invento, se obtiene aún sin adición de cationes polivalentes.
- 5-
- 10- La expresión adecuada del contenido acetilico de una pectina en cuanto este contenido es decisivo para la capacidad gelatinizante de la pectina, es la parte acetilada del grupo de ácidos galacturónicos expresados en tantos por ciento. Del mismo modo se comprueba el contenido metoxilico.
- 15- Cuando se dice por ejemplo que un 20% del grupo de ácidos galacturónicos de una pectina son acetilados y que un 70% lo son metoxilados, estos porcentajes hacen referencia a la composición media de la pectina.
- 20- Lo que es característica del invento es, que tal pectina, por ejemplo la pectina de remolacha, que tiene muy poca o ninguna capacidad gelatinizante y que tiene además una parte considerable de sub-grupos de ácido galacturónico esterificados con los grupos acetilicos, se ve sometida a un tratamiento para la separación o eliminación del acetilo hasta el porcentaje de los grupos de ácido galacturónico acetilados lo cual es reducido en la pectina a menos de 10, y con preferencia a menos de 5. En otras palabras, que de acuerdo con el presente invento, es posible adaptar el proceso de hidrolisis para conseguir la separación de los grupos acetilicos hasta el extremo mencionado anterior-
- 25-
- 30-

1 83525



(9)

mente, y controlar que esta renovación o cambio extremo de los grupos acetilicos sirva para obtener una pectina apta para gelatinas en ebullición. Esto es, en primer lugar aplicable a aquellos casos en los cuales la pectina ha de ser empleada para gelatinas en ebullición, con un elevado porcentaje de azúcar. En la producción u obtención de pectina que puede gelatinizar sin un reducido porcentaje de azúcar cuando han sido añadidos unos cationes polivalentes, el control de la reducción del contenido acetilico no necesita ser tan exacto como en la producción o fabricación de pectinas para gelatinizar con un elevado porcentaje de azúcar y sin adición de cationes polivalentes.

La pectina que tiene acetilo puede ser sometida a un tratamiento de hidrólisis para la eliminación del acetilo conjuntamente con la extracción de la pectina de la materia prima, y sobre la base de un análisis de la pectina de dicha materia prima siendo posible preparar directamente durante largo tiempo, es decir, en tanto que la extracción es posible y adecuada a los fines perseguidos por el presente invento si se conocen los efectos de la reacción en el método de hidrólisis que ha de ser empleado. Es tan imposible, no obstante, someter la pectina al tratamiento de hidrólisis necesario para reducir el contenido de acetilo, tanto antes como después de la extracción de la pectina en lugar de hacerlo de modo simultáneo.

Como quiera que los grupos acetilicos así como también los grupos metoxilicos están unidos de manera eterificada a la pectina, es natural que se utilicen los mismos métodos para separar los grupos de acetilo, así como también para la eliminación parcial de los grupos metoxilicos. Pero hay



1 83525

- dos diferencias fundamentales entre estas dos operaciones de destirificación. La primera consiste en el hecho de que una pectina con un 20% de grupos de ácido galacturónico acetilados no puede transformarse en gelatina, y la segunda es que el contenido de acetilo, expresado en porcentaje de grupos de ácido galacturónico acetilados, ha de ser reducido a menos, es decir, a una cantidad inferior al valor inicial anteriormente mencionado, con objeto de obtener una pectina gelatinizante. Unicamente con el conocimiento de este valor inicial, que ha sido logrado por el presente invento, será posible para el especialista llevar a buen fin el tratamiento de suerte que éste produzca los resultados apetecidos, cuando se aplican los métodos de tratamiento conocidos por las patentes anteriormente mencionadas, como por ejemplo pulpa de remolacha o cualquiera otra materia prima que contiene pectina acetilica.
- 5- Si se trabaja de acuerdo con el proceso de Mc Dowell (obra citada), es decir sin tener en cuenta para nada el grupo acetilico, se obtiene un producto que el mismo Mc Dowell no se atreve a recomendar para ser empleado aisladamente sino, mezclado, por ejemplo con pectina de manzana.
- 10- Si se trabaja de acuerdo con el proceso de Teubmann, Gudjeaz, y Wehl (obra citada), es decir sin tomar en cuenta para nada los grupos acetilicos, se encuentra uno nuevamente con ciertas dificultades, hecho que puede apreciarse en las obras de Kertozz (Informe final FIAT núm 567, Industria Pectínica Alemana durante la segunda guerra mundial, pág, 26).
- 15- Estas dificultades dependen, al menos en una gran medida, de las irregularidades de las mismas materias primas, las cuales dan como resultado o se basan en un contenido diferente de los grupos acetilicos. Por muy elevada que sea la
- 20-
- 25-
- 30-

1 83525



(11)

5- variación en la composición de la pectina de remolacha, aparece o se deduce del hecho de que a partir de fines de la campaña de trabajo de 1.945 la pulpa de remolacha sueca, tenía una pectina con un 20% de grupos acetilados, mientras que al principio de la campaña de 1.946, el porcentaje fué de 60 y a fines de la misma de unos 35. El número de grupos metoxilados fué en todos estos experimentos de un 70%.

10- Como puede deducirse de lo anteriormente indicado no es posible sin cierto esfuerzo y dificultades aplicar cualquiera de los métodos anteriormente indicados a la pectina acetilada, es decir a la pectina que suele encontrarse en la pulpa de remolacha, y obtener un buen resultado. Pero si se trabaja de manera consciente en la separación o eliminación de los grupos acéticos, no se encontrarán dificultades para obtener un producto uniforme y bueno, y a lo sumo éstas no serán mayores que las naturales en la producción de pectina de manzanas o limones ordinarios. La idea de separar o eliminar los grupos acéticos, es por tanto un gran perfeccionamiento técnico comparado con los métodos
15- anteriormente mencionados.

20- Por los métodos de acuerdo con la patente sueca número 96.409 o las patentes norteamericanas números 1.892.536 y 2.132.065, en las cuales, por ejemplo, la pulpa de remolacha es mencionada como materia prima, no se consigue el resultado apetecido, es decir la obtención de una pectina apropiada para el uso aparte de la pectina ordinaria de remolacha con tal que no tenga un contenido de acetilo excepcionalmente reducido.
25-

30- En la desterificación ácida no es necesario extraer y realizar el tratamiento de hidrólisis al mismo tiempo como se recomienda en la patente sueca 109.939, pero ambas

**1 83525⁵⁰**

operaciones pueden ser separadas con el más perfecto éxito.

Si la operación de acetilado ha de realizarse antes, después o en conexión con la extracción, es una cuestión técnica y económica que no afecta de modo particular a las cualidades del producto final. No es en modo alguno difícil

- 5- extraer la pectina con una solución ácida débil en ebullición y después reducir, pH y la temperatura a las condiciones adecuadas para la desacetilación, con lo cual puede obtenerse una pectina excelente, con tal de que el contenido
- 10- acetílico haya sido reducido a un punto inferior al del valor inicial.

Al llevar a la práctica el proceso de desterificación ha de tenerse en cuenta que este procedimiento (procedimiento de enzimas, para la esterasa de la pectina que con frecuencia no se encuentra libre del polygalacturonane)

15- tiene tres efectos distintos, es decir, reducción de la longitud de cadena o serie de las moléculas, desmetoxilación y desacetilación. Por esta causa ha de elegirse un proceso durante el cual se pueda fácilmente separar o eliminar los

20- grupos acetílicos al mismo tiempo que se efectúa la unión glicosídica y preferiblemente los grupos metoxílicos en la menor medida posible.

- Si por ejemplo se trata en la pulpa de remolacha, cuya pectina tiene un 19% de los grupos ácidos galacturónicos acetilados y un 70% metoxilados, con HCl de 1.5% a 60° C.
- 25- en un termostato y se interrumpe la desterificación en puntos diferentes podrán obtenerse los siguientes resultados:

1 83525



Horas.	% acetilado de grupos de ácido galacturónico.	% de grupos de ácido galacturónico metoxilado.	% de pectina necesaria en gelatinas tipificadas.
	9	46	1,74
	6,5	41	1,14
5-	4,5	37	0,99
	3	33	0,73
	2,2	30	0,79
	1,5	27	1,00
	1,1	24	1,09
10-	0,7	19	1,30

Si se realizan los mismos experimentos a 50^o C. se obtienen los siguientes resultados:

Horas.	% acetilado de grupos de ácido galacturónico.	% de grupos de ácido galacturónico metoxilado.	% de pectina necesaria en gelatinas tipificadas.
15-	6	15,5	57,9
	12	6,9	43,4
	18	4,2	39,3
	22	2,8	34,6
	25	2,5	33,8
20-	27	2,3	32,6
	30	2,1	31,6

El tipo de gelatina mencionado ha sido cocido o puesto en ebullición con un 60% de azúcar y ácido de vino a pH de 3,0. La gelatina tipo tiene una fuerza de gelatinización (H_K) de 40. La fuerza de gelatina ha sido medida en este caso por el aparato comprobador de la resistencia o capacidad gelatinosa Tarr-Baker (J. Ind. Eng.Chem. 1926, 18, 89) y calculada de acuerdo con la fórmula siguiente:

1 8352₃

$$H_k = H \frac{r_1^2}{r^2} = \frac{C}{r^2}$$

5- en la cual H representa la presión hidrostática expresada en centímetros de agua, multiplicada por el tiempo empleado en la comprobación en segundos a 0.175, r es el radio de la cabeza o copa que penetra en la gelatina; r_1 el radio del aspirador o inmersor, y C es el peso de dicho inmersor o aspirador expresado en gramos.

10- A título de comparación puede indicarse que 0,33% de pectina de manzana del número grado 300 fué necesario para crear la capacidad o fuerza tipo de gelatina.

15- Cuando esta cocción o ebullición de la gelatina tuvo lugar no hubo necesidad de añadir cationes polivalentes. Por lo general tal adición reduce la cantidad necesaria de pectina, con porcentaje inferior de metoxilo mejor que con porcentaje superior.

20- Como puede observarse en los cuadros anteriores no puede contarse con obtener una pectina aceptable a menos que el número de grupos de ácido galacturónico acetilado haya sido reducido a menos de un 10%. Cuando el contenido metoxílico desciende por bajo de un 30% disminuye asimismo la capacidad de gelatinización.

25- Es muy interesante comparar estos resultados con los obtenidos por Baker-Goodwin (Del. Agv. Expt. Sta Bull 234, 1941) en la desmetoxilación de la pectina de manzana. Se pudo obtener un número grado máximo cuando hubo un 50% de grupos metoxilados. Este máximo significa que el número grado aumentó en un 25% de la pectina original. Cuando el



1 83525

número de grupos metoxilados fué reducido por bajo de un 50% el número grado se vió reducido a su vez. Si se comparan estos resultados con los indicados anteriormente relativos a la pectina de remolacha, se apreciará claramente que se trata de dos procesos completamente distintos entre sí.

N O T A

=====

En resumen: La presente patente recaerá sobre las siguientes,

R E I V I N D I C A C I O N E S

10-

1a.- Método para producir pectinas gelatinosas caracterizado por el hecho de que dichas pectinas, por ejemplo, la pectina de remolacha, que tiene una capacidad mínima o nula de gelatinización y que no constituye una parte esencial del grupo de ácidos galacturónicos esterificados con los grupos acéticos, es sometida a un tratamiento de separación o eliminación del acetilo hasta tanto el porcentaje de grupos de ácido galacturónico acetilados en la pectina sea reducido por bajo de 10.

15-

20-

2a.- Método, de acuerdo con la reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que el tratamiento de la pectina para la separación o eliminación del acetilo se continúa hasta que el porcentaje de grupos de ácido galacturónico acetilado existentes en la pectina haya sido reducido por

25-

bajo de 5.

30-

3a.- Método, de acuerdo con la reivindicación 2a, caracterizado por el hecho de que el tratamiento de la pectina para la separación o eliminación del acetilo se continúa hasta tanto el porcentaje de grupos ácidos galacturónicos acetilados existentes en la pectina, no hayan sido reducidos a



(16)

183525

3 o cantidad similar.

5- 4a.- Método, de acuerdo con la reivindicación 3a, caracterizado por el hecho de que el tratamiento de la pectina para la separación o eliminación del acetilo se lleva a cabo mediante un proceso de hidrólisis que afecta en una medida mínima la unión glicosídica de la pectina y no reduce el porcentaje de grupos ácidos galacturónicos metoxilados por bajo de 30, cuando el porcentaje de grupos ácidos galacturónicos acetilados existentes en la pectina ha sido reducido a 3 o cantidad similar.

10- 5a.- "MÉTODO PARA PRODUCIR PECTINAS GELATINOSAS".

Según se describe en la presente memoria que consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 30 de Abril de 1.948.

P.P. 