

Tesis de Posgrado

Determinación de manitol en algas marinas

Velasco, Dora Celia

1960

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:

Velasco, Dora Celia. (1960). Determinación de manitol en algas marinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1052_Velasco.pdf

Cita tipo Chicago:

Velasco, Dora Celia. "Determinación de manitol en algas marinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1052_Velasco.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION DE MANITOL EN ALGAS MARINAS

DORA CELIA VELASCO

Res de Terris: 1052

RESUMEN PRESENTADO PARA OPTAR AL TITULO DE

DOCTORA EN QUIMICA

Las algas macroscópicas y zosteras habitan en la zona litoral contribuyendo a la formación de sustancias al igual que el fitoplancton, siendo los únicos organismos vegetales de origen marino que influyen en la economía del hombre .

Pueden ser usadas directamente por el hombre en su alimentación o como forraje en la alimentación de animales domésticos y abono en la agricultura.

En la industria constituyen una materia prima para la obtención de numerosos productos derivados orgánicos y minerales: industria alimentaria, química y farmacéutica .

Las posibilidades de múltiple aplicación de las algas, son debidas a su composición química especial:

Diversos compuestos hidrocarbonados:

ácido alginico, laminarina, fucoidina, manita y gelosa,

la celulosa se halla en proporción de 2,1% y 10,3%

en la materia seca.

Proteínas: poseen como término medio en N₂ de 1,95% en algas pardas y de 3% en algas rojas.

Sustancias grasas: lípidos los principales aceites extraídos son ácido palmítico, ácido estearico y ácido oleico

Sales minerales: las mas importantes son las de sodio, potasio, bromo y iodo.

Vitaminas: esto varia con la especie, entre las vitaminas B₁, C, ácido nicotínico, etc.

La proporción de estos componentes para con una misma clase de alga varian con diversos factores:

Grado de actividad fotosintética; ritmo, edad de crecimiento y esporogenesis; temperatura, salinidad y profundidad del agua; latitud, geográfica y corrientes y cantidad y naturaleza de los nutrientes; diferenciación topográfica del talo.

Desde el punto de vista sistemático las algas pertenecen al grupo Thallophita, es decir criptogamos cedulares dentro del cual forman la sección Algae que comprende varias clases, ordenes y familias.

Pero en la algología moderna existen controversias y dificultades respecto a la parte sistemática, de donde igualmente la división de las lagas en grupos taxonomicos se realiza en base a la naturaleza del pigmento dominante, a las características del talo, a la organización de los órganos de reproducción y al ciclo sexual.

Según esto se tiene las siguientes clases :

Chlorophyceae ò algas verdes

Phacophyceae ò algas pardas

Rhodophyceae ò algas rojas

Myxophyceae ò algas azules-verdes

En base a la importancia que tienen estos productos en la economía del hombre, varios países han tratado de obtener los porcentajes en que se encuentran dichos productos en las distintas clases de algas.

De allí que Inglaterra ha sido uno de los primeros países que han logrado determinar los cambios que los factores antes mencionados provocan en un mismo tipo de alga para un mismo producto.

La riqueza en algas del mar que bordea la Costa Patagónica, ha motivado en interés, especial por conocer la composición de la mismas y su variación estacional.

En el presente trabajo se determinan las variaciones que sufre el contenido de manitol en algas pardas durante los distintos meses del año.

Habiéndose comprobado que el método de Malaprade, según antecedentes bibliográficos y trabajos experimentales efectuados, es el más adecuado para la determinación de manitol en algas; es el que se ha aplicado para este trabajo experimental.

El fundamento de este método es el siguiente:

El ácido periódico en solución acuosa es un oxidante enérgico que reacciona en frío con el manitol; por lo tanto se agrega un exceso de ácido periódico y se titula el ácido periódico no reducido con $S_2O_3Na_2$, de donde se deduce que el ácido periódico que se redujo es proporcional a la cantidad de manitol presente, según las siguientes ecuaciones:



Las determinaciones de manitol fueron efectuadas en algas pardas en especial sobre *Macrocystis Pyrifera*, *Lesònia Fascia* y *Lesònia Flavicans*. Todas ellas cosechadas en la Ria de Puerto De-seade por personal del Instituto Tecnòlgico que allí se encuentra.

Una vez obtenidas en esta forma, las muestras son secadas entre 50 C a 60 C .

A continuaciòn se trituran en molino a martillo, y luego se vuelven a dessecar entre 50 C y 60 C.

Recien entonces se muelen en molino a bola, obteniendese así las algas en forma de fino polvillo.

La parte experimental consiste:

A la muestra 0,2gr. de alga se le agrega 5cc de ácido sulfùrico 0,1N y 5cc de ácido periòdico 0,1M. exactamente después de un minuto se agrega ioduro de potasio 2-3gr. y SC_4H_2 20cc Inmediatamente después se titula el iodo liberado con soluciòn de $S_2O_3Na_2$ Paralelamente se efectua un ensayo en blanco.

Como un mol de manitol = 5 moles de I_2 = 10 moles de $S_2O_3Na_2$ 1N

tenemos finalmente que un mol de manitol corresponde a 10 moles de $S2O3Na2$.

Las muestras que se han usado fueron cosechadas entre los años 1953 y 1954.

Comentarios:

En general observase escasa variante en el transcurso del año; a diferencia de los datos obtenidos sobre manitol en Inglaterra sobre algas cosechadas en sus costas .

Esta particularidad puede atribuirse a los diferentes factores especialmente de orden climático que influyen en éstas algas obtenidas en la Ría de Puerto Deseado, Sur Argentino.

Los datos oscilan para la *Macrocystis Pyrifera* entre 3,86% como máximo 3,20%, registrándose estos máximos y mínimos en Enero y Mayo respectivamente

En el caso de la *Lesonia Flavicans*, se registró un máximo en Febrero 3,19 % y un mínimo en Noviembre de 2,81 %.

En Lesenia Fascia se observa un máximo en Octubre
con 2,99 ¢ y el mínimo en Febrero con 2,73 ¢.

Holger Schuster *Aug 2/34*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION DE MANITOL EN ALGAS MARINAS

DORA CELIA VELASCO

TESIS: 1052

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE

DOCTORA EN QUIMICA

Dedico este trabajo

a mis padres

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento al padrino de esta tesis Dr. Adolfo L. Montes y al Dr. Andrés Fortunato quién con sus valiosos conocimientos sobre este tema han hecho posible la realización de éste trabajo.

Valor utilitario de las algas,- (1)(2)(3)

Las algas macroscópicas y zosteras habitan en la zona litoral del mar, además de contribuir a la formación de sustancias orgánicas al igual que el fitoplancton, son los únicos organismos vegetales que influyen directamente en la economía del hombre, puesto que pueden ser usados por él sin la intervención de otros organismos que actúan en el círculo biológico de transformación de la materia. De allí el doble papel utilitario que las algas presentan en la bioeconomía del mar y en la economía del hombre.

a.- En el mar;

- 1 - Forman una banda litoral de protección natural contra la erosión de las orillas.
- 2 - Ofrecer abrigo y alimento a los organismos fitófilos.
- 3 - Participar en la formación de atolones, arrecifes y barreras de coral.
- 4 - Contribuir como agentes biológicos a la purificación de las aguas contaminadas de la región costera frente a las zonas urbanas.
- 5 - Construir después de su muerte un detrito orgánico que

sirve ya sea como alimento a los organismos detritívoros o bien como reserva de sustancias nutritivas, que al mineralizarse se reintegran al circuito general de la materia.

b.- En el hombre;

En la economía del hombre las especies de algas sedentarias constituyen el principal recurso biológico vegetal del mar que presenta un valor de utilidad muy amplio. Se conocen actualmente más de 400 posibilidades de utilización de las algas evidenciándose su valor utilitario ya sea como producto en estado fresco o como producto industrializado.

En el primer caso las algas son utilizadas directamente por el hombre en su alimentación o como forraje para los animales domésticos y abono en la agricultura.

En el segundo constituyen para la industria una materia prima que sirve para la obtención de numerosos productos derivados orgánicos y minerales, utilizados a su vez en la industria alimentaria, química y farmacéutica.

Las posibilidades de múltiple aplicación de las algas son debidas a su composición química especial. Las algas marinas contienen sustancias coloidales de composición compleja tales como

ácido alginico algas pardas y rojas y gelosa algas rojas que tienen la propiedad de formar por extracción y concentración productos de alta viscosidad. Estas sustancias obtenidas industrialmente son conocidas en el comercio bajo la denominación de:algina,agar-agar y carragenina.-

Las investigaciones bioquímicas han mostrado que casi todas las especies sedentarias pueden construir una materia prima industrial valiosísima por su contenido de diversos compuestos hidrocarbonados,proteínas,grasas,vitaminas y minerales.

Características generales de las algas.-

Desde el punto de vista sistemático las algas pertenecen al grupo Thallophyta,es decir criptógamos cedulares dentro del cual forman la sección Algae que comprende varias clases,órdenes y familias.

Las algas sedentarias son plantas de cuerpo vegetativo no diferenciado pues carecen de raíz,tallo y hojas;dicho cuerpo de formas y tamanos diversos conatituye el denominado talo,quién está formado por células clorofilicas que contienen también otros pigmentos de distintos colores,es permeable y el 67% a 90% de su cuerpo está constituido por agua. Morfològicamente el talo de las algas supe-

riores se dividen en: órgano de fijación o bulbo, estipa o varilla de forma más o menos cilíndrica y lamina o fronda que constituye el órgano de reproducción, absorción, elaboración y acumulación de las sustancias nutritivas.

La composición química varía con la extracción, profundidad, salinidad y latitud geográfica teniendo algunas especies la capacidad de retener en los líquidos internos del talo sustancias disueltas en una concentración mayor que en el agua del mar, por ejemplo compuestos de iodo y potasio.

Clasificación de las algas.-

Las especies de algas han sido agrupadas siguiendo el mismo criterio de clasificación de los recursos biológicos marinos, es decir tanto desde el punto de vista sistemático y ecológico, como también en relación con su composición química y valor utilitario en la economía del hombre.-

Pero en la algología moderna existen todavía controversias y dificultades respecto a la parte sistemática, de donde usualmente la división de las algas en grupos taxonómicos se realiza en base a la naturaleza del pigmento dominante, a las características del talo, a la organización de los órganos de reproducción y al

ciclo sexual. En general la mayoría de las especies de algas macroscópicas sedentarias que tienen utilización en la economía del hombre pertenecen a las siguientes clases:

Chlorophyceae o algas verdes

Phaeophyceae o algas pardas

Rhodophyceae o algas rojas

Myxophyceae o algas azules-verdes

Factores de distribución latitudinal de las algas.-

1-Temperatura media mínima de las aguas superficiales.

2-Corrientes marinas y grado de salinidad de las aguas.

3-Naturaleza y extensión del substrato específico factor edafológico.

4-Duración de la estación cálida.

En general existen especies propias de los mares de las zonas polar, subpolar, templada y tropical, así como también especies cosmopolitas, por ejemplo; las algas pardas especialmente las laminareáceas son características de las aguas frías siendo su principal área de distribución las regiones circundantes del Ártico y Antártico.

Cómposición química de las algas.-

Generalmente el talo de las algas marinas contiene agua en una proporción que varía entre el 75% y 85%, el resto de 15% a 25% o materia está constituido por diversos compuestos orgánicos y sales minerales.

El líquido celular de las algas difiere en su composición de la del agua del mar. Mientras que ésta contiene apreciables cantidades de cloruro de sodio y en proporciones muy reducidas cloruro de potasio y iodo, en el líquido celular predominan entre los componentes minerales los compuestos de potasio y iodo.

El contenido en materias orgánicas oscila entre el 65% y el 80% del peso de la materia seca, el 20% a 35% restante corresponde a las cenizas.

Los compuestos que caracterizan las algas son los orgánicos y minerales, de su naturaleza y proporción dependen el valor nutritivo y las posibilidades de utilización industrial de las especies en la economía del hombre.

En general todas las especies de algas experimentan durante las estaciones del año variaciones en su composición química, relacionándose ésta, por un lado con la especie en sí y el metabolismo indi-

vidual y por otro lado con los caracteres físico-químicos del ambiente marino.

Los principales factores son:

- 1-Grado de la actividad fotosintética de las plantas, la respiración y acumulación de las sustancias de reserva.
- 2-Edad, ritmo de crecimiento y esporogénesis
- 3-Temperatura, salinidad y profundidad del agua.
- 4-Cantidad y naturaleza de los nutrientes.
- 5-Latitud geográfica y corrientes.
- 6-Diferenciación topográfica del talo.

De las materias orgánicas contenidas, algunas son parcialmente solubles y otras insolubles e incluyen en su totalidad hidratos de carbono, proteínas y grasas, siendo los más importantes los primeros; entre éstos cabe destacar el ácido alginico, la laminarina, la fucoídina, la manita y la gelosa, además las algas contienen celulosa en una proporción de 2,1% a 10,3% en la materia seca.

El ácido alginico hallase especialmente en las algas pardas formando parte constituyente de la membrana celular. Es un complejo orgánico constituido por polímeros del ácido d-manurónico; la fórmula bruta sería de acuerdo con algunos autores $(C_6H_8O_6)_n$ y $(C_6H_{10}O_7)_n$ según otros, donde n tendría un valor que oscila entre 80 y 83.

Las variaciones en contenido en ácido alginico son de gran amplitud. En primer lugar hay variaciones dentro de la misma especie y en el mismo individuo, es decir según las partes del talo de las cuales se efectúa la extracción. En segundo lugar hay variaciones estacionales muy características.

Otro compuesto del mismo grupo en las algas pardas es la laminarina un polisacàrido de fórmula $(C_5H_{10}O_5)_n$ que constituye una sustancia de reserva, siendo su papel en el metabolismo de las algas todavía desconocido. Se obtiene como subproducto en la extracción de los alginatos y tiene la propiedad de formar por hidrólisis glucosa y por fermentación alcohol.

El contenido de laminarina se halla en relación inversamente proporcional con el contenido en ácido alginico.

La manita es un hexaalcohol $C_6H_{14}O_6$ que se acumula como sustancia de reserva en la mayoría de las especies de algas pardas. Su formación se halla en directa relación con la intensidad de la actividad fotosintética y parece que es el primer producto resultante de la misma.

El contenido de manitol varia según la especie, entre 3% y 25% habiéndose comprobado sus valores máximos durante los meses de verano. Además existen variaciones cuantitativas según distintas partes del talo o de la estipa.

La fucoidina es un compuesto de la fucosa (galacto-metilosa) y tiene la propiedad de formar soluciones viscosas.

Su contenido varia en las especies de algas pardas entre 4% y 8%, registrándose los valores máximos en los meses de otono.

Las algas rojas encierran en las células de su talo sustancias mucilaginosas cuyo principal constituyente es un etil-sulfato de un polímero de la d-galactosa y este compuesto contiene aproximadamente 65% de galactosa. Las sustancias mucilaginosas tienen la propiedad de formar por ebullición y enfriamiento jaleas de mayor o menor consistencia según la cantidad de sales que contiene.

El contenido de polisacáridos de las especies de algas rojas es muy variable. Los polisacáridos (gelosa) constituyen la materia prima de base en la elaboración del agar-agar que se obtiene comunmente de las especies pertenecientes a los géneros: Gelidium, Gracilaria, Eucheuma, etc.

El rendimiento del agar-agar varia entre el 55% y 65% con respecto al peso total de las algas desecadas. Este producto derivado es un complejo de polisacáridos de elevado peso molecular, en cuya constitución se han determinado residuos de d-galacto-piranosas, l-galactosa y sulfatos.

Además de los productos mencionados las algas contienen sustancias proteicas y grasas en proporción variable, se indica como término

medio un contenido en nitrògeno de 1,95% en las algas pardas y de 3% en las algas rojas, datos que en las ùltimas aumenta su valor nutritivo.

Generalmente el contenido en proteïnas varïa segùn las estaciones del aïo y estado del metabolismo individual de las algas.

El contenido en sustancias grasas (lïpidos) varïa en las algas comestibles entre 0,40% y 3,70% (materia seca) y la mayoría de las especies acumulan las grasas como material de reserva.

Los compuestos principales de los aceites extraïdos son : àcido palmítico, àcido esteàrico y àcido oleico.

Las algas marinas se destacan tambièn por su elevado contenido en sales minerales y entre èstas las màs importantes son las de sodio, bromo, potasio y iodo. El contenido en potasio varïa en las especies de algas pardas entre 0,5% y 2,0% y la estipa presenta cantidades mayores que la làmina. Ademàs hay variaciones cuantitativas segùn las estaciones del aïo con valores màximos durante los meses de invierno y primavera. El contenido de los compuestos de iodo es muy variable pero siempre se mantiene dentro de proporciones reducidas.

Dentro de todos los organismos marinos las algas presentan al màs alto contenido en iodo y dentro de èstas, las algas pardas son màs ricas que las algas rojas y verdes. Las variaciones en el contenido de iodo parecen ser independientes de las del iodo contenido en el mar

y dependen principalmente del metabolismo individual, ciclo biológico y grado de concentración de las sales contenidas en el jugo celular. También se registran variaciones cuantitativas en el mismo individuo según las distintas partes del talo. Por último en las algas marinas se encuentran todos los complejos vitamínicos principales que son de importancia en la nutrición del hombre.

Entre éstos se han determinado las vitaminas: A, B1, C, D, E, F, ácido nicotínico, ácido pantoténico y riboflavina.

En general el contenido vitamínico varía con la especie, estación del año y profundidad del agua; comprobándose que el contenido de las vitaminas B1 y C es máximo en las algas de superficie y de la región litoral.

El ácido nicotínico en las algas verdes alcanza una mayor proporción que en otros organismos marinos. Desde el punto de vista de su valor nutritivo en la alimentación del hombre las algas y sus productos derivados constituyen un alimento rico en hidratos de carbono de fácil digestión y al mismo tiempo un alimento protector por su alto contenido en proteínas y en compuestos de iodo.

Los extractos mucilaginosos de algas tienen el mismo valor nutritivo que las algas frescas y el valor energético más alto lo alcanzan las algas desecadas y harinas, ya que estos productos constituyen un

alimento concentrado en el cual predominan los hidratos de carbono y las sales minerales, con un valor igual a los granos de cereales (avena) .

Importancia económica de las algas.-

a.-La producción de algas en diversos países

La importancia de las algas no se destaca por la totalidad de la cantidad extraída, sino por el valor de las mismas como materia prima de numerosas aplicaciones en la alimentación del hombre, agricultura e industria. Es así como las algas constituyen desde el punto de vista económico industrial, el objeto de una explotación de calidad.

Las especies de valor comercial se obtienen sea como producto natural del mar por recolección en la región costera, o bien como producto resultante de procedimientos culturales en golfos, estuarios, desembocaduras de los ríos, lagunas y estanques litorales. En general las cantidades extraídas se registran en las estadísticas de pesca de diversos países, sea como producto fresco (bruto) producto desecado (deshidratado) o producto calcinado (cenizas) y por último como productos derivados de la industria (agar-agar y algina) .

El máximo productor de algas es el Japón, sobre la base de los da-

tos estadísticos de la FAO, la producción bruta media para un período de 14 años (1930-1943) se puede estimar aproximadamente en 480.570 toneladas anuales, siendo las principales especies explotadas las pertenecientes a los géneros: Laminarina, Undaria, Porphira, Gelidium y Gloiopeltis.

En el sector Atlántico-Europeo los principales centros de extracción e industrialización de las algas se encuentran a lo largo de las costas de Noruega, Gran Bretaña, Dinamarca y Francia.

En otros países tales como México, Chile, India, URSS, Australia y Nueva Zelanda, la explotación comercial de las algas se halla concentrada en la industria del agar-agar.

b.-Las algas en la alimentación del hombre.

El valor nutritivo de las algas se manifiesta por el contenido elevado en hidratos de carbono y por el aporte de vitaminas y sales minerales.

La utilización como alimento es debida en gran parte al contenido mucilaginoso de las membranas de las células del talo, ricas en pectina y hemicelulosa, que por cocción y enfriamiento se obtiene del talo un extracto de aspecto gelatinoso que por sus cualidades especiales tiene numerosas aplicaciones en las regiones europea y norteamericana estos productos derivados alcanzan el máximo valor comercial

en la industria alimentaria como estabilizadores en la preparación de helados, dulces, cremas, conservas de carne y clarificadores de bebidas. En Noruega se producen harinas de algas pardas que mezcladas con la harina de cereal se emplea en la fabricación del pan .

Además las algas desecadas representan un producto alimenticio que puede reemplazar a otros alimentos vegetales en la nutrición humana, sea bajo forma de sopas o como salsas en Japón, China, Filipinas, Indochina, Hawai e islas del archipiélago Malayo donde las algas constituyen un alimento popular y son consumidas al estado fresco, desecado o como extracto preparado con diversos condimentos.

c.-La utilización de las algas en la agricultura.

La importancia de las algas en la economía agrícola se evidencia por su utilización como alimento para animales domésticos y como fertilizante en el mejoramiento de los terrenos de cultivo. Las algas se suministran como alimento fresco, desecado o como harina que se mezcla generalmente con otros alimentos forrajeros en proporción aproximada del 10%.

La utilización de las algas como fertilizante en la agricultura puede ser como algas desecadas directamente o algas fermentadas

(en este caso suele mezclarse con fosfatos, constituyendo así un abono muy eficaz para el mejoramiento de los terrenos arenosos). La capacidad fertilizante es debida a la cantidad de nitrògeno y fosfatos, como así también a la presencia de algunos elementos en proporciones muy reducidas: manganeso, boro, bario, etc. que influyen favorablemente en el crecimiento de las plantas.

Las sales minerales extraídas de las algas pueden reemplazar a los fertilizantes a base de potasio. En la tècnica industrial hay dos mètodos: el primero denominado de carbonizaciòn, permite la obtenciòn de sales de potasio y iodo, quedando como producto secundario carbòn decolorante; mediante el segundo mètodo, que se realiza en base a una fermentaciòn previa de las algas y luego tamizado, filtraciòn, evaporaciòn, cristalizaciòn y enfriamiento del residuo fermentado, se obtiene ademàs de sales de potasio en una concentraciòn de 95% a 98% y iodo, diversos productos orgànicos como àcidos grasos, acetona, etc.

é.-La industria del agar-agar.-

El tèrmino agar-agar es de origen malayo y se usa en las regiones del archipièlago Malayo para denominar a las algas comestibles de gènero Eucheuma. Actualmente por extensiòn este tèrmine se aplica al extracto obtenido de las algas rojas, las que a su vez son de-

designadas en la tecnología industrial con el término de "agarofitas" o "agarfitas".

Desde el punto de vista químico, el agar-agar según la definición de Tseng es un extracto no nitrogenado, seco y amorfo de aspecto gelatinoso obtenido de las especies gelidium o de otras agarofitas, siendo un éster sulfúrico con una galactana lineal, insoluble en agua fría, pero soluble en agua caliente, el cual en soluciones del 1% precipita entre 35°C y 50°C en forma de un gel firme y funde entre 80°C y 100°C. En cuanto a su composición, el agar-agar es un complejo constituido principalmente por glúcidos polisacáridos y término medio contiene:

Agua.....	15% a 25%
Proteínas.....	0,8% a 3,0%
Lípidos.....	0,3% a 0,5%
Glúcidos.....	60% a 75%
Azufre.....	0,9% a 1,2%
Cenizas.....	3,0% a 5,0%

El agar-agar difiere por su composición química y propiedades físicas de la gelatina propiamente dicha que es un derivado proteico .

El punto de gelificación del agar-agar varia con la especie en sí,

pero dentro de la misma especie existen variaciones debidas al método de extracción, al grado de concentración y al tiempo transcurrido desde su elaboración. También por la modificación del pH puede variar el punto de gelificación; así por la adición de pequeñas cantidades de alcohol, glicerina, sacarosa o glucosa como la de ácidos capaces de producir un pH mayor que 2 aumenta la rigidez del gel.

Por hidrólisis se obtiene del extracto un monosacárido que es galactosa, que varía cuantitativamente según la especie.

Brevemente descripta, la técnica de extracción que utilizan las plantas industriales de EEUU, México, Australia, etc., comprende las siguientes etapas:

- 1-Desecación de las algas sin dejar que se blanqueen.
- 2-Lavado de las algas desecadas para eliminar impurezas y materias extrañas. Luego inmersión de las mismas en tanques con agua dulce de 12 a 24 horas para su desmineralización parcial.
- 3-Cocción de las algas desmineralizadas en autoclave, durante 6 horas a una presión de 1 kg/cm² en una solución diluida de agar-agar. Este proceso se repite dos veces más antes de desecar las algas.
- 4-Clarificación y filtración del extracto obtenido.
- 5-Transvase del extracto en tubos abiertos para su gelificación

- . que se produce a las 24 horas de permanencia.
- 6-Trozado del gel obtenido y colocación de los pedazos en recipientes o rejillas metálicas.
 - 7-Ubicación de los recipientes en cámaras de congelación a una temperatura de -10°C durante 48 horas.
 - 8-Descongelación del gel para la eliminación del agua del lavado que contiene impurezas insolubles.
 - 9-Deshidratación parcial de los trozos por acción del aire caliente.
 - 10-Blanqueado de los mismos mediante una solución de hipoclorito al 1%.
 - 11-Lavado de los trozos blanqueados en agua corriente dulce.
 - 12-Deshidratación al aire caliente hasta la obtención del producto final que contiene entre 20% a 35% de agua.

El agar-agar se utiliza principalmente en la bacteriología como caldo de cultivo y en la industria alimentaria como estabilizador y clarificador gracias a la capacidad de gelificación que posee. Además tiene aplicación en medicina como laxante y anticoagulante sanguíneo; en prótesis para impresiones dentales, en la industria textil como material de apresto y en la industria fotográfica en la obtención de emulsiones de finísimo espesor para las películas.

e.- La industria de la algina.-

La algina es un producto coloidal que forma parte de la membrana celular de las algas pardas y está constituido por sales del ácido alginico alginato de amonio, sodio, calcio y cromo .

La extracción del producto industrial se basa en el principio de que la algina natural es probablemente una combinación de alginato de calcio y ácido alginico, la cual es insoluble en agua pero es fácilmente convertida en sal soluble por acción del carbonato de sodio; posteriormente el ácido alginico es precipitado de esta masa por la adición de un ácido mineral fuerte (ácido clorhídrico) A continuación se aplican tratamientos de purificación y blanqueado y por tratarse de un ácido inestable es llevado al estado de alginato de sodio, amonio, calcio, etc.

La algina es un producto muy viscoso, sobrepasando la viscosidad del almidón y de la goma arábiga; además tiene la propiedad de no coagular por la acción del calor, no se embebe en el agua y es insoluble en ácidos minerales o alcohol diluido. Estas cualidades aumentan enormemente las posibilidades de utilización de las algas en la industria química de productos plásticos. Las principales aplicaciones de la algina en diversas ramas industriales son:

- 1-Material plástico sustituto de celuloide, ebonita y celofán

2-Estabilizador en la obtención de productos de confitería y lechería.

3-Fijador en productos de pinturería y tintas de imprenta.

4-Material de apresto en la industria textil.

5-Material plástico en las impresiones dentales.

6-Aislador e impermeabilizador.

7-Aplicaciones en la medicina: laxante, neutralizador y amortiguador de ácidos, y como hemostático en el tratamiento de las úlceras.

f.-Otras aplicaciones de las algas.-

Las algas y sus extractos orgánicos y minerales tienen otras aplicaciones en la medicina, industria farmacéutica y cosmética, etc.

La laminarina constituye una materia prima que puede servir en la obtención de glucosa, alcohol y colas de pegar.

El manitol tiene su principal aplicación en la elaboración de resinas artificiales y en la industria de materiales plásticos.

Por último las algas desecadas producen por procedimientos industriales de destilación; gas de alumbrado, aceites, cresotas y carbón.

g.-El rendimiento industrial de las algas.-

Este varia con la especie, época de recolección, región geográfica de procedencia, producto comercial que se desea elaborar y el tratamiento técnico de extracción utilizado.

Por ejemplo de 1.000 toneladas de algas pardas al estado fresco se obtiene término medio:

80 a 90 toneladas de algina bruta.

40 toneladas de sales de potasio.

30 toneladas de residuos minerales

0,5 toneladas de compuestos del bromo.

1 tonelada de iodo.

De la misma cantidad de alga se puede extraer por procedimientos técnicos de destilación:

28 m³ de gas de alumbrado.

3.530 litros de aceite de nafta.

8.145 litros de aceite de alumbrado.

10 litros de aceite de parafina.

1.300 kg de iodo.

Cribb estima que de 8 a 10 toneladas de la misma especie al estado fresco se obtiene 1 tonelada de algas desecadas al aire y esta cantidad contiene 200 kg de ácido alginico aproximadamente. El rendimiento en agar-agar de las especies agarófitas desecadas al sol

se estima entre 12% a 43%.

MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA

Acidez de los ácidos.

1.- Método de Melanrace (4)(5)

habiéndose comprobado que este método, según antecedentes bibliográficos y trabajos experimentales efectuados, es el más

exacto, se describirá a continuación con el detalle que corresponde a los otros métodos.

El ácido periódico es en solución un poderoso oxidante energético que reacciona en frío con el manitol, y sobre otros polialcoholes inferiores: eritrita, glicerina y glicol.

La oxidación de los polialcoholes en exceso sobre el ácido periódico

se hace en una solución de I_2O_5 0,5 g en 5 ml de

H_2SO_4 al 10% en frío, 1 a 2 gr del polialcohol estudiado.

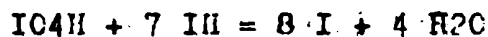
Después de un determinado tiempo se agrega 5 gr de KI y

luego se titula el I_2 liberado con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,2 N.

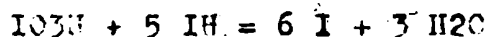
Polialcohol estudiado	al de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,2 N	
	I_2 agregado después de la mezcla	I_2 agregado a los 25 minutos después de la mezcla
en blanco	13,3	13,3
glicol	13,7	13,8
glicerina	13,3	13,7
eritrita	13,9	13,7

manitol	15,9	13,7
sorbitol	14,8	13,7
sacarosa	14,8	13,7
lactosa	14,8	13,7

en todos los casos se llega a la lectura mínima de 13,7 ml. Estos resultados se expresan fácilmente en base a que: 1 mol de IO₄H libera 8 moles de I según:



Si esta molécula es reducida al estado de IO₃H libera sólo 6 I:



En base a esto se llega a la conclusión, que todas las sustancias agregadas han reducido cuantitativamente al IO₄H al estado de IO₃H.

Esto fué verificado en el caso del manitol: una mezcla hecha en las proporciones de 1 mol de manitol a 2,54 moles de IO₄H, neutralizada por IK en presencia de fenoltaleína, se evapora al vacío en frío. Vemos que se depositan cristales de IO₃H puro.

concentración mucho más elevada la reducción va más le-

jos, hasta IX, que reacciona entonces sobre el IO3H no reducido liberando I2. Se ha encontrado para el caso del manitol la concentración a partir de la cual aparece I2.

Mezclando en frío soluciones de manitol 100 gr l y IO6H5

gr l en las siguientes proporciones:

	ml de sol. de manitol	ml de sol. de IO6H5	gr de IO4H por lt. de sol.
1	5	2	57
	5	3	75
3	5	4	88,6
4	5	5	100
5	5	6	109
	5	7	116,6

mezcla libera color pero no apareció I2, por lo tanto se agregó a cada ensayo 1 ml de SO4H2 al 10 %, apareciendo el Iodo recién a las 48 horas en cantidad creciente del 1 al 6.

realizó otra prueba dejando durante 4 días la siguiente mezcla: 2 gr de IO4H en 25 ml de H2O y más 2,5 ml de solución de manitol 200gr lt .Como no apareció durante ese lapso Iodo, se deduce que la reducción no va más allá de la pro-

ducción del iodo en medio relativamente concentrado.

b-acción del ácido periódico en exceso sobre los polialcoholes

Se añade a una solución de ácido periódico una cantidad tal de polialcohol, que no reduzca a todo el ácido periódico, se constata que la cantidad de ácido periódico reducido es proporcional a la cantidad de polialcohol.

En continuación se describirá los estudios hechos sobre varios compuestos orgánicos por los autores con este método.

1- Glicol $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Solución: 4,597 gr de glicol en 1 litro de agua destilada.

Al mismo tiempo se efectúan las determinaciones:

40 ml $\text{I}_2\text{O}_5\text{K}_4$ + 50 ml IO_4H_2 - II = 37,15 ml $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,206 N

40 ml $\text{I}_2\text{O}_5\text{K}_4$ + 50 ml IO_4H_2 + 10 ml solución glicol +
+ II = 30,15 ml $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,206 N

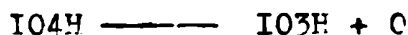
La disminución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ es de 7 ml; y para una reducción total habría sido de 9,20 ml.

La reducción de 1 mol de IO_4H_2 produce 3 I; la de 1 mol de $\text{I}_2\text{O}_5\text{K}_4$ produce 6 I, o sea que trae aparejada una disminución de la lectura del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ correspondiente a $3 \text{ I} - 6 \text{ I} = 2 \text{ I}$ o sea 2 moles de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

El número de moléculas de ácido periódico reducido por mol de glicol es pues de:

$$\frac{1,03 \cdot 7 \cdot 1000 \cdot 62}{5000 \cdot 2 \cdot 4,507 \cdot 10} = 0,995$$

como la reducción se efectúa según:



la reducción de un mol de ácido periódico corresponde a la fijación de un mol de O sobre el reductor.

Observaciones:

a-La adición de IK en la titulación en presencia de glicol,

efectuó 6 horas después de efectuada la mezcla del glicol con $\text{I}_2\text{O}_5\text{K}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2$, pues hemos visto que la reducción no es instantánea.

b-Se ha verificado la proporcionalidad entre el volumen de glicol reaccionante y la cantidad de ácido periódico reducido es decir la disminución de lectura del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, que le es proporcional.

volumen de glicol ml V	Diferencia de lectura del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. ml D	$\frac{D}{V}$
10	6,1	0,610
8	5,0	0,625

2-Glicerina $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Solución de glicerina: 0,0387 N

Solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0,206 N

Para 40 ml de solución de $\text{I}_2\text{O}_9\text{K}_4$ corresponde una lectura de 34,6 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,206 N.

Se agregó V ml de la solución de glicerina a 40 ml de la solución de ácido periódico más 50 ml de H_2SO_4 10 N, agregándole el IV dos horas después de la mezcla.

Un mol de glicerina reduce 2 moles de ácido periódico.

V ml	Lectura del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ml	Diferencia=D ml	$\frac{D}{V}$
5,00	30,30	3,70	0,740
7,00	29,35	5,25	0,750
10,00	27,15	7,45	0,745

3-Eritrita $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Solución de eritrita: 0,0166 N

Solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0,197 N

40 ml de solución de $\text{I}_2\text{O}_9\text{K}_4$ corresponde una lectura de 38,7 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,197 N.

Se agrega V ml de la solución de eritrita a 40 ml de la solución de $\text{I}_2\text{O}_9\text{K}_4$ más 50 ml de H_2SO_4 10 N, agregándole el IK 2

horas después de efectuada la mezcla.

Un mol de eritrita reduce 3 moles de ácido periódico.

V ml	Lectura del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ml	Diferencia=D ml	$\frac{D}{V}$
16	30,55	8,15	0,510
12	32,65	6,05	0,506

4-Adonita: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-2-\text{CH}_2\text{OH}$

Solución de adonita: 0,01 N

Solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0,206 N

Para 40 ml de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ corresponde una lectura de

34,6 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,206 N

Se agrega V ml de la solución de adonita a 40 ml de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ más 50 ml de H_2SO_4 10 N, esperando el IV dos horas después de efectuada la mezcla.

Un mol de adonita reduce 4 moles de ácido periódico.

V ml	Lectura del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ml	Diferencia=D ml	$\frac{D}{V}$
5	32,70	1,00	0,380
10	30,20	3,20	0,380
15		5,75	0,383

5-Manitol CH₂OH-CHOH-4-CH₂OH

Solución de manitol: 0,992 gr l

Solución de I₂O₃Na₂: 0,206 N

Para 40 ml de solución de I₂O₃Na₂ corresponde una lectura de 37,15 ml de I₂O₃Na₂ 0,206 N.

Se agrega V ml de la solución de manitol a 40 ml de solución de I₂O₃Na₂ más 50 ml de SO₄H₂ 10 %, agregando el IK dos horas después de efectuada la mezcla.

Un mol de manitol reduce 5 moles de ácido periódico.

V ml	Lectura de I ₂ O ₃ Na ₂ ml	Diferencia=D ml	$\frac{D}{V}$
7	32,90	4,25	0,607
10	31,00	6,15	0,615

C^o Naturaleza de los productos de oxidación de los polialcoholes

El glicol al ser oxidado da únicamente formol; los polialcoholes superiores producen al ser oxidados formol y ácido fórmico.

Se ha efectuado la determinación del número de moléculas de fórmico formadas, al producirse la oxidación del polialcohol, observándose que estas determinaciones excluyen la intervención de otro ácido que no sea el ácido periódico en la reacción.

Todos los resultados anteriores han sido obtenidos por la acción del IO_3H_4 (cuerpo mucho más fácil de preparar que el IO_4H), más un gran exceso de SO_4H_2 sobre el polialcohol deseado; pero posteriormente se demostró que este exceso de SO_4H_2 sobre el polialcohol no era necesario y que la reacción es la misma cuando se hace reaccionar el ácido periódico sobre los polialcoholes.

Medida del número de funciones ácidas formadas.

El IO_3H por ser ácido fuerte, puede titularse en presencia de fenolftaleína de la misma manera que los ácidos orgánicos.

Basado a esto se titula la suma del ácido iódico más los ácidos orgánicos formados mediante hidróxido de potasio; siendo necesario previamente reducir todo el ácido periódico a ácido iódico, pues la mezcla de ácido periódico e iódico interfiere en el viraje de la fenolftaleína.

En la continuación se describirá como ejemplo el caso del manitol: se hizo reaccionar 20 ml de ácido periódico 0,1018 M con n ml de solución de manitol 0,05 N. Para reducir todo el ácido periódico al estado de ácido iódico es necesario que $n = 8,15$ ml, puesto

una molécula de manitol reduce 5 moléculas de ácido periódico.

Después de un tiempo ~~suficiente~~ para que la reacción se complete (aproximadamente 4 horas), se titula con hidróxido de potasio 0,236 N en presencia de fenolftaleína.

Para $n = 8,5$ ml es necesario 15,5 ml de KOH.

Ahora como 20 ml de ácido periódico 0,1018 M dan por reducción 20 ml de ácido iódico 0,1018 M y su neutralización exige 8,65 ml de KOH, resulta de esto que el cálculo del número de funciones COOH tituladas en número de moléculas de IO₃H es de:

$$\frac{15,50 - 8,65}{8,65} = 0,79$$

Se ha operado de igual forma para todos los polialcoholes estudiados.

Designando R el número de moléculas de polialcohol relacionadas con el número de moléculas de ácido periódico en la mezcla, k la relación de R al número de moléculas del polialcohol necesario para reducir todo el ácido periódico y a R' la relación del número de funciones COOH al número de IO₃H formados.

1- Manitol

La mezcla de 20 ml de ácido periódico 0,1018 M más n ml de manitol 0,05 M, estitulada después de un cierto periodo en presencia de fenolftaleína con KOH 0,236 N.

	R	k	ml de KOH	R'
3,5	0,208	1,04	15,5	0,79
	0,322	2,00	14,9	0,81
24	0,588	3,00	12,00	0,49
	0,794	4,00	12,4	0,44
	1,230	6,10	10,5	0,22
75	1,840	9,20	9,6	0,11
	2,460	12,2		.10
	4,	24 4	0,5	0,10

glicerina y glicol.

3. 20 ml de ácido periódico 0,1810 " más n ml de una

con tit 0,270

12 horas en

de neutralización con 0,270

neutralización del IC formado exige 13,4 ml KOH 0,270 N.

colipiccol	n		k	ml de	
	25	1,38	1,38	13,40	0
	30	1,4	1,56	13,35	
		2,20	2,20	13,4	
		3,30	3,30	13,40	

	n		k	ml de KOH	R'
Glicerina	10	0,552	1,10	19,9	0,485
	25	1,385	2,76	19,0	0,420
		2,760	5,52	17,7	0,320
	75	3,240	7,68	16,9	0,260
	100	5,520	11,04	15,3	,230
Citrita			1,16		,640
	10	,75	1,65		,600
		1,1			,560
	40	1,20			,570
		4,410	13,20	10,3	,520
	5,5	16,50		,190	

Conclusiones: todo polialcoholes salvo el glicol son oxidados con producción de ácidos: y el número de funciones ácidas formadas disminuye cuando crece el exceso de polialcohol.

reacción no es instantánea pero en tiempo bastante rápida.

para obtener resultados reproducibles dependiendo sólo de la con-

centración, es necesario efectuar esta última rápida-

calcular el número de funciones ácidas en el caso

de una reacción total sin exceso de polialcohol, viéndose que este

número disminuye relativamente poco cuando se hace crecer fuerte-

mente la dosis del polialcohol.

En el caso de un débil exceso de polialcohol, el número de funciones COOH formadas debe ser ligeramente inferior que cuando no hay exceso de polialcohol.

Tomemos por ejemplo el caso del manitol; para $k = 1,04$ (exceso 4 %), hemos encontrado $k' = 0,79$; es decir que hay 0,79 funciones COOH para una de ácido periódico transformado en ácido iódico.

Como un mol de manitol reduce 5 moles de ácido periódico, el número de funciones COOH formadas por la oxidación de un mol de manita es de : $0,79 \cdot 5 = 3,95$ (aproximadamente 4)

Entonces en una reacción sin exceso de manitol, un mol de manitol es oxidado con formación de 4 funciones COOH.

En el cuadro siguiente figuran los resultados relativos a todos los polialcoholes estudiados.

Polialcohol	k	k'	núm. de COOH formadas por oxidación de 1 mol de polial
glicol	1,38	0	0
glicerina	1,10	0,485	0,97 aprox. 1
eritrita	1,16	0,640	1,92 aprox. 2
manitol	1,04	0,790	3,95 aprox. 4

e-Medida del número de moléculas de formol formadas

Todas las mezclas precedentes dan olor a formol y por otra parte con el reactivo: $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{NaOH}$ dan el precipitado característico de mercurio libre.

Esto se aplicó para medir la cantidad de formol formado, siendo este el método descrito por Doeuve (Bull. 1927, tomò 41, pàg. 1147).

El principio de este método se basa en que el formol reacciona sobre el iodomercurato de potasio según:



Se mide volumétricamente con un ácido valorado la cantidad de NaOH consumida por la reacción.

La técnica seguida fuè la siguiente:

A n ml de una solución 0,1 M del polialcohol se agrega la cantidad necesaria del ácido periódico justo para oxidar todo el polialcohol. Después de 12 horas se neutraliza la mezcla en presencia de fenolftaleína como indicador y luego se agrega la cantidad suficiente de iodo mercurato de potasio y 40 ml de NaOH 1 N.

Al cabo de 3 horas el formol es enteramente oxidado, se filtra el mercurio y se titula el NaOH restante con ClH 1 N.

Se obtiene así la cantidad de NaOH absorbido por la reacción deduciéndose entonces la cantidad de formol producido.

Previamente se verificó que la presencia de la mezcla iódica más iodato resultante de la presencia simultánea del iodato proveniente de la reducción del periodato, y el ioduro del reactivo iodo mercúrico, no molesta la titulación del NaOH con ClH en presencia de fenolftaleína.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Polialcohol	n	ml ClH 1 N	ml ClH 1 N corresp. al NaOH desaparecido	Núm. de HCHO por mol de polialcohol
glicol	32	26,2	18,6	1,94
glicerina	16	35,5	9,3	1,94
eritrito	10,8	38,5	6,3	1,95
sorbitol	6,4	41,1	7,7	1,93

Se tiene en cuenta que pequeñas cantidades de formol se ha volatilizado durante las doce horas que se arca al instante de la mezcla iódica periódica y del polialcohol al de la adición del reactivo iodo mercúrico.

En que la oxidación de cualquier polialcohol estudiado, mediante el ácido periódico-

co, de 2 moléculas de formol.

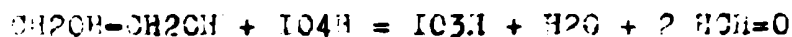
f-Conclusiones generales

En la tabla siguiente se han resumido los resultados del estudio de la reacción en el caso en que no hay exceso de polialcohol.

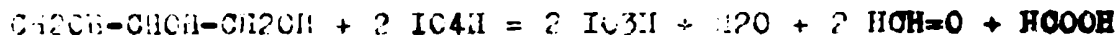
Polialcohol	Núm. de O absorbido	Núm. de COOH formados	Núm. de HCHO formados
glicol	1	0	2
glicerina	2	1	2
eritrita	3	2	2
manitol	5	4	2

Escribiendo las ecuaciones tendríamos:

para el caso del glicol

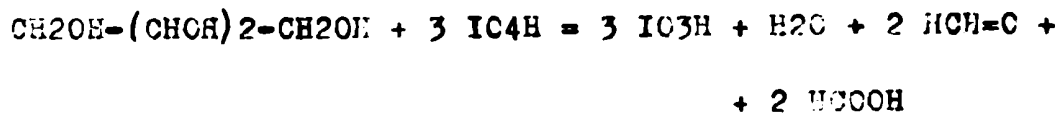


para el caso de la glicerina tenemos que además de los dos grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$, un grupo $-\text{CHOH}$ el cual absorbe por oxidación un oxígeno más y por lo tanto da una función $-\text{COOH}$ más que el glicol, perteneciendo esta última función al ácido HCOOH , según

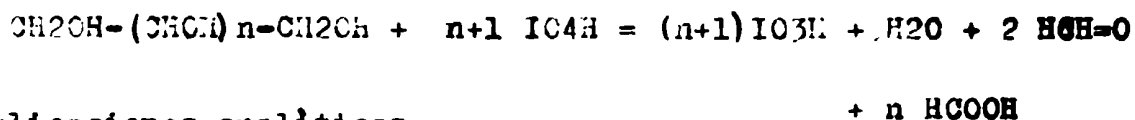


La eritrita encierra dos funciones $-\text{CHOH}$ más que el glicol, por lo

tanto absorbe dos oxígenos más y da 2 funciones-COOH más.



Entonces vemos que cualquier sea el polialcohol utilizado, el ácido formado es el HCOOH. De lo anterior se puede deducir que todos los polialcoholes reaccionan según la siguiente fórmula:

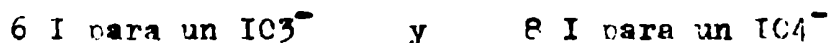


g-Aplicaciones analíticas

La reacción precedente, convenientemente aplicada, permite dosar:

- 1.- Mezclas de aniones IO_4^- y IO_3^-
- 2.- Polialcoholes en solución acuosa pura.
- 1.- Dosaje de IO_4^- en presencia de IO_3^-

Primero se hace reaccionar IK en medio ácido sobre la mezcla y a continuación se titula el iodo puesto en libertad, siendo



Luego se efectúa una segunda determinación semejante a la anterior pero previo agregado de un gran exceso de manitol.

La reducción del IO_4^- se completa al cabo de 30 minutos, entonces se agrega IK y a continuación se titula el iodo puesto en libertad.

La diferencia entre las titulaciones de estos dos ensayos nos permite calcular el contenido en IO_4^- y IO_3^- de la mezcla analizada.

2.-Dosis de polialcoholes en solución acuosa

Se titula con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ el iodo liberado por acción del IK en medio ácido, sobre un volumen conocido de una solución de ácido periódico.

Se agrega el mismo volumen de la solución de ácido periódico a un volumen determinado de la solución del polialcohol a titular. Se deja dos o tres horas en reposo para que la oxidación sea completa, y luego se agrega el IK y luego se titula el iodo liberado.

La diferencia entre las dos lecturas del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ dará la cantidad del ácido periódico reducido, de donde se deduce la cantidad del polialcohol buscado, puesto que se conocen los coeficientes de reacción.

Es evidente que este cálculo es exacto sólo, si el ácido periódico está en exceso en relación al polialcohol, es decir que la segunda lectura del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ debe ser superior a las $3/4$ par-

tes de la primera.

Esta condición limita la precisión del dosaje: si por ejemplo la primera lectura es de 40 ml, la segunda será menos de 30 ml y la diferencia proporcional a la cantidad de polialcohol reducido, que no podrá pasar de 10 ml con un error absoluto que será igual a la suma de los errores de las dos titulaciones. Pero se sabe que la titulación del iodo con $S_2O_3Na_2$ es muy exacta, y operando cuidadosamente, la suma de los errores de lectura de las dos titulaciones es de 0,1 ml aproximadamente.

El método tiene por otra parte dos ventajas:

No exige el empleo de ácido periódico rigurosamente puro, puesto que los cálculos son hechos según la diferencia de las dos lecturas con la misma solución de $S_2O_3Na_2$.

Además permite el dosaje de cantidades pequeñas de polialcohol, correspondiendo a una diferencia entre las dos titulaciones

de 1 ml a: 6,2 mg de glicol

4,6 " " glicerina

4,1 " " eritrita

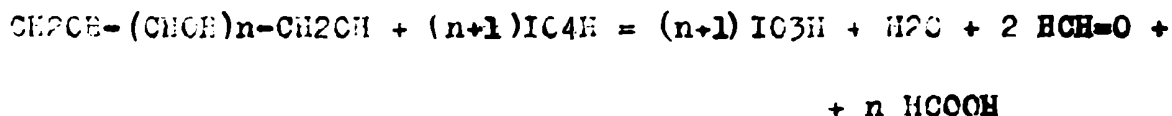
3,8 " " adonita

3,6 " " manitol

Finalmente este método podría igualmente aplicarse al dosaje de polialcoholes en presencia de otros cuerpos, siempre que éstos no reaccionen sobre el ácido periódico, no molesten la reacción del IH sobre el ácido iódico, ni la reacción del hiposulfito sobre el iodo.

h-resumen

Los polialcoholes de C2 a C6 reaccionan en frío sobre el ácido periódico según la ecuación general:



Esta ecuación representa la reacción cuando el polialcohol no está en exceso en relación a los coeficientes de la ecuación.

La reacción es irreversible y no es instantánea, pues se completa al cabo de dos a tres horas.

Esta reacción convenientemente aplicada permite analizar una mezcla de iodato y periodato, y el dosaje de polialcoholes en solución acuosa.

Se ha demostrado que la sacarosa y la lactosa también reducen el ácido periódico a ácido iódico.

1-Aplicación del método de Malaprade para la determinación de manitol en el alga.

Hasta ahora hemos visto la parte teórica del método de Malaprade, a continuación describiremos la técnica para determinar manitol directamente sobre el alga.

Se pesa 0,1-0,2 gr de muestra, se le agrega 5 ml de SO_4H_2 0,1 N y 5 ml de IO_4H 0,1 N. Exactamente después de 1 minuto de agregado el IO_4H , se agrega 2-3 gr de I_2 y 20 ml de SO_4H_2 4 N.

continuación se titula el iodo liberado con solución $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1 N.

Además hay que hacer un ensayo en blanco.

A = ml de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1 N de la titulación del blanco

B = " " " " " " de la muestra

Como 1 mol de manitol corresponde a 5 moles de I_2 , y 1 mol de I_2 corresponde a 2 moles de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, tenemos finalmente que:

1 mol de manitol corresponde a 10 moles de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

Para calcular los gr de manitol se utiliza

$$\frac{A - B \cdot 0,1 \cdot 162}{10 \cdot 1000}$$

y como a este resultado hay que multiplicarlo por el factor $162/92$, o sea que después de efectuar todas las simplificaciones

nes nos queda la siguiente ecuación:

gr de manitol de la muestra = (A-B) · 0,01979

Las posibles fuentes de error son:

El tiempo de reacción de 1 minuto, fué elegido a fin de reducir errores, debido a la interacción del IO₄I con otras sustancias presentes en el alga.

Lucas y Stewart han demostrado que cada resto de ácido manurónico del ácido alginico, reacciona con una molécula de ácido periódico.

En muestras experimentales se encontró que 7,5 % de ácido alginico era oxidado en 1 minuto. Para una mezcla de manitol y ácido alginico tratados con un exceso de IO₄I de ácido periódico a 22,5°C, el porcentaje de manitol encontrado era de 93 %, mientras que en ausencia de ácido alginico se encontró un 92 %.

El uso de gran exceso de ácido periódico no afecta mayormente el porcentaje de ácido alginico oxidado y es evidente que la presencia de éste último no afecta mayormente el resultado para el manitol.

La materia colorante del alga, ni la clorofila comercial reaccionan con el ácido periódico.

Bany demostrò que solo las unidades glucosa terminales de la laminarina reaccionan con el ácido periódico, pero los efectos de dicha molècula en el tiempo de reacción son mínimos.

2.-Método por extracción con n-butanol (6)

La muestra de algas se extrae continuamente con n-butanol hirviendo el cual al enfriar cristaliza el manitol. Solubilidad del manitol en butanol en frío es de 0,015 % , se filtra y se pesa. Luego de varias extracciones casi todo el manitol ha sido extraído, debiéndose hacer por lo menos cuatro extracciones de doce horas cada una.

3.-Métodos ópticos (7)

La aplicación de métodos ópticos para la determinación de manitol está sujeto a varias causas de error como ser : la no posible eliminación de sustancias interferentes y el débil poder de rotación del manitol

4.-Precipitación con hidróxido cúprico: (8)

Consiste en una precipitación del manitol con hidróxido cúprico y posterior titulación del exceso de iones cúpricos por iodometría.

5.-Precipitación con benzaldehído (9)

El manitol es precipitado como un producto de condensación con benzaldehído formando tribenzilidenmanitol, debilmente soluble en agua el cual puede ser secado y pesado cuantitativamente.

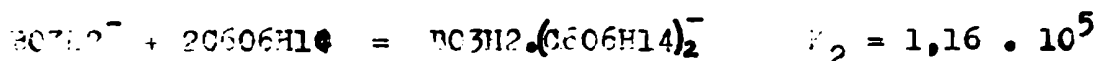
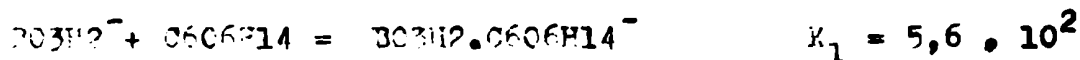
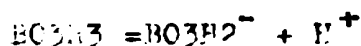
Técnica de dicho método sería: Pesar 15-20 gr de alga y extraer en Soxhlet durante 24 horas con alcohol etílico de 90°. Luego se concentra el líquido resultante de la extracción en un baño de agua hasta un volumen pequeño y luego llevar hasta sequedad bajo vacío. Al residuo seco se le agrega 2-3ml de benzaldehído y se deja estar durante 12 horas, debiéndose agitar frecuentemente.

Al final de este período el producto aparece en forma de una masa sólida el cual se suspende en agua y luego se filtra, lavando con agua hasta que no existan trazas de cloruro de sodio. Luego se efectúan extracciones con etanol y éter etílico a fin de separar la fucoxantina y otros pigmentos vegetales.

El residuo se disuelve en benceno de donde cristaliza el tribenzilidenmanitol, el cual se filtra y se seca hasta constancia de peso.

6.-Método con el ácido bórico (10)

solución de ácido bórico y manitol forman los siguientes complejos:



Esta formación de complejos se efectúa rápidamente, usando el ácido bórico en solución 0,1N.

El fundamento de este método es que según la concentración de manitol varía el pH, por lo tanto la medición de este último, bajo ciertas condiciones nos daría la concentración de manitol presente en la solución.

7.-Método del nitrato cérico (11)

Consiste en efectuar una extracción del alga con metanol, luego en la evaporación del metanol, y a continuación disolución de residuo seco con agua y titulación con nitrato cérico.

La técnica de este método sería: 2gr de algas son calentadas con metanol durante 30 horas en un extractor. Luego se evapora el metanol y cuando ya está casi seco llevar a estufa durante otras 30 horas a 100°C.

Luego éste residuo se disuelve con 35 ml de agua destilada y se filtra lavando el papel de filtro con 10ml de agua destilada y se lleva a volumen de 50 ml con agua destilada de los cuales se toman 5 ml que son llevados a 50ml con agua destilada. O sea que se toma la 1/10 parte de la muestra total y sobre ésta se efectúa la determinación.

Los 50 ml últimos se colocan en un erlenmeyer de 250 ml, luego se le agrega 2,5 ml de NO_3H puro y 10ml de la solución de nitrato cérico valorada y se pone a 50°C durante una hora.

Luego se titula el exceso de iones céricos que han quedado sin reducir, con solución de sulfato ferroso.

Preparación de las muestras:

Las algas son cosechadas cuidadosamente en la Ria de Puerto Deseado por el personal de la estación algológica del Instituto Tecnológico dependiente del Ministerio de Industria y Comercio.

Esto puede efectuarse en los momentos en que desciende la marea; una vez así obtenidas se procede a subselección, separandolas en las distintas clases. Entre ellas se encuentran la Phacophyceae ó algas pardas a quienes pertenecen la *Macrocystis Pyriferas*, *Lesonia Fascia* y *Lesonia Flavicans*.

Luego se secan a temperatura ambiente y se envían a Buenos Aires para su análisis. Se secan luego a 55°C-60°C y se trituran en molino a martillo.

El alga reducida a trozos pequeños se seca nuevamente a 55°C-60°C y se termina de moler en molino a bola de porcelana ,hasta polvo fino .

Procedimiento experimental:

A la muestra, que en este caso tomamos 0,2 gr de alga se le agrega 5 cc de ácido sulfúrico 0,1 N y 5 cc de ácido periódico 0,1M.

Exactamente después de un minuto, se agrega ioduro de potasio, 2 a 3 gr aproximadamente y ácido sulfúrico 4N, exactamente 20cc.

Inmediatamente se titula el I_2 liberado con solución de tiosulfato de sodio 0,1N. Paralelamente se efectúa un ensayo en blanco.

Corresponde un mol de manitol \approx 5 moles de $I_2 = 10 \text{ mEq}$ de

S2O3Na 1M

Los datos de las siguientes tablas son las determinaciones promedios de varias determinaciones:

MACROCYSTIS PYRIFERA

Ano	Mes	gr. de alga	gr. de manitol	% corresp.
1953	Sept.	0,2010	0,007640	3,80
1953	Octb.	0,1988	0,007655	3,86
1953	Nov.	0,201960	0,007760	3,85
1954	Enero	0,2130	0,008220	3,86
1954	Febr.	0,2053	0,007824	3,81
1954	Marzo	0,2074	0,007570	3,65
1954	Abril	0,2022	0,007281	3,60
1954	Mayo	0,2000	0,006399	3,20
1954	Julio	0,2050	0,007282	3,55
1954	Agost.	0,1890	0,007125	3,77

LESONIA FLAVICANS

Año	Mes	gr. de alga	gr. de manitol	% corresp.
1953	Octbr.	0,2000	0,006090	3,05
1953	Nov.	0,2050	0,006070	2,96
1953	Dic.	0,2012	0,005640	2,81
1954	Enero	0,2020	0,006200	3,10
1954	Febr.	0,2000	0,006190	3,09
1954	Marzo	0,2000	0,006371	3,19
1954	Abril	0,2030	0,006371	3,14
1954	Junio	0,2044	0,006371	3,12
1954	Julio	0,2000	0,006190	3,09

LESONIA FASCIA

Año	Mes	Gr de alga	gr. de manitel	% cerresp.
1953	Oetbr.	0,2010	0,006010	2,99
1953	Nov.	0,2000	0,005822	2,91
1953	Dic.	0,2000	0,005460	2,73
1954	Enero	0,2000	0,005469	2,73
1954	Febr.	0,2000	0,005500	2,75
1954	Marzo	0,2020	0,005343	2,79
1954	Abril	0,2000	0,005600	2,80
1954	Mayo	0,2000	0,005643	2,82
1954	Junio	0,2000	0,005643	2,82
1954	Julio	0,2000	0,005822	2,91

Comentarios

En general obsérvase secasa variante de manitol en el transcurso del año , en las algas obtenidas en la Ría de Puerto Deseado , Sur Argentino; a diferencia de los datos sobre manitol obtenidas en Inglaterra sobre algas cosechadas en sus costas .

Pués los datos oscilan para la M.Pyrifera, entre 3,86 % y como mínimo 3,20 %, registrandose estos máximos ò mínimos en Enero y Mayo respectivamente.

En el caso de la Lesonia Flaviçans, se registrò un máximo en Febrero y mínimo en Noviembre, siendo éstos de 3,19y 2,81 respectivamente. En la Lesonia Fascia se observa un maximo en Octubre con 2,99 y el minimo en Febrebc con 2,73.

Esta particularidad observada en este caso también se obtuvo en un estudio que se efectuò sobre el con tenido de iode en algas pardas , cosechadas en el mismo lugar; que fue presentada en esta Facultad por la Sta. De Salvo.

Datos sobre contenido en manitol en algas de otros países:

El contenido en manitol en algas pardas , según diversos autores, varía sensiblemente , en las distintas épocas del año (12).

Laminaria digitata fronda	3 a 27 ‰
Laminaria saccharina fronda	4 a 26 ‰
Laminaria cloustoni fronda	5 a 27 ‰
Ascophyllum nodosum	6 a 12 ‰
Fucus Serratus	8 a 16 ‰
Fucus spiralis	6 a 14 ‰
Pelvetia caniculata	6 a 12 ‰

El mayor contenido en manitol , aparece en los meses de verano coincidiendo con la mayor actividad fotosintética.

Conclusiones:

Contrariamente a los antecendentes que se encuentran en la bibliografía el contenido en manitol en las algas pardas , cosechadas en la Ría de Puerto Real , varía muy poco en las distintas épocas del año.

Esto puede deberse a condiciones climáticas y ambientales particulares de la zona (temperatura del agua, luminosidad, régimen de mareas etc.) ó a características propias de las especies analizadas (*Macrocystis pyrifera* , *Lesonia fracia* y *Lesonia flavicans*) .

Esta última hipótesis parece menos probable , dado que el contenido en manitol se relaciona hasta el presente con los fenómenos biológicos del vegetal.

BIBLIOGRAFIA

- 1- La Economía del mar. Angelescu y Popovici .
Tomo I, pág. 563-592. Tomo II, pág. 919.
- 2- Marine products of commerce. Donald Tressler .
(1940). pág. 70
- 3- Chemical products. Black .
Abril(1953), pág. 139
- 4- Bulletin de la Société Chimique. Malaprade
(1929). Tomo IV, pág 683.
- 5,6- Journal of the Society of Chemical Industry. Cameron,
Ross y Percival .
(1948). Tomo LXXVII, pág 161.
- 7- Journal of the American Chemical Society. Nelson K. Rich-
tmeyer y C. S. Hudson .
(1950). Tomo 73, pág. 2249
- 8- Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. S. Cmelik .
(1950). Tomo 20, pág 110

9- Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. S. Omelik y
Morovic .

1950 . Tomo 22, pág 228

10- Journal of the American Chemical Society. Alfred Deutsch
y Senta Osoling .

1949 . Tomo 71, pág 1637

11,12- Woodward N. Journal of the Science of Food and Agri-
culture.

1951 . Tomo 2, pág 477