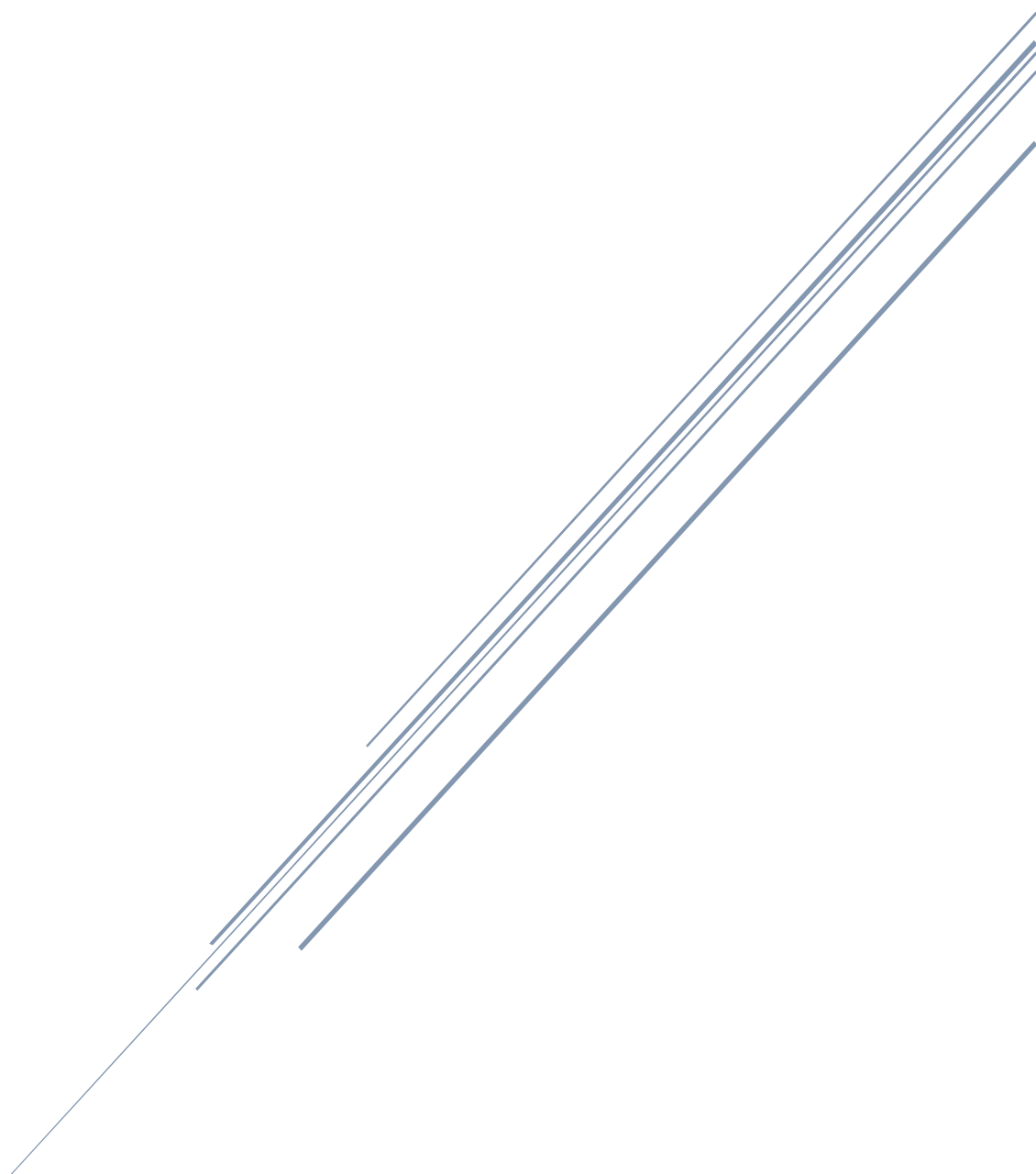


TERMODINÀMICA DE GELS

GELS DE PECTINA



Emilio Llagostera

Introducció

La fase gel és important en un nombre molt considerable d' aliments, se solen utilitzar en els aliments per augmentar-ne la viscositat o donar-los més cos. Podem classificar els gels alimentaris en gels de proteïnes i gels de polisacàrids. En aquest treball consideraré els gels de polisacàrids, més concretament els gels de pectines, com a il·lustració de diverses propietats dels gels i com aquestes condicionen les aplicacions.

Un gel és un sistema col·loïdal on la fase continua és sòlida i la dispersa és líquida. Els més comuns són els hidrocol·loïdes. Els gels són un punt entremig dels sòlids i dels líquids, ja que tenen característiques dels uns i dels altres. Tenen una densitat més pròpia d' un líquid però una estructura més pròpia d' un sòlid. Les interaccions que es donen en un gel poden ser físiques o químiques. La majoria de gels alimentaris són deguts a interaccions físiques. Podem distingir els gels alimentaris en funció de si són polisacàrids o proteïnes. Els gels proteics són els gels d' ovoalbúmina, de sèrum de llet o de proteïnes de soja, entre d' altres. Els fets a partir de polisacàrids són el carragenat, l' alginat o de pectina entre d' altres. Aquest seria un criteri per a diferenciar els diferents tipus de gels però també hi ha altres formes de classificar-los com per exemple en funció de si són termoreversibles. Els gels termoreversibles són aquells que només conserven l' estructura de gel en un rang de temperatures concret. La gelatina és un bon exemple de gel termoreversible ja que gelifica per sota dels 35-25 °C i passa a ser una solució viscosa si s' escalfa. Els gels no termoreversibles un cop s' ha format el gel no perdran aquesta estructura si augmenta o disminueix la temperatura.

Les pectines engloben tot un grup de polímers formats majoritàriament per cadenes d' àcid galacturònic (AGA). Les pectines es troben de forma natural en les cèl·lules vegetals. L' aplicació més comú de les pectines és la d' augmentar la viscositat de les melmelades, salses, iogurts amb fruites, entre d' altres aliments. Els objectius d' aquest treball són revisar les condicions de gelificació dels diferents tipus de pectines, els enllaços que s' estableixen en un gel de pectines, com i d' on s' extreuen les pectines, i explicar algunes aplicacions dels gels de pectines en l' actualitat.

Les motivacions que m' han dut a triar aquest tema són diverses. Els gels són un tema força interessant i que no conec tant com desitjaria, així que vaig decidir fer-ne un treball per tal d' aprendre més sobre els gels en general. Un cop vaig estar planificant el treball vaig informar-me sobre totes les substàncies que formaven gels i la que més va captar la meva atenció van ser les pectines, ja que es troben de forma natural en les plantes i poden formar gels diferents segons la estructura de la pectina. I vaig decidir que volia saber més sobre què feia que les pectines gelifiquessin de forma diferent les unes de les altres i com s' aplicava aquest fet en la indústria dels aliments. Actualment es busquen noves fruites de les que sigui rendible industrialment extreure pectines. Si s' aconsegueix que l' extracció sigui rentable en altres fruites s' aconseguirà més varietat de pectines en el mercat, ja que les característiques de les pectines varien segons la fruita d' on s' extregui.

Gels de proteïnes i de polisacàrids

Entre els gels formats per proteïnes i per polisacàrids hi ha diverses diferències importants. La primera és la concentració necessària per a gelificar. En el cas de les proteïnes es sol necessitar unes concentracions entre 5 i 10 cops més grans. Els gels de proteïnes també són més fàcils de trencar. Solen ser tèrbols, però no tots, ja que el gel de gelatina no ho és, i els fenòmens de sinèresi i de precipitació són comuns en els gels proteics. A més, els gels de proteïna no són tan fàcils de controlar com els de polisacàrids. Aquests són alguns dels problemes que presenten els gels proteics però malgrat això se'n fan ja que tenen alguns avantatges importants respecte els gels a base de polisacàrids. Les proteïnes són un nutrient essencial en la nostra dieta i aquests gels aporten aminoàcids essencials. A més, poden donar textures i colors diferents. I un fet molt important és que aquests gels es poden produir de moltes formes diferents, com poden ser per una temperatura elevada, una pressió elevada, l'acció d'un enzim, sotmetre les proteïnes a microones o l'acidificació, entre d'altres. Tots aquests processos donen uns gels de característiques diferents entre ells, per tant tenim una àmplia gamma de gels proteics que poden saciar moltes i diferents necessitats.

Els gels de polisacàrids es basen en la formació d'una xarxa endreçada de cadenes de polisacàrids, és a dir passem del desordre a l'ordre. Aquest ordre i els enllaços que es formen i que mantenen unides les cadenes fan que l'aigua hi quedi retinguda i es formi el gel. Aquests gels solen ser termoreversibles, el κ -carragenat per exemple és un gel fort i inestable a la congelació/descongelació. En aquests gels hi sol actuar un ió, com és el cas del Ca en algunes pectines o del K en el cas del κ -carragenat.

Resultats més rellevants

En els resultats més rellevants que he trobat explicaré que és la gelificació, que són les pectines i quines classes de pectines coneixem, la seva extracció i com aquesta afecta a la seva estructura i a la seva gelificació. És important explicar tot això i comprendre-ho bé per tal d'entendre adequadament les interaccions microscòpiques que s'estableixen en els gels de pectines, i com aquestes expliquen les observacions.

Gelificació

El procés mitjançant el qual es forma un gel és la gelificació. El mecanisme de gelificació varia segons les molècules que estiguem gelificant. Comprendre perquè varia i quina mena de mecanisme correspon a cada tipus de molècules és important per a les aplicacions i és, en si mateix, un tema interessant de la fisico-química. Els enllaços que es formen en els gels no són enllaços estàtics. Van canviant al llarg del temps, tant de forma espontània com degut a forces externes. Aquest caràcter dinàmic comporta que l'estructura macroscòpica dels gels tampoc sigui estable. A mesura que passa el temps el gel pateix un engrossiment de l'estructura i un canvi en la fermesa. Una conseqüència directa d'aquesta mutabilitat en els enllaços és el fenomen de la sinèresi, és a dir, l'expulsió de líquid per part del gel. Un altre fenomen macroscòpic conseqüència directa de la mutabilitat dels enllaços és el trencament espontani del gel.

Pectines

La paraula pectina prové del grec “*pectós*” que significa ferm i dur i reflecteix la possibilitat que tenen les pectines de formar gels tot i que en principi són líquides. La paraula pectina engloba tot un grup de polímers formats per cadenes d' àcid galacturònic (AGA) unides per enllaços glicosídics α -1,4. Les pectines no són cadenes d' homopolisacàrids, ja que a més de l' AGA hi trobem rhamnogalacturonan I, galacturonans rhamnogalacturonan II (RG-II) i xylogalacturonan (XGA). També hi trobem algunes impureses degut al procés d' extracció de les pectines. La riquesa en AGA és una constant pròpia de cada varietat de fruita, sol estar al voltant del 65%. Les pectines les trobem a les parets de les cèl·lules vegetals. Tenen unes estructures ramificades complexes, però durant els processos d' extracció i purificació eliminem gran part d' aquestes ramificacions i queden cadenes lineals.

Pel que fa a les característiques més rellevants per a la gelificació cal esmentar el grau d' esterificació o de metoxilació, el grau d' amidació, la longitud de les cadenes, el percentatge d' àcid galacturònic respecte d' altres sucres, i la proporció de grups hidrofòbics i hidrofílics.

Grau d' esterificació o de metoxilació (DE)

Un important factor característic de les pectines és el seu grau d' esterificació. S' esterifica el grup carboxil dels residus d' AGA amb alcohol metílic. El grau d' esterificació (DE) és el percentatge de monòmers esterificats respecte els no esterificats. En funció del grau d' esterificació es poden classificar les pectines en dos grans grups: les d' alt DE, les de baix DE. Les d' alt grau d' esterificació, pectines HM, tenen més del 50 % de monòmers esterificats. Les pectines de baix DE, pectines LM, tenen menys del 50 % de monòmers esterificats. Inicialment les pectines es formen amb un alt grau d' esterificació, que pot variar des del 60% fins a un 90 % en funció de la matèria primera de què partim. Les pectines de LM les podem obtenir d' algunes matèries primeres o bé tractant les pectines de HM. A partir de les pectines LM es poden obtenir unes pectines de baixa esterificació amidades les quals són considerades una variació de les pectines de LM i que tenen unes característiques i unes condicions de gelificació diferents. S' obtenen mitjançant un tractament químic i s' amida entre un 1 i un 25 % dels àcids galacturònics.

Les pectines de HM amb ús comercial solen tindre un 60-77 % d' esterificació, i les de LM un 25-40 %. Els gels que formen ambdós tipus de pectines tenen característiques diferents. Els gels fets de pectines HM no són termoreversibles i els afectarà en major mesura l' estrès físic.

Pectines tractades amb PME

Existeix un enzim, la pectin methyl esterase (PME), que elimina els grups metoxil de les pectines. En eliminar els grups metoxil, els residus d' àcid galacturònic queden carregats negativament, es creu que aquest mateix enzim catalitza una reacció entre un grup hidroxil d' un altre àcid galacturònic que pot ser o de la mateixa cadena pectínica o bé d' una altra cadena. Aquesta reacció fa s' estableixi un enllaç àcid galacturònic-COO-àcid galacturònic, està il·lustrat en la figura 1. Aquest enllaç és més curt que altres, escurçant així la distància entre dues pectines i propiciant que es pugui formar més ponts d' hidrogen i més interaccions hidrofòbiques. Es creu que aquestes pectines gelifiquen millor en presència de sals monovalents.

En la figura 1 està il·lustrada l'acció de l'enzim PME en les pectines.

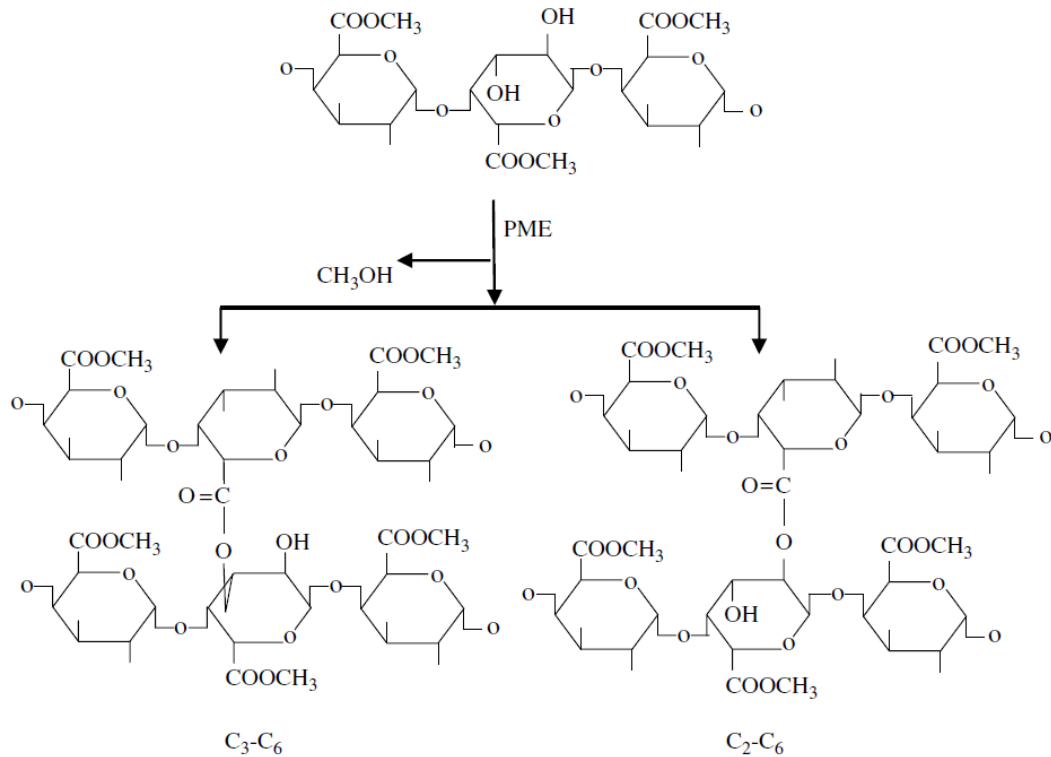


Figura 1 extreta de: "Pectin methyl esterase treatment on high-methoxy pectin for making fruit jam with reduced sugar content". Escrit per: Yuh-Tai Wang, Ling-Lan Lien, Ya-Chu Chang and James Swi-Bea Wu.

Pectines amidades

Les característiques del gel que formen les pectines amidades varien segons el grau d' amidació de les pectines. Gelifiquen amb uns nivells de 30-65% de sòlids solubles i un pH d' entre 3,0 i 4,5. Formen gels termoreversibles. Les pectines amidades presenten una sèrie d' avantatges respecte les pectines LM. Necessitem una quantitat menor de pectines amidades que de pectines LM per tal de formar un gel amb una estructura d' igual fermesa. Les pectines amidades presenten un avantatge respecte les pectines LM, ja que són menys sensibles a la presència de l' ió calci. És a dir necessiten menys calci per a gelificar, i suportaran quantitats més elevades de ions.

Fonts de pectines i la seva extracció

Les pectines les trobem en totes les cèl·lules vegetals però en diferents quantitats i qualitats. Es troben en major quantitat en les plantes superiors. Tot i que les trobem en totes les plantes superiors, les fonts de pectines per a la indústria són força limitades ja que importa molt el grau d' esterificació i la longitud de les cadenes i la font de la qual extraiem la pectina influeix molt en aquests factors. En l' actualitat les dues fonts principals de pectines són la polpa de poma i les pells de cítrics. La poma conté entre un 10 i un 15% de pectines i les pells de cítrics entre un 20 i un 30 %. En l' actualitat s' està investigant altres possibles fonts de pectines i s' ha descobert que dues bones fonts podrien ser reaprofitar els residus obtinguts en l' extracció de sucre de la remolatxa sucrera i residus de mango.

En quant al procés d' extracció, afecta directament les pectines i per tant cal controlar-lo si es vol obtenir unes pectines d' una certa qualitat i aptes per a gelificar. En l' actualitat s' utilitzen principalment dos processos d' extracció en la indústria. El primer es basa en una extracció amb aigua, aquest és el mètode més utilitzat. Consisteix en extreure les pectines amb aigua acidificada (amb un pH que pot arribar fins a 2) a una temperatura de 70°C. L' extracció dura entre 2 i 4 hores i s' utilitza etanol o bé isopropil alcohol per a fer precipitar les pectines. Per a acidificar l' aigua s' addicionen àcids com el sulfúric o el clorhídric. Aquest mètode pot presentar problemes si el que s' està extraient són pectines de baixa metoxilació ja que aquestes tenen una alta afinitat pels ions i poden retenir ions de l' àcid o la sal que s' utilitzi per acidificar l' aigua. El segon mètode d' extracció utilitzat en la indústria té com a fonament escalfar amb microones. En l' extracció amb microones s' utilitza etanol, àcid acètic i una base per a mantenir el pH al voltant de 2. L' avantatge principal d' utilitzar la tecnologia de les microones està en la reducció del temps de tractament que s' aconsegueix, amb aquest procediment obtenim en 15 minuts el que aconseguiríem en tres hores en cas d' utilitzar l' extracció amb aigua. Aquesta reducció de temps s' aconsegueix gràcies a que les microones augmenten la pressió dins del material d' on volem extreure la pectina, trencant les parets cel·lulars i aconseguint així que sigui molt més fàcil extreure les pectines de dins les cèl·lules.

Amb aquests processos d' extracció el que se sol obtenir són pectines d' alt metoxil i si es volen obtenir pectines de baix metoxil el que cal fer és una hidròlisi àcida controlada.

Una altra possibilitat és fabricar pectines amidades, que s' obtenen sota l' acció de l' amoníac en els grups èster de les pectines sota condicions alcalines. Aquestes pectines gelifiquen sota les mateixes condicions que les pectines LM però hi ha un parell de diferències importants amb les anteriors, i es que són més sensibles a la concentració de calci. Les pectines LM gelifiquen en un rang molt més ampli de calci que les pectines amidades però aquestes necessiten una concentració menor d' ions i per tant són més econòmiques.

Visió actual sobre el tema

Després d' investigacions i recerca es va esbrinar les interaccions químiques que s' estableixen en els gels de pectines, conèixer la forma en que s' enllaçaven les pectines és clau per a optimitzar el procés de gelificació. Explicaré aquestes interaccions a continuació És necessari comentar que els gels de pectines també s' apliquen a les indústries barrejats amb altres gels. Si es barregen dos gels es poden establir sinèrgies entre els dos o bé anul·lar-se completament i que no s' acabi formant un gel. Per això, abans d' ajuntar dos gels cal no només cal saber les característiques sota les que gelifica cadascun dels gels sinó també cal fer proves a petita escala per veure experimentalment quines característiques obtindrem amb la barreja. Però les barreges de gels de pectines amb altres gels no és un tema a tractar dins d' aquest treball.

Mecanisme de gelificació: Interaccions microscòpiques

En la gelificació de pectines hi ha tres característiques intrínseques de les pectines que afectaran la gelificació. La primera és la longitud de les cadenes de pectines, si les cadenes són massa curtes no es podrà formar el gel. La segona és el grau d' esterificació que, com ja hem explicat determina la forma en què gelificarà la pectina. I la tercera és la proporció entre grups hidrofòbics i hidrofílics.

En quant als factors experimentals controlables externament més importants són la temperatura, el pH, la concentració d' ions calci, o bé altres cations divalents, i els sòlids solubles (especialment els sucres). Aquests factors varien segons el tipus de pectines que trobem. En el cas de les pectines HM formen gels amb un nivell superior al 55% de sòlids solubles, normalment amb una concentració del 65 % en sucres, un pH d' entre 2 i 3.5 i una temperatura elevada (fins a 95°C).

El que s'està estudiant últimament és la influència de la velocitat de refredament en la formació i fixació de l'estructura del gel. La velocitat de refredament varia les zones d'unió. En cas de que s'apliqui una velocitat gran de refredament hi haurà més zones d'unió però seran més petites que no pas si s'aplica una velocitat menor. Amb unes zones d'unió majors, el gel que es forma és més elàstic i compacte. Les pectines de HM donen lloc a gels elàstics, tous i no reversibles tèrmicament, tot i això jugant amb les condicions de gelificació es poden aconseguir variar dins d'un rang les propietats del gel fent-lo més o menys tou i més o menys fràgil segons el que es vulgui. El seu mecanisme de gelificació està explicat mitjançant una combinació de interaccions hidrofòbiques entre els residus metoxilats afavorit per les altes temperatures (Apartat b de la figura 2) i la formació de ponts d'hidrogen entre els grups carboxil no dissociats (Apartat a de la figura 2). Les pectines de LM necessiten principalment la presència d'ions calci per a que aquest formi unions entre grups carboxil dissociats. És important dir que no només gelifiquen en presència de Ca, sinó que també ho fan en presència d'altres cations, com podria ser l'alumini o el coure, però en la indústria alimentària només es gelifica amb Ca ja que els altres metalls amb els que gelifica són tòxics. Per a afavorir la dissociació dels grups carboxil es pot pujar el pH. Gelifiquen en un rang força ampli de pH, poden gelificar des de un pH de 2,5 fins a un pH de 6,5 donant lloc a gels reversibles tèrmicament. El pH òptim de gelificació està al voltant de 3,6-3,8. Establir el pH òptim és difícil ja que hi ha altres paràmetres que varien la gelificació i per tant pot haver-hi un pH òptim diferent en cas que algun dels paràmetres variï. En les pectines de LM trobem tres tipus d'unions que mantenen el gel estable: interaccions hidrofíliques entre grups carboxil no dissociats mitjançant la formació de ponts d'hidrogen (Enllaç representat a l'apartat a de la figura 2), interaccions hidrofòbiques entre els residus metoxilats (Apartat b de la figura 2) i interaccions iòniques entre els grups carboxil dissociats i els ions calci presents en el medi (Apartat c de la figura 2). En el cas de les LM no és totalment imprescindible una alta concentració de sucres en el medi, tot i que si hi estan presents retindran aigua i ajudarà a l'apropament entre les molècules.

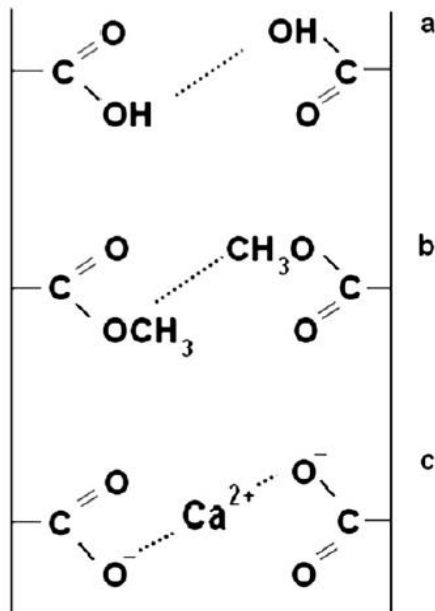


Figura 2 extreta de: Structure formation in sugar containing pectin gels e Influence of Ca²⁺ on the gelation of low-methoxylated pectin at acidic pH. H. Kastner, U. Einhorn-Stoll, B. Senge.

Aquestes pectines formen una estructura amb els ions que és anomenada caixa d'ous. Aquesta estructura es basa en que els cations estan rodejats per dues cadenes de pectines, tal i com veiem a la figura 3. Gràcies a tota aquesta xarxa de pectines l'aigua quedarà retinguda i es formarà el gel.

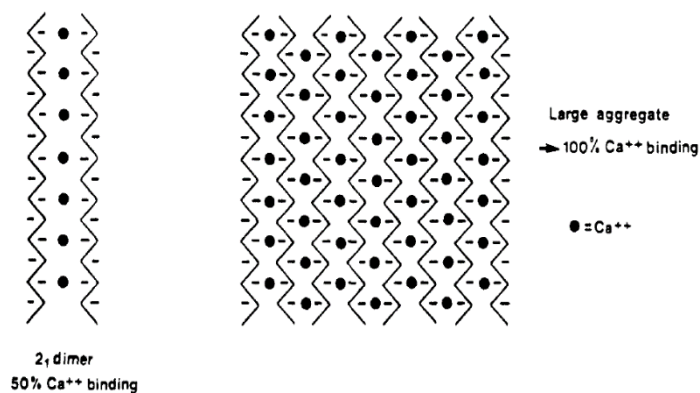


Figura 3 extreta de l'article: Inhibition of Cucumber Tissue Softening in Acid Brines by Multivalent Cations: Inadequacy of the Pectin "Egg Box" Model To Explain Textural Effects. Roger F. McFeeters and Henry P. Fleming.

Aplicacions pràctiques de la gelificació de les pectines

La principal aplicació de pectines en alimentació són les mermelades. En aquest aliment trobem un pH de 3-3.5 i un alt contingut en sòlids solubles ja que s'hi afegeix sucre. Aquestes condicions són ideals per a que gelifiquin les pectines d'alt metoxil, que són les que s'utilitzen en aquest tipus de productes. En cas que la mermelada sigui amb un contingut baix en sucres el contingut en sòlids solubles disminuiria i per tant no gelificarien les pectines d'alt metoxil. Per tant es fan servir pectines de baix metoxil. Tot i que si es tracta de una mermelada que es vol etiquetar com a orgànica no es podrà usar pectines amidades i es faran servir pectines de baix metoxil que requeriran de més calci per a gelificar. En aquests productes de baix contingut en sucre s'haurà d'utilitzar unes fruites d'alta qualitat per tal que obtinguem un producte que no necessiti de l'addició de sucres per a tindre unes qualitats organolèptiques acceptables. Un altre aspecte important en les mermelades és que en cas de que es pasteuritzi s'ha d'evitar que l'alta temperatura produeixi sinèresi en el producte. En les mermelades les pectines s'afegeixen per a augmentar la viscositat i donar-li la textura desitjada.

En cas que la mermelada s'utilitzi en productes de pastisseria que rebran un tractament tèrmic es necessita que el gel aguanti aquest tractament, ja que si no l'aguantés el gel alliberaria l'aigua que reté i aquesta bulliria i s'evaporaria deixant la mermelada seca i amb una textura i un sabor desagradables. En aquests casos s'utilitzen pectines amb un elevat grau de metoxilació ja que els gels que formen tenen més resistència a la calor. Un problema que s'ha de tenir en compte és el fet de que aquests gels són més sensibles a l'estrès físic i per tant en el procés s'haurà d'anar amb compte de no trencar el gel.

Les pectines també són utilitzades en productes làctics. Hi ha iogurts espessos i líquids als quals se'ls hi afegeixen fruites i es vol que aquestes fruites es trobin separades unes de les altres i repartides per tot el recipient. Per aconseguir-ho és necessària l'acció d'un gel o un espesseïdor que mantingui les fruites en suspensió. En aquests productes es sol utilitzar pectines de baix metoxil ja que tenen un medi àcid i poden utilitzar el Ca del medi per a gelificar.

Una altra funció de les pectines d'alt metoxil és afegir-les en iogurts bevibles. En aquest iogurt les pectines crearan una xarxa i donaran estabilitat. A més també recobriran les proteïnes de la llet i com a pH baix tindran una càrrega negativa farà que les proteïnes es repel·leixin entre elles

i impedirà que s'agreguin. És important que després d'afegir les pectines s'homogeneïtzi per tal d'assegurar un bon contacte entre les pectines i les proteïnes.

També es pot fer gelificar la llet utilitzant pectines. Es tracta d'afegir entre un 0.6 i un 0.9 % de pectina de baix metoxil i sucre en llet freda i escalfar la barreja fins a fer-la bullir. S'obindrà un gel cremós i suau al qual se li pot afegir un xarop de fruita per a donar-li sabor.

Les pectines donen al producte més cremositat, una textura més suau i més cos que altres gelificants com el carragenat. Per això tot i ser un producte més car s'utilitza en productes on es pot permetre un cost extra ja que s'obindrà un producte final amb una major qualitat.

També té altres aplicacions com podria ser fer xuxeries (Pâte de fruits), en alguna salsa per a augmentar la viscositat, les pectines amidades es solen utilitzar en pernils.

Aplicacions mèdiques de les pectines

Finalment, i com a característica curiosa, podem esmentar que les pectines extretes de pomes poden actuar com a defenses en ambients de radioactivitat. Van començar a ser utilitzades després del incident de Xernòbil per a reduir l'exposició a la radioactivitat, ja que actuen a l'estómac fixant els ions de cesi i impeding que siguin absorbits per l'estómac i augmentant la seva excreció. De fet tant el Ministeri de Salut de Ucraïna com el de Rússia van aprovar un producte fet a base de pectines que s'ingeria oralment com a additiu biològicament actiu. Cal dir que les pectines impedeixen que s'absorbeixi més radiació a través dels aliments però no elimina la que ja està en el cos ni impedeix les contaminacions per altres vies. En l'actualitat, encara es ven com a protector de la radioactivitat i existeixen estudis que demostren la seva efectivitat. No és l'únic efecte saludable que se'ls atribueix i es que també se li atribueixen efectes beneficiosos en el càncer colorectal perquè inhibeixen una proteïna de les cèl·lules tumorals.

Conclusions

En aquest treball hem vist què són els gels de pectines, les condicions sota les quals es poden formar, mètodes per extreure pectines utilitzats per les indústries i algunes aplicacions de la gelificació de les pectines. Hi ha molts factors que poden fer variar l'estructura del gel, tant factors intrínsecs com extrínsecs, i per tant podem obtenir fàcilment gels de diferents característiques entre ells de forma molt simple. Això permet que les pectines puguin ser utilitzades en productes molts diferents. Un dels àmbits que s'està estudiant ara és l'extracció de pectines en diverses fruites. Aquesta recerca és interessant per a intentar trobar una font diferent a les dos majoritàries així aconseguir un major ventall de pectines per a gelificar en l'indústria alimentària.

Bibliografia

- M.A.V. Axelos, C. Garnier, C.M.G.C. Renard, J.-F. Thibault. 1996. Interactions of pectins with multivalent cations" Phase diagrams and structural aspects. En: *Pectins and Pectinases*. J. Visser and A.G.J. Voragen. Elsevier Science. pp: 35-45
- H. Bagherian, F. Z. Ashtiani, A. Fouladitajar, M. Mohtashamy. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chemical Engineering and Processing*. 50: 1237-1243.
- S.A. El-Nawawi and Y.A. Heikal. 1995. Factors affecting the production of low-ester pectin gels. *Carbohydrate Polymers*. 26: 189-193.
- H. Kastner, U. Einhorn-Stoll, B. Senge. 2012. Structure formation in sugar containing pectin gels - Influence of Ca^{2+} on the gelation of low-methoxylated pectin at acidic pH. *Food Hydrocolloids*. 27: 42-49
- H. Kastner, K. Kern, R. Wilde, A. Berthold, U. Einhorn-Stoll, S. Drusch. 2014. Structure formation in sugar containing pectin gels – Influence of tartaric acid content (pH) and cooling rate on the gelation of high-methoxylated pectin. *Food Chemistry*. 144: 44-49.
- D. Lootensa, F. Capela, D. Duranda, T. Nicolaia, P. Boulenguerb, V. Langendorffb. 2003. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin. *Food Hydrocolloids*. 17: 237–244.
- R. F. McFeeters and Henry P. Fleming. 1989. Inhibition of Cucumber Tissue Softening in Acid Brines by Multivalent Cations: Inadequacy of the Pectin “Egg Box” Model To Explain Textural Effects. *J. Agric. Food Chem.* 37: 1053-1059
- A. V. Nesterenko, V. B. Nesterenko and A. V. Yablokov. Chernobyl Consequences of the Catastrophe for People and the Environment. November 2009, Volume 1181. pp: 287–327
- G. O. Phillips, P A Williams. 2009. Pectins. En: *Handbook of Hydrocolloids*. 2ª Edició. Elsevier. pp: 274-297.
- H. C. Ramos Fertonani, A. Scabio, E. Beleski Borba Carneiro, Maria Helene Canteri Schemim, A. Nogueira, G. Wosiacki. 2009. Extraction model of low methoxyl pectin from apple pomace effects of acid concentration and time on the process and the product. *Brazilian archives of biology and Technology*. 52:177-185
- D. Renard, F. van de Velde, R. W. Visschers. 2006. The gap between food gel structure, texture and perception. *Food Hydrocolloids*. Vol. 20.
- P. Srivastava and Rishabha Malviya. 2011. Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry- An overview. *Indian Journal of Natural products and Resources*. 2: 10-18.
- F. Tanaka. 2000. Thermoreversible gelation with multiple junctions in associating polymers. En: *HYDROCOLLOIDS - PART 1*. Edited by K. Nishinari. Elsevier Science B.V. pp: 25-34.
- B.R. Thakur, R. K. Singh, A. K. Handa & Dr. M. A. Rao. 1997. Chemistry and uses of pectin — A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 37: 47-73.
- Yuh-Tai Wang, Ling-Lan Lien, Ya-Chu Chang and James Swi-BeaWu. 2012. Pectin methyl esterase treatment on high-methoxy pectin for making fruit jam with reduced sugar content. *J Sci Food Agric*. 93: 382-388.

Sang-Ho Yoo, Byeong-Hoo Lee, Heungsook Lee, Suyong Lee, In Young Bae, Hyeon Gyu Lee, M. L. Fishman, H. K. Chau, B. J. Savary and A. T. Hotchkiss Jr. 2012. Structural Characteristics of Pumpkin Pectin Extracted by Microwave Heating. *Journal of Food Science*. 77: 1169-1173.

J. Yuste, S. Garza. 1993. Los geles de pectina y su aplicación en la industria alimentaria. *Alimentaria*. 3: 93-98.