Tesis de Posgrado



Extracción del ficocoloide de la Iridea Cordata

Luzzati, Mario

1953



Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires



Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.



Cita tipo APA:

Luzzati, Mario. (1953). Extracción del ficocoloide de la Iridea Cordata. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0769_Luzzati.pdf

Cita tipo Chicago:

Luzzati, Mario. "Extracción del ficocoloide de la Iridea Cordata". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0769_Luzzati.pdf





Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



EXTRACCION DEL FICOCOLOIDE DE LA IRIDEA CORDATA

(Trabajo de tesis presentado por Mario Luzzati para la obtención del título de Doctor en Química).

RESUMEN.

Con el fin de determinar las características de la iridoficina, ficocoloide de la Iridea cordata, alga roja muy abundante en el litoral submarino del sur de la Patagonia, se ha obtenido dicha substancia utilizando
una técnica original basada en métodos descriptos en la literatura.

El trabajo consiste en una introducción bibliográfica y en una parte experimental. En la primera se considera la ubicación de las algas en el reino vegetal, el uso de estas plantas como tales en alimentación humana y animal, en abonos, etc., y los productos de interés industrial que pueden obtenerse de las mismas, como ser iodo, bromo, potasa y ficocoloides (ácido algínico, agar, carragenina, funorina, etc.), con sus respectivas aplicaciones.

Se actualizaron especialmente todos los trabajos bibliográficos sobre los usos de la carragenina (del Chondrus Crispus), de la funorina (de la Gloiopeltis furcata) y de los ficocoloides de la Gigartina decipiens e Iridophycus flaccidum, dada la semejanza de las propiedades de estas substancias con el ficocoloide de la Iridea cordata, objeto de este trabajo.

Se resumieron también los estudios realizados para determinar las características físicas y la estructura molecular de la carragenina y de los ficocoloides de las irideas.

El trabajo experimental se difide en dos partes. La primera consiste en una serie de determinaciones analíticas sobre el alga, en una puesta a punto de una técnica de extracción con la justificación de cada pago, y en la extracción de la carragenina del Chondrus Crispus de Irlanda en exactamente las mismas condiciones, con el fin de poder comparar un

ficocoloide desconocido con uno conocido. Se aclara que la carragenina así obtenida difiere en sus propiedades de la descripta por otros autores, que habían utilizado téchicas de extracción diferentes a la del presente trabajo. La segunda parte consiste en la comparación entre lo que se dió en llamar "iridoficina extracto standard" y "carragenina extracto standard". De las características y propiedades químicas de ambos ficocoloides se deduce un comportamiento similar, mientras que no ocurre lo mismo con las propiedades físicas, ya que a igualdad de concentración de sus soluciones acuosas, la primera tiena una viscosidad notablemente superior a la segunda.

Hay 47 citas bibliográficas.

Buenos Aires, Noviembre de 1953.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TESIS

presentada por

MARIO LUZZATI

TESIS: 769

para optar al título

de

DOCTOR EN QUIMICA

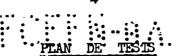
"1953"

EXTRACCION DEL FICOCOLOIDE DE LA IRIDEA CORDATA

PALABRAS PREVIAS

Agradezco al Dr. Fortunato la valiosa co laboración prestada en todo el desarrollo de este trabajo de tesis.

Igualmente quiero dejar constancia de la ayuda proporcionada por el personal del Laboratorio del Instituto Tecnológico (Dirección General de Industrias Manufactureras) del Ministerio de Industria y Comercio, lugar en donde fué efectuado el trabajo experimental.



	Pág.
I Ubicación de las algas en el reino vegetal	r
	5
II Productos de interés industrial que pueden obtenerse de las mismas	6
III Usos de las algas como tales en alimentación, abonos, etc.	7
IV Ficocoloides que se obtienen de las algas rojas, aplicaciones de	
los mismos	9
$V_{\bullet-}$ Descripción de las características y estudios realizados para dilu	
cidar la estructura molecular de los ficocoloides de las irídeas y	
del carragén.	11
VI Motivo del trabajo.	14
VII Parte experimental.	
1 a) Descripción del alga	15
b) Trabajo previo realizado	
c) Técnica usada en cada determinación	
2 a) Extracción de la iridoficina	17
b) Justificaciones del método	
3 a) Extracción de la carragenina	20
4 Comparación entre la "iridoficina extracto standard" y la "ca-	
rragenina extracto standard"	20
a) Determinaciones analíticas	
b) Propiedades químicas	
c) Examen microscópico	
d) Propiedades físicas	
VIII Conclusiones	24
IX Bibliografía	25

I - UBICACION DE LAS ALGAS EN EL REINO VEGETAL

Las plantas incluidas en el grupo de las algas habian sido clasificadas, como una subdivisión de las Talófitas, sobre la base de que las algas y los hongos provenían de un mismo origen.

Trabajos recientes(1), que han tomado en cuenta características fisiológicas, han relegado el término "Algas" a un grupo específico, al cual pertenecen siete clases de plantas (Smith 1938). Todas estas clases se reproducen por medio de esporos unicelulares, y no tienen flores, frutos ni semillas. Las algas marinas se ubican en cuatro de estas clases, de acuerdo a su color:

Cyanophyceae, o algas azules, ampliamente distribuidas en el océano, que no tienen actualmente importancia sino en via experimental en el campo alimenticio e industrial; se caracterizan por ser microscópicas.

Chlorophyceae, o algas verdes, más abundantes en aguas dulces que en agua de mar; son apenas utilizadas en muy pocas ocasiones en alimentación humana y animal, y como abono; a esta clase pertenecen las comunes lechugas de mar.

<u>Pheophyceae</u>, o algas pardas, son esencialmente marinas y representan la materia prima indispensable para muchas industrias.

Rhodophyceae, o algas rojas, que ocupan junto a las anteriores un lugar primordial en la economía de los paises marítimos. Una de sus características y que le confieren el valor económico, es que los constituyentes de la pared celular, son sustancias hidrocarbonadas complejas, generalmente galactanos. Dichas substancias, conocidas como ficocoloides, forman facilmente soluciones coloidales al ser calentadas con agua, para gelificar al enfriarse. Ejemplos de estos son el agar y la carragenina.

II - PRODUCTOS DE INTERES INDUSTRIAL QUE PUEDEN OBTENERSE DE LAS MISMAS

Ocupan las algas marinas un lugar de privilegio entre los productos naturales, pues constituyen una fuente inagotable de recursos, de las cuales se pueden obtener una serie de productos indispensables a muchas industrias. Vamos a dividir dichos productos en inorgánicos y orgánicos, contándose entre los primeros las sales, y entre los segundos los ficocoloides.

Componentes inorgánicos: De las cenizas de muchas algas se obtienen substancias tales como la potasa, el bromo y el iodo, que constituyeron durante mu cho tiempo la única razón de su explotación. Las algas eran quemadas directamente en las playas en hornos especiales, separándose de las cenizas las substancias indicadas, de las cuales el iodo ocupó siempre un lugar destacado, llegando a cubrir un tercio de las necesidades mundiales.

Componentes orgánicos: Es en la industria de los ficocoloides donde reside la verdadera importancia económica de las algas y a la cual nos referiremos con mayor detalle en el presente trabajo.

De las algas pardas se extrae principalmente ácido algínico, mientras que de las algas rojas se obtiene una serie de productos (agar, carragenina, funorina, etc.) de propiedades similares entre si, de los cuales hablaremos en un capítulo posterior.

Usos del ácido algínico: El ácido algínico como tal tiene un uso limitado; puede ser facilmente moldeado cuando húmedo, reteniendo su forma al secar, adquiriendo un aspecto córneo, duro, muy insoluble y resistente a los agentes químicos. Las sales tienen en cambio una variada aplicación en muchas industrias.

En industria téxtil, como apresto, en forma de sus sales de sodio, y en la fabricación de ciertas fibras solubles en medio alcalino, que se utilizan para obtener efectos especiales en los tejidos. Así si se tejen juntos fibras de alginato de calcio y lana, las primeras podrán ser eliminadas posteriormente mediante un lavado adecuado obteniendo un tejido liviano como el más fino algodón, que conserva el calor de la lana.

En industria farmacéutica encuentran amplio uso en muchas preparaciones, tales como emulsiones, tabletas, ungüentos, dentifricos y otros productos de tocador; como alginato de calcio para impresiones dentales, etc.

En industria alimenticia: el uso más importante es como estabilizador en helados y otros productos lácteos, en repostería, en aderezos, etc.

Otros usos industriales de los alginatos son: adhesivos, emulsionam tes para pinturas al agua, detergentes, espesantes, en curtiembre, insecticidas, etc.

III - USOS DE LAS ALGAS COMO TALES EN LA ALIMENTACION, ABONOS, ETC.

En el extremo oriente, Japón, China, Formosa, Filipinas, Hawaii, se consumen muchas algas en la alimentación humana y puede decirse que en determinadas regiones constituyen la base misma de la alimentación; entre las clases pobres son casi la única porción vegetal de la dieta.

En el Japón el consumo de las algas es tan intenso que se utilizan más de setenta especies, cultivándose en numerosas bahías las más preciadas como la Porphyras (Amanori), y otras.

El Amanori es un plato nacional, y según la preparación y la especie utilizada toma distintos nombres: Nori, Amanori, Asakusanori, (2) etc.

El Kombú es otro producto alimenticio obtenido de las algas pardas, (laminarias). Se utiliza en distintas preparaciones de alimentos como legumbres cocidas, con carne y pescado, en sopas, en salsas con arroz, como condimento, en postres y para preparar bebidas, inclusive para preparar el té.

En Chile se consume como plato común la D'Urvillea Utilis bajo el nombre de "cochayuyo" y las Porphyras bajo el nombre de "luche".

En las Islas Británicas y también en las costas atlánticas de los EEUU, la Rhodymenia Palmata y otras especies son lavadas y secadas y servidas como un manjar.

En Europa también se consumen otras especies como ser Chondrus Crispus, Porphyria laciniata, Fusus vesiculosus, Ulva lactisima, Iridea edulis, Gigartina mamilosa, Laminaria digitata, etc.

Valor nutritivo de las algas comestibles.

Las algas son de escaso valor energético para el hombre, pues una gran parte de las calorías que podrían suministrar, están en forma no asimilable (polisacáridos complejos). Su verdadero valor nutritivo depende en realidad del contenido en vitaminas y en minerales; así el contenido en vitamina C de algunas algas es igual o superior al del limón, mientras que el contenido en vitamina B₁ puede ser comparado favorablemente con el de muchas frutas y legumbres.

Utilización de las algas marinas en la alimentación animal.

Si las algas marinas pueden no llegar a ser un alimento general para las poblaciones del Occidente como lo son para algunas del Oriente, en cambio su utilización se está generalizando en la alimentación animal. Así la Rhodymenia palmata es usada extensivamente en los paises escandinavos como forraje para gana do vacuno o lanar. Estos animales seleccionan la Rhodymenia cuando aflora durante la baja marea. Hay dos fábricas en Noruega donde las algas son desmenuzadas y se cadas para la preparación de forrajes. Las algas que han sido pulverizadas y seca das pueden ser dializadas en agua para eliminar el exceso de sales, para ser luego secadas nuevamente. En California la Macrocystis piryfera es secada y molida para usarse en la alimentación de ganado y de aves, por su notable contenido en substancias minerales y vitaminas (principalmente riboflavina).

Industria de los fertilizantes.

De todas las aplicaciones que tienen las algas marinas, la más generalizada es, sin duda alguna, su utilización como fertilizante, practicada en todos los países de las regiones costeras, donde la agricultura es intensa.

Las algas como abonos son completas; ellas reunen cualidades que las hacen ventajosas sobre cualquier otra materia fertilizante, al extremo que en alguna comarca de Europa, cuando los fertilizantes químicos todavía no se utilizaban, se valorizaba las tierras según la mayor o menor posibilidad de ser abonadas con algas.

Es que las algas tienen sobre el estiércol la ventaja de no introducir en el terreno semillas de malas yerbas, ni hongos productores de enfermedades, ni larvas de insectos nocivos. Por otro lado las algas son muy higroscópicas, absorben y conservan largo tiempo la humedad, hecho que incide economicamente en el riego; cambian rapidamente de forma bajo las variaciones higrométricas y se des componen con facilidad, condición que las hace de rápida asimilación para la tierra.

El empleo de las algas como fertilizantes es practicado de distintas maneras, y varía según los paises y según los cultivos en que son utilizadas. Se las emplea frescas, fermentadas, mezcladas con estiércol y con tierra.

Otros usos de las algas.

En las zonas pantanosas existe un tipo de alga (Zostera marina) que es usada en Gran Bretaña, Francia y Holanda como relleno de colchones y en tapicería (3).

Muchas especies de algas son usadas por los japoneses con fines de corativos. Así la Sargassum enerve toma un atractivo color verde cuando seca y es entrelazada con la Laminaria radicosa para decorar los hogares japoneses en el día de año nuevo.

En algunos lugares ciertas especies de algas son usadas para la fabricación de adornos. La Laminaria que tiene un tallo hueco, es usada para mangos de cuchillos, pues cuando seca es muy dura, tosca y de apariencia córnea.

IV - FICOCOLOIDES QUE SE OBTIENEN DE LAS ALGAS ROJAS APLICACIONES DE LOS MISMOS

Los ficololoides que se obtiene de las algas rojas son: el agar, que se obtiene especialmente de los géneros Gelidium y Gracilaria; la carragenina especialmente del Chondrus Crispus (llamado también Musgo de Irlanda o Carragén); la funorina, de la Gloiopeltis furcata, y algunos otros que se obtienen a partir de los géneros Gigartina, Irídea, y que no tienen aún denominación oficial, aunque Tseng (4) llama iridoficina al obtenido de esta última.

Usos de agar. En general los usos de los tres más importantes ficocoloides, agar, algina y carragenina, son semejantes, pues sirven como estabilizadores, emulsificadores, espesantes, vehículos y agentes gelificantes. Para cada extracto hay sin embargo algún uso específico para el cual los otros dos son menos indicados o menos útiles. El agar tiene valor fundamentalmente por su poder gelificante, si bien la baja viscosidad de ciertas soluciones es también importante para determinados usos. Aun cuando el agar es el más costoso de los tres tomados en peso seco, no es necesariamente el más caro para ciertos fines, pues se obtienen geles estables con mucha menor cantidad que, por ejemplo, con la carragenina.

El agar en productos alimenticios: Tiene el mismo uso que puede tener la carragenina, como estabilizante, gelificante y espesante. Sin embargo en los últimos años esta última lo ha suplantado casi por completo.

En productos farmacéuticos: Se lo conoce universalmente como agente terapéutico contra la constipación, siendo mejor que la carragenina, pues ésta es parcialmente digerida y absorbe tanta agua que le hace perder parte de sus propiedades anti-constipantes. Además se usa el agar junto a otras substancias para recubrir tabletas, con el fin de administrar ciertos medicamentos lentamente.

En bacteriología: Es inutil insistir sobre la enorme ayuda que ha proporcionado el agar al desarrollo de la microbiología, por sus propiedades gelificantes características.

En odontología: El agar es a menudo el principal ingrediente en una preparación usada por los dentistas para hacer impresiones.

Otros usos: Para aumentar la efectividad de determinados insecticidas, para la fabricación de alambre de tungsteno, en higrometría por su sensibilidad a los cambios de humedad ambiente, en potenciómetros para solidificar el puente de cloruro de potasio, etc.

Usos de la carragenina: Actualmente el uso más importante de la carragenina es como estabilizador de cocoa envasada (5). Tiene además amplios usos en productos alimenticios: fabricación de quesos, helados (6), salsas, jara bes de fruta, en repostería, en preparación de frutas congeladas (7). En industrias farmacéuticas (especialmente para emulsiones y tabletas), en insecticidas, aprestos para tejidos, como adhesivo (8), como emulsificante para pintura de cascos de barco (9). Otro uso promisorio es como substituto del agar en los medios de cultivo (10).

El carragen en sí se expende en forma pulverizada como agente cla-

rificante en la industria cervecera, pues la carragenina tiene la propiedad de reaccionar con las proteínas acelerando la coagulación y la precipitación.

Al usar la carragenina hay que tener presente el pH del medio y el contenido en sales, pues las propiedades del ficocoloide varían notablemente bajo la influencia de estos factores.

<u>Funorina.</u>— Hay un cierto parecido entre las propiedades físicas de los ficocoloides obtenidos de la Gloiopeltis, de la Gigartina y de la Irídea. Funori es el nombre Japonés que se usa para la Gloiopeltis furcata seca, blanquea da y parcialmente fermentada, de la cual se obtiene un coloide viscoso, no gelificable, completamente soluble en agua caliente (11). Es muy usada en el Japón con fines industriales, si bien es casi desconocida fuera del Oriente. Se usa en lugar del almidón en lavaderos, para encolado de papel, como adhesivo (12), fijador para cabellos. También en este ficocoloide las sales y otras substancias químicas influyen notablemente sobre la viscosidad (13).

Otro uso muy prometedor, aun en fase experimental, es la actividad anticoagulante del mucílago de la Gloiopeltis furcata, (14) al inhibir la coagulación de la sangre sea "in vivo" que "in vitro". En experiencias sobre cone jos se encontró alguna toxicidad que no se pone en evidencia en soluciones diluídas. La duración del efecto fué mucho mayor que con la heparina; fueron necesarias más de 24 horas para que la sangre readquiriera su tiempo de coagulación normal.

La <u>Gigartina Decipiens</u> de la Nueva Zelandia es utilizada como substituto del musgo de Irlanda con especial referencia a la industria cervecera (15) Se la considera del mismo tipo del carragen pués posee un buen poder gelificante, aunque un 33% menor; el único inconveniente parece ser su alto contenido en As203(4 ppm).

Las <u>Irídeas</u> son algas de valor económico potencial (11), aunque existen algunos trabajos sobre el uso del Iridophycus flaccidum como estabilizador de suspensiones de cocoa(16). Es interesante también la actividad antibiótica de esta alga que da unos extractos etéreos y acuosos que inhiben el crecimiento "in vitro" del S.aureus, E.coli y Ps.aureoginosa(17).

V - DESCRIPCION DE LAS CARACTERISTICAS Y ESTUDIOS REALIZADOS PARA DILUCIDAR LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS FICOCOLOIDES DE LAS IRIDEAS Y DEL CARRAGEN

Vamos a hablar someramente de los trabajos realizados para dilucidar la estructura molecular de estos ficocoloides, hablando por separado de cada uno de ellos.

Carragenina: Los estudios se iniciaron en 1920 con Haas (18), y lo primero que llamó la atención fué el alto contenido en cenizas, no sujeto a disminución por diálisis.

Haas prosiguió sus trabajos en 1921 (19) llegando a la conclusión que el material coloidal extraido con agua caliente consta de dos substancias separables en función de su distinta solubilidad en agua fría. El constituyente más soluble en frío (C.E.) tiende a dar soluciones espesas, mientras que el otro (H.E.) tiende a gelificar al enfriarse. El H.E. sería la sal cálcica de un sulfato etéreo

$$R < \frac{050}{050} > Ca$$

donde el calcio puede ser precipitado por sus reactivos comunes, mientras que el sulfato no denota su presencia hasta que se hidrolice. Habiendo dos grupos sulfato para cada calcio es lógico suponer que la cantidad de sulfato por hidrólisis será doble de la cantidad de sulfato en cenizas, hecho comprobado experimentalmente.

En 1922 Russell-Wells(20) explica la discrepancia entre los valores de sulfato obtenidos

Sulfato por hidrólisis 30,23%

y la relación teórica 1:2 como debida a la existencia de algún sulfato etéreo de amonio. Además en este trabajo se inicia una investigación sobre los componentes orgánicos, notificándose la existencia de galactosa entre los productos de hidrólisis.

Haas y Russell-Wells en 1929(21) intentan infructuosamente la obtención del polisacárido libre de sulfato pues las condiciones de hidrólisis que producen la separación del sulfato conducen a la rotura de la molécula del polisacárido. Intentando una hidrólisis en condiciones más suaves se obtuvo una solución que había adquirido propiedades reductoras, pero en contra a lo esperado, ésto no era debido a la formación de un azúcar sino a la formación de un producto no dializable que demostró ser también un sulfato etéreo; con ésto se empieza a apreciar que la carragenina no es una substancia muy simple.

Butler en 1934 (22) es el primero en considerar de importancia el método de extracción como punto de partida para cualquier estudio sobre este tipo de substancias. Hizo además una investigación sobre el contenido en sales de la carragenina y los posibles reemplazos de un catión por otro, con un análisis de las propiedades resultantes.

Sin desconocer la importancia de los trabajos intermedios (23), pas samos ahora a la serie de investigaciones tendientes a la resolución de la estructura molecular de la carragenina.

Dillon en 1940 (24) consigue por acetólisis aislar el galactano, y Percival y colaboradores en 1943, 1947 y 1950 (25) logran determinar la estructura de este ficocoloide.

Las investigaciones terminan con Dillon y O'Colla (26) en un trabajo reciente del cual vamos a transcribir el resumen:

- 1) Se demostró por acetólisis, metilación y oxidación con perioda to que el mucilago del Chondrus Crispus que gelifica (carragenina) tiene unidades galactosa con uniones 1:3 confirmando el punto de vista de Percival y colaborado res.
- 2) Se demostró que el mucílago tiene una estructura muy ramificada que contiene en la parte interna de la mólcula una substancia X que no es azúcar
 reductor y que es oxidable con ácido periódico, y en la parte externa una substan
 cia K que da reacciones de cetonas y es facilmente transformable en un ácido cetónico. Ambas X y K están esterificadas con sulfúrico, y el peso molecular de ca
 da una es aprox. 160."

<u>Ficocoloides de las Irideas</u>: Los trabajos existentes sobre estos ficocoloides se ocupan unicamente del obtenido de la Iridea laminarioides.

Citaremos una serie de estudios realizados por investigadores japoneses (27), los trabajos de Hassid en 1933-1936(28), un estudio fitoquimico realizado por Ellegood en 1939 (29) y un trabajo último de Takajiro Mori en 1943 (30), llegando en éste a las siguientes conclusiones: el galactano está constituido por unidades del tipo piranosa y la unión es probablemente 1:3; los residuos de galactosa serían de la forma α y el sulfato estaría colocado en el sexto carbono.

Características de estos ficocoloides. No hay en la literatura mayores indicios de un trabajo sistemático realizado sobre las propiedades físicas del ficocoloide de las Irideas, así que hablaremos unicamente aquí de las propiedades de la carragenina.

La característica fundamental de este ficocoloide que ya se esbozó en páginas anteriores, es la gran variación de sus propiedades sea con el método de extracción, sea por las sales y otras substancias que acompañan sus soluciones. En general cuanto mayor es la cantidad de soluto, mayor la temperatura
de gelificación y cuanto mayor es el poder gelificante, menor la viscosidad de
sus soluciones. Pero no solo los electrolitos afectan estas propiedades sino tam
bién solutos orgánicos tales como azúcares y alcoholes, incluyendo glicerina y
varios glicoles; también las sales de ácidos orgánicos como acetato de potasio o
lactato de calcio.

Entre las sales inorgánicas el cloruro de potasio es el más efectivo, aumentando el poder gelificante aun en pequeñas concentraciones. La viscosidad de las soluciones de carragenina puede tener un ámbito de variación en soluciones al 2%, debido al agregado de sales, desde 50 a 2500 centipoises, mientras que, generalmente, una solución del 3 al 5%, gelifica. Otros factores que influyen sobre las propiedades de la carragenina son el tratamiento previo del alga y el almacenamiento del producto. Así se puede obtener un extracto del musgo de Irlanda con alta tendencia a la gelificación si el alga es puesta a remojo en una solución de sal de potasio durante 15 a 75 minutos antes de la extracción (31), e inversamente se puede obtener un extracto de al ta viscosidad en soluciones acuosas pero fundamentalmente sin poder gelificante si el musgo de Irlanda es puesto a remojo en una solución de una sal de sodio durante 15 a 75 minutos antes de la extracción (32).

En lo que se refiere al almacenamiento del producto, muestras de carragenina colocadas a una temperatura de -18°C y 5°C aprox. durante 12 semanas, no mostraron mayores cambios en sus propiedades, mientras que colocadas a una temperatura de 27°C y 50°C, se deterioraron facilmente (33).

VI - MOTIVO DEL TRABAJO

De acuerdo a los datos consignados en las páginas anteriores, se decidió hacer un estudio de las propiedades de una especie de Irídea muy abundante en nuestro país con miras a su aprovechamiento industrial.

Había tres caminos posibles a seguir: Estudiar las propiedades qui micas del ficocoloide, ver la variación de sus propiedades físicas de acuerdo a los muchos factores que influyen en ellas, o tratar de dilucidar la estructura mo lecular. De los tres, se eligió el primero, pero en lugar de hacer un análisis en forma absoluta, se hizo una determinación comparativa con el ficocoloide del musgo de Irlanda. La razón de esto fué que no habiendo ningún criterio de pureza en este tipo de substancia, pués no se trata de especies químicas definidas, lo mejor era comparar dos ficocoloides, uno de los cuales fuera conocido.

VII - PARTE EXPERIMENTAL

1.- a) DESCRIPCION DEL ALGA

El trabajo ha sido realizado sobre la Iridea cordata, alga muy abun dante en el litoral submarino del sur de la Patagonia. La Iridea crece adherida a las rocas mediante un pedúnculo extremadamente corto que sostiene a una hoja muy ancha de bordes ondulados de color rojo intenso, a menudo con granulaciones en relieve de tono más obscuro. Su cosecha es dificultosa pues es alga de profundidad; sin embargo es arrojada a la playa en grandes cantidades. La muestra estudiada fué precisamente cosechada en las playas de la zona de Puerto Deseado.

El aspecto de la muestra era logicamente distinto pues había sufrido procesos de lavado por lluvia y blanqueo por el sol, notándose, por lo tanto, muchas hojas de color amarillo intenso. Su tamaño, cuando se recoge en la playa, es de unos 20 a 30 cm. de diámetro, aumentando notablemente cuando se halla sumer gida; su consistencia es coriácea.

Para obtener una muestra representativa se han seleccionado las hojas más rojas y con mayor depósito de sales, considerando que dicho material había sufrido menos la acción de la intemperie, cuya magnitud es incontrolable.

b) TRABAJO PREVIO REALIZADO

Se pesaron cuatro kilos de algas y se procedió a un lavado cuidado so bajo agua corriente, eliminando las sales, otras especies de algas, depósitos calcáreos y materiales extraños. Luego se dejaron secar al aire durante algunos días, y recién entonces se pasaron a una estufa a una temperatura no mayor de 60°C para terminar el secado. Se siguió este procedimiento para conservar en lo posible las propiedades, pues el calor húmedo podría haber sido mucho más nocivo que el calor seco. Se consideró terminada la operación cuando las algas pudieron ser desmenuzadas facilmente con las manos. Inmediatamente se molieron en un molino a martillo, mezclándose uniformemente las distintas moliendas para obtener lo que se llamó "muestra representativa", el tamaño de cuyas partículas era de aprox. 0,5 cm. de ancho.

Una pequeña parte de esta muestra se llevó a un molino a bolas, obteniéndose lo que se llamó "muestra representativa molida", sobre la cual se hicieron una serie de determinaciones, cuyos resultados expresados sobre substancia seca, se consignan a continuación, con el fin de podernos referir siempre a una Iridea cordata de determinadas propiedades.

Humedad	Nitrógeno		cenizas previo lavado con isopropílico 80%	+ -+ -1	Sacarificables (como galactosa)	Iridoficina
4,42%	1,41%	20,7%	20,1%	24,35%	38,5%	64,2%

c) TECNICA USADA EN CADA DETERMINACION

<u>Humedad</u>: En estufas a vacío a no más de 70°C pues experiencias pre

vias con lámparas de infrarrojo y estufas a 100°C habían producido algunas veces carbonización parcial.

<u>Nitrógeno</u>: Se usó el método de Kjeldhal, del cual no es necesario dar mayores detalles.

Cenîzas: Se calcinó el material en un crisol de platino en una mufla a 600°C durante dos horas (34)

Azúcares reductores: Para obtener la solución a titular se hizo u una extracción con etanol al 80% y una clarificación posterior de acuerdo al siguiente detalle: (35)

- "a) Extracción: Agréguese el material molido y pesado a suficiente alcohol etílico redestilado caliente, al cual se le agregó CO3Ca precipitado para neutralizar la acidez, usando tanto alcohol, de tal manera que la concentración final, teniendo en cuenta el contenido en agua del material, sea de aprox. 80%. Caliéntese a baño maría hasta casi ebullición, agitando frecuentemente. Vuélquese la solución alcohólica a través de un papel de filtro o cartucho de Soxhlet, recogiendo el filtrado en un matráz aforado. Pásese la substancia insoluble a un vaso, cúbrese con alcohol al 80%, caliéntese a baño maría una hora, déjese enfriar, y nuevamente vuélquese la solución alcohólica a través del mismo filtro. Si el segundo filtrado estuviera fuertemente coloreado, repitase la extracción. Pásese el residuo al filtro, déjese escurrir y séquese. Muélase el residuo de tal manera que pase por una malla de 1 mm., pásese al cartucho de Soxhlet y extraígase 12 hs. con alcohol 80%. Séquese el residuo y guárdese para determinación de almidón. Com bínese los filtrados alcohólicos y llévese a volumen con alcohol al 80%.
- b) Clarificación: Colóquese una parte alícuota del extracto alcohólico en un vaso a baño maría y elíminese el alcohol. Evitese la evaporación a sequedad agregando agua si fuera necesario. Cuando haya desaparecido el olor a alcohol, agreguese cerca de 100 ml. de agua y caliéntese a 80°C para ablandar los precipitados gomosos y disgregar la materia insoluble. Enfríese a temperatura ambiente y agréguese el doble de la cantidad mínima de solución de acetato de plomo neutro, necesario para producir la precipitación completa, que se conoce ensayando una parte del líquido sobrenadante con unas gotas de oxalato de sodio.

Luego de dejar estacionar la mezcla unos pocos minutos, se filtra a un vaso al cual se le agregó exceso de oxalato de sodio sólido. Déjese escurrir sobre el filtro el precipitado de plomo, y lávese con agua fría hasta que el filtrado no de más reacción con la solución de oxalato. Se tiene que asegurar un exceso de oxalato, ensayando la solución con una gota de acetato de plomo. Fíltrese y lávese el ppto. de oxalato de plomo recogiendo el filtrado y las aguas de lavado en un matraz aforado. Dilúyase hasta la marca y agítese.

Procédase luego con algunos de los métodos de titulación de azúcares reductores."

Se tituló la solución por el método Fehling-Cause-Bonans, obtenién dose resultados negativos. Se hizo entonces una serie de reacciones cualitativas para azúcares reductores.

Reacción de Molitsch: En lugar del anillo violeta característico, dió un anillo verde.

Reacción del carbazol: (36)'A l ml. de solución agréguese 2 ml. de SO4H2 conc., mézclese y enfriese, agréguese 0,1 ml. de una solución alcohólica al 0,5% de carbazol, mézclese y enfriese nuevamente y luego caliéntese 10 min. a baño maría." Dió un color violeta oscuro, que indica reacción positiva.

Ante esta circunstancia y ante el hecho que la solución para determinar azúcares enmoheció al cabo de algunos días, se pensó en la posibilidad de que el alcohol al 80% pudiera haber extraido algún polisacárido. Para probar esta hipótesis se hidrolizaron 25 ml. de la solución, (que correspondían a 2,5 g. de "muestra representativa molida") con l ml. de ClH N durante una hora a baño maría. Si bien ahora la reacción de Molitsch dió positiva, con el Fehling se obtuvieron resultados negativos.

Sulfato total: Luego de una serie de pruebas realizadas sobre la iridoficina, que se describirán luego, se decidió usar un método de hidrólisis con ClH al 5% durante 5 horas, (22) que libera todo el sulfato. Este fué determinado gravimétricamente según la clásica precipitación con Cl2Ba en medio clorhidrico (37).

Sacarificables: Por las razones expuestas en el párrafo anterior que también se describirán luego, se hizo una hidrólisis con ClH al 2,5% durante 2,5 hs. (38), titulándose los azúcares reductores según el metodo Fehling-Cause-Bonans.

Iridoficina: Se usó un método cuya justificación se dará posteriormente y que se detalla ahora, aunque las variantes con el método para obtener la "iridoficina extracto standard" se han hecho unicamente con el fin de obtener un rendimiento cuantitativo, y de ninguna manera son de carácter fundamental.

A 5 g. de "muestra representativa" se le agregó 150 ml. de alcohol isopropílico al 80% manteniéndose a ebullición durante 20 min. y dejándose a remojo hasta el día siguiente. Se escurrió el alcohol, se hicieron dos lavados rápidos con agua destilada y se extrajo con un litro de agua, calentando a baño ma ría durante una hora. Se filtró por bolsa de tela manteniendo la solución calien te mediante lámpara de infrarrojo; la solución filtró bastante bien, pero quedó en la bolsa una pequeña cantidad de una substancia mucilaginosa imposible de filtrar. La solución se volvió a filtrar con la ayuda del vacío a través de papel de filtro "Whatman 40%, previo agregado de pulpa de papel como adyuvante. En este se gundo caso la solución filtró perfectamente, lavándose el residuo con agua caliente, no quedando la pulpa mayormente pegajosa. Se evaporó a baño maría con agitación constante precipitándose el ficocoloide con alcohol isopropílico (a 200 ml. de solución se le agregó 350 ml. de isopropílico 84%). La iridoficina precipitada fué decantada, filtrada y lavada con alcohol etílico primeramente y con éter luego. El secado final se llevó a cabo en estufa de vacío a 60°C.

2.- a) EXTRACCION DE LA IRIDOFICINA

Una característica de los trabajos sobre los ficocoloides y en es pecial sobre la carragenina es su diferencia en los métodos de extracción, a menudo no justificados, como si los distintos autores no hubieran tenido en cuenta los trabajos precedentes. Ante estas circumstancias se eligió una técnica de trabajo que contemplara la ventaja de los distintos métodos, para obtener lo que se decidió llamar "iridoficina extracto standard". (I.E.S.)

Se trascribirá dicho método a continuación del cual se justificarán los distintos pasos.

Se trabajó sobre 50 g. de "muestra representativa". Se hirvió con alcohol isopropílico al 80% se escurrió y lavó rapidamente con agua destilada. Al alga lavada se agregó 4 lt. de una solución caliente al 0,2% de ClNa en un vaso de ppdo. de 5 lt. que fué colocado luego en un baño de agua hirviendo. Se agitó durante una hora manteniéndose el vaso tapado. Se agregó luego pulpa de papel como adyuvante y se filtró con ayuda del vacío, a través de una gruesa capa de algo don contenida en un buchner, manteniendo la solución caliente mediante la lámpara de infrarrojo, lavando repetidamente el residuo con agua hirviendo. Se volvió a filtrar en caliente la solución turbia a través de papel de filtro, previo agregado de adyuvante, lavando nuevamente el residuo. Se obtuvieron 5,5 lt. de solución que se evaporaron a baño maría con agitación constante hasta obtener unos 400 ml., a los cuales se les agregó 2,5 veces su volumen de isopropílico puro, agitando vi vamente la mezcla durante la operación, decantándose la iridoficina precipitada. Se filtro y se hizo un primer lavado con etanol en una licuadora tipo Turmix; se volvió a filtrar siempre con ayuda del vacío, secando todo lo posible la iridoficina sobre el buchner mediante el pasaje de aire. El ficocoloide obtenido se redi solvió en 1,5 lt. de agua destilada caliente, evaporándose, precipitándose con isopropílico y lavándose con etanol de la misma manera anterior. Luego se lavó con éter etflico también en la licuadora, filtrando y secando al aire. El secado final se hizo en estufa a vacío a 60°C obteniéndose 16 g, de un producto fibroso y blanco.

b) JUSTIFICACIONES DEL METODO USADO

Lavado previo con isopropílico al 80%: El calentamiento del carragén en presencia de sales y otras impurezas, produce, según Lund (39) la hidrólisis parcial de la carragenina, para formar ácidos carragenínicos. Si las sales, pigmentos y otras impurezas solubles en alcohol y agua se remueven antes, el producto final es de mejor calidad. También encontró que soluciones de alcohol al 30% son mejores en separar las sales que las soluciones concentradas. Partiendo de esta base se intentó aplicar la técnica recomendada a la Iridea, pero se vió que soluciones al 30% de isopropílico extraen parcialmente la iridoficina, con lo cual se decidió usar soluciones al 80%. Una disminución de un 3% en el contenido de cenizas, según datos consignados en páginas anteriores, justifica este lavado.

Extracción con solución de ClNa al 0,2%: Según Rose (5) una extrac ción del carragén con una solución de ClNa al 0,2% no hace variar el rendimiento, pero reduce el hinchamiento del alga y aumenta la proporción del filtrado obtenido; además la solución conteniendo sal filtra mucho más rapidamente, probablemente debido a su menor viscosidad. Para ver si esta técnica era efectiva en el caso de la Iridea, se hizo una serie de tres extracciones con agua pura, solución de ClNa y solución de ClONa, esta última debido a que en un ensayo previo se había obtenido una iridoficina extraordinariamente blanca. La comparación se hizo por determinaciones de velocidad de escurrimiento en las mismas condiciones, comparadas con el agua destilada. Evidentemente la solución obtenida de la extracción con ClONa fue la que dió menor viscosidad. Se precipitó el ficocoloide en los tres casos y se volvió a determinar velocidades de escurrimiento en soluciones al 0,5%. La viscosidad de la solución de iridoficina obtenida en la extracción con ClONa era apenas un poco superior a la del agua destilada mientras que la de la so lución de iridoficina obtenida en la extracción con ClNa era muy superior e igual a la obtenida en la extracción con agua pura. Esto evidencia que el hipoclorito disminuye más la viscosidad que el ClNa, pero destruye las propiedades espesantes

del producto.

También se hizo un ensayo comparativo de extracción entre el método de Hassid (40), Marini-Bettolo (41) y Rose (5) determinando los rendimientos por centrifugación, en forma aproximada, obteniéndose los mejores resultados con el método de Rose. Esta diferencia es debida probablemente a que los dos primeros no usan la agitación, calentando, en cambio, durante más tiempo. Para asegurar que una hora de extracción era suficiente, se repitió el proceso sobre el residuo obtenido de la filtración durante otra hora, resultando una solución que no precipitó con alcohol isopropílico.

Filtración: Esta etapa fué siempre la más dificultosa en escala de laboratorio, pues contribuyen dos factores: la viscosidad de la solución y las partículas del residuo que obstruyen los poros de los filtros. De la primera ya se habló en el párrafo anterior, y de la segunda se puede aclarar que fué la razón por la cual la "muestra representativa" se molió en molino a martillo en lugar de molino a bolas. Los métodos industriales especifican el agregado de adyuvante previo al uso de filtros prensa (39). Se intentó repetir este método en escala de laboratorio, comparando al mismo tiempo dos telas filtrantes: la usada en la industria azucarera, y la usada en la industria del cemento, comprobándose que la primera era más efectiva que la segunda. Si bien los resultados fueron promete dores, para poder usar el filtro prensa es necesario trabajar con mucho mayor volumen de solución. Así la filtración por algodón da muy buenos resultados para eliminar las partículas groseras, pues se puede aplicar el vacío. Además la solución turbia resultante, filtra perfectamente a través de papel, si se tiene la previsión de colocar en el buchner tres papeles superpuestos.

Precipitación: Hay dos métodos fundamentales descritos en la literatura para obtener el ficocoloide a partir de sus soluciones acuosas: el secado (5,41) y la precipitación con alcohol etílico (22,40) o isopropílico (39).

El primero tiene el inconveniente de que no elimina las sales que existen en la solución, que tendrán luego una marcada influencia en la viscosidad del producto final (42). En cuanto a los dos métodos de precipitación consignados se hicieron ensayos comparativos obteniendo con el alcohol etilico un precipitado muy fino, casi coloidal, muy dificil de filtrar.

Se siguió por lo tanto el método industrial con la modificación de Blihovde (39) que agrega el alcohol isopropílico a la solución de carragenina, obteniendo así un precipitado mucho más fino que no necesita ser molido. La evaporación previa se hace unicamente para ahorrar alcohol. Igualmente la segunda precipitación se recomienda para eliminar restos de sales y otras impurezas.

Lavado y secado: Los lavados en licuadora dieron excelentes resultados pues se rompen las partículas fibrosas del ficocoloide al mismo tiempo que se lavan.

En cuanto al secado es de suma importancia evitar el aumento de temperatura, pues en la suposición que la iridoficina es un éster ácido del sulfúrico, al calentar en horno de vapor hay una fuerte tendencia a la carbonización debido al desprendimiento de SO4H2 (19), luego de hidrólisis, según la ecuación:

$$R < \frac{OSO_2}{OSO_2} > Ca + 2H_2O \longrightarrow R < \frac{OH}{OH} + SO_4Ca + SO_4H_2$$

3.- a) EXTRACCION DE LA CARRAGENINA

Se trabajó sobre una muestra de Chondrus Crispus ya blanqueada, con la cual se procedió a una selección rápida, a un secado en estufa y a un desmenuzado a mano, pues la hoja del Chondrus es apenas un poco superior al tamaño de las partículas de la "muestra representativa" de la Iridea. Pasamos por alto la descripción del Chondrus pues es un alga descrita a menudo en la literatura (43).

La extracción se hizo a partir de 50 g. siguiendo estrictamente la técnica usada en la iridoficina para obtener lo que se llamó "carragenina extracto standard" (C.E.S.)

Es interesante notar que el extracto acuoso tiene olor y color distinto al equivalente de la iridoficina; además en la reprecipitación con isopropilico se obtuvo un gel, que se transformó en un precipitado muy fino recién luego de calentar a baño maría y agregarle mayor cantidad de isopropilico. Al final se obtuvo un polvo fino que se terminó de secar con lámpara de infrarrojo para poder molerlo en un mortero común, hasta que pasara por un tamiz 70. Se obtuvieron 15 g. de un polvo grisáceo.

4.- COMPARACION ENTRE LA IRIDOFICINA EXTRACTO STANDARD Y LA CARRA-GENINA EXTRACTO STANDARD

a) Se hicieron una serie de determinaciones analíticas cuyos resultados se consignan a continuación, todos expresados en porcentajes sobre substancia seca:

	Humedad	Cenizas	Sulfato en cenizas	Sulfato total	Sacarificables (como galactosa)
Iridoficina E. S.	1,16%	21,3%	13,11%	30,9%	42,2%
Carragenina	0,1%	21,05%	-	29,05%	46,4%

Técnicas usadas en las determinaciones: Se usaron las mismas que para el alga. Para la determinación de galactosa y sulfato, se hizo un estudio comparativo entre los tres métodos de hidrólisis siguientes: Con ClH 6N durante 6 horas (21), con ClH 5% durante 5 horas (22) y con ClH 2,5% durante 2,5 horas (38)

Para el sulfato se obtuvo el valor mayor con el segundo método, practicamente igual al obtenido con el primero, mientras que para la galactosa se obtuvo el mayor valor con el tercero, mientras que el primero ni siquiera dió resultados positivos con el reactivo de Fehling.

b) PROPIEDADES QUIMICAS

El resultado de una serie de reacciones es el que se consigna en la tabla siguiente:

	,			
Reactivo	Iridoficina E.S. sol. al 0,8%	Carragenina E. S. sol. al 0,8%	Carragenina, sol. '0,5 al 1%, según tablas (44)	
Stokes	leve espesamiento	leve espesamiento	espesami ento	
Acetato de plomo neutro 20%	omo neutro no ppdo no ppdo		ppdo. floculento, gelifica.	
Acetato b <u>á</u> sico de P b	Ppdo. floculento voluminoso.	Ppdo. floculento voluminoso.	Ppdo. floculento voluminoso.	
Millon	Opalescencia con espesamiento.	Opalescencia con espesamiento.	Fino ppdo.	
Cl3Fe 5%	Ppta. en frío, e hir viendo, ppdo. rojo voluminoso	Ppta. en frío, e hi <u>r</u> viendo, ppdo. rojo voluminoso	Ppdo, voluminoso, fibroso, gelifica	
KOH 10 %	Gelifica, no mucha consistencia.	Gelifica	Gelifica	
2 vol. de acético	Espesamiento	Espesamiento muy leve	Negativo	
Ppdo. alcohólico	Ppdo. muy fino, coa gula en forma de gal al centrifugar. 88 ml. de etanol.	Ppdo. fino, coagul <u>a</u> fibroso al centrif <u>u</u> gar, con tendencia a gelificar. 74 ml de etanol	Coagula, translúc <u>i</u> do, fibroso, adh <u>e</u> rente, 20 ml. de etanol.	

Procedimiento: Agréguese dos o tres gotas del reactivo a 5 ml. de la solución a ensayar, anótese los resultados, y agréguese entonces un exceso del reactivo. En el caso de algunos reactivos nombrados, KOH, Cl3Fe se agrega unas pocas gotas del reactivo y se hierve la mezcla. Luego se agrega el exceso y se vuelve a hervir. Para el precipitado alcohólico se recomienda la técnica siguien te: A 20 ml. de la solución se agrega 70 ml. de etanol al 95%, gota a gota, con agitación constante, hasta precipitación completa. Anótese el momento en que la precipitación propiamente dicha empieza.

Preparación de los reactivos.

Stokes: Disuélvase Hg en dos veces su peso de NO3H, y dilúyase es ta solución con 25 partes de agua.

Millon: Disuélvase Hg en un peso igual de NO3H y dilúyase con igual peso de H2O.

Acetato de plomo neutro: Disuélvase 20 g. de (C2H3O2)₂Po.3H2O en agua y llévese a 100 ml.

Acetato básico de plomo: Hiérvase 430 g. de acetato neutro, 130g de litargirio y un litro de agua durante media hora. Déjese enfriar, decántese y dilúyase el líquido sobrenadante hasta una d.:1,25, con agua recientemente hervida.

c) EXAMEN MICROSCOPICO

Hay un metodo de tinción de los precipitados alcohólicos de los ficocoloides que se detalla a continuación (44).

Reactivo clorozincioduro: A 100 ml. de una solución de C12Zn (d. 1,8) agréguese una solución de 10 g.de IK y 0,15 g. de I_2 en 10 ml. de H20. Manténgase unos pocos cristales de iodo en la solución.

Preparación de la muestra: Transfiérase 5 a 10 ml. de solución a un tubo de centrifuga, agréguese 4 vol. de etanol al 95%, mézclese y centrifúgue se. Si hubiera grasa o material aceitoso, lávese con éter, tírese los lavados, re disuélvase en agua y reprecipítese.

Procedimiento: Aplástese un trozo del precipitado alcohólico contra un porta hasta formar una mancha de 4-8 mm. de diámetro. La carragenina forma una mancha en forma de película delgada, translúcida. Cúbrase la mancha con una gota de la solución clorozincioduro, y obsérvese con y sin aumento. Para la observación directa, póngase el porta contra una superficie blanca. Para el microscopio, úsese un aumento de 90 diámetros.

Resultados obtenidos

Observación	Iridoficina E.S.	Carragenina E.S.	Carragenina (Según tablas)
A simple vista	Casi no se nota coloración	Coloración marrón	Marrón con pequeñas partículas azules
Con microscopio	Muy poco teñido pardo oscuro	Marrón	Notese una estruc- tura nodular carac terística.

c) PROPIEDADES FISICAS

Pruebas de gelificación: Una solución de iridoficina E.S. al 5% no gelifica. En cuanto a la carragenina E.S., si bien tiene mucha mayor tendencia a la gelificación, hecho que se notó al evaporar la solución durante la extracción una solución al 4% tampoco gelifica, mientras que sí lo hace una solución al 5%.

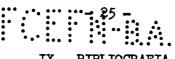
Determinación de viscosidad

Substancia	Concentración	Temperatura	Densidad	Viscosidad	
	%	•c	g/cm ³	centipoises	
Iridoficina E.S.	0,8	20,8	1,002	190,5	
Carragenina E.S.	0,8	20,8	1,002	77	
Carragenina (según tablas)(45)	0,89	25	-	26,9	

Se determinó con un común viscosímetro de Ostwald, (46) calibrándo se con solución de glicerina al 80% cuya viscosidad es 60 centipoises (47), tomán dose los tiempos con precisión de 1/5 de segundo.

VIII - CONCLUSIONES

- l) Con el fin de determinar las características del ficocoloide de la Iridea cordata de nuestros mares del sur (Puerto Deseado), se ha obtenido dicha substancia utilizando una técnica original basada en métodos descriptos en la literatura.
- 2) En las mismas condiciones de extracción se ha obtenido la carragenina del Chondrus crispus de Irlanda, cuyas propiedades difieren de las descriptas por otros autores que han utilizado técnicas de extracción diferentes a las del presente trabajo.
- 3) De la comparación de las características y propiedades químicas de ambos ficocoloides, se deduce un comportamiento similar. No sucede lo mismo con las propiedades físicas, ya que a igualdad de concentración, la "iridoficina extracto standard" tiene una viscosidad notablemente superior a la de la "carragenina extracto standard".
- 4) Teniendo en cuenta los muchos usos de los ficocoloides, y dado el elevado contenido en iridoficina de la Iridea cordata y las características físicas de sus soluciones, se sugiere la realización de un estudio exhaustivo con el fin de determinar sus posibles aplicaciones.



IX - BIBLIOGRAFIA

- (1) Tressler and Lemon.-"Marine Products of Commerce", 2nd Edition New York, Reinhold Publ. Co., 1951 p. 48
- (2) Giannangeli Teodoro.- Comunicación privada
- (3) Tressler and Lemon. Obra citada, p. 103
- (4) Alexander J.- "Colloid Chemistry", New York, Reinhold Publ. Co., 1946, Tomo VI, p. 660
- (5) Rose R.C.- Can. J. Research 28 F, 202-12 (1950)
- (6) Pattern and Williams. Milk Plant Monthly 39, Nº 4, 76-8
- (7) Knetges.- Chem. Abs. 45: P4852c (1951)
 Wegener, Baer and Rodgers.- Food Technology 5, 76-8 (1951)
- (8) Alfred Ofner.- Chem. Abs. 42: P9214f (1948)
- (9) Chem. Abs. 45: P2232b (1951)
- (10) Walker and Day. Food Research 8, 435-443 (1943)
- (11) Tressler and Lemon. Obra citada, p. 52
- (12) Jisuke Nakamura.- Chem. Abs. 47: P4012g (1953)
- (13) Alexander J.- Obra citada, p.673
- (14) Kiyo Mita.- J. Pharm. Soc. Japan 73, 198-201 (1953)
- (15) Anon.- Bull. Imp. Inst. 41, 163-5 (1943)
- (16) Karnopp K.W.- Chem. Abs. 43: P332a (1949)
- (17) Pratt R. and colab. J. Am. Pharm. Assoc. 40, 575-9 (1951)
- (18) Haas and Hill.- Ann. Applied Biol. 7, 352-362 (1920-21)
- (19) Haas.- Biochem. J. 15, 469 (1921)
- (20) Russell-Wells B.- Biochem. J. 16, 578 (1922)
- (21) Haas and Russell-Wells.- Biochem. J. 23, 425 (1929)
- (22) Butler M. R.- Biochem. J. 28, 759 (1934)
- (23) Butler M. R.- Biochem. J. 30, 1338-1344 (1936) Butler M. R.- Biol. Bull. 73, 143-146 (1937)
- (24) Dillon and O'Colla.- Nature 145, 749 (1940)
- (25) Buchanan, Percival and Percival. J. Chem. Soc. 1943, 51-4
 Dewar and Percival. J. Chem. Soc. 1947, 1622-6
 Johnston and Percival. J. Chem. Soc. 1950, 1994-8
- (26) Dillon and O'Colla.- Proc. Roy. Irish Acad. 54B, 51-65 (1951)
- (27) Tetsudaro Todokoro y Katsuji Yoshimura.- J. Chem. Soc. Japan 55, 525 (1934)
 - " J. Chem. Soc. Japan 55,617-21(1934)
 - " J. Chem. Soc. Japan 56, 188 (1935)

- 26 **-**

Tetsudaro Todokoro y Katsuji Yoshimura.- J. Chem. Soc. Japan 58, 324 (1937) Takajiro Mori.- J. Agr. Chem. Soc. Japan 14, 609 (1938)

- (28) Hassid W.Z.- Plant Physiol. 8, 480-82 (1933)
 - " J. Am. Chem. Soc. 55, 4163-4167 (1933)
 - " J. Am. Chem. Soc. 57, 2046-2050 (1935)
 - " " " Plant Physiol. 11, 461-463 (1936)
- (29) Ellegood J.- J. Am. Pharm. Assoc. 28, 294 (1939)
- (30) Takajiro Mori.- J. Agr. Chem Soc. Japan 19, 297 (1943); Chem. Abs. 44: 7783c (1950)
- (31) Nielsen and Pellicani. Chem. Abs. 47: P1872e (1953)
- (32) Nielsen and Pellicani. Chem. Abs. 47: P1872f (1953)
- (33) Mc. Dougall. Can. J. Research 26F, 160 (1948)
- (34) A.O.A.C.- 6th Edition (1945) p. 405
- (35) A.O.A.C.- p. 132
- (36) Browne and Zerban. "Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis" 3rd Edition New York, John Wiley & Sons, 1941 p. 722
- (37) Vogel A.I.- "Quantitative Inorganic Analysis" 2nd Edition London, Longsman, Green & Co., 1951 p. 402
- (38) A.O.A.C.- p. 410
- (39) Alexander J.- Obra citada p. 686
- (40) Hassid W. Z.- J. Am. Chem. Soc. 55, 4163 (1933)
- (41) Marini-Bettollo.- Ann. Chim. Applicata 38, 383 (1948)
- (42) Kruyt H.R.- "Colloid Science" New York, Elsevier Publ. Co., 1949, p. 225
- (43) Tressler and Lemon. Obra citada p.54
- (44) Jacobs Morris B.- "The Chemical analysis of food and food products"
 New York, Van Nostrand Co., 1951 p.486
- (45) Alexander J. Obra citada p.672

A Calland!

- (46) Fernández y Galloni.- "Trabajos prácticos de física" (1947) p.149
- (47) Hodgman.- "Handbook of Chemistry and Physics" 33rd Edition p.1843

July/ati -