

Tesis de Posgrado

Estudio y aplicaciones del ficocoloide de la Iridea Cordata

Torcat Rojas, Juan Vicente

1955

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:

Torcat Rojas, Juan Vicente. (1955). Estudio y aplicaciones 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_0827_TorcatRojas.pdf

Cita tipo Chicago:

Torcat Rojas, Juan Vicente. "Estudio y aplicaciones del ficocoloide de la Iridea Cordata". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0827_TorcatRojas.pdf

Buenos Aires, 10 de Junio de 1955

Señor Decano de la
 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
 Dr. Alberto Gracia

De mi consideración:

El que suscribe Juan V. Forcat R. Licenciado en Química somete a la consideración del Señor Decano el siguiente Resumen de Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas (Orientación aplicada hacia la Química Tecnológica).

Se estudiaron las propiedades físicas del ficocoloide extraído de la IRIDEA CORDATA con vista a su aplicación industrial en especial el poder de suspensión del chocolate en leche y la capacidad de formar geles.

Se encontró una influencia marcada en la viscosidad de los extractos obtenidos a diferentes temperaturas; ésta llega a un máximo a los 90°C para descender luego.

Los extractos obtenidos a 80, 90, 100 y 110°C, en ese orden, presentan fluorescencia verde-azulada en orden creciente.

El método de Rice para la determinación del poder de suspensión no dió resultados favorables, lo mismo sucede con las modificaciones que con el método anterior se hicieron. Resulta en cambio aconsejable la determinación del poder de suspensión del ficocoloide y sus sales en el chocolate en leche, observando la altura del sedimento de chocolate después de centrifugar. Con este método el ficocoloide demostró ser más activo que sus sales y que el agar como agente suspensor, requiriendo sólo 0,03 en peso o el mismo para suspender una dispersión de cacao al 2,5% en leche de acidez 0,9 gramos de ácido láctico por litro.

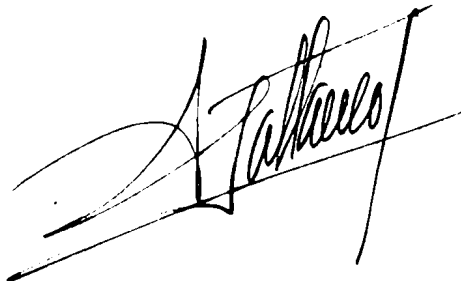
El ficocoloide demostró no tener poder de gelificación. Sales de potasio, calcio, magnesio, bario y amonio del ficocoloide preparados agregando

un exeso de cloruro de las mismas y precipitando con alcohol isopropílico tienen capacidad de formar gulos;siendo la sal potásica la más importante en ese sentido.

Se resumen los usos posibles para el ficocoloide y sus sales.

El ficocoloide de la IRIDEA CORDATA puede servir como estabilizante chocolate como esposante, como encolante en textiles, en la industria papel, en cerámica, en la industria de la pintura, en la manufactura de tancias curtientes y sus sales aparte de los usos indicados anteriormente para el ficocoloide tienen la importante propiedad de formar gulo

Saluda al Señor Decano con la consideración más distinguida.

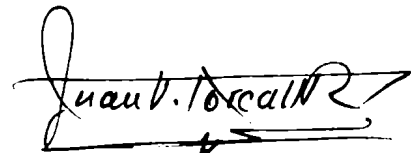


Domicilio: Formosa 384

Telaf.: 60-0827

Folio : 228

Libro : 95



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

INSTITUTO NACIONAL DE PSICOLOGIA
EL INIP - BO. 251

Tesis presentada por:

Juan V. Foresti E.

para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas
orientación aplicada hacia la química tecnológica

- 1 9 5 5 -

TESIS 827

Cópiat 450

his
and for the same reason
of the same kind.

FOFNA-BA.

Al Profesor Doctor Pedro Cattáneo
lo quedo sumamente agradecido por
haber patrocinado este estudio.

Mi sincera gratitud al Doctor
Andrés D. Fortunate cuyos valiosos
consejos han hecho posible llevar
a feliz término este trabajo.

Asimismo expreso mi reconocimiento
to a las autoridades y personal del
Instituto Tecnológico del Ministe-
rio de Industrias que me facilita-
ron todos los elementos necesarios.

También agradezco a todas aquellas
personas que me han alentado con su
ejemplo.

INDICE GENERAL

Motivo del trabajo

CAPITULO I. Propiedades físicas

1°) Introducción	8
a) Método de extracción del Micocoloide	8
2°) PARTE EXPERIMENTAL	10
a) Color	10
b) Solubilidad	10
c) Densidad	11
d) Índice de refracción	11
e) Fluorescencia	12
f) pH	12
g) Viscosidad	13

CAPITULO II. A) Poder de suspensión

1°) Definición	14
2°) Introducción bibliográfica	14
3°) Parte experimental	16
a) Método de extracción del Micocoloide	16
b) Método de Rice para determinación del poder de suspensión	17
c) Observaciones	18
d) Primera modificación	18
e) Observaciones	19
f) Segunda modificación	19
g) Observaciones	20
h) Tercera modificación	21
i) Observaciones	21
j) Conclusiones	22

CAPITULO II.B. Medida del poder de suspensión del chocolate en leche.	24
1°) PARTE EXPERIMENTAL.	24
a) Introducción	24
b) Métodos	24
c) Conclusión	33
d) Modificación del método	33
e) Conclusiones	38
CAPITULO III. Poder de Golificación del floculoide y sus sales	
1°) Introducción Bibliográfica	40
2°) Poder de golificación del floculoide. Parte experimental.	43
a) Conclusiones	44
3°) Poder golificante de las sales del floculoide	44
a) Introducción	44
4°) PARTE EXPERIMENTAL	45
a) Elección de sales	45
b) Método general de preparación de sales.	46
c) Preparación de las sales de calcio.	48
d) Propiedades	48
e) Preparación de las sales de potasio.	49
f) Propiedades	49
g) Preparación de la sal de magnesio.	50
h) Propiedades	50
i) Preparación de la sal de amonio.	50
j) Propiedades	50

k) Preparación de la sal de maris.	50
l) Propiedades	50
m) Preparación de la sal de potasio y su purificación por congelamiento	51
n) Métodos	51
o) Investigación de medio.	52
p) Método	52
q) Conclusiones	54
CAPITULO IV. Posibilidades de utilización industrial	55
1°) Introducción bibliográfica	55
a) Algas útiles	56
b) Auge en la industria del Irish Moss a partir de la II Guerra Mundial en los E.E.U.U.	56
2°) Propiedades de la carragenina	57
a) Algas como alimento	59
b) Algas como alimento de animales domésticos	61
c) Algas como medicina	61
d) Algas como fertilizantes	61
e) Algas como condimentos	62
e) Algas y textiles	62
f) Algas y cordálica	63
g) Algas en la industria de la pintura	64
h) Algas y materiales curtientes	64
i) Algas y la industria del papel	65
j) Algas en fotografía	65
k) Algas y materiales estratégicos	65

Conclusions: 6-10-68

67

Bibliography

70

-Motivo del trabajo-

Los productos naturales gelificantes extraídos de algas marinas han desempeñado un papel de primordial importancia, tanto en el desarrollo científico como técnico de los pueblos; pero desgraciadamente debido a su escasez y alto costo es casi prohibitivo su uso en ciertas industrias donde favorecerían la calidad y aspecto de los productos manufacturados con los consiguientes beneficios, para productores y consumidores.

Es una consecuencia lógica la búsqueda y estudio de nuevos productos de algas que puedan en cierto modo encontrar aplicaciones industriales ya como sustituto totales o parciales en el campo de sus aplicaciones a los ya existentes, y que por otra parte tengan consigo aparejadas una disminución en los costos.

En el presente trabajo se han estudiado las propiedades físicas de una Rodoficea, *Iridaea Cordata* cosechada en el país en la región de Puerto Deseado (Territorio Nacional de Santa Cruz) prestando especial atención a sus propiedades gelificantes y como agentes suspensoros, con la intención de buscar un campo de aplicación a los productos extraídos de este tipo de algas y a los modificados, de las mismas, cuando fué necesario para obtenerlas propiedades deseadas.

No se ha pretendido en modo alguno presentar un estudio exhaustivo del tema, por lo que el presente trabajo no deja de ser más que una contribución al estudio del floculoide extraído de la *Iridaea Cordata*; si en modo alguno llega a cumplir esta finalidad he de darme por bien satisfecho.-

Capítulo I

Propiedades físicas

1) Introducción

Los productos extraídos de las algas conocidas con los nombres de carragena, agar, o en general los ficocoloides de algas ^{han-} sido identificadas como sustancias químicas, de naturaleza macro-molecular.

Los estudios realizados con el ficocoloide de la Irídea Cordata denominada Iridoficina por Luzzati (1) no parece ser en modo alguno la excepción. A esta clase de sustancias se le aplican técnicas muy particularizadas en virtud de ser inestables a numerosos agentes más o menos enérgicos a que se someten las sustancias corrientes para su estudio químico. Esto hace que no siempre pueda hablarse de una sustancia definida dentro del concepto químico, siendo muy a menudo una mezcla de ellas de naturaleza más o menos semejante lo que en realidad se considera. -Es por estas razones que para ellas son de valor inestimable las determinaciones físicas que presumiblemente no afectan su constitución y en muchos casos son ellas los únicos recursos a los cuales se puede echar mano.

Desgraciadamente existe una anarquía marcada en los estudios físicos de estas sustancias y los valores encontrados en la literatura están invalidados por no indicar el autor la fuente y forma en que fué extraído el ficocoloide y como se realizaron las medidas cuyos resultados se indican.

A continuación se transcribe el método por medio del cual se obtuvieron los materiales cuyas propiedades se estudian más abajo:

a) METODO DE EXTRACCION DEL FICOCOLOIDE - Se estudiaron extractos que habían sido obtenidos en la siguiente forma (2):

Se preparan 8 porciones de 10g. cada una de alga molida. Muestra Representativa-Luzzati (1) que se extrajeron con 800 ml. de solución de NaCl 0,2% cada una durante 1 hora en orlenmeyer de 2 lt. a 40, 50, 60, 70, 80

90,100 y 110°C respectivamente. El producto obtenido es filtrado por malla 100, y luego por algodón haciendo uso de vacío; cada uno de los extractos es objeto del estudio indicado en el presente capítulo.

Dentro de las determinaciones físicas que interesan a esta sustancia merecen mencionarse:

Color de los extractos y variaciones que este sufre al modificarse las condiciones de extracción, la solubilidad, densidad, índice de refracción, fluorescencia, pH, viscosidad y en forma particular el poder de gelificación y suspensión.-

A continuación se señalan las observaciones y los resultados obtenidos estudiando esos factores dentro de las posibilidades que el equipo experimental ha permitido; con excepción hecha de los dos últimos puntos señalados que por su importancia serán estudiados en capítulo aparte.-

2a) PARTE EXPERIMENTAL

a) COLOR- Las algas rojas deben es a coloración que identifica su nombre al hecho de predominar en ellas la ficocianina. También han sido aisladas en estas algas en mucha menor cantidad que la anterior diversos tipos de clorofila.-

En lo que respecta a los extractos acuosos de la *Iridea Cordata* ^{extraído} según se indica en otra parte en presencia de NaCl 0,2% se observa una variación en el color de los mismo a medida que aumenta la temperatura de extracción

T A B L A I

Temperatura de Extracción	C o l o r
40°C	Amarillento
50°C	Amarillo-Parduzco
60°C	Amarillo-Verdoso
70°C	Verde-Amarillento
80°C	Verdoso
90°C	Pardo-Verdoso
100°C	Pardo-Oscuro
110°C	Ambar

b) SOLUBILIDAD- El ficocoloide es soluble en agua; insoluble en alcoholes tales como etílico, metílico, isopropílico etc y éter.

Se aprovecha su insolubilidad en los alcoholes, en especial el alcohol isopropílico para separarlo de los extractos acuosos concentrados.

El producto separado por precipitación en alcohol isopropílico de los diferentes extractos obtenidos a Temperaturas variables, es también soluble en agua pero la velocidad de solubilización disminuye

gradiente con la temperatura de separación del extracto.-

c) DENSIDAD- Las soluciones azucaradas de Iridoficina presentan densidades no muy diferentes a las del agua destilada. A continuación se indican los valores hallados para los diferentes extractos en solución de NaCl 0,20% obtenidas por determinaciones efectuadas con picnómetro:

T A B L A II

Temperatura de medida 25°C	
Temperatura de Extracción	d_{25}^p
40°C	1,0011
50°C	1,0020
60°C	1,0025
70°C	1,0027
80°C	1,0031
90°C	1,0034
100°C	1,0041
110°C	1,0043

d) INDICE DE REF ACCION

Refractómetro tipo: ABDE

de luz de Sodio

Temperatura: 25°C

T A B L A III

T A B L A III

Temperatura de extracción	n_D^{25}
40°C.	1,3342
50°C	1,3338
60°C	1,3336
70°C	1,3334
80°C	1,3335
90°C	1,3334
100°C	1,3341
110°C	1,3346

e) FLUORESCENCIA.- Iluminados los extractos con luz ultravioleta proveniente de una lámpara de mercurio se observa una intensa fluorescencia en el extracto obtenido a 110°C. En los de 100, 90 y 80°C se observan con intensidad decreciente en el orden indicado siendo muy débil en el último. Los demás extractos carecen de esta propiedad.

f) pH.- Las mediciones fueron llevadas a cabo con un potenciómetro de Leeds-Northrup; para ajustar el aparato a pH:7 se usó un buffer bórax fosfato monopotásico.

Pudo observarse que el sistema tarda entre 3 y 5 minutos en llegar a un valor fijo de pH. Por otra parte se observa una acidificación que se acentúa con el tiempo de almacenaje como se indica en la TABLA IV en la que registran datos obtenidos en dos fechas diferentes en el mismo extracto.-

T A B L A I V

Temperatura de Extracción	pH determinado DIA 7-1-55	pH determinado DIA 1-2-55
40°C	6,10	4,90
50°C	6,10	5,20
60°C	6,00	5,55
70°C	6,05	5,40
80°C	6,17	5,05
90°C	6,25	5,50
100°C	5,05	4,75
110°C	5,60	5,00

g) VISCOSIDAD.- Se usó un viscosímetro de Ostwald calibrado con glicerina de densidades 1,20650 (η_{25} 41,09 Cp.) y otra de densidad 1,21078 (η_{25} 48,84 cp.) obteniéndose una constante para el viscosímetro empleado de 0,2139).-

T A B L A V

Temperatura de Extracción	η_{25}
40°C	55,29
50°C	71,63
60°C	91,09
70°C	120,70
80°C	132,40
90°C	146,50
100°C	67,01
100°C	4,77

Capítulo II.

-Poder de Suspensión-

1) Definición.-Se define como poder de suspensión el grado hasta el cual una muestra de un material a una concentración dada, impiden la Sedimentación.-En el caso del Chocolate en leche por ejemplo: es a menudo expresado este dato como los miligramos de extracto seco de Bieccoloide o sus sales requeridos para mantener en suspensión una cantidad definida de chocolate, en una Cantidad dada de leche.-

2) Introducción.-Los extractos acuosos de Irish Moss (*Chondrus Crispus*) han sido usados comercialmente como un agente de suspensión; particularmente para suspender el polvo fino de cacao en leche; el agente activo y principal sustancia química presente en estos extractos es un sulfato polisacárido llamado algunas veces "gelese" o "carragen" (3,4,5).-Poco se conoce acerca del mecanismo de esta estabilización y la estimación del poder de suspensión está generalmente basado en ensayos empíricos que consideran la cantidad mínima de carragenina requerida para obtener una satisfactoria suspensión; esta concentración mínima de carragenina es generalmente variable pues depende de muchos factores como ser procedencia y tiempo de recolección del alga, forma de extracción de la carragenina, concentración de sales etc; y también de la leche pues ésta varía en composición y concentración dentro de un amplio margen de factores.-

Por obstante los autores han consignado el resultado de sus experiencias donde se dice que una leche que contenga aproximadamente 0,03% de extracto seco y purificado en 500 ml. de leche impiden la sedimentación de 37 g. de chocolate; el mismo autor encuentra que la concentración exacta requerida para mantener una cantidad dada de chocolate en suspensión varía considerablemente con cada muestra de extracto y algunas muestras aunque forman soluciones viscosas y geles firmes no poseen esta propiedad.

Por otra parte Rose (6) encuentra que para diferentes muestras estudiadas que la concentración mínima de carragenina capaz de mantener en suspensión una muestra de chocolate en leche de 2% varía entre 0,04 - 0,08% calculado sobre el peso de la leche; en el mismo trabajo se indica que el factor esencial para suspender la cocoa en leche, es el de aumentar la viscosidad de la leche hasta su punto en el cual la cocoa no pueda sedimentar por ejemplo 15 centistokes a 10°C en el Sistema estudiado; sin embargo el mismo autor observa que aunque las soluciones de carragenina son relativamente viscosas, las concentraciones requeridas para estabilizarse el chocolate de leche no son capaces de aumentar la viscosidad cuando se encuentran en solución acuosa suficientemente como para explicar la suspensión en sí por la ley de Stoke.

Parece ser que el alto poder de suspensión de la carragenina puede ser explicado solamente admitiendo una reacción entre la carragenina y uno o más de los otros componentes del sistema

Muchos métodos empíricos se encuentran en la literatura para medir el poder estabilizante de las soluciones de carragenina uno de ellos basado en medidas de la viscosidad de las soluciones de carragenina en leche y chocolate de Rose y Coke (6) otro de F.A.M. Rice (7) basado en la cantidad de Oxalato de Calcio (expresado en gramos por gramo de extracto seco) que puede ser mantenida en suspensión en condiciones específicas y que fué relacionado por su autor con la cantidad de chocolate en leche que podía ser mantenida en suspensión por una concentración dada de carragenina.

Ante la necesidad de un método de medida se estudió el de Rice, aplicándolo a los extractos de *Iridaea Cordata* y sus resultados con los resultados que se indicarán al final de este capítulo.

Las sales inorgánicas insolubles tales como $CaCl_2$, $CaSO_4$ y Oxalato de Calcio no pueden ser separadas completamente de una solución de

geloso, particularmente cuando ellas han sido precipitadas en la misma solución; se considera que la cantidad de estas sales mantenidas en suspensión pueden servir como una medida del "poder estabilizante" de los extractos. Antes de hallar una relación definida entre la cantidad de una sal insoluble mantenida en suspensión y la medida del poder estabilizante, fué necesario investigar los factores límites capaces de afectar el grado de sedimentación del material suspendido en una solución de geloso.-

a) En los estudios de gelificación y determinación del poder de suspensión se ha utilizado ficocoloide extraído según la técnica indicada por Steintz (2) ella es:

10 gramos de muestra representativa de alga se lleva a un erlenmeyer de 2 lts. donde se extraen con 800 ml de solución de NaCl 0,2% durante una hora de 70°C. El producto obtenido es filtrado por malla 100 y luego por algodón haciendo uso de vacío.

El líquido obtenido es agregado a 2,5 veces su volumen de alcohol Isopropílico (Mezcla azeotrópica) con agitación intensa.

El precipitado blanco filamentosos formado que se separa fácilmente del alcohol es secado primero al aire y luego en estufa de vacío a 50°C durante 6 horas.

3) Parte Experimental.- Como los ensayos para filtrar y pesar el exceso de BaSO₄ y AgCl resultaron muy dificultosos, se descartan, usándose en cambio la formación del oxalato de Calcio y su valoración en el sedimento por titulación con KMnO₄ que resulta ser muy simple; el método así puesto a punto por Rice para los extractos de Irish Moss, basado en la cantidad de oxalato de calcio (expresado en gramos por gramo de extracto seco) que pueden ser mantenidos en suspensión en condiciones específicas, se trató de aplicarlo como había hecho su autor con los extractos de Irish Moss a los de Iridea Cordata y sus sales (preparadas en el la

laboratorio por una técnica que se describirá en el Capítulo III pág 46)

El método de Rice fué seguido en todas sus partes; para ello se preparó una solución de floculoide al 0,8%; fueron medidas en tubos de centrifuga de 15 ml. cantidades de floculoide para obtener concentraciones desde 0,02 hasta 0,10 g. por 100 ml. El contenido de cada tubo fué diluido entonces hasta 8 ml. con agua destilada. Para asegurar una completa disolución fueron calentados a 60°C durante 10 minutos y agitados con suavidad. Al enfriar se agregó 1 ml. de solución de CaCl_2 0,10 N. y después de mezclar, 1 ml. de solución de oxalato de sodio 0,10 N. agregado gota a gota y los tubos agitados suavemente por rotación para asegurar una distribución homogénea del precipitado. Se dejaron estar por 10 minutos y después centrifugados a 2500 r.p.m. durante 10 minutos. Después de separar el líquido sobrenadante el precipitado fué lavado 3 veces con 10 ml. de solución de NH_3 0,2%, centrifugando durante 10 minutos después de cada lavado.

Los tubos fueron secados con papel de filtro y se agregó entonces 3 ml. de H_2SO_4 al 5%, hasta disolución del precipitado; se transfirió con 5 ml. de agua destilada y se valoran con KMnO_4 0,02N.

La cantidad de Oxalato de Calcio mantenida en suspensión fué obtenida restando este valor de un ensayo en blanco no conteniendo gales.

El autor asegura haber obtenido con la aplicación del método resultados reproducibles con una aproximación del 1% y pudo relacionar estos con aquellos obtenidos al determinar el poder estabilizante del chocolate en la leche dentro de un inevitable error del 10% desarrollando y verificando una ecuación:
$$M = \frac{K}{t \cdot C^n}$$
 donde la cons-

tante K muestra ser numéricamente un índice del poder estabilizante; M es el número de gramos de oxalato de calcio mantenidos en suspensión por gramo de extracto a una concentración C gramos de extracto

por 100 ml, después de centrifugar un tiempo t , y n son constantes que representan las tangentes a las líneas trazadas para los logaritmos de M contra t y C respectivamente.

Los valores obtenidos se consignan en la Tabla VI

Ensayo en Blanco		CONCENTRACION DE FICOCOLOIDE					
		0,02		0,05		0,10	
KmO4 mililitro	Factor mg/ml	KmO4 ml.	(COO ₂ Ca) ₂ suspend.	KmO4 ml.	(COO ₂ Ca) ₂ suspend.	KmO4 ml.	(COO ₂ Ca) ₂ suspend.
19,30		18,10	0,77	13,62	3,94	14,85	3,08
19,29		18,30	0,69	16,40	2,70	10,40	6,17
19,32	0,6943	17,50	1,24	14,30	3,47	11,10	5,00
19,31		18,90	0,27	16,48	2,95	12,50	4,72

La cantidad de (COO₂Ca)₂ suspendido está expresada en miligramos por 10 milímetros.-

c) Observaciones.- Por cada concentración de ficocoloide, la cantidad de exalato de calcio suspendido varía considerablemente dentro de amplios valores no justificados; esta divergencia hace pensar en una deficiente dispersión del ficocoloide en el medio salino. Fin de salvar este inconveniente se procede a modificar el método calentando 10 minutos a 60°C, después de agregar el CaCl₂; y se continúa como el método original.

Parte experimental

d) La Modificación. El método queda en consecuencia alterado así: Se miden en tubos de centrifuga de 15 ml. cantidades de ficocoloide para obtener concentraciones desde 0,02 hasta 0,10g. por 100 ml. El contenido de cada tubo diluido con agua destilada hasta 8 ml. Para asegurar una completa disolución fueron calentados a 60°C y agitados suavemente, al enfriar se agregó 1 ml. de solución de CaCl₂

0,10 M. y después de mezclar SE CALIENTAN DURANTE 10 MINUTOS a 60°C AL ENFRÍAR se agrega 1 ml. de solución de oxalato de sodio 0,10 M, agregando gota a gota y los tubos agitados suavemente por rotación para asegurar una distribución homogénea del precipitado. Se dejan estar por 10 minutos y después centrifugado a 2.500 r.p.m. durante 10 minutos. Después de separar el líquido sobrenadante...etc. etc.

Los resultados han sido expresados en la TABLA VII

		CONCENTRACION DE FICOCOLOIDE					
Ensayo en Blanco		0,02		0,05		0,10	
KMnO ₄ ml.	Factor mg/ml.	KMnO ₄ ml.	(COONa) ₂ suspend.	KMnO ₄ ml.	(COONa) ₂ suspend.	KMnO ₄ ml.	(COONa) ₂ suspend.
19,32		14,98	3,04	12,20	4,93	7,47	8,21
19,35	0,6839	15,00	2,99	13,00	4,37	6,85	8,65
19,30		16,20	2,15	11,70	5,28	9,32	6,94
19,30		15,90	2,36	10,60	6,05	5,08	9,88

La cantidad (COONa)₂ suspendido está expresado en miligramos por 10 mililitros.

e) OBSERVACIONES-De acuerdo a los resultados obtenidos se observa un menor consumo de KMnO₄, lo que significaría un aumento en la cantidad de oxalato de calcio mantenida en suspensión; sin embargo por la no concordancia de los valores se modifica nuevamente el método anterior introduciendo después de la adición de oxalato de sodio un nuevo calentamiento durante 10 minutos a 60°C (digestión) con el propósito de aumentar el tamaño de las partículas del precipitado; sacrificando así sensibilidad por precisión.

f) 2a. MODIFICACION-PARTE EXPERIMENTAL.-El método anterior queda entonces así se miden en tubos de centrifuga de 15 ml. cantidades de fico coloide para obtener la concentración desde 0,02 hasta 0,10 g por 100 ml. El contenido de cada tubo es diluido con agua destilada hasta

8 ml. Para asegurar una completa disolución fueron calentados a 60°C y agitados con suavidad. Al enfriarse agregó 1 ml. de solución de CaCl₂ 0,10M y después de mezclar, SE CALIENTE DURANTE 10 minutos a 60°C. -AL ENFRIAR se agrega 1 ml. de solución de oxalato de sodio 0,10M agregado gota a gota, los tubos agitados suavemente para asegurar una distribución homogénea del precipitado. CALENTANDO LUEGO DURANTE 10 MINUTOS A 60°C (Digestión). SE DEJAN REPOSAR LOS TUBOS DURANTE 10 MINUTOS; centrifugándose a 2.500 r.p.m. durante 10 minutos. Después de separar el líquido sobrenadante...etc.et.

Los resultados se indican en la TABLA VIII

		CONCENTRACION DE FICOCOLOIDE					
Ensayo en Blanco		0,02		0,05		0,10	
KMnO ₄ ml.	Factor mg/ml.	KMnO ₄ ml.	(COONa) ₂ suspend.	KMnO ₄ ml.	(COONa) ₂ suspend.	KMnO ₄ ml.	(COONa) ₂ suspend.
19,29		18,90	0,62	18,15	0,10	18,10	0,85
19,30	0,6943	19,20	0,69	15,40	2,60	16,25	2,12
19,30		19,05	0,17	17,20	1,45	14,10	3,61
19,32		18,98	0,22	18,90	0,27	17,30	1,38

La cantidad (COONa)₂ suspendido está expresada en miligramos por ¹⁰mlilitros.

g) OBSERVACIONES-El método no es preciso ni sensible; por no dar resultados comprobables para una concentración dada de ficocoloide; ni diferenciarlos netamente cuando las concentraciones son diferentes.

Los valores en general altos observados para el consumo de KMnO₄ indican una disminución en la cantidad de oxalato de calcio suspendido atribuido al grano grueso visible del precipitado, por lo que se suspende el calentamiento después de formado el oxalato de calcio, y su envejecimiento como antes, se efectúa en frío.

Se supone además que el ficocoloide interfiere en la formación de

los cristales y en consecuencia, se procede a modificar el método general agregando el ficocoloide después de precipitar el oxalato de calcio.

h) 3a. MODIFICACION-PARTE EXPERIMENTAL.-El nuevo método de medida de poder de suspensión queda como sigue:

En tubos centrífugas de 15 ml. se miden cantidades de agua destilada, se adiciona 1 ml. de solución de CaCl_2 0,10M. y después de mezclar 1 ml. de solución de oxalato de sodio 0,10M agregado gota a gota los tubos agitados suavemente por rotación para asegurar una distribución homogénea del precipitado; se agregan luego cantidades del ficocoloide para obtener concentraciones desde 0,02 a 0,10 por 100 ml. Se dejan reposar los tubos 10 minutos, son luego centrifugados a 2.500 r.p.m. durante 10 minutos. Después de separar el líquido sobrenadante, el precipitado fué lavado 3 veces con 10 ml. de solución de NH_3 0,2% centrifugando durante 10 minutos después de cada lavado. Los tubos secados con papel de filtro, se agregó entonces 3 ml. de H_2SO_4 0,5% se disuelve el precipitado, transvásase con 5 ml. de agua destilada y se valora con KMnO_4 0,10M.

Los resultados se indican en la TABLA IX

		CONCENTRACION DE FICOCOLOIDE					
Ensayo en Blanco		0,02		0,05		0,10	
KMnO_4 ml.	Factor mg/ml	KMnO_4 ml.	$(\text{COONa})_2$ suspend.	KMnO_4 ml.	$(\text{COONa})_2$ suspend.	KMnO_4 ml.	$(\text{COONa})_2$ suspend.
19,30		19,17	0,09	18,22	0,74	17,20	1,45
19,32		19,25	0,03	17,15	1,49	17,85	1,43
19,30	0,6943	19,20	0,06	17,80	1,04	16,15	1,25
19,31		19,15	0,10	18,80	0,34	15,22	2,83

La cantidad de $(\text{COONa})_2$ suspendido está expresada en miligramos por 10 mililitros.

1) OBSERVACIONES-En relación a los resultados anteriormente obteni-

dos se observa en primer lugar una anarquía absoluta entre los valores.-El método no admitiendo ya más modificaciones ni creyéndose que pueda tener valor práctico por las conclusiones que se apuntan en este mismo capítulo se descarta.-

-CONCLUSIONES-

j)Haciendo un estudio al método de Rice y sus modificaciones efectuadas en el laboratorio y de acuerdo a los resultados obtenidos se concluye por descartar el método; como útil para medir el poder de suspensión del ficocoloide de la IRIDEACORDATA por las razones que expondrán a continuación:

1ª)La precipitación "in situ" no es conveniente desde ningún punto de vista; para el sistema estudiado por ejemplo tenemos la certeza que el ficocoloide reacciona con las sales de calcio y de manera especial, con el cloruro de calcio que sustituye el sodio de la molécula del ficocoloide por calcio (como pudo observarse en este mismo estudio capítulo III pag. 48 ; cuando con posterioridad a este trabajo se estudiaba el poder de gelificación del ficocoloide) a esto puede atribuirse la no coincidencia de los valores cuando se precipitaba el oxalato de calcio en presencia del ficocoloide; estando en defecto el cloruro de calcio con relación al oxalato de sodio agregado; luego como consecuencia lógica lo que se ha medido no es el poder de suspensión sino en gran parte la cantidad de oxalato de calcio que ha dejado de precipitar por defecto de reactivo cloruro de calcio y algo del oxalato realmente mantenido en suspensión.

2ª)Los coloides a menudo impiden el crecimiento de los cristales

y como el oxalato de calcio era precipitado "in situ" la falta de sedimentación del oxalato pudo haber sido más bien debida a este efecto que al de la suspensión de partículas del diámetro del polvo de cocoa.

3º) El sistema cuya actividad no deseaba medir por comparación a este método; es el compuesto por cacao, leche y ficocoloide, ninguno de los 3 componentes del sistema son inertes. Es lógico pensar en interacciones del tipo químico o físico-químico que afecten el poder de suspensión. Rose (6) como se indicó en la introducción de este capítulo atribuye el aumento de viscosidad responsable del poder de suspensión a una reacción entre la caseína y el ficocoloide.

Faltando en el método estudiado estas sustancias por una parte, y existiendo como se indicó anteriormente interacciones entre el calcio iónico y el ficocoloide; es lógico concluir que de ninguna manera el método en estudios pueda dar resultados comparables con el directo; basado en la cantidad de cacao mantenida en suspensión en la leche.

4º) Cuando se agrega el ficocoloide después de precipitar el oxalato de calcio, bien puede suceder que el ficocoloide arrastre consigo, las partículas más finas del precipitado, efecto acelerado durante la centrifugación por ser posibilidades que no se pueden descartar aún procediendo en esta forma se optó en definitiva en abandonar el método en base a todas las razones expuestas y por consecuencia no se aplicó al estudio del poder de suspensión de las sales de calcio, potasio, sodio, magnesio y bario que se habían preparado con este fin. =

CAPITULO II-B

Medida del poder de suspensión del chocolate en leche, usando ficocoloide de la IRIDEA CORDATA y sus sales de CALCIO, POTASIO, AMONIO, BARIO Y MAGNESIO como estabilizante.

1ª) PARTE EXPERIMENTAL

a) Introducción. Tanto las muestras de ficocoloide como sus sales calcio, potasio, magnesio, amonio y bario fueron preparadas en el laboratorio. El ficocoloide de acuerdo a un procedimiento descrito en otra parte (2) y sus sales por una técnica desarrollada en este mismo trabajo (Capítulo II pag 46)

Ambos el ficocoloide y sus sales fueron purificadas por precipitaciones con alcohol isopropílico.

La leche fué adquirida en el comercio, lo mismo que el chocolate amargo "Suchard".

b) Métodos. Las soluciones de ficocoloide y sus sales fueron preparadas disolviendo cantidades pesadas en agua destilada, calentando baño maría entre 65-70°C. En este ensayo se usaron concentraciones de 0,5% diluyendo luego a la concentración necesaria para la técnica. La suspensión de chocolate en leche fué preparada pesando 50 g. de chocolate, suspendiéndola en 100 ml de leche, calentando a 60°C con agitación; cuando la suspensión se había homogeneizado se completó su volumen a 2.000 ml con leche, obteniéndose así una concentración al 2,5% de chocolate en leche, la suspensión fué agitada energicamente y pasada sobre malla 100.

Las concentraciones de ficocoloide y sus sales fueron elegidas aumentando de una a otra en 0,01, desde 0,01 hasta 0,10 midiendo con bureta en tubos de ensayo las cantidades correspondientes de las soluciones de ficocoloide y sus sales; completando con agua destilada hasta 5 ml. agitando enérgicamente; se deja reposar y agregar luego 20 ml. de

suspensión de chocolate en leche, homogeneizada por agitación. Se agita el contenido total de los tubos y se dejan en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas al cabo de las cuales se efectuaron las lecturas correspondientes indicándose; presencia o ausencia de sedimento, estado y color de la leche.-

La sedimentación fue determinada visualmente lo mismo que los otros valores después del reposo de 24 horas a temperatura ambiente. La concentración mínima de ficocoloide y sus sales en cada caso capaz de detener la sedimentación fue tomada como poder de suspensión; sin embargo dado que las determinaciones eran visuales estos valores son solo aproximados.

Los resultados están indicados para el agar, ficocoloide, y sus sales de calcio, potasio, amonio, magnesio y bario en las tablas X, XI, XII, XIII, XIV, XV y XVI respectivamente.-

Significado de las abreviaturas válidas para las tablas X, XI, XII, XIII, XIV, XV, y XVI.

Sedimento abundante: a	Estado de la leche
" mediano : m	leche cortada: C
" escaso : e	leche no cortada: Nc.
Sin sedimento : s	
Para indicar la altura del sedimento	
Sedimento muy alto: mh	
" medio : h	
" poca altura: ph	
Para indicar color de la leche	
Color lechoso : l	
" pardusco : p	
" achocolatado : a	

T A B L A No. X

Tubo No	Suspensión ml.	AGAR ml	H ₂ O ml	total	LECTURA A LAS 24 HS		
					Sedimento	Estado Leche	Color Leche
1	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	No	1.
2	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	No	1.
3	20	1,5	3,5	0,03	a.p.h.	No	1.
4	20	2,0	3,0	0,04	a.h.	No	1.
5	20	2,5	2,5	0,05	a.h.	No	1.
6	20	3,0	2,0	0,06	a.h.	No	1.
7	20	3,5	1,5	0,07	a.m.h.	No.	1.
8	20	4,0	1,0	0,08	m.p.h.	No.	1.
9	20	4,5	0,5	0,09	e.m.h.	No.	1.
10	20	5,0	x	0,1	e.m.h.	No.	1.

La concentración indicada en la 5a columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

T A B L A No. X

Tubo No	Suspensión ml.	AGAR ml	H ₂ O ml	total	LECTURA A LAS 24 HS		
					Sedimento	Estado Leche	Color Leche
1	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	No	1.
2	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	No	1.
3	20	1,5	3,5	0,03	a.p.h.	No	1.
4	20	2,0	3,0	0,04	a.h.	No	1.
5	20	2,5	2,5	0,05	a.h.	No	1.
6	20	3,0	2,0	0,06	a.h.	No	1.
7	20	3,5	1,5	0,07	a.m.h.	No.	1.
8	20	4,0	1,0	0,08	m.p.h.	No.	1.
9	20	4,5	0,5	0,09	e.m.h.	No.	1.
10	20	5,0	x	0,1	e.n.h.	No.	1.

La concentración indicada en la 5a columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

T A B L A No. III

FIGURA 1

Tubo No.	Suspensión ml	Extracto ml	100 ml	Conc. total	Lecturas a las 24 Horas		
					Medimento	Estado local	Valor local
11	20	0,5	4,5	0,01	n.p.h.	Ne.	p.
12	20	1,0	4,0	0,02	n.p.h.	Ne.	p.
13	20	1,5	3,5	0,03	s.	s.	a.
14	20	2,0	3,0	0,04	s.	s.	a.
15	20	2,5	2,5	0,05	s.	s.	a.
16	20	3,0	2,0	0,06	.	.	a.
17	20	3,5	1,5	0,07	.	.	a.
18	20	4,0	1,0	0,08	s.	s.	a.
19	20	4,5	0,5	0,09	s.	s.	a.
20	20	5,0	.	0,10	s.	s.	a.

La concentración indicada en la 5ª columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

T A B L A No. XII

SAL DE CALCIO DEL PICOCOLOIDE

Tubo No	Suspension ml	Extracto ml	H2O ml	Concen. total	LECTURAS A LAS 24 HORAS.		
					Sedimento	Estado Leche	Color Leche
21	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	No.	p.
22	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	No.	p.
23	20	1,5	3,5	0,03	m.p.h.	No.	p.
24	20	2,0	3,0	0,04	m.p.h.	C.	a.
25	20	2,5	2,5	0,05	S	C.	a.
26	20	3,0	2,0	0,06	S	C.	a.
27	20	3,5	1,5	0,07	S	C.	a.
28	20	4,0	1,0	0,08	S	C.	a.
29	20	4,5	0,5	0,09	S	C.	a.
30	20	5,0	0	0,10	S	C.	a.

La concentración indicada en la 5ª columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema,

T A B L A No. XIII
SAL DE POTASIO DEL FICOCOLOIDE

Tubo No	Suspen- sion ml	Extracto ml	H2O ml	Concen total	LECTURA A LAS 24 HORAS		
					Sedimento	Estado Leche	Color Leche
31	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	Nc	l.
32	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	Nc	l.
33	20	1,5	3,5	0,03	a.p.h.	Nc	l.
34	20	2,0	3,0	0,04	m.p.h.	Nc	p.
35	20	2,5	2,5	0,05	m.p.h.	Nc	p.
36	20	3,0	2,0	0,06	a.p.h.	C	a
37	20	3,5	1,5	0,07	S.	C.	a.
38	20	4,5	0,5	0,08	S.	C.	a.
39	20	4,5	0,5	0,09	S.	C.	a.
40	20	5,0	X	0,10	C.	C.	a.

La concentración indicada en la 5a columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

T A B L A No. XIV

SAL DE MAGNESIO DEL NICOCOLOIDE

Tubo No	Suspensión ml	Extracto ml	H2O ml	Concm. total.	LECTURAS A LAS 24 HORAS.		
					Sedimen to	Estado Lecho	Color Lecho
41	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	Ne	l.
42	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	Ne	p.
43	20	1,5	3,5	0,03	m.p.h.	C	p.
44	20	2,0	3,0	0,04	S	C	a.
45	20	2,5	2,5	0,05	S	C	a.
46	20	3,0	2,0	0,06	S	C	a.
47	20	3,5	1,5	0,07	S	C	a.
48	20	4,0	1,0	0,08	S	C	a.
49	20	4,5	0,5	0,09	S	C	a.
50	20	5,0	X	0,10	S	C	a.

La concentración indicada en la 5° columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

TA B L A No. XV
SAL DE AMONIO DEL FICOCOLOIDE

Tubo No	Suspensión ml	Extracto ml	H ₂ O ml	Dose. total	ENCUERA A LAS 24 HORAS.		
					Condicion to	Estado Leche	Color Leche
51	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	Ne	l.
52	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	Ne	l.
53	20	1,5	3,5	0,03	a.p.h.	Ne	l.
54	20	2,0	3,0	0,04	a.p.h.	Ne	l.
55	20	2,5	2,5	0,05	a.p.h.	Ne	l.
56	20	3,0	2,0	0,06	m.p.h.	Ne	p.
57	20	5,5	1,5	0,07	m.p.h.	Ne	p.
58	20	4,0	1,0	0,08	c.p.h.	Ne	f.
59	20	4,5	0,5	0,09	a.p.h.	c	a.
60	20	5,0	X	0,10	c.p.h.	c	l.

La concentración indicada en la 5° columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

T A B L A No. XVI
SAL EN Barrio del FIGOCOLOIDE

Tubo No.	Suspensión ml.	Extracto ml.	H ₂ O ml.	Concen. total	LECTURA A LAS 24 HORAS		
					Sedi- mento	Estado Leche	Color Leche
61	20	0,5	4,5	0,01	a.p.h.	Ne	l.
62	20	1,0	4,0	0,02	a.p.h.	Ne	l.
63	20	1,5	3,5	0,03	m.p.	Ne	l.
64	20	2,0	3,0	0,04	m.p.h.	C	a.
65	20	2,5	2,5	0,05	S	C	a.
66	20	3,0	2,0	0,06	S	C	a.
67	20	3,5	1,5	0,07	S	C	a.
68	20	4,0	1,0	0,08	S	C	a.
69	20	4,5	0,5	0,09	S	C	a.
70	20	5,0	X	0,10	S	C	a.

La concentración indicada en la 5a. columna está expresada en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.

C) CONCLUSION-Visto el comportamiento del agar, ficocoloide y sus sales pueden establecerse medidas comparativas entre ellos del poder de suspensión.

Las concentraciones mínimas capaces de impedir la sedimentación del chocolate en la leche al 2,5% son:

Para Ficocoloide.....	0,03
" " Sal de Mg	0,04
" " " " Ba	0,05
" " " " Ca	0,05
" " " " K	0,07
" el AGAR.....	0,09
" Ficocoloide Sal de NH ₄	0,10

d) MODIFICACION AL METODO.-Después del reposo de 24 horas y efectuadas las lecturas correspondientes se procedió a centrifugar durante 10 minutos a 2.500 r.p.m., 10ml de suspensión de cada uno de aquellos que presentaron mejor poder de suspensión obteniéndose para los tubos 56, 57, 58 y 59 los siguientes resultados: el tubo 56 presentaba sedimentación de una columna de chocolate de 1,5 cm. de altura borde del sedimento neto; igual medida en el 57 (1,5cm.) pero borde difuso, en el 58, 2,5 cms. de nivel, borde difuso, en el 59 5 cm. de altura con borde difuso casi no perceptible, en igual forma se procedió con los demás tubos que contenían concentraciones desde 0,07 hasta 0,10 obteniéndose en algunos casos resultados imposibles de expresar por el hecho que la leche se hallaba "cortada" no obstante se piensa que el centrifugado de los tubos conteniendo suspensiones puede ser tomado como un buen criterio para expresar el poder de suspensión, expresando los resultados en porcentaje de altura.

Se adoptó el criterio de centrifugar los tubos, para medir el poder de suspensión.-

Como la mayor parte de los resultados obtenidos en el ensayo anterior quedaban en cierto modo invalidados porque la leche se había "Cortado" en este nuevo ensayo se procede en la forma siguiente:

Se determina la acidez de la leche; se midieron 10 ml. de leche que se valoran con NaOH 0,1N. f: 0,952 usándose fenolftaleína, como indicador; se determinó su acidez expresándola en (gramos de ácido láctico por litro) que resultó ser de 1,67 g/litro, valor que fué reducido hasta 0,90 g/láctico por litro por adición a la leche de 0,3503 g. de NaHCO_3 .-

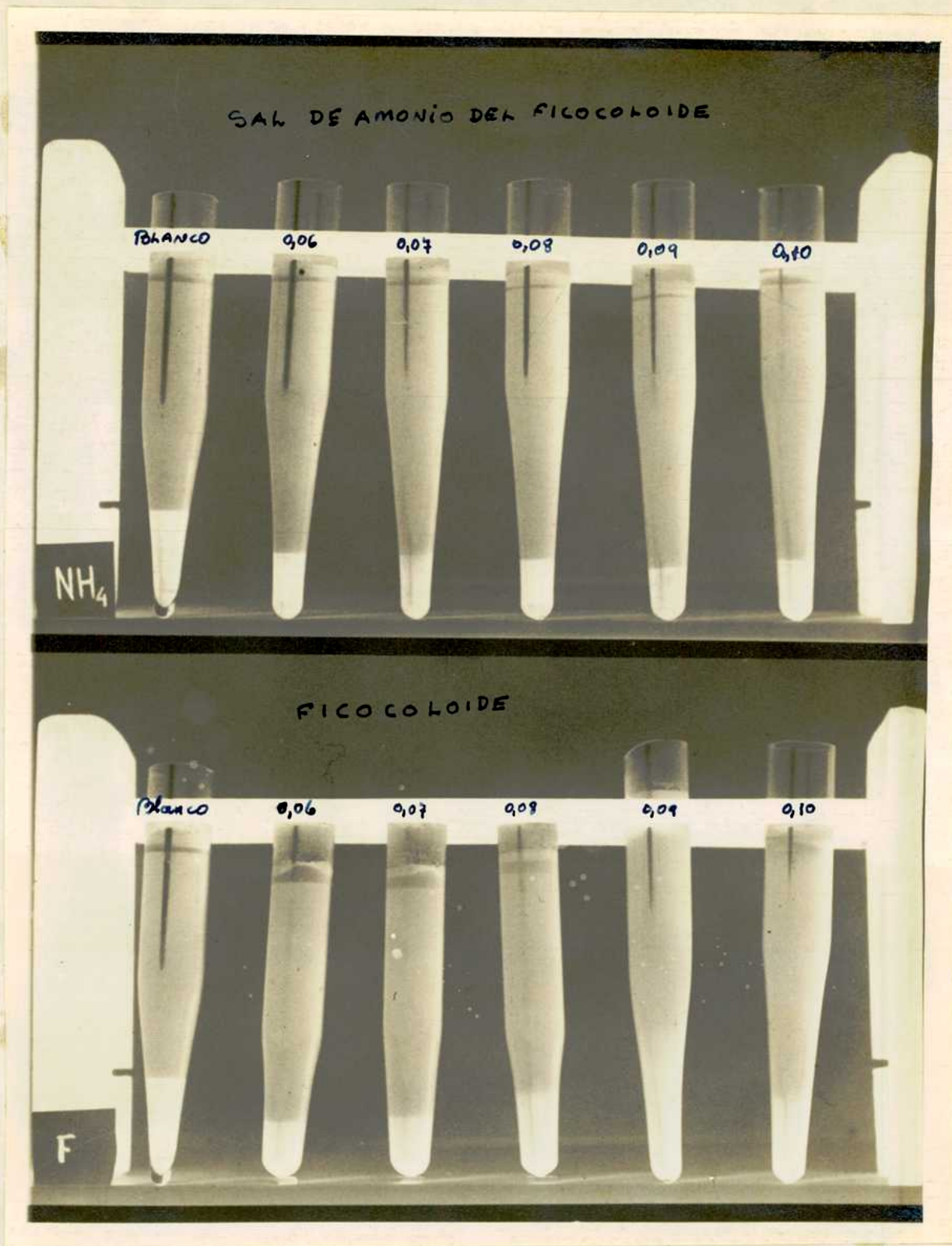
Con esta leche se prepara una suspensión de chocolate al 2,5% de acuerdo al método descrito anteriormente.

En tubos de centrifuga de 15 ml se miden cantidades de fíco-coloides o sus sales para obtener concentraciones desde 0,06 hasta 0,10 el contenido de cada tubo se completa con agua destilada hasta 2 ml se agitan, adicionando luego 3 ml. de la suspensión de chocolate en leche, se dejó reposar durante dos horas comparándose cada tanto, con uno de los tubos que contenía 3 ml. de la suspensión de chocolate con leche y 2 ml de agua destilada; durante el tiempo de observación se veía claramente que mientras que en la muestra que contenía solamente suspensión de chocolate en leche y agua la sedimentación del chocolate era casi instantánea; en los que contenían fíco-coloides o sus sales al cabo de 2 horas no se observaba sedimentación del chocolate.-

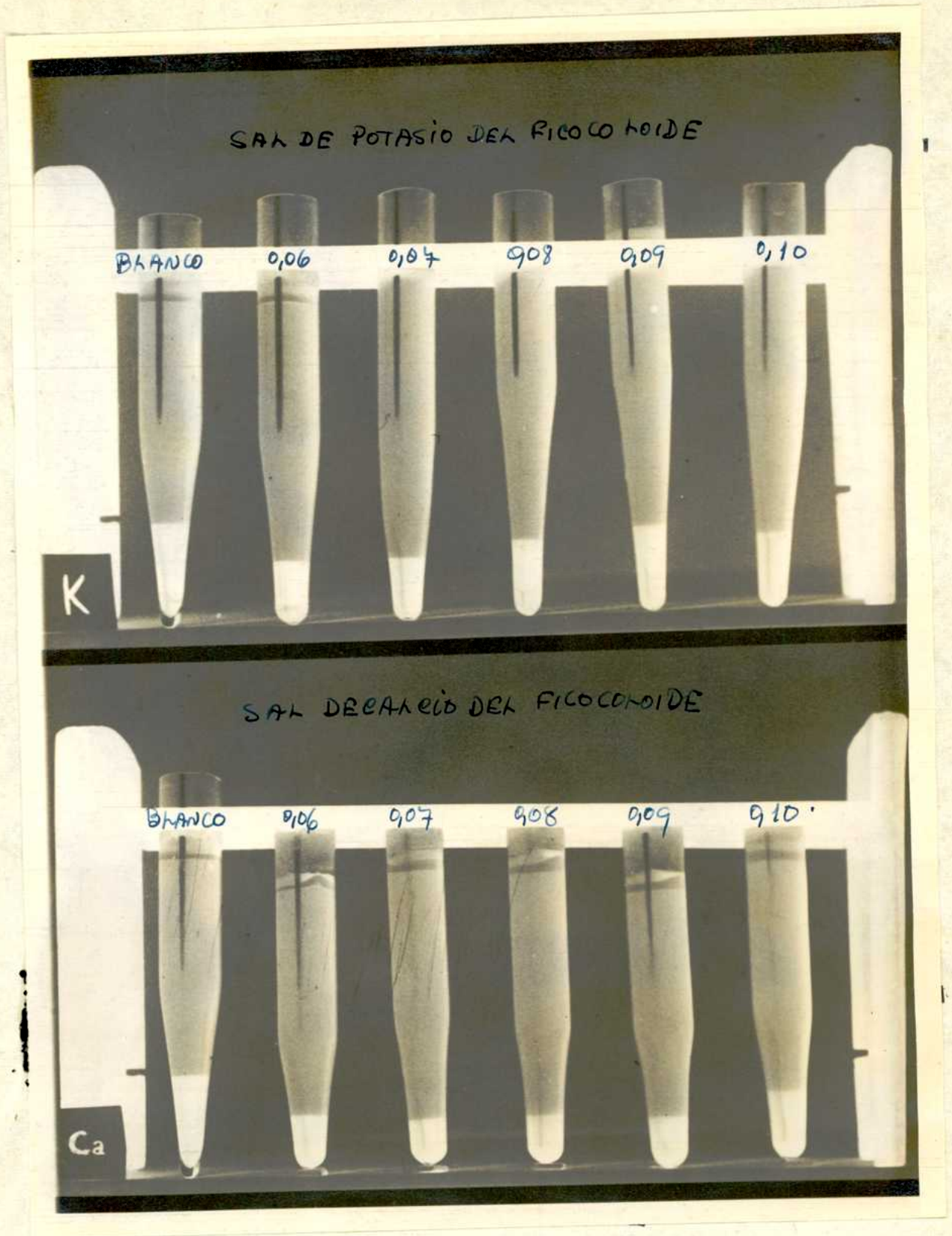
De acuerdo a estos resultados y los obtenidos anteriormente se concluye que las concentraciones elegidas eran suficientes para mantener el chocolate en suspensión.

Por lo que se procedió a centrifugar toda la serie de tubos durante 5 minutos a 2.500 r.p.m. con los resultados que ilustran las fotografías; aunque por defecto del material de vidrio no se pudo disponer de tubos de igual diámetro interno, pueden observarse en todos los casos que en el primer tubo de cada serie la sedimentación del chocolate por acción de la fuerza centrífuga es mayor que en cualquiera de los otros. -El primer tubo de cada serie es el que contenía: suspensión de chocolate en leche y agua y los siguientes concentraciones crecientes del ficocoloide o sus sales.

(Ver fotografías)



Las fracciones decimales indicadas en la parte superior de cada tubo indican la concentración de producto activo o sus sales por cada 100 ml. El primer tubo de cada serie es un ensayo en blanco no conteniendo producto activo (ficocoloide o sus sales).



Las fracciones decimales indicadas en la parte superior de cada tubo indican la concentración de producto activo o sus sales por cada 100ml. El primer tubo de cada serie es un ensayo en blanco no conteniendo producto activo (ficocoloide o sus sales).

-CONCLUSIONES-

- 1) Queda demostrado que tanto el ficocoloide como sus sales estudiadas tienen marcado poder de suspensión impidiendo la sedimentación del chocolate en leche.
- 2) De acuerdo a los resultados obtenidos, pueden establecerse medidas comparatorias en cuanto a las concentraciones mínimas requeridas para impedir la sedimentación de una muestra de chocolate en leche al 2,5% del agar, ficocoloide y sus sales de Magnesio, Bario, Calcio, Potasio y Amonio.

Para ficocoloide	0,03
" " Sal de MgO	0,04
" " " " Ba	0,05
" " " " Ca	0,05
" " " " K	0,07
" el agar	0,09
" Ficocoloide sal de	
Sal de NH ₄	0,10

Las concentraciones están expresadas en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema.-

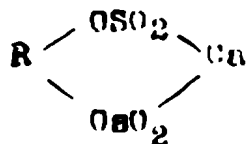
- 3) Disponiendo de tubos de igual diámetro interno y de forma regular podría calcularse la cantidad de chocolate mantenida en suspensión después de la centrifugación, ^{en este caso sería aconsejable} durante el mismo tiempo aconsejable efectuar la centrifugación durante el mismo tiempo a una menor velocidad a fin de lograr una mayor sensibilidad.
- 4) El procedimiento así modificado resulta más adecuado para una medida del poder de suspensión; cualquiera sea el producto activo que se utilice pues el sistema reproduce con bastante aproximación las condiciones industriales sobre las cuales se desean obtener resultados.

- 5) Se hace observar el hecho que de acuerdo a estas determinaciones el ficocoloide es un producto activo; mientras que de cualquiera de los resultados obtenidos del método original del oxalato de calcio y sus modificaciones esta carecía de esa propiedad.-

CAPITULO III

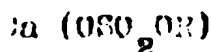
Podor de Gelificación del Ficocoloide y sus Sales.

1°) Introducción Bibliográfica.-En 1921 (4) adelantó la teoría de que el ficocoloide extraído del *Chandrus Crispus* era un ELECTROLITO COLOIDAL un sulfato otéreo de calcio cuya estructura puede representarse por la fórmula I



La presencia de un grupo ester ha sido establecida y la naturaleza del radical complejo R parcialmente dilucidada por diferentes autores: Haas y Hill (Ann. Appl Biol. 7-322 (1921)) Haas (Biochem Journal 15-469-(1921)) Russell-Wells Biochem Journal 16-572 (1922)

Harwood en (1923) (10) haciendo uso de medidas físico-químicas halló la evidencia contradictoria y puntualizó que sin futuros experimentos era imposible de determinar entre la fórmula I y II sin embargo se inclinó a convenir con Haas que la fórmula I es la más aceptable.



II

Por considerarse de interés para los fines, de este trabajo se transcriben las experiencias de Harwood;

El peso molecular de esta sustancia calculado en base al contenido de calcio es cerca de 1.000 pero debido a su comportamiento coloidal y la complejidad de las soluciones acuosas debe ser mucho mayor que el indicado por este valor bajo.

La Sustancia posee considerable interés para los físico-químicos por que si su constitución es la expresada por la fórmula I DEBERIA DAR SOLUCIONES FUERTEMENTE IONIZADAS dando un carácter de TIPO IONICA de naturaleza mucho más simple que aquellas dadas por las proteínas, la medición de la conductibilidad de las soluciones, para una

serie de diluciones han confirmado este punto de vista; a 1,5% la solución está ionizada en un 59% que es llamativo para un líquido de tan alta viscosidad.-

La conductibilidad por dilución al infinito se ha hallado ser del mismo orden que la del CaSO_4 y en consecuencia parece que el ion coloidal del extracto de carragenina tiene la misma movilidad que ion sulfato. Esta alta movilidad no extraña de ninguna manera ya que Mc. Bain (T 1919-115-1293) lo halló necesario para poder explicar el alto valor de 64,7% que daba el palmitato.-

La solución del extracto de carragenina se ioniza en la misma forma que una sal de un catión bivalente y un anión bivalente y si la basicidad del radical del extracto de carragen es calculado de su conductibilidad equivalente a $V:1024$ y 32 , valor de $19,25$ es obtenido. Es incierto sin embargo aplicar la regla de Ostwald a la sal cálcica de los ácidos orgánicos y hasta que no se prepare la sal sódica y su conductibilidad a $V: 1024$ y 32 sea medida; no será posible definitivamente decidir entre las fórmulas I y II.

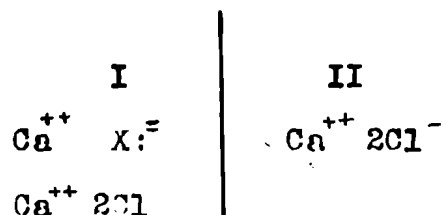
La conductibilidad de un número de sales de magnesio de ácidos orgánicos están dadas en las tablas de Kohlrauschy Holbrn (1998-171) Y de acuerdo a esto debería ser que $\Lambda_{1024} \sim \Lambda_{32}$, para sales de ácidos orgánicos monobásicos es de $17,8$ y para ácidos dibásicos de $40,2$.

El valor $19,25$ obtenido para la sal cálcica de la carragenina está más cerca del primer valor que del segundo; y de aquí que se halla pensado en una fórmula como la II. La evidencia física es

que la basicidad del radical ácido en los extractos de carragoina no están bien dilucidados.

Es posible que la conductibilidad sea debida al sulfato de calcio absorbido en la micela Coloidal y a fin de ensayar si esto es cierto la solución del extracto de carragoina al 1,5% fué colocada en una célula osmótica y una membrana de papel pergamino; la célula fué rodeada de una solución de cloruro de calcio aproximadamente equivalente.

Si el sulfato de calcio estuviera solamente absorbido sobre las superficies de las partículas coloidales y el complejo produjera también iones sulfatos en la solución; podría predecirse que esos iones serían intercambiados a través de la membrana hasta que la concentración de los dos iones fuera igual en los dos compartimientos, por otra parte si el sulfato complejo estuviera unido al radical orgánico en la forma de un éster sulfúrico, solamente los iones calcio estarían libres y serían capaces de migrar a través de la membrana; hasta que se estableciera un equilibrio Donnan en ambos lados. En este último caso el sistema a ambos lados de la membrana sería:



y en equilibrio:

$$\frac{[\text{Ca}^{++}]_{\text{I}}}{[\text{Ca}^{++}]_{\text{II}}} = \frac{[\text{Cl}^{-}]_{\text{II}}^2}{[\text{Cl}^{-}]_{\text{I}}^2}$$

Se halló que no difundían iones SO₄ a través de la membrana y que el equilibrio fué establecido con concentraciones diferentes de CaCl₂ a ambos lados de la membrana.

El equilibrio de Donnan fué establecido dentro del error experimental.

Estas experiencias apoyan fuertemente la suposición que permite concluir que el extracto de carragenina es una sal cálcica de un ácido orgánico en el cual el grupo sulfato está contenido dentro del radical negativo complejo K. La evidencia física está en general de acuerdo con el punto de vista sostenido por Haas.

En 1934 Butler (11) en su estudio de las propiedades del complejo polisacárido del *Chondrus Crispus* prepara por diálisis las sales de potasio de amonio y calcio de la carragenina.

Preparación de la sal de potasio. Dializando una solución al 1% de extracto contra solución de KCl al 5% y 2,5% después.

El exceso de potasio lo eliminó dializando contra agua destilada.

La solución fue concentrada y precipitada con alcohol, obteniendo un polvo blanco que era la sal potásica cuya única impureza eran rastros de calcio.

La sal de amonio fue preparada en igual forma que la sal de potasio; solo que en lugar de precipitarse en alcohol la solución se evaporó hasta sequedad.

La sal de calcio fue preparada también por diálisis pero a partir de la sal de potasio preparada en primer lugar.

De acuerdo a los resultados obtenidos por Butler y Darwood se confirmó la teoría adelantada por Haas de que el ficocoloide extraído del *Chondrus Crispus* era un ELECTROLITO COLOIDA, un sulfato etéreo de calcio.

2°) Poder Gelificante del Ficocoloide

PARTE EXPERIMENTAL.- Se determinó el poder gelificante de diferentes muestras de ficocoloide extraídas a temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 y 90, 100 y 110°C, obtenidas de acuerdo al método (2). Ninguno de éstos extractos originales ni aún a bajas temperaturas presentaban poder de gelificación.

Se procedió luego a precipitar con alcohol isopropílico cada uno de los extractos provenientes de las diferentes temperaturas, los precipitados fueron secados al aire, preparándose con cada uno de ellos soluciones en concentraciones crecientes de 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 y 5% de ficocoloide en agua destilada, calentando en cada caso entre 65-70 C hasta disolución completa; las soluciones dejadas tomar la temperatura ambiente no observándose en ningún caso el menor indicio de gelificación en las mismas que eran si tanto más viscosas cuanto mayor eran sus concentraciones en ficocoloide.

Fueron luego guardadas a bajas temperaturas en heladera eléctrica y observadas en el mismo día y de un día para otro; en ningún caso se llegaron a observar la formación de geles a ninguna de las concentraciones preparadas provenientes de las diferentes temperaturas.

a) CONCLUSION- Por lo que se concluye que ninguno de los extractos de ficocoloide provenientes de extracciones a diferentes temperaturas, ni sus soluciones preparadas después de precipitar con alcohol isopropílico a concentraciones comprendidas entre 0,5 y 5% presenta poder de gelificación ni aún a bajas temperaturas.

3°) PODER GELIFICANTE DE LAS SALES DEL FICOCOLOIDE

a) Introducción- De acuerdo a estudios comparativos realizados entre el ficocoloide extraído del Chondrus Crispus y el de la Iridea Cordata (1) se observaron algunas propiedades semejantes entre ellas: lo que parecería indicar una gran semejanza entre éstas dos sustancias.

Sin embargo algunas propiedades los diferencian radicalmente: mientras que el ficocoloide es traído del Chondrus Crispus, extracto caliente (H.E.) gelifica a concentraciones de 1,5% el de la Iridea Cordata no lo hace.

Se han distinguido en la literatura dos extractos del *Chondrus Crispus*: el extracto frío (C.F.) extraído desde 40 hasta 60°C y el extracto caliente (H.F.) separado de 70 a 100°C. Estos dos extractos se diferencian entre sí tanto por sus propiedades físicas como sus propiedades químicas. Por las primeras solo el extracto caliente es capaz de gelificar y en lo que respecta a las propiedades químicas por el más alto contenido de calcio 29,9% en cenizas del extracto caliente contra 5,5% en las del extracto frío, un comportamiento inverso se observa en el sodio y potasio que predominan en el extracto frío (K: 24,5% y Na:13,7%) en cenizas de extracto frío) y K:2,5%;Na:1,0% en las del extracto caliente (3).

El análisis químico de las cenizas del ficocoloide de la *Iridaea Cordata* arroja Na:26%;K:7,6% (12) valores estos que la relacionan más al extracto frío de la carragonina (aunque con la inversión de las sales sódicas y potásicas de las mismas) y el comportamiento físico señala también la misma similitud.

La diferencia de comportamiento en cuanto a las propiedades gelificantes del extracto caliente y frío son atribuidas al mayor contenido en calcio del extracto caliente.

4°) PARTE EXPERIMENTAL

a) Elección de sales- Siendo probablemente el ficocoloide extraído de la *Iridaea Cordata* un electrolito coloidal semejante al de la carragina se pensó en sustituir el sodio de su molécula por otros cationes calcio, potasio, amonio, magnesio y bario, y observar su comportamiento.

Estas soluciones fueron empleadas:

Solución saturada de	KCl
" " "	MgCl ₂
" " "	NH ₄ Cl
Solución _____	CaCl ₂ -50%

Se hace la observación que se eligieron los cloruros de los cationes en estudio para evitar la incertidumbre que podría introducir el uso de diferentes aniones. Esto porque se desconoce hasta el momento si éstos últimos tienen actividad o no sobre el ficocoloide. Se eligió como anión el cloruro por ser éste el que dá con los cationes de interfós sales solubles.

Los nitratos tendrían desde el punto de vista de su solubilidad para las cationes que nos interesan el mismo comportamiento pero se evitó su uso por dos razones:

1°) Por tener actividad oxidante y, en consecuencia podrían afectar la estructura del ficocoloide. Los cloruros son inertes por ser fisiológicos.

2°) Por ser los cloruros más baratos y por estar encaminado este estudio a fines industriales.

El ficocoloide con que se realizaron estos ensayos fué obtenido tratando cantidades de alga con una solución de NaCl 0,2% a 70°C durante 1 hora de acuerdo a la técnica aconsejada en su trabajo de tesis por Stoinitz (2).

Para purificar el ficocoloide fué precipitado con alcohol isopropílico y el precipitado secado al aire.

b) METODO GENERAL DE PREPARACION DE SALES

α) Se pesa el ficocoloide que se disuelve en agua destilada necesaria para completar el 70% de la que es necesaria para obtener una solución al 1% en ficocoloide; calentando en baño maría entre 65-70°C

y agitación. Cuando todo el floculado se halla puesto en solución y homogenizado por agitación ^{con} varilla de vidrio se agregan siempre en caliente el 30% del volumen final de solución salina, se agita y continúa calentando en el baño durante 10 minutos más después de la adición de la solución salina, al cabo de las cuales se retira del baño se enfría a temperatura ambiente y se observa su comportamiento.

β) Se calienta nuevamente en baño maría 65-70°C bajando su concentración hasta 1% por adición de agua destilada, se enfría observa y se precipita con 2.5 veces su volumen en alcohol isopropílico.

γ) El precipitado es secado al aire retirándose una porción para investigar sodio.

δ) Con la sal obtenida de la primera precipitación con alcohol isopropílico se procede nuevamente como se indica en los apartos. α, β y

δ.-

ε) Con la sal obtenida después de la segunda precipitación con alcohol isopropílico se preparan soluciones de concentraciones conocidas y se observa su comportamiento. •

Las sales de Calcio, Potasio, Magnesio, amonio y Bario fueron preparadas de acuerdo al método general en concentraciones de 2%.

Debo aquí observar que la adición de la solución salina debe hacerse en pequeñas porciones, seguida de agitación fuerte y homogenización antes de cada nueva adición; pues se pudo comprobar que cuando la adición de solución salina se efectúa de una sola vez se forman "grumos" difíciles de disolver aún a la temperatura del baño lo que para este trabajo significa un grave inconveniente; pues se han tomado todas las precauciones necesarias para no someter el ficocoloide a temperaturas mayores de 70°C ya que a ellas afectan desfavorablemente la calidad del ficocoloide (2)

e) Preparación de la sal de calcio. Se preparó de acuerdo al método general en una concentración al 2%.

d) Propiedades.- Finalizado el punto indicado por (α) se observa la formación de un gel firme que no moja la mano, que no se vuelca al invertir el recipiente que lo contiene y que se hunde ligeramente por presión en su superficie. Fué luego colocado a baja temperatura en heladora eléctrica conservando sus propiedades aunque algo mejoradas a esa temperatura, como ser que la superficie se hunde menos por presión (sin estar congelado)

La sal resultante de la primera precipitación en el alcohol isopropílico fué tratada nuevamente como se indica (α) en el método general, observándose que aún cuando se ha formado un gel; ha perdido algo de sus propiedades anteriores como ser que su superficie presenta ligeros movimientos por sacudidas bruscas y menor resistencia a la presión conservando todavía la propiedad de no volcarse cuando se invierte el recipiente que lo contiene.-

Con el producto resultante (Sal de Ca) después de la 2a. precipi-

tación con isopropílico se prepara una solución al 3 % pesando 1.500 g. de la sal de Calcio en 50 ml de agua destilada calentando en baño maría a 65-70°C se dejó engriar y se observa contra lo que era de esperar que en este caso no se formaba ningún gel sino una solución extremadamente viscosa pese a que se había aumentado su concentración del 2 al 3%

Por precipitación en Alcohol isopropílico pierde sus propiedades gelificantes.

e) Preparación de la Sal de Potasio. Se procede de acuerdo al método general en concentración del 2%

f) Propiedades.-Finalizado punto (e) se observa la formación de un gel firme que no moja la mano, no se vuelca al invertirlo, su superficie es resistente a la presión; mucho más firme que el de Calcio (con el que fué comparado) es elástico y se puede cortar con espátula metálica.-Cuando fué colocado a baja temperatura en heladera eléctrica este gel presentaba un comportamiento característico; el gel se había retraído separándose de la solución salina que contenía; se dejó tomar la temperatura ambiente conservando en esas condiciones la propiedad antes anotada (para no apartarse del método general se tomó nota de esta propiedad y se siguió adelante con la técnica; para con posterioridad preparar nuevamente la sal de K y purificarla por congelamiento)

Para romper el gel y homogenizarlo fué necesario calentar a 65-70°C con agitación.-

La sal de K después de la precipitación pierde sus propiedades gelificantes; cuando el gel así formado es puesto en heladera se observa también una retracción que persiste después que el sistema toma

la temperatura ambiente.

Cuando la Sal de K es precipitada con alcohol isopropílico forma un precipitado "coposo", pulverulento que sedimenta fácilmente. pero por su estado fino para separarlo es necesario filtrar sobre malla 100.

La sal potásica pierde sus propiedades gelificantes por precipitación con alcohol isopropílico.

g) Preparación de la Sal de Magnesio. Se hizo su preparación de acuerdo al método general en concentración de 2%.

h) Propiedades. Forma un gel firme que no moja la mano, no se vuelca, cuando se invierte el recipiente que lo contiene, su superficie es resistente a la presión (más firme y resistente que el de calcio pero menos que el de Potasio)

Sus propiedades son mejoradas por enfriamiento.

Por precipitación con alcohol isopropílico pierde sus propiedades gelificantes cuando es puesto nuevamente en solución.

Cuando es precipitada con isopropílico forma filamentos largos

i) Preparación de la Sal de Amonio. - Se hizo de acuerdo al método general en concentración del 2%.

j) Propiedades. Forma gel en forma de una pasta grumosa que moja la mano resultando untuosa al tacto pero no se vuelca al invertir el recipiente que lo contiene.

Por precipitación en isopropílico, pierde viscosidad cuando el pp. es puesto nuevamente en solución, no formando goles.

k) Preparación de la Sal de Bario. Se siguió el método general en su preparación y concentración al 2%.

o) Propiedades. Forma un gel firme que no moja la mano, no se vuelca al invertirlo, es resistente a la presión suave (pero menos que el

Cuando es colocado a baja temperatura en heladera, este gel presenta un comportamiento similar al de la Sal de K.

Por precipitaciones con alcohol isopropílico pierde sus propiedades gelificantes.-

Al pp. formado después de la precipitación es filamentosos más blanco que los anteriores.

m) Preparación de la Sal de Potasio y su purificación por Congelamiento. Visto el comportamiento de la Sal de K, cuando era guardada en heladera a 50°C, se procedió a preparar esta sal y purificarla por congelamiento, en lugar de usar el Alcohol isopropílico, como se había hecho hasta el presente, se siguió en parte la técnica anterior para su preparación.

n) Método. Se pesan 4g. de ficocoloide, se ponen en solución con 140 ml. de agua destilada calentando en baño maría a 65-70°C, con agitación; cuando la solución se había homogenizado se agregan en pequeñas porciones 60 ml. de una solución saturada de KCl, se continúa calentando durante 10 minutos después de la última adición de KCl se retira del baño y enfría a temperatura ambiente observándose la formación de un gel firme, que no moja ni se vuelca al invertir el recipiente que lo contiene.- Se depositó en el congelador de la heladera durante una noche; se retiró volcándose sobre papeles de filtro encima de una malla metálica hasta tomar la temperatura ambiente.- A medida que se descongelaba drenaba solución salina que no arrastraba consigo ficocoloide; al tomar la temperatura ambiente seguía siendo un gel firme; que no se deformaba bajo la acción de su propio peso, no era untuoso al tacto, resiste la presión suave y es elástico. Se abandonó en esas condiciones durante 2 días al cabo de los cuales se observó nuevamente conservando aún sus propiedades anotadas; pero no había secado completamente pues humedecía un papel

de filtro cuando se oprimió contra él.-

Este gel fué puesto nuevamente en solución a concentración 1% adicionando 200 ml. de agua destilada calentando a baño maría a 65-70°C. Se puso nuevamente a congelar durante una noche dejándolo drenar hasta adquirir la temperatura ambiente; en esas condiciones seguía siendo un gel firme resistente a la presión elástica y no untuoso al tacto.

Fuó separada una porción de 2,5 g. cortada en trozos pequeños y finos lavándola con agua corriente durante 1 hora y luego puesto en solución con 100 ml. de agua destilada calentando a 65-70°C al enfriar se formaba un gel firme, que no vuelca, no moja la mano y resiste la presión.

Otra porción del gel fué abandonada durante 15 días a temperatura ambiente sin que se observaran síntomas aparentes de descomposición o colonias de hongos, en su superficie.

Las determinaciones de sodio después de cada precipitación con alcohol isopropílico tenían como único objeto investigar si los diferentes cationes empleados en las preparaciones de sales, eran capaces de sustituir el sodio contenido en el ficocoloide original y hasta que punto se llevaba a cabo esta sustitución.

o) Investigación de sodio.- Se procedió a determinar Na en una muestra de ficocoloide libre de sales que había sido obtenido por extracción a 70°C durante 1 hora y precipitado con alcohol isopropílico que se tomará como referencia para expresar la marcha de la sustitución.

p) Método. Se pesa 0,200 g. que se colocan en una navocilla de combustión. Se calienta suavemente hasta carbonización y se calcina luego al rojo sombra hasta obtener cenizas blancas. En los casos en que esto no se consiguió, se ayudó la oxidación total agregando 5 gotas de ácido perclórico. Las cenizas fueron tratadas con 1 ml.

de agua destilada que se sometió a ebullición suave en la misma navocilla la solución límpida se pasó a un tubo de ensayo pyrex con el extremo estirado; se completó el lavado de la navocilla con 3 porciones de $\frac{1}{2}$ ml. de agua destilada, a la solución en el tubo de ensayo se le agregó 5 ml. de reactivo para sodio) Kolthoff-Sandell-p497 después de agitar enérgicamente y dejar reposar se observan los resultados que se indican en la TABLA XVII

Se llama la atención de que estas observaciones tienen valor cualitativo con apreciación semi-cuantitativa suficiente para los fines que se persiguen.-

T A B L A XVII

FICOCOLOIDE	% SODIO EN CENIZAS	
	5%	
	% SODIO EN CENIZAS	
Designación	Después la precipitación Alc. Isoprop.	Después 2a. precipitación Alc. Isoprop.
Sal de K del Ficocoloide	2%	1,0%
Sal de Ca del Ficocoloide	0,5%	0,2%
Sal de Hg. del Ficocoloide	0,5%	Vestigios
Sal de NH ₄ del Ficocoloide	Vestigios	Ausencia
Sal de Ba del Ficocoloide	Vestigios	Ausencia

-CONCLUSIONES-

- 1a) El ficocoloide extraído de la Iridoa-Cordata a temperaturas comprendidas entre 40-110°C no gelifica ni aún a altas concentraciones y bajas temperaturas.
- 2°) Cuando el Na. del ficocoloide es sustituido por K, Ba, Mg, Ca y NH₄ se obtienen geles tanto más firmes cuanto mayor es la concentración de ficocoloide en solución.
- 3°) El límite mínimo de gelificación es 1% para las sales de K, Ba, Mg, y Ca y 2% para la Sal de NH₄.
- 4°) La concentración de sales influye favorablemente en el poder de gelificación.
- 5°) Las Sales de K, Ba, Mg, Ca y NH₄ por precipitación con alcohol isopropílico pierden sus propiedades gelificantes, por lo que no pueden purificarse por ese camino.
- 6°) Las Sales de K y Ba pueden purificarse favorablemente por congelamiento de acuerdo a la técnica descripta.-
- 7°) Las Sales de Mg, Ca y NH₄ no pueden purificarse por ninguno de los dos caminos después de formadas.-
- 8°) Las Sales de Mg, Ca y NH₄ necesitan para su gelificación mayor concentración de Sales que las de K y Ba.
- 9) Los geles formados son todos termoreversibles, propiedad esta de suyo interés que puede extender el campo de sus aplicaciones.-
- 10°) Todos los geles preparados son resistentes a la descomposición aún a temperatura ambiente.-
- 11°) Cuando se preparan las sales la adición de las soluciones salinas debe hacerse siempre en caliente y con agitación continua hasta homogenización de la solución antes de agregar nuevas porciones, por que se ha observado que cuando se agrega la solución salina de una sola vez se forman "grumos" de tamaños diferentes difíciles de homogenizar.-

CAPITULO IV

Posibilidades de utilización industrial.

1°) Introducción y bibliografía.

Se Resumen a continuación algunas notas de interés que se refieren a las aplicaciones prácticas de las algas y en especial del *Chondrus Crispus* haciéndose las consideraciones en los casos que se presume que el floculoide de la *Iridaea Cordata*, sus sales y modificaciones puedan tener las mismas aplicaciones; se adopta este criterio en virtud de ser la carragenina un miembro más oceano por sus propiedades de aquí que se obtiene de la *Iridaea Cordata*.

Bibliografía consultada para este capítulo: Goldstn J. Preparación y propiedades de los Extractos de Irish Moss. Food Industrie (13) Kirsck y Ottmer. Enciclopedia de Química Industrial (14) Annual Report of the Smithsonian Institution (15) Butler M. Variación de composición del producto con las estaciones. Biochem. J (16). Industria floreciente del Moss-Business Week (17) Preparación de Iridoficina-Economic Botanic (18).-

CAPITULO IV

-ALGAS UTILES -

Aún cuando las algas han sido usadas en cientos de formas como alimentos, agricultura, industria, medicina, fotografía, cosméticos etc, parece extraño que considerando (a gran cantidad de las mismas etc, parecidas en el mundo y de la abundancia por su rápido crecimiento tanto en el océano como en aguas interiores, su desarrollo ha sido no obstante realizado lentamente por el hombre.-

La gran abundancia de algas en el mar y en la tierra no es nuevamente un indicio de la generosidad de la Naturaleza. Las algas microscópicas y visibles que pueblan el océano tiene asignadas un papel importante que el hombre puede utilizar.

b) Auge en la industria del Irish Moss a partir de la II Guerra Mundial en los E.E.U.U.

Cuando la II Guerra Mundial costó los suministros de agentes naturales gelificantes tales como el agar, gelatinas, gomas, pectinas etc. las algas extranjeras (Chondrus Crispus) en los E.E.U.U. varias firmas comerciales de ese país se vieron abocadas a un problema realmente difícil, como cubrir el déficit en las existencias de tales agentes naturales, en ese momento comienza la preocupación por ampliar y modernizar la industria del Irish Moss que tenía para entonces 60 años de vida, pero sus extractos nunca como ahora fueron tan apreciados como espesantes, agentes, suspensores, emulsionantes, y coloides protectores de alimentos y por sus propiedades gelificantes. Los primeros que se hizo fué interesarse por el suministro interno de materias primas para desarrollar la industria del Irish Moss, pronto se encontraron zonas adecuadas a lo largo de la costa N.E. cerca de Scituate (Mass) Rockland, Nueva Escocia, Halifax y la Isla Príncipe Eduardo, pero todavía quedaban problemas por resolver de or-

den técnico y la no uniformidad de las materias primas como ser:

1°) Impurezas, contenidas por el alga

2°) Cambio en las propiedades físicas del hidrocoloide con las plantas.

3°) Diferencias en los métodos de manejar las algas.

Las impurezas consistían principalmente en plantas marinas extrañas, crustáceos, aronas etc.

Cambios en las propiedades físicas, por variaciones biológicas de las plantas causadas por las diferencias de temperatura en los lechos de alga; variaciones de luz solar en mayor o menor grado y nutrición de las algas contribuían a diferencias en las propiedades estabilizantes de las algas.

Las diferentes formas de manejar el alga como variaciones en el tiempo de secado, extensión del blanqueo y las cantidades de agua fresca empleadas para lavar las algas antes de su embarque, fueron todos factores que afectaban la calidad de la materia prima.

Cuando todos los problemas fueron salvados comienza la producción de carragonina en gran escala en los E.E.U.U.; los principales pasos en su manufactura pueden resumirse así:

Manufactura: La materia prima llamada generalmente Moss es pescada una hora antes de la baja marea; las algas son recogidas con raquetas y cargadas en lanchas o embarcaciones especiales.

De regreso a la costa las algas son extendidas, secadas al sol, y blanqueadas; cuando son secadas sin blanqueo se denominan comercialmente "negro", son luego embaladas en bolsas y mandadas a la fábrica.

El Moss embalado es recibido en las fábricas conteniendo de 15 a 25% de humedad y cantidades variables de sales en la superficie, arena, valvas, y madera y otras algas extrañas y otras formas de vida marina. El control químico de esta materia prima determina si éstos

elementos indeseables pueden afectar la calidad, o hacer ineconómica su extracción y se trata de reducirlos a un mínimo.

Después de una limpieza preliminar con H₂O o aparatos mecánicos el Moss es sujeto a una extracción con agua caliente para obtener el hidrocoloide que representa del 40-70% del producto limpiado y seco. No se intenta separar la carragenina del Floridian Starch que puede estar presente en pequeñas cantidades indeterminadas.

El extracto caliente es clarificado haciendo uso de una o varias centrifugas de Costos, Mallas y Filtros, durante tal proceso es habitual introducir varios absorbentes; este procedimiento simple de ingeniería química está complicado por la alta viscosidad y la baja concentración.

El extracto clarificado debe ser concentrado primeramente, ya sea por secado en cilindros calientes o precipitando el hidrocoloide después de una deshidratación, con alcohol isopropílico. Si es precipitado con alcohol isopropílico es necesario un consiguiente proceso en un túnel secador para quitar la mezcla de alcohol-agua retenida. El molido y envasado completa el proceso.

Debido a que la cantidad y calidad del hidrocoloide nativo varía con el lugar, estación, clima y otros factores indeterminados, el mantenimiento de un producto final uniforme depende de una selección de la materia prima y control del proceso.

El control de laboratorio es indispensable para la producción de hidrocoloides uniformes.

2) Propiedades de la Carragenina.-

Las propiedades más estimadas de la carragenina son:

1°) Formación de Gels.- Cuando se disuelven en agua caliente los extractos forman soluciones viscosas, incoloras, insípidas e inodoras que al enfriar forman gels cuando su concentración es mayor de

1,5 %.-

2°) Absorbente de agua 912 g. de carragonina absorven 45,600 Kg. de agua.

3°) Como espesante. Sirve para espesar cremas de leche "natillas".

4°) Emulsionante. Cuando los extractos están disueltos en agua, jarabes o leche y se mezclan con aceite o grasas retardan la separación del aceite.

5°) Estabilizante. Batido con leche y huevo los extractos forman una espuma fuerte que resiste el rompimiento o el volcamiento.-

6°) Agente suspensor. Guarda partículas sólidas suspendidas en los líquidos, de este modo previene cualquier separación o sedimentación.

7°) Por ser un polielectrolito aniónico la carragonina puede formar estructuras más complejas con macro-moléculas positivamente cargadas tales como Azo-colorantes, gomatinas, lecitinas de huevos etc.

Algas como alimentos

En los primeros tiempos de la civilización el hombre se vió forzado a buscar del reino vegetal fuentes para su alimentación. Desde tiempos antiguos las algas han sido usadas por el hombre como alimento y especialmente como condimento y un cierto número de gente civilizada consume aún algas.-

En la china y Japón usan indudablemente una gran cantidad de algas como alimento, lo mismo que los Hawaianos.

La magnífica alga conocida como porphyra que crece en todo el mundo es una de las más importantes plantas del Japón y es desde hace muchos años una fuente de recursos compitiendo avontajadamente con la agricultura Japonesa.

También varias clases de algas tales como las Laminariaceae forman un importante producto alimenticio del Japón y el "kombu" que así se llama el alimento preparado con estas algas es muy estimado; tanto que esta clase de algas son exportadas a la China y la India Oriental.

Pero indudablemente las algas de uso más importantes como alimento en la industria son aquellas que poseen propiedades gelificantes que pertenecen a la familia de las Gelidiaceae. El agar se fabrica principalmente del alga Gracilariaria Lichenoídes, Gelidium Cornoun y otras especies estrechamente relacionadas al Gelidium.

Usos del Agar. Debido a su capacidad de retener el agua ya su relativa inercia o inocuidad es de importancia su uso en panadería para mantener frescos tortas y panes.

Chondrus Crispus.- En 1939 200.000 lbs de alga fueron vendidas por un total de \$ 20.000.-

En el ice cream sirve como un estabilizador que impide la fusión, ya que con su uso aumenta la consistencia del ice cream que por sí solo tendría que mantenerse sólo a bajas temperaturas.

Uno de los usos más importantes del IRISH MOSS es en el refinamiento de cerveza y Ginger Ale. La solución turbia de los extractos de Malta en los primeros pasos de la obtención de la cerveza contiene proteínas insolubles e indeseables, que solo pueden ser separadas después de un proceso de sedimentación y refinamiento.

El IRISH MOSS es agregado al líquido cuando está por hervir y la gelatina liberada por el alga por obullición unida con el tanino del lúpulo, forma una masa floculenta que incluye las partículas suspendidas arrástrándolas; y las impurezas son luego separadas como un barro.

El IRISH MOSS puede ser también usado en el refinamiento del café para cuyo propósito es más económico que los huevos;

Iguals usos podrían aplicarse a los extractos de la IRIDEA CORDATA como estabilizadores del ice cream, en la purificación de la cerveza y del café, en la estabilización del chocolate en leche, sorbetes, helados de frutas y reposterías son posibilidades de uso en que puede pensarse.

Los alimentos congelados conteniendo grasa están sujetos a cambios de oxidación resultando un producto rancio, desagradable y poco atractivo. Tales cambios han sido retardados por inmersión de estos alimentos en una solución conteniendo 0,7% de ácido ascórbico y 0,5% de extracto de IRISH MOSS; esta técnica de protección de los alimentos se lleva a cabo de tres maneras:

- 1°) Constituyen una barrera física para el oxígeno.
- 2°) Las grasas y aceite son emulsionados y de esta manera se disminuye su contacto con el aire.

3°) El sistema antioxidante es reforzado por la relación cinérgica entre el ácido ascórbico y el antioxidante natural que se encuentra presente en el extracto.

b) Algas como alimento de animales domésticos. En la costa norte de Europa las algas han sido ampliamente usadas para la alimentación de ganado.

c) Algas como medicina.—Uno de los primeros usos de las algas en la China y el Japón fué como medicina. Los monjes la usaban en la antigüedad en casos de fiebres causadas por dolencias estomacales. El *Chondrus Crispus* es nutritivo y siendo fácilmente digerido y no desagradable al gusto forma un elemento muy importante en la dieta, en los casos en los cuales las preparaciones farináceas son empleadas. Fué primeramente utilizado como emulsión en afecciones pectorales crónicas, diarreas e irritaciones del tracto-urinario- pero es raramente usada para esos propósitos hoy día.

Muchos médicos recomiendan el uso de jaleas de IRISH MOSS en los casos de úlcera estomacal.

Los extractos de IRISH y aceites minerales son usados como laxantes y regulador.

También se usa en Veterinaria para nutrir vacas y muy útil en la alimentación de corderos.

d) Algas como fertilizantes.—En el Japón y la China se han usado las algas como fertilizantes desde hace muchos años; en el N.E. de Europa han tenido igual aplicación, aun en los E.E.U.U. se usaron las algas como fertilizantes antes que existiera una razón real que determinara su utilización en otro sentido. La estación de Agricultura experimental de Rhode Island publicó en un Boletín en 1893 indicando que el valor de los fertilizantes de algas usados fué de \$ 65.044, comprado con \$ 164.133 pagado para otros fertili-

zantes comerciales.

Las propiedades fertilizantes del alga son debidas principalmente a la potasa y sales potásicas contenidas en las mismas.

La mejor forma de usar las algas como fertilizantes es romperlas después de lavadas con agua fresca y ponerlas debajo de la superficie de la tierra pues ellas se hinchan como esponjas constituyendo una reserva de agua que puede ser absorbida fácilmente por las raíces de las plantas. En iguales condiciones podría usarse la IRIDEA CORDATA pues se ha observado que absorbe gran cantidad de agua aumentando considerablemente su tamaño.

e) Algas como cosméticos. Las mujeres romanas en tiempos antiguos usaban un rouge extraído del fucus. Las jóvenes Kamchatkales mezclaban el fucus con aceites de peces para enrojecer sus caras; lo mismo que las mujeres de varias regiones marítimas de Europa usaban macerados de fucus en agua y frotaban sus mejillas con estas mezclas. Los técnicos de una compañía fabricantes de drogas habían observado que los obreros que manipulaban el IRISH MOSS preparando emulsiones con el ficocoloide extraído, nunca sufrían de paspaduras en la piel aún en los días más crudos del invierno. Ellos rápidamente tomaron ventajas de éste principio preparando con los extractos del alga la base de una preparación que adquirió popularidad.

Usando los extractos de IRISH MOSS se obtienen unturas no grasas que se pueden usar sin temor de manchar los géneros del vestido. Tanto los extractos del ficocoloide de la Iridea Cordata como sus sales pueden encontrar aplicación amplia en el campo de los cosméticos por sus propiedades no grasas como vehículos de muchos preparados, ingredientes, de pastas dentífricas, pastas desodorantes, comprimidos, polvos, rouge, gominas para el cabello etc.

e) Algas y textiles. Desde épocas antiguas cierto tipo de algas han

sido usadas por sus propiedades encolantes por chinos y japoneses para encolar sus géneros.

Los japoneses llamaban al *Chondrus Crispus*, *Chondrus Elatus* y *Chondrus Ocellatus*: "FURONI" una palabra que significa material para endurecer los géneros.

Del *Chondrus Crispus* empleando sus extractos a bajas concentraciones dan a los géneros un tacto fino y untuoso que no tiene analogía con los tratados con Agar que son más duros; se lo ha recomendado especialmente para géneros de seda.

La industria textil podría ser un magnífico campo de aplicación para los extractos de *Iridaea Cordata* y sus sales por su bajo precio y porque es de esperar que en este renglón tendría propiedades semejantes al *Chondrus*.

En tiempos antiguos las algas fueron usadas también como tinturas especialmente el "FUCUS" que ellos llamaban "FUCUS ROJO" y lo utilizaban para teñir vestidos de lino y otros materiales.

Algas y cerámica: Los primeros usos que hicieron los chinos del Agar fué para barnizar porcelanas y bronceos que eran enviados a Europa.

Los antiguos habían buscado álcalis para la manufactura del vidrio y cerámica. No fué sin embargo hasta el siglo "VII" que se encuentra mención del uso de algas ó kelp en la manufactura del vidrio hecho en Europa; el carbonato de sodio no existe preformado en el alga pero los compuestos orgánicos e inorgánicos por incineración dan carbonato de sodio.

Las cenizas de kelp contiene sales potásicas mezcladas con sales de sodio en una proporción definida, que difiere para cada especie.

g) Algas en la industria de la pintura. - Cerca de 25.000 lbs. de IRISH MOSS es usada cada año en la industria de las pinturas al agua. Los extractos de IRISH MOSS ^{son usados} como estabilizador para dar consistencia a la materia colorante en suspensión y para mantener el film quieto hasta que se endurezca. Las pinturas a la caseína tratadas con los extractos de IRISH MOSS cuando se pinta con brocha la mantiene en la superficie hasta que se seca .

El Chondrus Crispus es empleado con preferencia a otras gomas por su baratura y su consistencia en extremo espesa a bajas concentraciones y su transparencia que impide que interfiera en el color de la pintura.

Los antes dicho hace pensar en otro posible uso de los extractos de IRIDEA con ventajas a los del Chondrus por ser estos todavía más baratos, más viscosos, transparentes y especialmente activo como suspensor y se seca rápidamente al aire dejando un delgado film.

h) Algas y materiales curtientes. - Los extractos de IRISH MOSS son usados en la industria del curtido para impartir formas brillantes al cuero y cuerpo que son verdaderamente propiedades muy deseables. Su principal ventaja es terminar la dureza del grano adecuadamente y dar una naturaleza granulosa al cuero. Después que el cuero ha sido curtido recibía un acabado en el que se incluían uno o varios tratamientos con los extractos de IRISH MOSS.

También usaban en pomadas de calzado en la cual produce un mejor acabado. El efecto del pulido con estos extractos es debido a la habilidad del mucilago de de exparcirse y mantener unidas las roturas en la superficie del cuero.; en realidad el lustre no es una propiedad tan importante como esta otra que se utiliza en el interior del mismo donde los extractos actúan como rollones que imparten dureza y cuerpo al cuero.

Un solo manufacturero de zapatos en New England consume 12.000 lbs. de Chondrus por año, esta cifra resulta en sí elocuente de la importancia que puede representar la industria de las algas en la del cuero y su manufactura; es posible predecir la posibilidad de utilización de los extractos de IRIDEA en éstos usos.

i) Algas y la industria del papel. Con el fin de preservar el papel de arroz los chinos en tiempos antiguos lo cubrían con una fina capa de agar para hacerlo más durable, especialmente en la manufactura de sombrillas y abanicos.

j) Algas en la fotografía. En 1882, Niéce propuso la sustitución de la gelatina por agar en la preparación de placas fotográficas necesarias en los países tropicales.

k) Algas y materiales estratégicos. Algas de la familia de la Laminaria fueron usadas por los alemanos durante la I Guerra Mundial para fabricar granadas aprovechando la propiedad que tiene el alga de hincharse cuando se pone en contacto con el agua, el sistema desplazaba un percutor que rompía una ampolla de ácido sulfúrico poniéndolo en contacto con clorato de potasio, este tipo de granada fué usado de preferencia en los días lluviosos y para bombardear puertos y ríos.-

CONCLUSIONES GENERALES

- 1°) Nada puede deducirse del color, índice de refracción y pH de los extractos de ficocoloide obtenidos a diferentes temperaturas, pues están sujetos a numerosas variaciones de naturaleza imprevisible.
- 2°) Las soluciones de ficocoloide se acidifican cuando son almacenadas.
- 3°) La velocidad de solubilización en agua del precipitado filamentososo de Irideficina reparado por precipitación con alcohol isopropílico decrece a medida que se eleva la temperatura de extracción.
- 4°) Se observa un aumento gradual en la densidad de los extractos de ficocoloide obtenidos a temperaturas crecientes.
- 5°) Los extractos de ficocoloide obtenidos a 80, 90, 100 y 110° C muestran una fluorescencia verde-azulada cuando son iluminados con luz ultravioleta, tanto más intensa cuanto más alta es la temperatura de extracción; es muy pronunciada en el de 110° C.
- 6°) La viscosidad de los extractos de ficocoloide aumenta gradualmente con la temperatura de extracción hasta los 90° C cayendo por encima de esta temperatura.
- 7°) El método elaborado por Rice para medir el poder de suspensión de la carragenina basado en la cantidad de oxalato de calcio que puede ser mantenido en suspensión por una cantidad dada de carragenina, resulta inadecuado para medir el poder de suspensión del ficocoloide extraído de la *Iridaea Cordata*; las modificaciones que se introdujeron a ese método tampoco dieron resultado satisfactorio.
- 8°) El poder de suspensión del sistema: chocolate en leche al 2,5% usando como estabilizante ficocoloide o sus sales se determinó en dos formas: a) observando si se produce sedimentación del chocolate en un tiempo de 24 horas, tomándose como poder de suspensión la cantidad mínima de producto activo (ficocoloide o sus sales) capaz de

impedir la sedimentación del chocolate; b) centrifugando el sistema durante un tiempo conocido a un número de revoluciones también conocido y refiriendo la altura de los sedimentos a un sistema sin producto activo que había sido tratado en la misma forma y que se tomó como referencia.

9°) Los métodos de determinaciones del poder de suspensión de cacao en leche demuestran que el floculoide y sus sales son activos agentes suspensoros.

10°) Las concentraciones mínimas de floculoide o sus sales (expresadas en gramos de extracto seco por cada 100 ml. en el sistema) capaces de impedir la sedimentación del chocolate en leche al 2,5% son:

Para floculoide	0,03
" "	sal de Mg 0,04
" "	sal de Ba 0,05
" "	sal de Ca 0,05
" "	sal de K 0,07
" "	sal de NH_4 0,10

11°) El floculoide demostró ser más activo que sus sales y que el agar como agente suspensor, requiriendo sólo 0,03 en peso del mismo para suspender una dispersión de cacao al 2,5% en leche de acidez 0,9 gramos de ácido láctico por litro.

12°) El floculoide extraído de la *Iridia cordata* a temperaturas comprendidas entre 40 y 110° C no gelifica ni aún a altas concentraciones y bajas temperaturas.

13°) Puede sustituirse el sodio del floculoide por otros cationes agregando sales de los mismos en altas concentraciones y precipitando con alcohol isopropílico. Se obtuvieron así las sales de potasio, calcio, magnesio, bario y amonio del floculoide.

14°) Las sales de magnesio, bario, calcio, potasio y amonio del floculoide

son activos agentes suspensores.

- 15°) Las sales de potasio, calcio, bario, magnesio y amonio del ficocoloide extraído de la *Iridaea Cordata* forman geles tanto más firmes cuanto mayor es la concentración de las mismas.
- 16°) El límite mínimo de gelificación es de 1% para las sales de potasio, bario, magnesio y calcio y 2% para la sal de amonio.
- 17°) La concentración de sales influye favorablemente en el poder de gelificación.
- 18°) Las sales de potasio, calcio, magnesio, bario y amonio no pueden purificarse por precipitaciones con alcohol isopropílico pues pierden sus propiedades gelificantes.
- 19°) Las sales de potasio y bario pueden purificarse favorablemente por congelamiento.
- 20°) Las sales de magnesio, calcio y amonio necesitan para su gelificación mayor concentración de sales que las de potasio y bario.
- 21°) Los geles formados son todos termoreversibles y resistentes a la descomposición a una temperatura ambiente.
- 22°) El ficocoloide extraído de la *Iridaea Cordata* puede servir como estabilizante del chocolate en leche, como espesante del mismo y posiblemente como encolante de textiles, en la industria del papel, en la industria de las pinturas al agua, etc. Sus sales, aparte de los usos indicados anteriormente para el ficocoloide, tienen la deseable propiedad de formar geles.

-BIBLIOGRAFIA-

- 1)LUZZATI.Extracción del ficocoloide de la IRIDEA CORDATA.Tésis (1953)
- 2)STEINITZ S.Estudio del método de extracción y valoración del ficocoloide extraído de la IRIDEA CORDATA.
- 3)BUCHMAN PERCIVAL y PERCIVAL.Estructura del polisacáridos del Chondrus Crispus J.Chemical Society (Londres)51-4-(1943).
- 4)HAAS P. Sulfatos otóroos del carrageen Biochem.Journal 15p469 (1921)
- 5)YOUNG y Rice J.Biol Chem.156:781. 1944.
- 6)ROSE y COKE.El poder de suspensión y la viscosidad de la carragonina. Canadian Journal of Research.27-F.323 (1949)
- 7)RICE F.A.H. Un método para medir el poder estabilizante de la carragenina.Canadian Journal of Research 24-b 20 (1946)
- 8)HAAS y HILL.Sobre la carragonina.Annal Applied Biol Journal 7-352-362 (1921)
- 9)RUSSEL WELLS.Constitución de la pared celular del carrageen.Biochemical Journal 16-578 (1922)
- 10)HARWOOD-El electróli coloidal del Carrageen.J.Chem.Society 123 p2254 (1923)
- 11)BUTLER M.Algunas propiedades del complejo polisacarido,extraído del Chondrus Crispus Biochem Journal 28-758 (1943)
- 12)BARON.Estudio de la constitución del ficocoloide de la IRIDEA CORDATA Tésis (1954)
- 13)GOLDSTON J.Preparación y propiedades-Food Industries 21-730-3(1949)
- 14)KIRSK y OTTMER.Enciclopedia de Química Industrial tomo 12 pág.121.
- 15)ANNUAL Report of the Smithsonian Institution (1941)
- 16)BUTLER M.Variación de composición del producto con las estaciones. Biochem Journal 30-1338-44 (1936)
- 17)Industria Florociente del Moss.Usó del Moss en la alimentación.Business Week p.19-D' 21 (1946)

COPY BA

18) Preparación de Iridoficina-Economic Botanic Tomo 1 pág.69-97.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]