

## Tesis de Posgrado

# Obtención de alginato de sodio de Lessonias Flavicans Bory

Caletti, Victorio

1963

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Caletti, Victorio. (1963). Obtención de alginato de sodio de Lessonias Flavicans Bory. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1237\\_Caletti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1237_Caletti.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Caletti, Victorio. "Obtención de alginato de sodio de Lessonias Flavicans Bory". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1237\\_Caletti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1237_Caletti.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

OBTENCION DE ALGINATO DE SODIO DE  
LESSONIAS FLAVICANS BORY

VICTORIO CALETTI

1237

1238

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL  
TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

AÑO 1963

## Agradecimientos

Agradezco a los Dres. Alberto Zanetta y Andrés Fortunato quienes dirigieron esta tesis; al Ing. Arne Jensen por el asesoramiento brindado durante su visita; al Ing. Salvador M. Del Carril por haberme aceptado en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial y a los Dres. Hector Diaz Blasco, Federico Mutscheller, Jorge Gerardo Gomez Artero, Tomás Riqué y Oscar Kühnemann, director del Centro de Investigaciones de Biología Marina, quienes juntamente a los medios, proporcionaron valiosos consejos.

Agradezco a los compañeros y al personal que trabaja en el INTI por su constante estímulo.

COMHA

A mis padres

## ALGAS

### Generalidades:

Las talófitas, es decir: las algas, hongos y líquenes, constituyen un grupo muy variado de plantas inferiores.

Son características principales: su bajo nivel de especialización celular, la falta de diferenciación en hojas, raíz y tallo; la carencia de vasos y órganos sexuales femeninos en algunas clases.

Las algas son por lo tanto una subdivisión de las talófitas, viven en agua dulce como en la de mar; son de forma alargada o esferoidal; las especies inferiores se reproducen asexualmente por esporulación. Por sus caracteres morfológicos diferenciales, los botánicos han hecho una clasificación muy detallada y exhaustiva. Chapman (1) las ubica en diez grupos principales, no descuidando ni siquiera las algas fósiles: Nematophyceae. Del punto de vista de su aprovechamiento, los químicos prefieren diferenciarlas por su color.

### Cyanophyceae o algas azules

Algas unicelulares y filamentosas, de organización primitiva, sin núcleo diferenciado, Además de clorofila y carotenos contienen ficocianina de color azul. Las cianofíceas se hallan diseminadas por toda la tierra formando masas viscosas o gelatinosas en aguas, suelos húmedos y corteza de árboles.

### Chlorophyceae o algas verdes

Se caracterizan por tener cloroplastos de color verde puro, contienen clorofila  $\alpha$  y  $\beta$ , con los mismos carotenoides de las plantas superiores. Organismos unicelulares o con células en talos de la más diversa conformación (filamentosas, foliaceas, etc.).

Se reproducen asexualmente por medio de zoosporas con 2 o 4 flagelos, poseen membranas fundamentalmente de celulosa, a la que puede agregarse pectosa. Forman parte del plancton de aguas dulces; especies de mayor tamaño crecen en los mares cerca de la costa. Pocas son usadas como alimento, en cambio resultan óptimas como abono. Muy conocida la

Chlorella unicelular y Ulva (lechuga de mar).

Phaeophyceae, feofíceas, algas pardas.

Son algas de mar y de agua dulce, se encuentran en las costas a profundidades de hasta 25 metros, pueden llegar a dimensiones apreciables: el *Macrocystis* tiene flecos de hasta 100 metros de largo.

El color pardo es debido a: fucoxantina o ficoxantina o ficofeina, violaxantina,  $\beta$  caroteno y otros carotenoides juntamente a clorofila  $\alpha$  y  $\beta$ . Como producto de asimilación no se ha encontrado almidón sino una sustancia parecida a la dextrina, es la laminarina. Solamente algunas clases poseen alginatos fucoidina, manitol, proteínas, etc.

Son ricas en iodo, sales potásicas y vitaminas.

Fueron explotadas industrialmente por el contenido de iodo, sin embargo actualmente solo tiene importancia la fabricación de alginatos. En pequeña proporción pueden ser usadas como alimento para el ganado, en cambio son consideradas un óptimo abono.

Rhodophyceae, rodofíceas, algas rojas.

Son algas marinas de profundidades, coloración entre rojo y violado.

Se fijan en las rocas por medio de filamentos y discos.

Importantes como alimentos e industrialmente útiles por su contenido en coloides o ficocoloides (coloides de algas) como el agar-agar, carragenina, iridoficina, etc.

Phaeophyceae en especial

Por la forma de su tallo o estipa y el tipo de reproducción se pueden subdividir en:

<u>C L A S E</u>	<u>O R D E N</u>	<u>F A M I L I A S</u>	
Isogeneratae	Ectocarpales	Ectocarpaceae Ralfsiaceae	
	Sphacelariales	Sphacelariaceae Stypocaulaceae Cladostephaceae Choristocarpaceae	
	Tilopteridales	Tilopteridaceae	
	Cutleriales	Cutleriaceae	
	Dictyotales	Dictyotaceae	
Heterogeneratae	Chordariales	Myrionemataceae Elachistaceae Corynophlaeaceae Chordariaceae Spermatochneaceae Acrothrichaceae Chordariopsidaceae Splachnidiaceae	
		Sporochneales	Sporochneaceae
		Desmarestiales	Desmarestiaceae Arthrocladiaceae
		Punctariales	Punctariaceae
		Dictyosiphonales	Striariaceae Giraudyaceae Myriotrichiaceae Chnoosporaceae Dictyosiphonaceae
Cyclosporae	Laminariales	Chordaceae Laminariaceae Lessoniaceae Alariaceae	
		Fucales	Ascoseiraceae Durvilleaceae Notheiaceae Fucaceae Himanthaliaceae Cystoseiraceae Sargassaceae

Lessoniaceae, lessonia

Tipo de algas pardas de la familia de las Laminariales, presentan un tallo desarrollado y diferenciado constituido por un grueso cordón central ramificado sobre los costados y sobre las ramas, expansiones en forma de hojas alargadas (lámina) son de mares frios (Atlántico Sur y Pacífico).

Las plantas crecen erectadas en aguas relativamente profundas, forman "forests" o praderas de 1,5 - 3 metros de alto.

Las hojas secadas al sol fueron usadas por los indígenas como cuchillos. La lessonia crece abundante en el litoral patagónico, islas Malvinas; Sir Joseph Hooker's menciona este hallazgo en su Botany of the Artic. Voyage of 1839 - 1843.

El nombre fué escogido en honor al Dr. Lesson, médico de la expedición de D'Urvielle.

Recolección

Las algas se cortan con guadañas especiales desde botes o más fácilmente aprovechando mareas bajas, también son utilizables las arrancadas y depositadas por el mar en la playa. Para la explotación industrial se cosechan con lanchas especiales, capaces de recolectar varios quintales diarios. Las plantas cortadas vuelven a crecer.



Lessonias flavicans Bory cosechadas en Puerto Deseado.



## Historia

Algina o alginato de sodio.

Debemos a Edward Stanford<sup>(2)</sup> el descubrimiento de esta substancia, el ilustre químico inglés fué atraído por las ampollas que se forman sobre las frondas de algas laminariales (L. Stenophylla). Dichas ampollas contienen un líquido viscoso; concentrando este líquido se vuelve insoluble en agua pero se disuelve fácilmente en álcalis; el alcohol también lo coagula. Estos ensayos le sirvieron para establecer una marcha de extracción: primeramente con una maceración en carbonato de sodio (24 horas) obtuvo una masa gelatinosa que filtró con toscas bolsas de lino, evaporó; la solución obtenida presentaba un aspecto semejante a la goma tragacanto, por ser producto de algas la llamó algina. Nombre con el que se denomina comunmente este producto, mezcla de ácido algínico y alginatos (especialmente de sodio), juntamente a impurezas de celulosa, utilizable como materia prima para ciertos tipos de rellenos.

El mismo Stanford descubrió que el agregado de ácido mineral a la solución, origina un precipitado gelatinoso que secado, endurece hasta asemejarse a la consistencia de un cuerno; erróneamente lo consideró algina pura.

En 1884 se lo identificó como ácido y lo llamó ácido algínico.

El mismo descubridor quiso introducir su explotación industrial, pero fué sin éxito comercial. Este solamente se alcanzó en los últimos treinta años.-

### Composición química del ácido algínico

Edward Stanford (2), en un alginato obtenido de *Laminaria Stenophylla*, determinó un contenido de nitrógeno del 3,77%. Un análisis completo del mismo arrojaba los siguientes datos (3): carbono 64,985%, hidrógeno 1,995%, oxígeno 25,02%, nitrógeno 1,995% y 2,3% de cenizas: se le asignó la siguiente fórmula  $C_{76}H_{76}O_{22}(NH_2)$ .

Kreffing (4) en 1898 afirmó que el nitrógeno no formaba parte de la molécula, y que su presencia era debida al estado de putrefacción o a impurezas del alginato empleado.

Hoagland (5) en 1915 confirmó este hecho. Hoagland y Lieb (6), operando con alginato obtenido de *Macrocystis Pyrifera* libre de nitrógeno y cenizas, encontraron un equivalente de neutralización de 325 dando como fórmula empírica  $C_{21}H_{27}O_{20}$  con un peso molecular de 599, asignando a la molécula dos hidrógenos ácidos. También trataron de esclarecer la estructura del ácido algínico, el mismo tratado con fenilhidrazina originó una pentosazona de punto de fusión, solubilidad y actividad óptica parecida a la de la osazona de la l-xilosa, en base a este hecho el ácido algínico podría considerarse compuesto de ácido nucleico y una pentosa.

Atsuki y Tomoda (7) en 1926 supusieron que el ácido nucleico fuera un ácido glucurónico, puesto que al ser hervido con ácido clorhídrico se produce una pérdida del 20% en peso como  $CO_2$ .

Schmit y Vocke (8) suministraron una comprobación experimental, prepararon alginato a partir del *Fucus Serratus* y trabajando sobre el hidrolizado de éste, creyeron haber encontrado ácido d-glucurónico en forma de sal de cinconina. Para su identificación la sal de cinconina obtenida ofrecía solamente el punto de fusión que no podía ser tomado como suficiente para afirmar que el ácido glucurónico fuese el componente fundamental del ácido algínico.

Cretcher y Nelson (9) (10) desarrollaron un gran volumen de trabajo, utilizando *Laminaria Agardhii* y *Macrocystis Pyrifera*, atribuyeron la presencia de pentosanos en el hidrolizado a la descarboxilación de un consti-

tuyente del ácido urónico y no a la presencia de xilosa.

La sal de cinconina de un ácido urónico obtenido por hidrólisis no coincidía en el punto de fusión  $152^{\circ}$  con aquél de las sales del glucurónico y galactourónico.

La diamida y la difenilhidrazida concuerdan estrechamente con los compuestos análogos obtenidos de la dilactona pura del ácido d-manosacárico.

Además por oxidación obtuvieron un ácido dibásico de azúcar de 6 átomos de carbono.

En base a estos resultados Cretcher y Nelson consideraron que la molécula del ácido algínico contiene unidades del ácido d-manosacárico luego, sería un poliurónico de este ácido; lo confirma la sal de cinconina del ácido manurónico obtenido a partir de la lactona cristalizada del ácido d-manurónico, puesto que tiene el mismo punto de fusión  $154^{\circ}\text{C}$ ; luego (11) aislaron a partir de *Macrocystis Pyrifera* la lactona del ácido d-manurónico y la lactona del ácido manuronicosacárido en forma cristalizada.

Las lactonas obtenidas a partir de alginatos de *Fucus Serratus* y de *Laminaria Saccharina* por hidrólisis (12) resultaron iguales a las obtenidas de *Macrocystis Pyrifera* en el punto de fusión y actividad óptica de las sales de cinconina. Independientemente de los mencionados, Miwa (13) y especialmente Bird y Haas (14) identificaron al ácido manurónico como principal componente unitario del ácido algínico obtenido de *Undariae Primatifida* y de una *Laminaria*, el punto de fusión y la actividad óptica difieren fundamentalmente de los antecesores Cretcher y Nelson.

Dillon y Mc Guinness (15) afirmaron que el ácido algínico seco es una lactona de un ácido urónico polimerizado y no un polímero del anhídrido del ácido urónico. Llegaron a este resultado investigando el peso equivalente del ácido algínico por titulación del mismo hidrolizado con hidróxido de sodio. Transformaron la sal sódica en la sal de bario usando la cantidad calculada de cloruro de bario obteniendo pesos equivalentes

de 198 y 195 respectivamente.

Como comprobación de este hecho en 1933 Schoeffel y Link (16) (17) identificaron la presencia de las formas  $\alpha$  y  $\beta$  del ácido manurónico como habían encontrado Cretcher y Nelson (10) y nada de glucurónico como pretendían Schmit y Vocke (8). Usando el manuronato de bario obtenido, identificaron estos ácidos comparando las características físicas de las lactonas y de las sales de brucina y cinconina con los correspondientes compuestos sintéticos obtenidos según los métodos de Link y Niman.

La dificultad en la obtención de ésteres y éteres del ácido algínico obstaculizó el estudio de la polimerización y agregación de sus constituyentes unitarios.

Los productos de Gomez (18) obtenidos por acetilación mediante anhídrido acético y acetato de sodio suministraron productos insolubles en solventes orgánicos y cuyo índice de acidez no coincidieron con otros compuestos acetilados conocidos; esto se debe a que el ácido algínico había sido acetilado parcialmente y los compuestos obtenidos se hallan mezclados con materia prima inalterada.

Barry, Dillon y Muineachain (19) tuvieron éxito en la acetilación del ácido algínico trabajando con anhídrido acético e iodhídrico como catalizador, obtuvieron un 60% de los compuestos con fórmula  $(C_6H_9O_7)(COCH_3)_2$ ; llegaron a afirmar que el ácido algínico era un polímero del ácido urónico y no del anhídrido del mismo ácido.

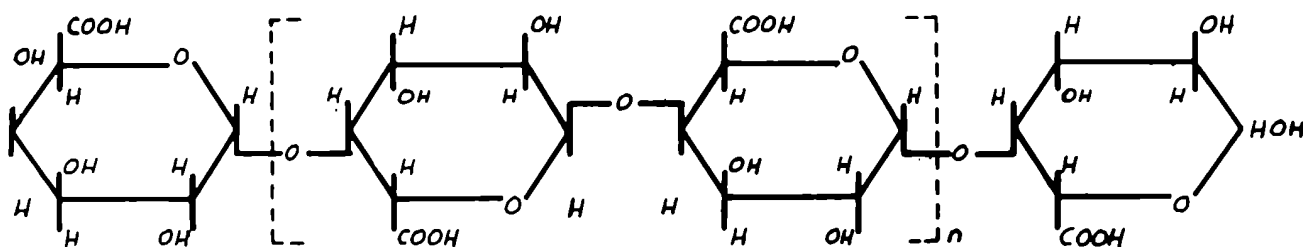
Hirst, Jones y Jones en 1939 (20) aclararon la forma de unión de las unidades de ácido manurónico; para su estudio utilizaron un ácido algínico parcialmente degradado con ácido clorhídrico en solución de alcohol metílico; el ácido algínico fué metilado completamente con ioduro de metilo e hidróxido de talio; por ebullición con ácido nítrico llegaron al ácido dimetoxisuccínico.

El tratamiento del ácido algínico con ácido clorhídrico en solución metanólica bajo presión, condujo al dimetil ester del 2-3 dimetil manurónico que hidrolizado originó el 2-3 dimetil d-manurónico y con agua de

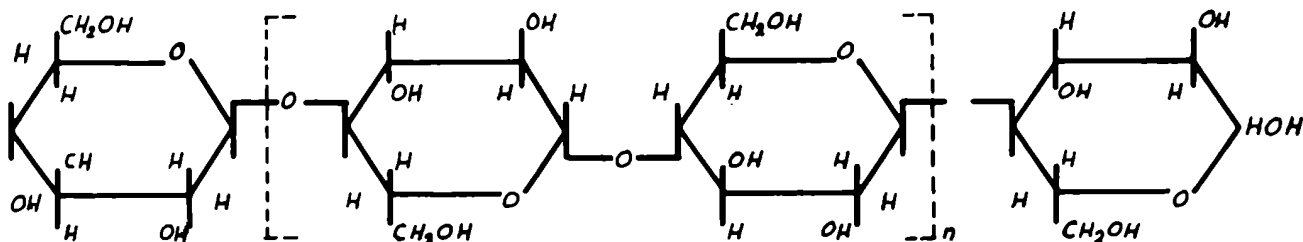
bromo el 2-3 dimetilmanosacárico. Oxidando el producto con ácido periódico se formó ácido glioxílico y también el hemoaldehído del ácido meso dimetoxisuccínico.

Se llegó a la conclusión que en las unidades de manurónico del ácido algínico los grupos hidroxilos están unidos a los carbonos 2 y 3, mientras las uniones de puente y anillo se establecen entre los carbonos 1-4 respectivamente. Aún cuando la evidencia no alcanza para decidir entre una estructura piranosa o furanosa, la primera fué favorecida en vista de la resistencia a la hidrólisis y la rotación muy negativa del ácido algínico.

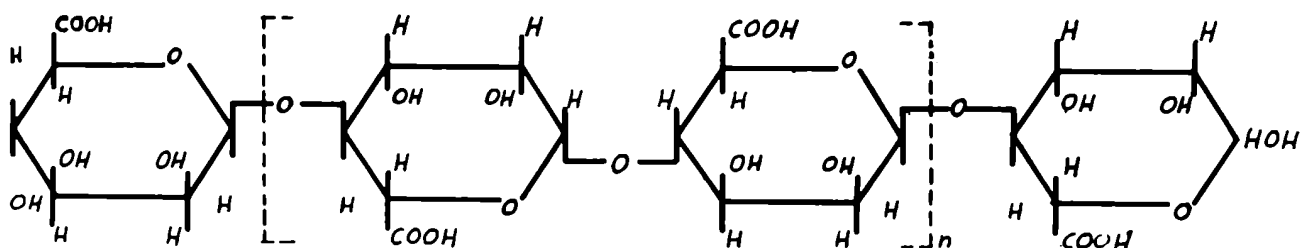
Por semejanza a la fórmula del ácido péctico que es un poligalacto-urónico:



y a la fórmula de la celulosa



Se deduce para el ácido algínico la siguiente: (fórmula I)



A conclusiones similares llegaron Lucas y Steward (21) quienes oxidaron el ácido algínico con ácido periódico: se produjo un ácido dialdehídico que sometido a hidrólisis en medio debilmente ácido originó un 42% de glioxal; oxidando este glioxal con agua de bromo se formó ácido mesotár<sub>u</sub>tárico. Por consiguiente la ruptura se ocasiona entre los carbonos 2 y 3 y concluyeron afirmando que los oxhidrilos se hallan unidos a dichos carbonos.

Percival, Ross, Chanda y Hirst (22) comprobaron que las consideraciones anteriores servían también para polímeros superiores, operando con un ácido algínico menos degradado.

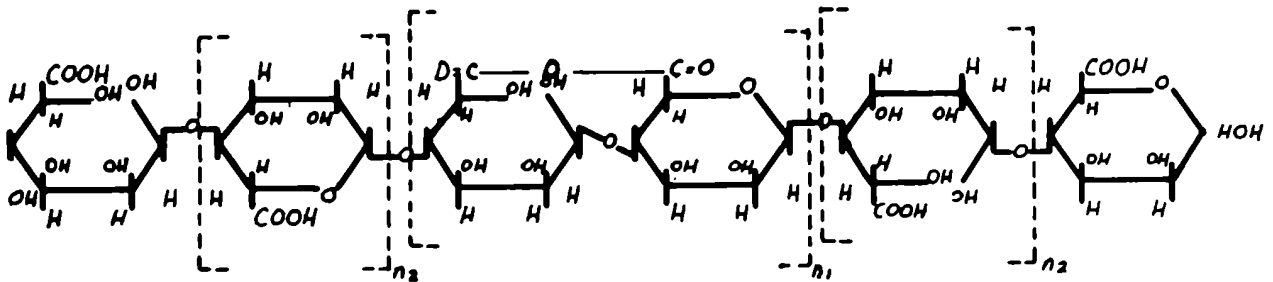
La metilación se produjo en atmósfera de nitrógeno con sulfato de metilo e hidróxido de potasio diluido hasta la obtención de un contenido en metoxilo del 25,8%, correspondiente a un rendimiento del 30%. La sal de potasio del ácido algínico metilado se trató con ácido clorhídrico y el ácido liberado, llevado a sal de plata, se hizo reaccionar con ioduro de metilo obteniéndose el ester metílico. Con el valor de la viscosidad y aplicando la constante de Staudinger (23) para la celulosa metilada, se obtuvo un peso molecular de 3.000 que se considera demasiado bajo. A la misma demostración de la estructura de polímero del ácido  $\beta$  d-manurónico unido entre sí por los carbonos 1-4 llegaron Lythgoe y Trippett (24), quienes por hidrólisis del ácido algínico obtuvieron diferentes derivados de manosa que fueron separados por cromatografía en columna de celulosa. La proporción de Trimetilmanosa separada, dá una idea del peso molecular que concordaba además con el obtenido por viscosimetría por E. Heen (25). Todos los ensayos antedichos aclaran la estructura y las formas de unión del ácido algínico; sin embargo la fórmula I no dá una explicación al hecho de que en la titulación se obtengan diferencias considerables en los valores. Tampoco dá una solución satisfactoria el considerar una unión de los grupos carboxilos formando lectonas como sugieren (Miwa, Barry, Dillon, Lucas y Steward) y no explica el comportamiento de los precipitados del ácido algínico frente al amoníaco concentrado, en cuyo caso solamente se forman sales de amonio; de la

poca resistencia de las uniones "eter" frente a bases débiles, carbonatos y sales de cationes bi- y trivalentes; de la estabilidad frente a los ácidos y de la propiedad de formar metil-ésteres en la metanolización.

De todos estos hechos se deduce la existencia de dos ácidos algínicos diferentes: una forma soluble y otra insoluble.

Por eso Jewtuschenko (26) llega a la conclusión de que en la precipitación del ácido algínico insoluble con ácidos fuertes estos determinan una reacción de los grupos carboxilos libres entre sí, formando anhidridos y no lactonas.

Jewtuschenko propone entonces para la forma insoluble en agua la fórmula II



Para sus ensayos Jewtuschenko utilizó alginato de sodio obtenido según los métodos corrientes a partir de laminarias del mar Blanco.

Dos gramos de alginato, disuelto en 200 ml. de agua se tratan con 200 ml. de ácido acético al 10%, se filtra y dializa hasta obtener un dializado neutro. Se extraen 200 ml. de solución del dializador y se repone 200 ml de ácido acético al 10%, se dializa nuevamente. Esto se repite tres veces obteniéndose cada vez una solución opalescente incolora.

Los últimos restos de ácido acético se eliminan al vacío y se repone el volumen perdido en la destilación con agua destilada. En algún caso se observó una precipitación del ácido algínico. El contenido en cenizas era del 0,261%. Los mismos resultados se obtuvieron con otros ácidos débiles.

El ácido obtenido se tituló según cuatro métodos diferentes con NaOH

0,1 N.

El peso equivalente del ácido algínico encontrado variaba entre 176 y 180. No se formaron precipitados, tanto las sales ácidas como las neutras son solubles en agua. En cambio las sales obtenidas a partir del ácido algínico precipitado recién se solubilizan en presencia de 0,9 de equivalente de NaOH.

Si se neutraliza el ácido algínico soluble con hidróxido de Ca o Ba se obtienen alginatos de Ca y Ba solubles, en cambio con ácido algínico precipitado se obtienen solamente alginatos insolubles. Estos ensayos demuestran la existencia de dos formas de ácido algínico y llevan a una fórmula en que los grupos carboxilos están unidos.

Prueba esto: la formación de metiléster al calentar con metanol o al tratar con mezclas de metanol y metilato de sodio; la obtención de la sal de amonio o de la amida al tratar con amoníaco en solución acuosa concentrada o amoníaco gaseoso.

1 gr. de ácido algínico (+) pulverizado y secado al vacío sobre cloruro de calcio hasta constancia de peso, se cubre con 10 ml. de metanol químicamente puro y se deja actuar una noche. Se agrega fenoftaleína hasta la permanencia del color rojo y se trata luego con solución de metilato de sodio en alcohol etílico; no se observa ningún cambio apreciable del polvo. Se obtiene un producto soluble en agua con un rendimiento del 113%. La determinación de grupos metoxilados dió un contenido de 1,92 - 2,1%; estos se hidrolizan totalmente.

En el tratamiento de alginato seco con amoníaco acuoso concentrado, se obtiene solamente sales de amonio y nada de amidas o imidas.

En cambio tratando el ácido algínico (+) seco con amoníaco gaseoso, refrigerando, se produce un desprendimiento de calor y se forma agua.

Se interrumpe el pasaje de amoníaco una hora después de aparecer los vapores amoniacaes en la salida del tubo de reacción. El polvo no había

---

(+) Jewtuschenko llama "Algin" al ácido algínico insoluble y ácido algínico al soluble.



variado en su apariencia. Para liberarlo de amoníaco se hizo pasar aire hasta constancia de peso. Un análisis dió un contenido de nitrógeno del 3,91 -4,03%, del cual un 3,1 - 2,89% corresponde a nitrógeno del amoníaco y un 0,9 - 1,14% a nitrógeno de la amida. Si los grupos carboxilos hubieran estado presentes en forma de lactona, no se hubieran podido formar amidas, esto solamente es factible en presencia de grupos carboxilos formando anhídrido. El pasaje de una forma del ácido algínico a otra, o sea del ácido algínico insoluble al soluble, o viceversa, es posible efectuarlo perfectamente pasando por sus sales, según muestra el esquema del ciclo. Este ciclo no tiene validez (real) absoluta ya que los ácidos algínicos son inestables, como lo demuestra el cambio brusco del peso molecular al pasar a sal, la variación irreversible de la viscosidad al calentar levemente (los alginatos no son tan sensibles) y la facilidad con que pasan a ácidos algínicos insolubles.-

## T A B L A

## Propiedades de las dos formas de ácido algínico

Propiedades	Acido algínico soluble	Acido algínico insoluble
soluble en agua	soluble	insoluble
<u>reacción con</u>		
ácidos en frío	forma precipitado	no reacciona
con bases	forma alginatos solubles	alginatos sol. e insol.
hidróxido de ba		
rio y de calcio	" " sol.e insol.	" insolubles
NH <sub>3</sub> seco	" sales de amonio	amidas
con alcohol	se separa ácido algínico soluble en agua	formación de éteres

La determinación cuantitativa de los anhidridos existentes en el ácido algínico se obtuvo por titulación con hidróxido de bario; según Menschutkin y Wassiljew se usó ácido algínico recién precipitado y el mismo ácido seco. Los resultados parecen ser demasiado elevados, puesto que encontraron un 74-98% de los grupos carboxilos correspondían a grupos anhidridos.

Los estudios roentgenográficos realizados para aclarar la constitución confirmaron los resultados obtenidos.

Astbury, (27) en 1943, determinó un período de Identidad de  $8,9\text{Å}$  en la dirección de la fibra y Palmer y Hartzog (28) (29) encontraron que el ángulo formado por dos uniones glicosídicas y el plano del anillo piranosico es de  $20^\circ$  aproximadamente en los alginatos y de  $90^\circ$  en el ácido algínico, por lo tanto, la formación de la sal conduce a una concentración de la cadena. También se encontró una concordancia estrecha entre los estudios roentgenográficos y el comportamiento de las soluciones en cuanto a su viscosidad.

Tanto los resultados de las experiencias químicas como los ensayos físicos indican entonces que las moléculas de ácido algínico tienen una forma regular y larga y consta de una cadena formada por ácido manurónico que no presenta ramificaciones, por lo tanto se parece mucho a la fórmula del ácido péctico que es un poligalacturónico y a la celulosa misma. Ocupa una posición especial entre los hidratos de carbono de ácidos naturales, en cuanto que los grupos capaces de formar iones no pueden sobrepasar nunca la pequeña distancia de  $5,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$  correspondiente a la longitud de un monosacárido.

Los trabajos de Jewtuschenko no recibieron confirmación posterior, sin embargo el comportamiento anómalo del ácido algínico puesto en evidencia en sus trabajos y la suposición misma de Schmidt y Vocke que el ácido algínico se trataba de una mezcla, fueron esclarecidos en 1955 por Fischer y Dorfel (30) (31), quienes en el papel del cromatograma del hidrolizado del ácido algínico constataron la presencia de dos ácidos urónicos (+). Además de ácido manurónico se estableció la presencia de ácido gulurónico, posteriormente confirmada por Whistler y Kirby (32).

TABLA II

Relación entre ácidos d-manurónico y l-gulurónico en alginatos de diferentes orígenes

ORIGEN	PROPORCION
Ectocarpus confervoides	0,4
Sphacelaria bipinnata	0,6
Dictyota dichotoma	0,6
Dictyopteris polipodioides	0,6
Laminaria digitata f. flexicaulis	3,1
Laminaria hiperborea	1,6
Ascophyllum nodosum	2,6
Fucus vesiculosus	1,3
Fucus serratus	2,7
Halidrys siliquosa	1,1
Cystoseira barbata	0,7
Cystoseira abrotanifolia (+)	1,9

(<sup>+</sup>) No se sabe si esta proporción es constante o puede variar con la época de recolección, ya que no existen trabajos sistemáticos.

El profesor Hirst (33) ilustró en el Tercer Symposium Internacional de algas (Galway 1958), la situación actual diciendo: Es evidente que mucho debe hacerse antes de asignar al ácido algínico una única estructura molecular. En esto debemos considerar las siguientes posibilidades; a) se puede tratar de una mezcla de polisacaridos separable solamente con cierta dificultad.

b) moléculas de estructura mezclada conteniendo ambos ácidos urónicos. Se conocen métodos de separación.

A- Operando con iguales volúmenes de una solución saturada de cloruro de potasio y una solución al 0,3% de alginato de sodio, se forma un precipitado de ácido manurónico que puede ser separado por centrifugación a alta velocidad (34)(35).

B- En 1959 Mc Dowell (36) descubrió que el alginato puede separarse en las dos fracciones por precipitación con iones manganosos.

Haug, Jensen y colaboradores estudiaron las condiciones: a P H 5 dos partes de una solución al 0,3% de alginato de sodio fueron mezclados con una parte de una solución 0,09 M de sulfato manganoso conteniendo 0,3 M de cloruro de potasio. Se formó un precipitado rico en ácido gulurónico que se separó como se hizo anteriormente por centrifugación.

C- Los experimentos de fraccionamiento descriptos muestran que el ácido algínico es una mezcla pero subsiste la duda si efectivamente se trata de una mezcla de moléculas de poligulurónico y polimanurónico ó se trata de moléculas que contienen a ambos urónicos; Haug y colaboradores ensayaron diversos métodos con propósito analítico, como ser cromatografía y electroforesis.

Se llevó a cabo una separación en columnas especiales de Ecteola. Una solución de alginato de sodio (0,2%) de laminaria digitata en 0,01 M de ftalato ácido de potasio como buffer de PH=4,0 agregado en la columna. Luego se procedió a la elución con cantidades crecientes de cloruro de

sodio. Analizando las fracciones con espectroscopio de infrarrojo se constató la separación, pero la falta de patrones naturales o sintéticos impide llevar más adelante estas constataciones.

### PROPIEDADES DEL ACIDO Y DE LOS ALGINATOS

#### Dimensiones de las moléculas de ácido algínico

Examinando a los rayos x el ácido algínico y sus sales, se observa una estructura filamentososa sin ramificaciones laterales; por viscosimetría se confirma que el ácido algínico está constituido por una larga cadena. Se hicieron muchos intentos para determinar el tamaño de la molécula del mismo. E. Heen sugirió un meso molecular de 14.100 y finalmente Donnan y Rose (38), Kagawa y colaboradores (39) midiendo la presión osmótica, usando una solución 0,1 de cloruro de sodio como solvente, estimaron pesos moleculares entre 48.000 y 186.000. Este valor debe ser todavía mayor para ácidos algínicos nativos. En los productos comerciales el grado de polimerización no excede de 1000 ya que la preparación está acompañada de una despolimerización. Para productos muy viscosos se puede considerar  $n = 750$ ; dependiendo del origen del alginato, tipo de alga y lugar de cosecha; y fundamentalmente de la técnica utilizada. Además de be tenerse en cuenta que el peso molecular y grado de polimerización son promedios correspondientes a mezclas de alginatos diferentes.

Se constató que la inestabilidad del ácido algínico es mayor que la de sus sales, ésta todavía aumenta con el grado de polimerización. La degradación es lenta en frío, rápida en caliente; los ácidos minerales también la aceleran.

Mientras Koehler (40) trabajando más cuidadosamente obtuvo un peso molecular de 238.000 correspondiente a un número de polimerización de cerca de 1.100.

Säveborn (41), Cook y Smith (42) usaron los volúmenes de sedimentación obtenidos por ultracentrifugación.

Dermois analizó la relación entre solubilidad y grado de polimerización utilizando la constante de Staudinger (23), utilizada para la celulosa

metilada.-

### Viscosidad y solubilidad

Los alginatos son coloides hidrófilos, la miscibilidad con el agua no tiene valores definidos a diferencia de las soluciones de sustancias de bajo peso molecular en las que hay un equilibrio entre la sustancia sólida y la disuelta.

Los alginatos de peso molecular elevado son menos solubles que los de peso molecular inferior, ofreciendo por lo tanto toda una gama de solubilidades en función del grado de polimerización.

Como los alginatos en solución están fuertemente dispersados molecularmente, se pueden separar por diálisis de las sustancias de bajo peso molecular.

Comprobar si un alginato está totalmente disuelto es muy difícil, especialmente cuando se observa mezclas de sales diferentes. Lo mismo sucede cuando se quiere encontrar la concentración límite en reacciones de fase, el precipitado que se origina se trata de un gel coacervado, el equilibrio entre la fase disuelta y la no disuelta es muy lento; la misma velocidad de reacción impide la formación de la segunda fase. Cuando dispersamos en agua una cantidad pequeña de alginato de sodio se pueden obtener soluciones diluídas de alta o baja viscosidad y aún pastas y productos sólidos sin que sea posible determinar si son sistemas mono o bifásicos. Geles: su formación solamente se aprecia en ácido algínico o sales de cationes insolubles.

La viscosidad de una solución de alginato es función de la materia prima utilizada y del método de obtención seguido. Mucho se ha trabajado para tratar de clasificar la calidad de la materia prima en base a la viscosidad de las soluciones obtenidas siguiendo técnicas standarizadas.

La viscosidad de un coloide simple en solución es un tema bastante complejo y las dificultades aumentan cuando las moléculas contienen grupos cargados o ionizables.

Para ello se adopta la siguiente nomenclatura:

$\eta$  viscosidad de la solución

$\eta_2$  " relativa. Viscosidad de la solución con respecto a la viscosidad del solvente.

$\eta_{sp} : \eta_r^{-1}$  Viscosidad específica

$z : \eta_{sp}/c$  " " reducida

$[\eta] : \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$  " intrínseca

$c$ : concentración del coloide en gramos por litro de solución.

La viscosidad de un coloide de partícula esférica no depende del tamaño mismo de la partícula sino de la fracción del coloide presente.

La viscosidad específica reducida no es constante, es función de la concentración del polimero en solución. Para hacerla independiente de la concentración mismo se propuso la extrapolación a dilución infinita:  $[\eta]$  viscosidad intrínseca.

Sin embargo para polimeros de cadena larga se sabe que su valor depende de la longitud de la cadena o grado de polimerización.

Para el cálculo empírico de la viscosidad fueron propuestas varias fórmulas considerando también el número de unidades monoméricas que constituyen el soluto y la influencia que ejercen dichas unidades entre si. También se ha desarrollado métodos para calcular las distancias promedio de las uniones terminales de las cadenas de dichos polímeros.

### Viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca puede ser calculada por extrapolación gráfica a dilución infinita, representando en ordenadas a la viscosidad específica y en abscisas la concentración.

Para observar mejor la inflección de la curva en substancias de viscosidad intrínseca muy elevada, conviene representar en ordenadas el logaritmo natural de la viscosidad específica reducida, basándose en que

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_r/c \quad (43)$$

Wyk y Schmorak (44) encontraron experimentalmente que la inclinación de la curva depende del tipo de molécula considerado, siendo positiva para

moléculas de cadena ramificada y negativa para aquellas de cadena lineal. Se buscó una fórmula empírica para la determinación de la viscosidad intrínseca por medición simple, la más usada es la de Hugginss: (45)

$\eta_{sp}/c = (1 + k\eta_{sp})$  adonde k tiene un valor aproximado de 0,35 y la de Baker (46):  $[\eta] = a/c (\eta_{sp}^{1/a} - 1)$ , generalmente usada con las modificaciones de Philippoff (47)  $[\eta] = 8/c (\eta_{sp}^{1/8} - 1)$ .-

Ambas fórmulas dan valores correctos de viscosidad intrínseca; a concentraciones elevadas la fórmula de Hugginss da una desviación de los valores reales, mientras la de Baker-Philippoff es válida para rangos más amplios.

Reología (48) (49)

Reología o estudio de las deformaciones y del movimiento de líquidos o cuerpos viscosos bajo la acción de fuerzas externas.

Gran parte de las pruebas tecnológicas usadas como control de materiales son pruebas reológicas, basadas en criterios empíricos, con el solo propósito de hallar valores comparativos. Ej: Viscosímetros Engler, Saybolt, etc. para aceites.

La viscosidad es la medida de la fricción del fluido.

Se considera fuerza de fricción a la que se necesita para mover un objeto que roza contra otro. En un líquido puede ser tomada como la fricción interna resultante cuando se hace fluir una capa del líquido con relación a otra capa vecina.

Se observa varias categorías esenciales de cuerpos:

Cuerpos perfectamente elásticos: la deformación es directamente proporcional a la carga (siguen la ley de Hooke) y es independiente del tiempo.

Cuerpos viscosos: la velocidad de deformación puede ser función lineal del estímulo (líquidos perfectamente viscosos o newtonianos) o no (flujo casi viscoso).

Cuerpos plásticos: se tiene una deformación elástica acompañada por una



deformación permanente.

a) La deformación permanente es debida a un flujo viscoso coexistente con la deformación elastica.

b) La deformación es debida a que la fuerza aplicada ha superado un valor límite.

A complicar la dependencia de las deformaciones plásticas en función del tiempo intervienen fenómenos de tixotropía y dilatancia.

La tixotropía es una fluidificación producida por efecto del flujo, la dilatancia es la inversa.

Los polímeros de un peso molecular elevado no obedecen la ley de Newton; según esta, la viscosidad es independiente de la fuerza de corte. Se define como fuerza límite de la materia a la mínima fuerza necesaria para producir el movimiento del líquido.

Un sol verdadero carece de un punto o valor límite, su viscosidad se hace función del tiempo de agitación.

Generalmente se denomina viscosidad estructural a la viscosidad adquirida por el reposo; en principio se pensó que este cambio era debido a la pérdida de conformación estructural de las moléculas de cadena larga y con ella una disminución en la viscosidad.

Se acepta esta explicación para soluciones concentradas, Kuhn y Kuhn (50) opinaron que las variaciones observadas en soluciones diluidas debían atribuirse a las propiedades hidrodinámicas de la partícula aislada. Se pueden observar dos tipos: las soluciones de polimeros que en soluciones diluidas obedecen las leyes de Newton (partículas de viscosidad inicial elevada) y las que no obedecen dependiendo de la fuerza de corte.

Luego según Kuhn y Kuhn (51) la viscosidad estructural indica el grado de deformabilidad de la molécula.

Si la viscosidad estructural es una función de la partícula aislada, también la viscosidad intrínseca depende de la fuerza de corte. Se hacen muchas objeciones a esta deducción, Wind y Hermans (52) alegaron que con una extrapolación correcta a dilución infinita la viscosidad estructural desaparece, concluyen afirmando que dicha viscosidad no es una propiedad

de la molécula considerada por separado, sino es debida a la interacción de las moléculas presentes en la solución.

Hess y Philippoff (53) encontraron para una serie de soluciones coloidales que cuando la fuerza de corte es baja, la viscosidad de la solución sigue la ley de Newton, sin embargo al hacerse muy elevada la viscosidad decrece rapidamente y luego aumentando aún mucho más la fuerza de corte se vuelven newtonianos nuevamente. Llamam  $\eta_0$  a la viscosidad muy baja y  $\eta_\infty$  a la viscosidad correspondiente a una fuerza de corte elevada.

$\eta_0$  está influenciada por los tratamientos previos, en cambio  $\eta_\infty$  indica la calidad del producto, pero es algo difícil de determinar en los polímeros de peso molecular muy elevado.

Hall y Fuoss (54) aconsejaron extrapolar toda medida a fuerza de corte cero mediante una fórmula desarrollada para viscosímetros de capilar.

Conrad (55) propuso mantener constante el valor de la fuerza de corte.

Lindsley (56) afirmó que en la parte lineal de la curva, la viscosidad estructural no tiene importancia.

La medida de la viscosidad de un líquido no es constante en todos los puntos de una sección transversal. Reiner (57) estudió la fuerza de corte y viscosidad en viscosímetros de capilar.

Para alginatos conviene usar viscosímetros capilares del tipo Oswald; el capilar debe ser suficientemente largo para evitar al máximo, la influencia de las paredes. Evidentemente los viscosímetros rotativos son los que producen mayores inconvenientes, de usarlos conviene hacerlo a velocidades de rotación muy baja. Viscosímetros de bola, no son exentos de críticas a causa del efecto de las paredes.

La comparación de medidas de viscosidad solamente es posible cuando se hace con el mismo aparato y en la mismas condiciones, luego todo valor de viscosidad debe ser acompañado por los datos de: concentración de la solución, temperatura; tipo y características del aparato utilizado.

Polielectrolitos: Polimeros que tienen grupos ionizables distribuidos a lo largo de la cadena, la forma de una molécula de un polielectrolito depende del pH y de la fuerza iónica de la solución.

Cuando un ión migra a través de una solución, se origina un potencial electrocinético que lleva a un aumento de la viscosidad.

En 1948 Kuhn (58) encontró que cuando las moléculas estaban ionizadas, la repulsión entre grupos de igual signo de carga llevaba un desenrollamiento de la cadena y por lo tanto a un aumento en la viscosidad de la solución.

Confirmó su teoría ionizando ácido polimetacrílico con una solución de álcali; se produjo entonces un aumento de la viscosidad, alcanzando su valor máximo cuando el ácido polimetacrílico estaba ionizado en un 50%. Ulteriores adiciones produjeron una disminución, que Kuhn atribuyó a un aumento de la fuerza iónica de <sup>la</sup> solución; prueba de esto es que la disminución de la viscosidad también se produce por el agregado de una sal neutra (efecto salino). La disminución de la viscosidad se produce hasta alcanzar el valor de la viscosidad de polímero sin carga (cadena enrollada).

Künzle (59) demostró la validez de la teoría de Kuhn, también Fuoss (60) (61) (62) publicó el resultado de sus trabajos; reduciendo la concentración del polielectrolito, en un medio de fuerza iónica baja, la viscosidad específica reducida pasa por un mínimum y aumenta rápidamente al alcanzar la concentración el valor cero. El incremento de la viscosidad debe atribuirse a una mayor disociación del polielectrolito y en consecuencia a un estiramiento de la cadena de este con la dilución. Con el agregado de un electrolito también la curva del  $\ln \eta_r$  en función de la concentración se hace idéntica a la representación del polímero sin carga. Usó para sus experimentos polivinilpiridina.

Fuoss, Alexander y Hitch analizaron la influencia de la fuerza de corte sobre la viscosidad de una solución de un polielectrolito y demostraron su analogía con los líquidos no newtonianos. A altos valores de la viscosidad intrínseca, la fuerza de corte debe ser más pronunciada.

#### Viscosidad y concentración iónica.(64)

La disminución de la viscosidad por adición de carbonato de sodio y la forma de la curva viscosidad-concentración de alginato de sodio en agua,

muestran que el ácido algínico tiene las características de un polielectrolito.

Puesto que el ácido algínico es insoluble en agua es difícil de determinar su viscosidad en función del grado de disociación, consecuentemente las medidas de rutina deben llevarse a cabo en un ácido algínico completamente ionizado por un álcali.

La viscosidad de una solución de un polielectrolito ionizado depende del contenido de iones inorgánicos en la solución. Para sus ensayos fué elegido como electrolito inorgánico el  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  porqué:

1º) El ácido algínico está completamente ionizado en una solución de carbonato de sodio.

2º) El carbonato de sodio se emplea para la extracción del alginato de sodio y por lo tanto se puede hacer determinaciones en la solución sin necesidad de aislaciones previas.

Arne Haug y colaboradores realizaron una serie de determinaciones de viscosidad de soluciones de alginato de sodio en presencia de cantidades crecientes de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ . La solución de alginato de sodio utilizada fué dializada en contra a agua destilada, resultando una concentración final de 0,15 por ciento.

El autor midió la variación de la viscosidad de dicha solución con el agregado de cantidades crecientes de carbonato de sodio. Usaron un viscosímetro de bola tipo Höppler BH provisto de Visko-Waage, se trata de una balanza combinada con un viscosímetro. La ventaja de este aparato ofrece la posibilidad de poder variar el peso de la esfera y así se puede modificar la fuerza de deslizamiento. Se calibra el viscosímetro con una mezcla de glicerol-agua, se conoce como líquido newtoniano, independiente del peso en la región que va de los 5 a los 500 gr. Pesos menores de 5 gr. son afectados fuertemente por la fricción de las paredes.

Para las mediciones se usaron tres tipos diferentes de pesos, 10, 30 y 50 gr. para esferas de 99,1% de relación al diámetro del tubo.

El gráfico 1 muestra que la viscosidad relativa de una solución de alginato de sodio en agua, decrece por agregado de una pequeña cantidad de car

bonato de sodio, hasta alcanzar una concentración del 1%.

En las medidas de rutina conviene elegir una concentración de carbonato de sodio superior al 1% para hacer insignificante la influencia de pequeñas variaciones de concentración.

### Viscosidad y pre-tratamientos

Para comparar la calidad de alginatos de origen diferente, es oportuno un conocimiento de los cambios que pueden ocasionar los tratamientos previos y durante la extracción propiamente dicha.

Las muestras fueron secadas al aire libre, protegidas de lluvia y nieve, la velocidad de este secado depende de las condiciones atmosféricas. Conviene tomar por lo menos 50 muestras individuales. Usaron un molino del tipo Wiley y tamizaron con una malla de 0,5 mm. Extrajeron alginato de sodio de las algas con una solución al 3% de carbonato de sodio, durante 2 horas a 50° C; luego repitieron la misma operación trabajando a temperatura ambiente durante 15 a 20 horas; posteriormente precipitaron el alginato de sodio con alcohol ó usando  $Cl_2Ca$  aislaron la sal cálcica del ácido algínico, tratando con ácido clorhídrico diluido liberaron el ácido. También con ácido clorhídrico se llevó a ácido algínico el alginato de sodio coagulado con alcohol.

Tratando el gel del ácido algínico, nuevamente con carbonato de sodio en polvo prepararon alginato de sodio que deshidrataron y secaron con alcohol y eter.

La viscosidad intrínseca fué calculada usando la fórmula de Baker-Philippoff.

Ensayos:

#### a) Condiciones de secado.

Un grupo de laminaria digitata fué secado rápidamente con sol y artificialmente; y otro fué presecado dentro de las 24 horas, luego las algas fueron suspendidas durante dos semanas en aire húmedo a 5-8° C, y finalmente secadas a temperatura ambiente.

Resultados: grupo 1 .....Viscosidad intrínseca: 16,4

grupo 2 .....Viscosidad intrínseca: 13,7

Los ensayos de secado muestran que un secado lento es más desfavorable que un secado rápido.

b) Molienda

Usaron para este fin un molino tipo Wiley, tamizaron el producto con un tamiz de malla 0,5 mm.; continuaron luego la molienda en un molino de bola.

Resultados: Horas en el molino de bola	Viscosidad intrínseca
0	14,0
2	12,9
4	9,8
10	3,6

Utilizaron: *Laminaria hyperborea*.

La molienda, con cierta sorpresa se observa que la viscosidad disminuye al ser aumentada la molienda previa.

c) Variación de la temperatura durante la extracción.

Para determinar la influencia de la temperatura durante la extracción, operaron a diferentes temperaturas, usando una solución de carbonato de sodio al 3%

	Temperaturas de extracción	Viscosidad intrínseca
L. digitata	20	19,3
" "	50	19,0
" "	75	15,8
A. nodosum	20	10,9
" "	50	10,7
" "	75	10,0

Temperaturas de extracción inferiores a los 50° C, parecen no afectar la viscosidad del producto, sin embargo, a 75° C la viscosidad decrece rápidamente.

d) Degradación en función del tiempo a temperatura ambiente.

Extractos de *Laminaria digitata* y *Ascophyllum nodosum* contenido del 0,07 y 1% de ácido algínico respectivamente.

El Gráf. 2 da la viscosidad intrínseca en función del tiempo.

La viscosidad de soluciones almacenadas decrece lentamente; después de 3 semanas era del 80% con respecto al valor inicial (se entiende que se usaron conservadores para evitar ataques bacterianos).

e) Aislación del ácido algínico.

Puesto que la cadena molecular del ácido algínico se rompe fácilmente se supuso que la aislación llevaría a procesos de despolimerización.

Estos experimentos confirmaron la teoría enunciada.

Después del aislamiento del ácido algínico con ácido sulfúrico, se redisolvió en una solución de carbonato de sodio al 3% y se determinó la viscosidad intrínseca.

Resultados: viscosidad intrínseca.		No aislado	Aislado
L. digitata	agosto	19,0	11,2
" "	enero	18,5	17,0

Por lo tanto, para comparar la viscosidad de alginatos de materias primas diferentes, independientemente del proceso seguido, se cree necesario determinar directamente la viscosidad en el primer extracto.

f) Variación de la viscosidad con el secado con alcohol metílico.

Una muestra de alginato de sodio en solución al 2% fué secada con alcohol y luego en estufa de vacío a temperatura inferior a los 70° C la viscosidad medida en un viscosímetro Hoppler de 950 cps. decreció a 560 cps.

g) Elección del número de plantas para el muestreo.

Aún evitando la aislación se observa diferencias de viscosidad, debidas a los tratamientos previos de las muestras o a diferencias en la calidad del material utilizado.

La viscosidad intrínseca puede variar considerablemente de una planta a otra, y la viscosidad intrínseca media de muestras provenientes de 50 plantas puede alejarse solamente una unidad del promedio verdadero de la zona.

Viscosidad y fuerza de corte

Puesto que el ácido algínico tiene una cadena de peso molecular elevado, se espera que la viscosidad de una solución de alginato de sodio no muestre comportamiento newtoniano.

Todavía no se ha encontrado un sistema en que la fuerza de corte sea independiente del aparato utilizado, puesto que el estudio de la caída hidrodinámica de la esfera, muestra problemas complejos y de difícil solución. Por consiguiente los datos de un aparato no se pueden reproducir sin riesgo usando otro tipo de viscosímetro, también el cambio de esfera origina curvas discontinuas puesto que equivale a un cambio en la medida de la sección transversal. Para un estudio teórico del comportamiento reológico de una solución de alginato, es necesario llevar a cabo las determinaciones utilizando viscosímetros de capilar o del tipo Couette y usar el diagrama fuerza-deformación para estos aparatos. Sin embargo, para medidas de rutina, cuando se pasa por alto el comportamiento no newtoniano de la solución, se pueden emplear otros aparatos. Haug y colaboradores se sirvieron de un viscosímetro Höppler equipado con Visko-Waage tipo balanza combinada con el viscosímetro, operando cambios de peso durante las determinaciones analizaron la relación entre la viscosidad medida y la fuerza de corte, y demostraron las propiedades no newtonianas del líquido en estudio.

Emplearon una bola de diámetro igual al 95,5% de la sección del tubo. En el Gráf.3. Viscosidad de dos soluciones de alginato de sodio de peso molecular y concentración diferentes en función del peso utilizado.

A: ácido algínico de peso molecular elevado (no aislado)  $c = 0,54$  gr.en  
100 ml.

B: " " aislado  $c = 1,42$  gr. en 100 ml.

Ambos alginatos estaban disueltos, para efectuar las mediciones, en una solución de carbonato de sodio al 3%.

Utilizando un peso de 5 gr. correspondió a la solución A un valor de 780 cp y 230 para la solución B; en cambio el peso de 20 gr. dió 610 y 490 respectivamente.



Midiendo con pesos pequeños la solución A de un alginato de cadena larga, fué aparentemente más viscosa pero, la solución B con pesos más grandes dió valores de viscosidad más elevados que la solución A.

La viscosidad estructural es más pronunciada en los polimeros de grado de polimerización elevado A.

La diferencia de viscosidad medida, en estas condiciones, entre un alginato de sodio de alto grado de polimerización y otro algo degradado es mayor para un valor bajo de la fuerza de corte que para valores elevados de esta.

Consecuéntemente, es importante hacer notar que las ventajas de un alginato costoso por su viscosidad elevada se reducen cuando se trabaja con un valor de la fuerza de corte elevada.

Para confirmar lo anteriormente experimentado, los autores realizaron determinaciones en un alginato de peso molecular elevado y concentración del 0,5% usando pesos de 20 gr. y de 140 gr. La viscosidad decreció en proporción al aumento de la fuerza de corte, con el peso de 20 gr. midieron una viscosidad de 332 cp, con el peso de 140 gr. apenas 28 cp. (Gráf. 4).

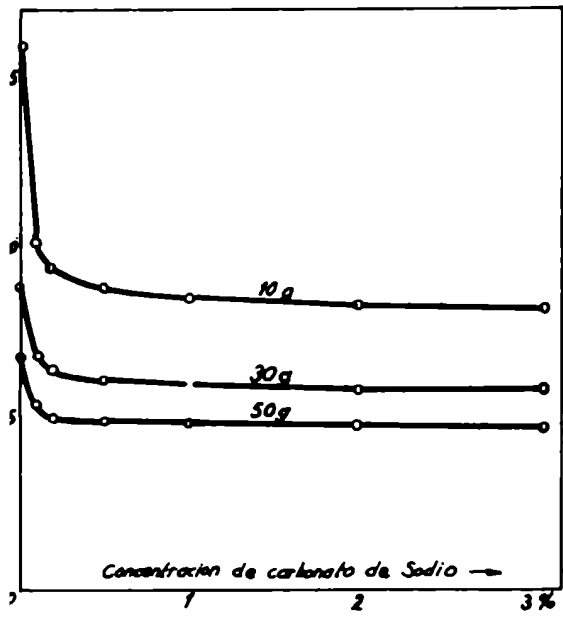


Gráfico. 1

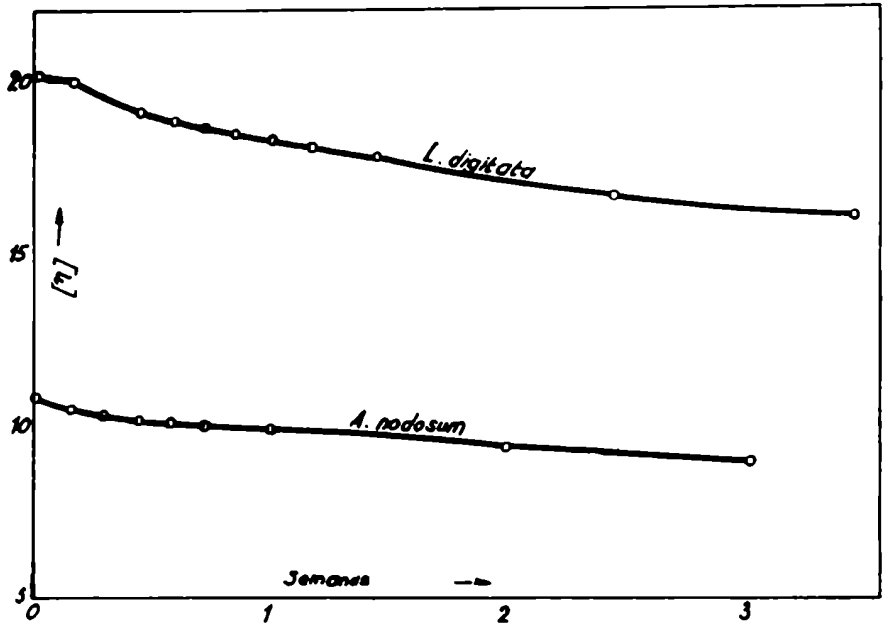


Gráfico. 2

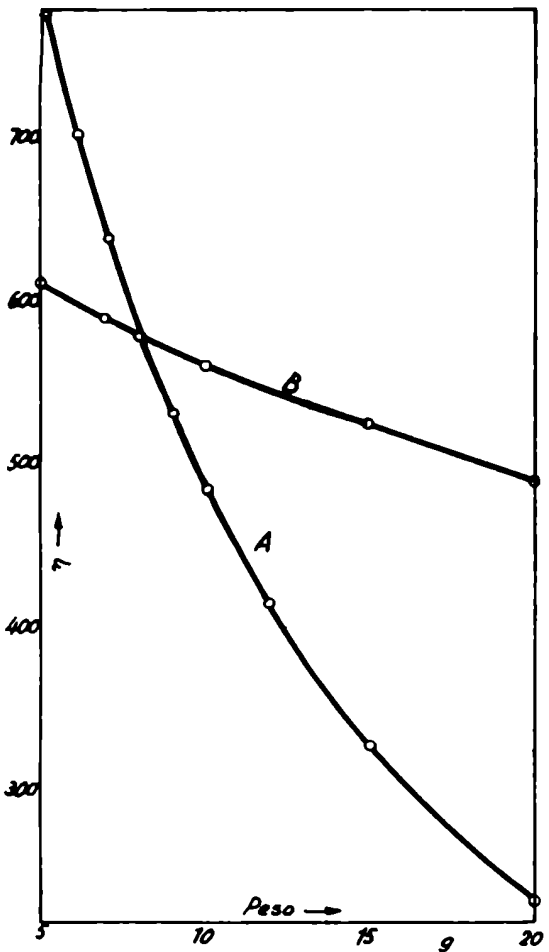


Gráfico. 3

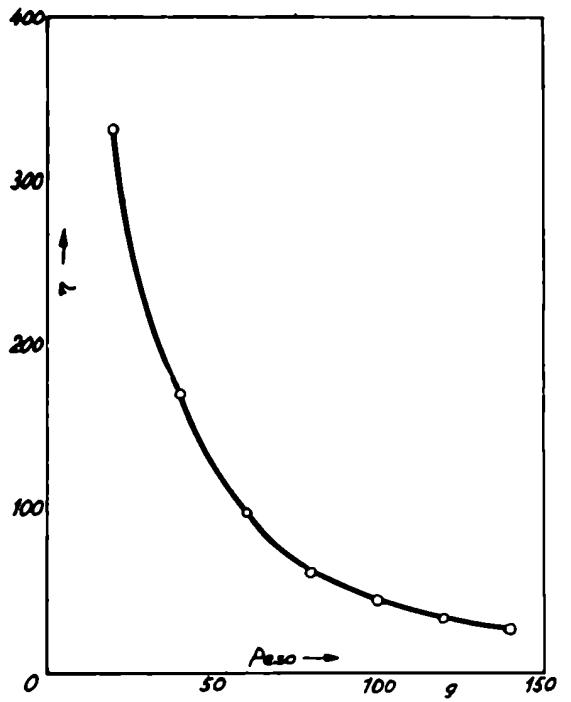
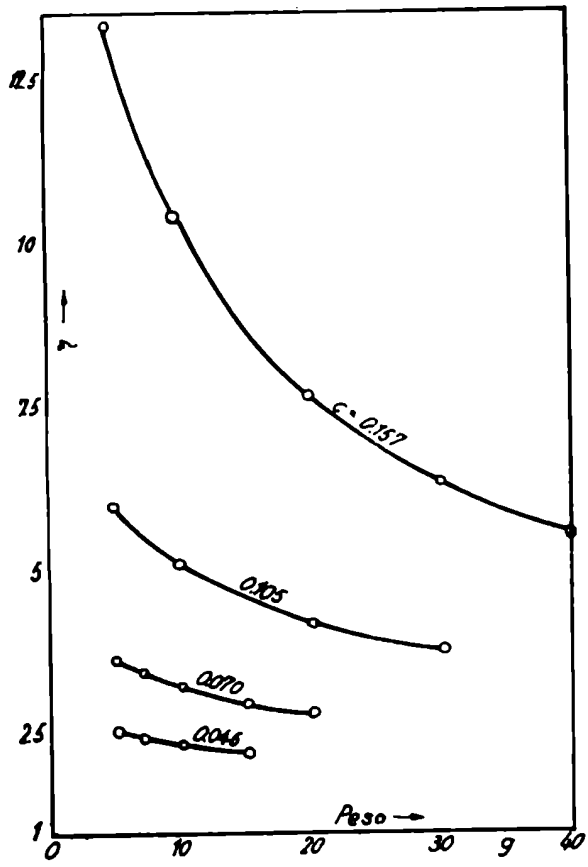
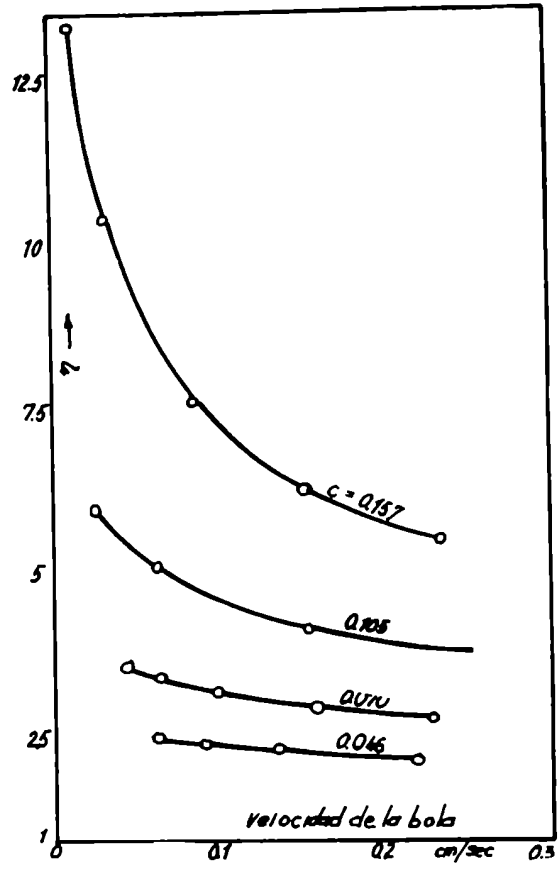


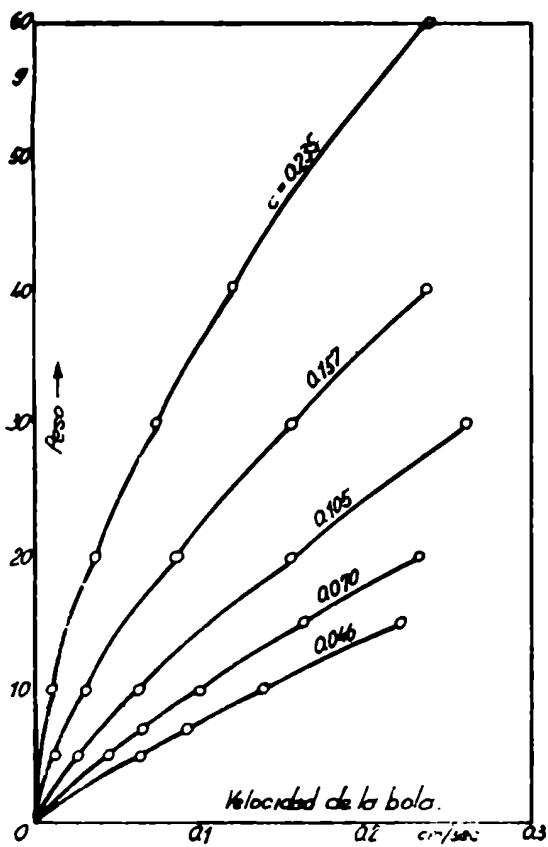
Gráfico. 4



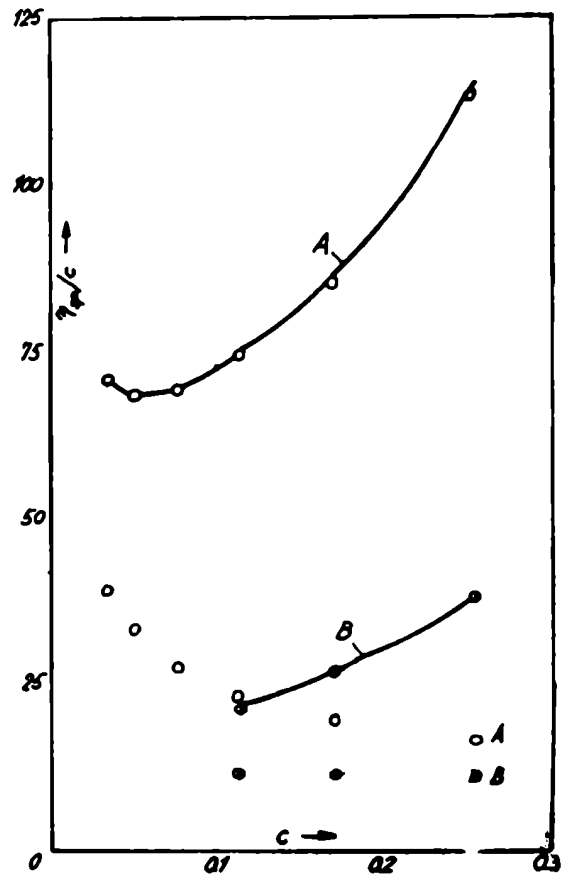
Gráf. 5



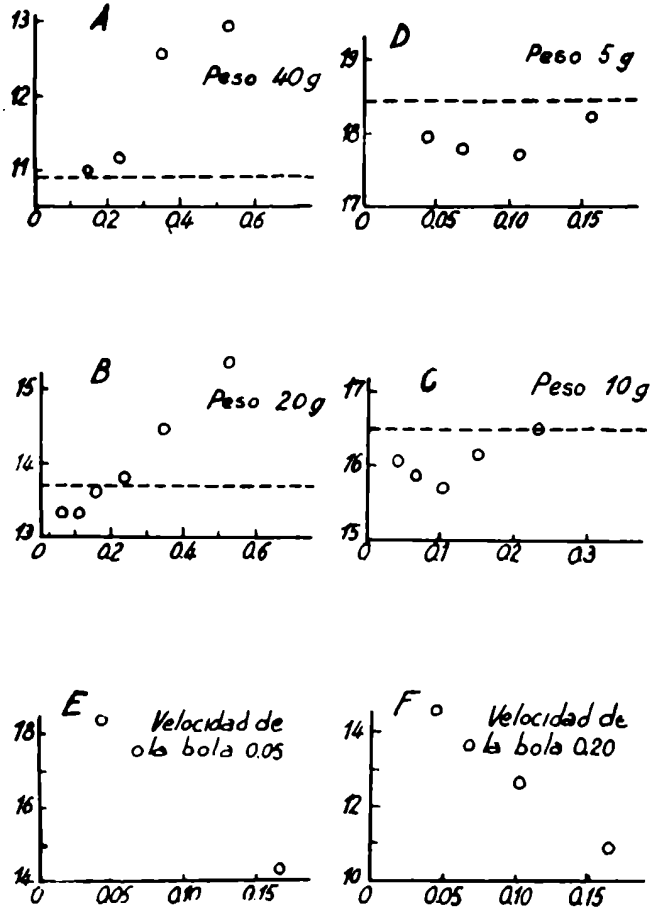
Gráf. 6



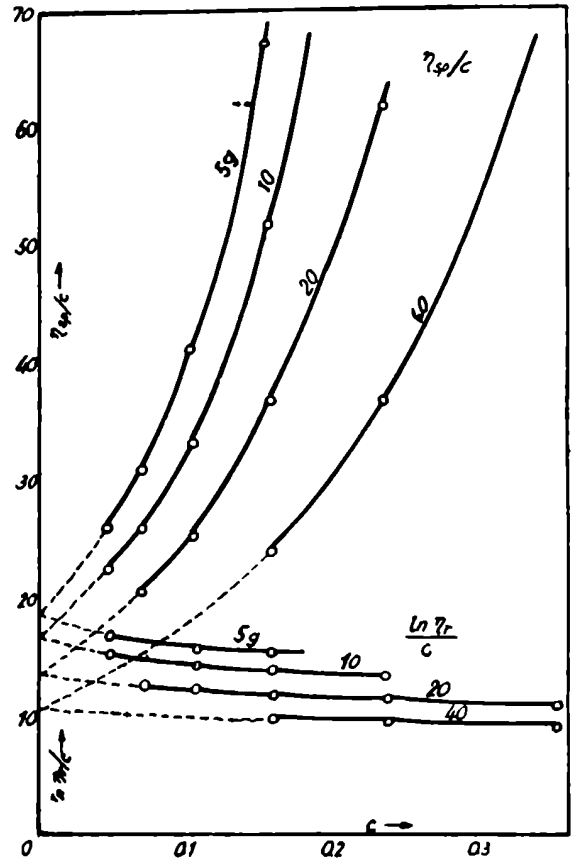
Gráf. 7



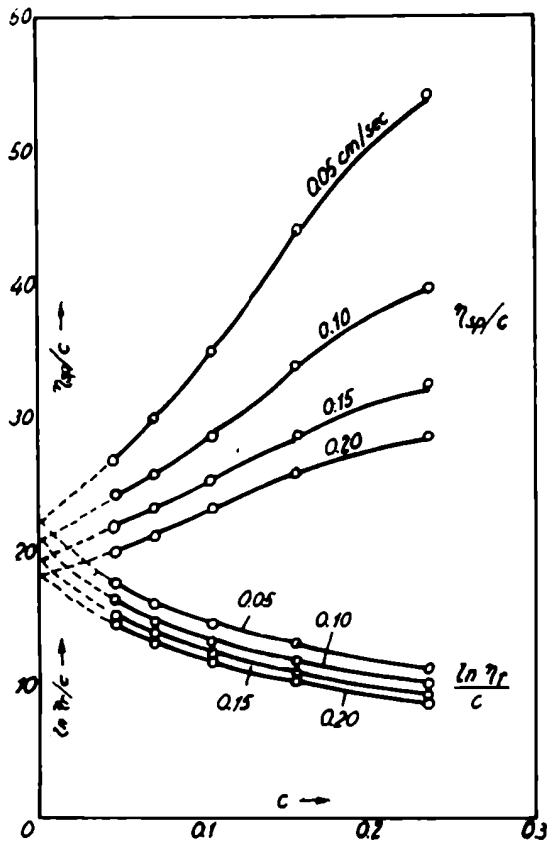
Gráf. 8



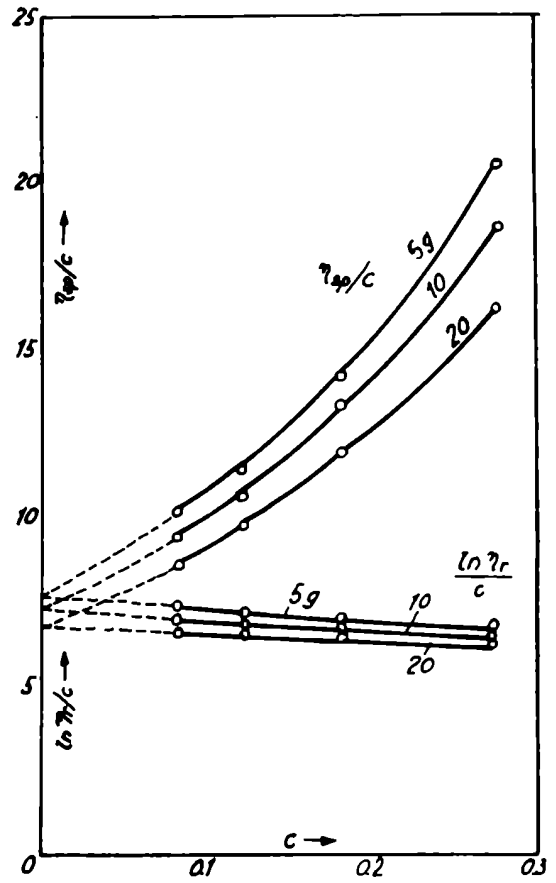
Gráf. 9



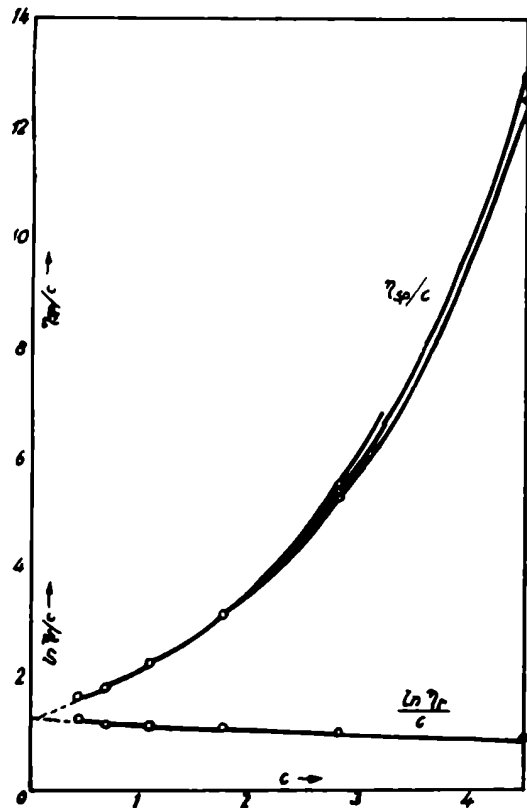
Gráf. 10



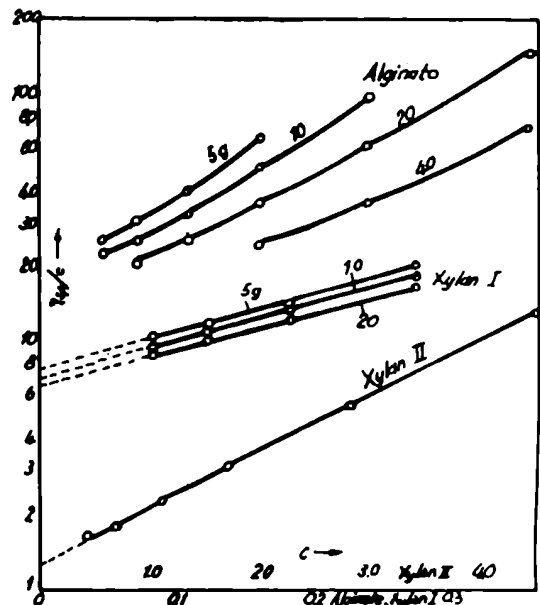
Gráf.11



Gráf.12



Gráf.13



Gráf.14

Para obtener valores concordantes o comparables, la fuerza de corte tendrá que ser constante en todos los ensayos. (Gráf.5).

La influencia de la fuerza de corte sobre la viscosidad se vuelve menos pronunciada cuando la solución es muy diluida, pero como ilustra el gráfico todavía es apreciable la variación de peso para concentraciones del orden de  $c = 0,05\%$ .

Si las viscosidades de dos soluciones se miden con la misma fuerza de corte, la velocidad de la bola será mayor para la solución de menor viscosidad, esta desigualdad en la velocidad incrementará la diferencia en la medida de la viscosidad entre ambas soluciones. Luego para conseguir velocidades iguales habrá que variar las concentraciones (gráf. 6-7-11).

Por consiguiente se deduce la posibilidad de comparar la viscosidad de soluciones de dos coloides de comportamiento no-newtoniano siempre que se lleve a cabo con la misma velocidad y bajo la misma fuerza.

#### Viscosidad y concentración.

Para estudiar la relación entre viscosidad y concentración utilizaron ácido algínico de *L. digitata* y *A. nodosum* en soluciones de carbonato de sodio al 3%. Las mediciones de viscosidad fueron realizadas con un aparato Höppler; con este trabajo los autores (64) trataron de establecer la posibilidad de aplicar la fórmula de Baker-Philippoff para el cálculo de la viscosidad intrínseca, contrastando los resultados con los obtenidos por extrapolación gráfica.

Las mismas determinaciones fueron realizadas con fines comparativos en soluciones de dos polisacáridos aislados de *Rhodymenia palmata* (Gráf. 12 - 13 y 14). La curva A: valores de viscosidad específica de *L. digitata* en agua, en cambio la curva B: valores de la viscosidad específica de *L. digitata* en una solución al 3% de carbonato de sodio (Gráf. 8). La viscosidad intrínseca fué calculada utilizando la fórmula de Baker-Philippoff. La viscosidad específica reducida  $\ln n_r/c$  en función de la concentración de ácido algínico de *L. digitata*, repitiéndose las determinaciones con cuatro pesos diferentes. (Gráf. 10).

Los gráficos 9 (A,B,C,D) muestran los valores extrapolados de la viscosidad intrínseca para la solución anteriormente mencionada, con algunos de A. nodosum llegaron a los mismos resultados.

La familia de curvas peso-velocidad del Gráf.7 para diferentes concentraciones de alginato, puede ser estudiada en función de la viscosidad-concentración para una velocidad constante de la bola (Gráf.11).

El Gráf. 9 (E y F) representa la viscosidad intrínseca calculada utilizando la fórmula de Baker-Philippoff para dos velocidades de bola diferentes.

Curva de viscosidad-concentración para un polisacárido: xilan I disuelto en agua (gráfico 12).

Curva de viscosidad - concentración para xilan II disuelto en ácido clorhídrico diluído. Para el cálculo de la viscosidad intrínseca se usó la fórmula de Baker-Philippoff, encontrándose una perfecta relación con los varios valores extrapolados. (Gráf. 13).

### Consideraciones

Analizando los gráficos obtenidos, notamos que si se coloca la viscosidad específica reducida en ordenadas y la concentración en abscisas, la curva será cóncava hacia arriba aún a concentraciones bajas (Gráf. 9 - 11 - 13).

Usando  $\ln \eta_r/c$  como ordenada, la curva será cercana a una línea recta a concentración elevada, pero en cambio algo cóncava hacia arriba cuando la concentración se acerca a cero y especialmente si la viscosidad intrínseca también se acerca a cero.

La inclinación de la curva  $\ln \eta_r/c - c$  en todos los experimentos fué negativa para todos los carbohidratos estudiados.

Al poner el logaritmo de la viscosidad específica reducida en ordenadas, las curvas resultaron líneas rectas a valores bajos de la viscosidad intrínseca, pero fué cóncava hacia arriba cuando la misma tomó valores más elevados.

La viscosidad intrínseca puede determinarse por extrapolación de la vis

cosidad específica reducida o el  $\ln n_r / c$  a dilución infinita, las dos curvas deben cortar el eje de las ordenadas en el mismo punto.

En ambos casos el error por extrapolación es mayor a valores elevados de la viscosidad intrínseca. Se se usan pesos variados en el viscosímetro se obtienen curvas viscosidad-concentración diferentes, lógicamente estas curvas no pueden ser extrapoladas al mismo punto, así para una misma solución de alginato de sodio obtuvieron valores diferentes de la viscosidad intrínseca al efectuar la sustitución de las pesas:

20 gr.....	= 13,7
5 " .....	= 18,4

Lo mismo hicieron con el xilan I

20 gr.....	= 6,8
5 " .....	= 7,6

La viscosidad del xilan II de peso molecular relativamente bajo, a concentración elevada muestra solamente una ligera dependencia de la fuerza de corte. A concentraciones bajas las curvas obtenidas con pesos diferentes coincidieron y la viscosidad intrínseca fué extrapolada a valores independientes del peso.

Las curvas viscosidad-concentración discutidas anteriormente fueron de terminadas con un peso constante. Estas curvas son comparables a las obtenidas con un viscosímetro Höppler común, el peso es el peso de la esfera.

El ensayo realizado (Gráf. 11) a velocidad de la bola constante. Estas curvas difieren de las del gráfico 10 que representa las mismas determinaciones, también los valores de la viscosidad intrínseca obtenidos por extrapolación fueron algo mayores.

Observando el gráfico 7 peso-velocidad de la bola, se puede apreciar que la velocidad de la bola aumenta proporcionalmente más que el peso, por lo tanto resultan curvas cóncavas hacia abajo.

La viscosidad es proporcional a la cantidad de peso y a la velocidad de la bola, así, la curva viscosidad-concentración está basada en la cons-



tancia del peso; la viscosidad aumentará más rápidamente que cuando las medidas son hechas a velocidad constante de bola (Gráf. 10 - 11)

La fórmula de Baker-Philippoff no es válida para alginatos en agua. Sin embargo se adapta, en forma aproximada, para curvas viscosidad-concentración a cantidades bajas de ácido algínico en solución de carbonato de sodio (3%) y para los dos xilanos de *Rhodymenia palmata* cuando las medidas son hechas a peso constante.

Pero los valores calculados con la fórmula difieren con los obtenidos gráficamente (curvas viscosidad-concentración) cuando se aplica velocidad constante (Gráf. 11).

Los resultados muestran que si no es posible trabajar en una zona en que el fluido se comporta como newtoniano, los datos extrapolados dependerán de la técnica utilizada. La viscosidad intrínseca calculada depende si la curva viscosidad-concentración es obtenida a fuerza de corte constante o a velocidad de bola constante, en ambos casos el valor de estas constantes afecta los resultados.

El único medio es trabajar a fuerza de corte igual a cero y a velocidad también igual a cero por extrapolación y utilizar estos valores para el gráfico viscosidad-concentración.

Estos valores pueden ser hallados directamente por extrapolación de las curvas como aquellos de los gráficos 5 y 6 o indirectamente como los del gráfico 7, por determinación del valor límite entre velocidad y peso cuando la curva se acerca a cero.

Además de la constancia en la fuerza de corte, los autores aconsejan de acuerdo a los ensayos, la utilización de concentraciones capaces de originar iguales velocidades de la bola y por consiguiente las mismas viscosidades y para disminuir las desviaciones, estas últimas deberán tomar valores bajos (Ej: 5 cps.).

#### Viscosidad de las soluciones de alginato de sodio.

La sal sódica del ácido algínico es sin lugar a duda la sal más importante.

La viscosidad de sus soluciones es función: de la concentración del grado de polimerización del alginato, también pequeños rastros de metales alcalino-terreos incluidos en la preparación, incrementan notablemente la viscosidad. De acuerdo a la viscosidad que producen sus soluciones al 1% se los divide en alginatos: de baja, mediana y alta viscosidad. (Gráf. 15). El incremento debido a la variación de la concentración es logarítmico, esto quiere decir que si se quiere obtener una solución de viscosidad doble, alcanzará con multiplicar la cantidad de alginato disuelta por 1,2. La calidad del alginato se elegirá de acuerdo al empleo, evidentemente para aquellas operaciones técnicas que requerirán una elevada viscosidad y una presencia reducida de sólidos, convendrá un alginato de alta, sin embargo si se somete esta solución a un esfuerzo, verá muy disminuidas sus características.

#### Influencia de la temperatura sobre la viscosidad.

Mc Dowell (65) estudió la variación de la viscosidad relativa con la temperatura

Temperatura	Viscosidad relativa
5°	2,0
10°	1,7
15°	1,4
20°	1,2
25°	1,0
30°	0,85
35°	0,72
40°	0,62
45°	0,53
50°	0,45

#### Influencia del pH

Los ácidos débiles como el ácido acético, tánico, solamente producen leves variaciones en la viscosidad de una solución de alginato. En cambio, los ácidos minerales, agregados a una solución de alginato, y al alcanzar esta un pH inferior a 4,5, comienzan a producir la gelificación

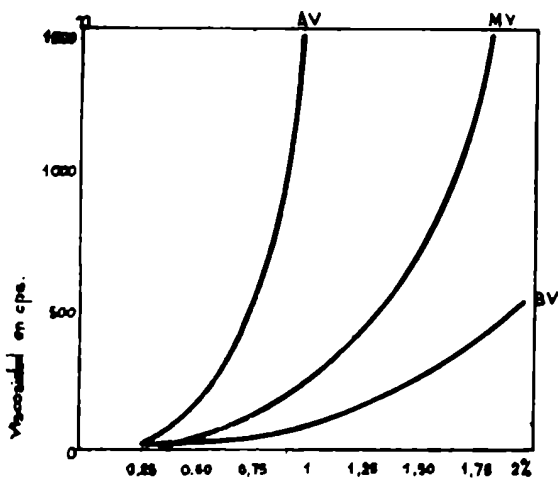
debida al aumento de la cantidad de ácido algínico presente. Sin embargo solamente a pH 2,5 la solubilidad de este ácido se hace mínima (66). La adición de una cantidad pequeña de álcalis aumenta la fluidez de la solución de alginato. El efecto de las soluciones de hidróxido de sodio es más complejo. Primero se obtiene un resultado similar a la adición de un álcali debil, un agregado posterior incrementará la viscosidad hasta producir la gelificación si se trata de una solución suficientemente concentrada.

La pérdida de viscosidad es imputable a efectos electroviscosos, sin embargo cantidades mayores de hidróxido de sodio se supone que producirán entrelazamientos entre las cadenas de alginato produciendo el aumento de la viscosidad.

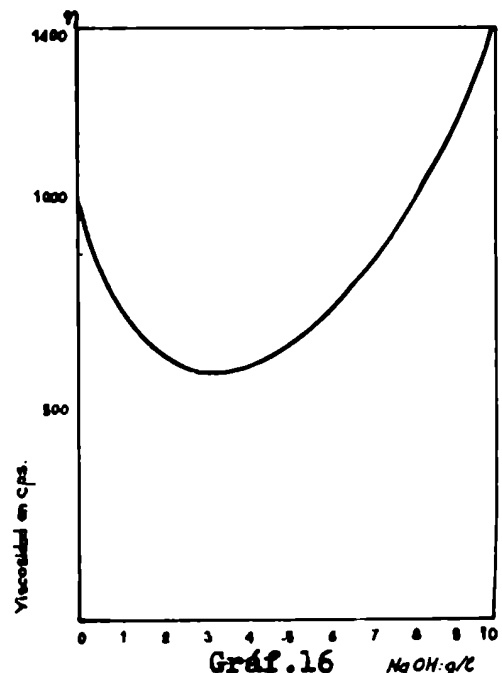
La influencia de los álcalis es más evidente en una solución de alginato de sodio de alta viscosidad. Una adición de trietanolamina reduce notoriamente los efectos. De lo dicho se deduce que se pueden obtener soluciones de alginatos solubles entre el pH 4,5 - 11.

Efectos de NaOH sobre una solución de alginato de sodio al 1% (67). Gráf. 16.

g/l de NaOH	0	1	2	3	6	9	10	
viscosidad	1012	745	650	585	765	1150	1385	



Gráf. 15



Gráf. 16 NaOH: g/l

Acción de las sales

Los alginatos son polielectrolitos, por lo tanto son fuertemente afectados por el agregado de otros electrolitos. La adición de sales generalmente reduce la viscosidad, otras veces sin embargo, provoca una disminución en la solubilidad y por lo tanto un aumento de esta; estos fenómenos varían de una sal a otra, por Ej: fosfatos, carbonatos, boratos, etc.

Hoagland (68) ha publicado un estudio completo de las sales del ácido algínico.

metal	reactivo	color	aspecto
<u>alginatos solubles</u>			
Li	$\text{CH}_3\text{COOLi}$	blanco plata	gelatinoso y transparente
Na	NaOH	blanco	quebradizo una vez seco
Mg	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$	"	gelatinoso y transparente
$\text{NH}_4$	$\text{NH}_4\text{OH}$	amarillo claro	gelatinoso claro
K	KOH	azulado claro	transparente
<u>alginatos insolubles</u>			
Al	$\text{Cl}_3\text{Al}$	blanco	gelatina transparente, seco marrón.
Ca	$\text{Cl}_2\text{Ca}$	"	gelatina brillante
Ba	$\text{Cl}_2\text{Ba}$	"	" , seca brillante
Sr	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$	marrón claro	" espesa, seca, transparente.
Mn	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	rojo "	" seca brillante
(1) $\text{Fe}^{++}$	$\text{SO}_4\text{Fe}, 7\text{H}_2\text{O}$	marrón "	" " quebradiza

metal	reactivo	color	aspecto
Fe <sup>+++</sup>	Cl <sub>3</sub> Fe	marrón	gelatina
Co	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Co	rojizo	"
Ni	Cl <sub>2</sub> Ni	verde claro	"
Cu	SO <sub>4</sub> Cu	" "	"
Zn	SO <sub>4</sub> Zn	incoloro	" con brillo de plata
Ag	NO <sub>3</sub> Ag	blanco	"
Cd	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd	incoloro	" de consistencia cornea
Sn <sup>++</sup>	Cl <sub>2</sub> Sn	blanco	" espesa
Sn <sup>++++</sup>	Cl <sub>4</sub> Sn	"	" "
Pt	Cl <sub>4</sub> Pt	marrón claro	"
Au	Cl <sub>3</sub> Au	rojo	"
Hg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub>	blanco	"
Pb	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb	incolora	" , seca opaca
Bi	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Bi	blanco	"
U	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U, 4H <sub>2</sub> O	amarillo	" espesa

(1) Soluble según Mc Dowel (65)

Los alginatos de plata, manganeso, cromo, zinc, cobre, férrico, cobalto, nikel, aluminio, etc., son solubles en amoníaco concentrado a causa de los complejos que se forman. Secándose, se elimina el amoníaco y que dan nuevamente insolubles.

Una solución de alginato de sodio dá con bicromato de potasio una película que expuesta a la luz se torna insoluble.

### Compatibilidades

Los alginatos solubles son compatibles con una gran cantidad de substancias orgánicas, esto permite efectuar mezclas con otros componentes para mejorar las propiedades específicas con respecto a un determinado uso. Son compatibles con: almidones, dextrinas, azúcares, caseína, proteínas, jabones, glicoles, glicerina, derivados solubles de la celulosa, manita, sorbita, goma tragacanto, goma garrofin, caarranenina, pectina, tenso activos (menos los catiónicos), goma garrofin, urea, amino-plásticos (no butilados), latex, latex vinílico, etc.

Se deben en cambio excluir los coloides de carga positiva.

Los solventes en grandes cantidades, excluyendo los mencionados, originan la insolubilización del alginato. La cantidad de solvente necesario para la coagulación, dependerá del grado de polimerización del alginato y del catión. La precipitación con alcohol metílico, etílico, propanol, acetona, es reversible; en cambio no lo es con otros solventes.

### Formación de geles (69) (70)

Al agregar lentamente a una solución de alginato de sodio, ácidos minerales o sales metálicas, se produce un aumento de la viscosidad, luego se separan grumos que precipitan y posteriormente si la solución es suficientemente concentrada, se produce la gelificación completa, esta gelificación puede tardar hasta varios días.

En una solución de alginato, las moléculas están entrelazadas y sin orientación, los enlaces son proveídos: por fuerzas electroestáticas, por fuerzas de valencia debida a la ionización incompleta de las sales polivalentes y por puentes de hidrógeno; de esta forma las moléculas están inmovilizadas. En los intervalos relativamente grandes de las moléculas de tamaño considerable, va incluida agua.

En la precipitación desaparece el entrelazamiento y se produce la eliminación del agua incluida, las moléculas toman entonces una forma más

orientada

Es discutible la posibilidad de que el  $\text{Ca}^{++}$  actúe en la precipitación formando puentes entre las moléculas de ácido algínico y produciendo el acercamiento hasta dar origen a la precipitación.

Huber y Weib investigaron estos procesos en ácido pectínico y rechazaron en base a sus resultados la teoría de la formación de puentes irreversibles ya que los iones  $\text{Ca}^{++}$  no pueden ser asignados a determinados grupos carboxílicos; se puede suponer que lo mismo es aplicable a los alginatos.

La retención de agua de un gel puede ser de hasta un 99% y depende de la distribución del reactivo precipitante antes que empiece la reacción. Ej: sales capaces de hidrolizarse dando ácidos o cationes metálicos, pudiéndose producir una buena dispersión del reactivo antes que tenga lugar la gelificación.

Los geles que se forman son de valencia principal e iónicos; calentando no funden, los de sales metálicas son estables a temperaturas de hasta  $100^{\circ}\text{C}$ .

Comercialmente se preparan extractos secados para acelerar la dispersión en agua, generalmente se componen de mezclas de alginatos solubles con otros que no lo son. De esta forma primero se disuelven y luego gelifican según la proporción del insoluble; en la preparación de las mezclas hay que tener en cuenta el origen del alginato para obtener las proporciones que se pueden considerar críticas. Al aumentar el grado de polimerización, lógicamente tiene que disminuir la proporción del alginato que cumple la función de gelificante.

La presencia de dureza en agua que utilizamos para la disolución de un alginato, puede ocasionar variaciones en la solubilidad o en la viscosidad de este, por este motivo es necesario tratar el agua a emplear, o usar complejantes que eliminen la acción de los iones que pueden producir la gelificación del alginato. Muy empleados son los polifosfatos, especialmente el hexametáfosfato de sodio (calgon) o los ácidos etilendiamino tetracético (secuestrene) sus sales son muy poco ionizables.

También se recurre a ellos cuando se quiere modificar la viscosidad de ciertos tipos de productos comerciales que llevan incorporada una porción de  $\text{Ca}^{++}$  para aumentar sus propiedades.

Retomando los casos de gelificación, vale la pena citar como ejemplo el de las jaleas de fruta (71) (72); para su preparación se utiliza un alginato soluble y una sal de calcio muy poco ionizada, a pH ácido, originado por los mismos ácidos de la fruta, se produce la descomposición de la sal (podría ser un fosfato de calcio) el  $\text{Ca}^{++}$  libre origina la gelificación. Extralimitándose en la acidez se produce sinéresis, salvo que se limite el tenor de  $\text{Ca}^{++}$ .

#### Tensión superficial (73) (74) (75)

La acción tensoactiva de los alginatos puede considerarse como una de las propiedades esenciales; a este motivo se debe el empleo como emulgente y estabilizador de emulsiones, coloide protector y humectante. En las suspensiones disminuye la sedimentación y en las precipitaciones se disminuye notablemente la dimensión de la partícula.

#### Comportamiento electroquímico

El ácido algínico es un ficocoloide y como tal es un polielectrolito, se han hecho mediciones de su  $\text{pK} = 2,95$  a un pH 2,8 - 6 según Saric y Schoffield (76) en cloruro de potasio 1 N; Sobue y Tabata (77) hallaron para el  $\text{pK}$  un valor de 3,00.

También se efectuaron investigaciones detalladas sobre electroquímica de las sales del ácido algínico purificado por electrodiálisis y electrodecantación, se consigue así un material de condiciones homogéneas con respecto a su peso molecular.

Pauli y Sterbach (78), Seiyama (79) y Takahashi y colaboradores (80) (81) (82), estudiaron especialmente el equivalente ácido del coloide y su variación según la preparación de la muestra o sea su peso molecular. El depósito de ácido algínico resultó amorfo a los rayos x.

#### Intercambio iónico.

El ácido algínico y sus sales tienen la propiedad de poder intercambiar



iones cuando se los coloca en soluciones de sales apropiadas. En un sistema de alginato, dos cationes distintos y un anión en solución se establece un equilibrio que depende de la concentración de los diferentes iones y la K del alginato, por lo tanto ajustando las condiciones se hace posible la conversión directa de una sal de alginato a otra sin pasar por el ácido o una forma soluble agregando un exceso del segundo catión.

Se aprovecha esta oportunidad para eliminar iones de una solución (Ej: eliminación de  $\text{Ca}^{++}$  en aguas duras), también se ha estudiado el empleo del ácido algínico como soporte cromatográfico.

La constante de disociación del ácido algínico medida por E. Dermois:  $K = 20 \cdot 10^{-5}$  si la comparamos con la K del ácido acético ( $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) resultará evidente el porqué de la actividad iónica.

#### Hidrólisis y descomposición.

En ausencia de solventes y sustancias que catalizen la descomposición térmica, la pirrolisis del ácido algínico tiene lugar a  $186^\circ \text{C}$  (83) y la del alginato de sodio a  $231,5^\circ \text{C}$ , los otros alginatos se descomponen a temperaturas comprendidas entre las dos mencionadas.

Los ensayos de descarboxilación se llevan a cabo a  $250^\circ \text{C}$  durante 15 minutos, los valores que se obtienen son casi cuantitativos con ácido algínico o sus sales. (84)

En presencia de ácidos minerales concentrados la descarboxilación de los ácidos urónicos es total a temperaturas relativamente bajas, esta es la base de las determinaciones cuantitativas estudiadas en este trabajo, por lo tanto allí estarán expuestos con más detalle los ensayos mencionados.

Al considerar las variaciones de viscosidad de soluciones de alginatos, se observa que la despolimerización es la principal responsable. Se produce esta degradación por tratamientos químicos, térmicos o agentes bacterianos; soluciones neutras de alginatos de grado de polimerización mediano con un conservador apropiado son muy estables.

Las soluciones de alginatos de grado de polimerización elevado son menos estables, se aconseja trabajar entre pH 5-9.

Los alginatos secos son imperecederos.

#### Higroscopicidad y capacidad de retener agua.

El ácido algínico y sus sales son higroscópicos, el estado de equilibrio se alcanza muy lentamente.

Los alginatos de sodio y calcio retienen en las condiciones normales y una humedad ambiente del 65-70%, un 20% de agua, en cambio el ácido algínico encuentra su equilibrio bajo las mismas condiciones con un 15%. Según Chamberlain, Johnson y Speakman (85), la determinación de la cantidad de agua retenida, está dificultada por existir la posibilidad de que una parte de esta esté ligada a la molécula del ácido algínico misma.

El secado se realiza a 105° C durante 4 horas.

Las partículas de alginato presentan tacto seco aún con un 30% de humedad, no se apelotonan a excepción del alginato de trietanolamina.

La propiedad de adsorber agua, 200-300 veces su peso para el ácido algínico, según Kappeller (86) está relacionada directamente con la tensión superficial de sus soluciones.

#### Acción de los microorganismos.

Como todas las sustancias orgánicas naturales son atacadas por microorganismos que la degradan disminuyendo las viscosidades de las soluciones. Thjotta y Kass (87) estudiaron 200 especies.

Los más activos están en el suelo y no en el mar.

Como conservadores de las soluciones se puede agregar: formol, fenol, derivados clorados del fenol, ésteres de p-oxibenzoico; sales comúnmente usadas como las de: Zn, Cu o amonio cuaternarias son inservibles puesto que precipitan al alginato. En alimentos se pueden agregar pequeñas cantidades de ácido benzoico o de Nipagin (p-hidroxi-benzoato de metilo)

#### Propiedades fisiológicas.

Las preparaciones de alginatos son inocuas siempre que las bases lo sean.

Solamente una pequeña cantidad de alginato de sodio y propilenglicol, si se trata de un ester glicólico, son metabolizadas.

Laxante suave. Puede variar el metabolismo del sodio y potasio, sin embargo no influye sobre la proporción del calcio.

Los hilos de sutura de alginatos son facilmente absorbidos por los tejidos, sin daño.

Según George Blaine (88) el alginato de calcio presentaría propiedades cicatrizantes.

#### OBTENCION DEL ACIDO ALGINICO Y ALGINATO DE SODIO

Según el procedimiento estudiado por Stanford (2), el alginato de sodio (algina) se preparaba como producto secundario de la obtención de iodo y potasio, a efecto de que la fabricación de iodo por parte de los escoceses resultase competitiva con respecto a la industria extractiva a partir del nitrito de Chile o de salmuera.

Hoy la extracción del iodo a partir del kelp, reviste poca importancia, en cambio la fabricación de alginato tiene que desarrollarse para hacer frente a una demanda cada día más cuantiosa.

Diversos investigadores han perfeccionado el método de preparación de Stanford, en los Estados Unidos se han desarrollado dos procedimientos básicos: el de Green, que se usa en la costa del Pacífico y el de Le Gloahec-Herter, de la costa del Atlántico.

Método de Green consiste: (89) (90) (91) (92)

1) Lixiviación de algas, frescas o secadas, se realiza colocándolas en un tanque con una solución de ácido clorhídrico N/10 durante varias horas para eliminar las sales solubles y una parte de substancia orgánica (fucoidina, laminarina, colorantes, proteínas y manitol)

El agua de lixiviación se escurre y se desecha, las algas se lavan y desmenuzan.

El contenido original de sales es de un 35 - 40% se reduce a 5-15%.

2) Digestión. Las algas molidas se ponen en un tanque de digestión con carbonato de sodio a razón de unos 20 kg. por tonelada de alga recolec-

tada (F. Mutscheller y J.G. Gomez Arturo aconsejan una equivalencia de 1 kg. de alga seca = 8,3 kg. de alga fresca) o la cantidad correspondiente si se cuenta con algas secadas.

Manteniendo el pH en 10, la digestión termina en una hora, sin embargo conviene dejar la mezcla hasta 24 horas sin que se perjudique el producto. La pulpa que resulta se pasa por otro molino de martillos provisto de tamiz de malla del N° 30, se diluye añadiendo seis volúmenes de agua tratada con permutita, con la dilución se facilita la filtración.

3) Clarificación. El alginato sódico impuro se bombea a un tanque y se añaden tierras diatomeas para facilitar la filtración, efectuada la mezcla se bombea esta y se la pasa por un filtro mecánico a presión.

El calentamiento disminuye la viscosidad de la solución, en este período se puede elevar la temperatura a unos 50° C para facilitar la filtración.

Se pueden emplear otros métodos de clarificación, como el de centrifugación, la filtración al vacío, la filtración con filtro de arena, la sedimentación o flotación del material celulósico.

4) Precipitación del alginato de calcio y blanqueo. La solución filtrada se vierte lentamente en <sup>una</sup> solución al 10% de cloruro de calcio, conviene mantener una agitación constante para evitar la formación de aglomerados.

Se filtra con tamices y se agrega agua blanda, se introduce hipoclorito sódico como agente de blanqueo. La cantidad de cloro activo necesaria dependerá exclusivamente del color del alginato. El método de Green da un producto impuro más blanco que el obtenido con los demás métodos y generalmente alcanza con el 1% de hipoclorito. El blanqueo excesivo produce la despolimerización del alginato.

5) El tratamiento con ácido. El precipitado de alginato calcico blanqueado se hecha en solución de ácido clorhídrico al 5% a razón de 1:42 se tamiza y lava con agua blanda hasta la eliminación de calcio y reduc

ción a pH 3.

El ácido algínico purificado se concentra por medio de un filtro prensa, con el agregado de alcohol se puede secar, si en cambio se quiere obtener alginato sódico u otras sales se trata con el carbonato, óxido o hidróxido respectivo. El alginato así formado se seca por algún método ordinario, teniendo cuidado con la temperatura, se muele y tamiza.

#### Procedimiento de Gloahec-herter (93) (94) (95) (91)

1) Las soluciones diluidas<sup>de</sup> metales alcalinotérreos, como el cloruro de calcio, disuelven y por lo tanto extraen la laminarina y el manitol sin producir degradación en el alginato. Se lavan con agua blanda para producir la desmineralización del alga.

2) La clarificación del líquido en medio alcalino se efectúa haciendo burbujear una corriente gaseosa en su interior, las burbujas al ascender arrastran la celulosa con las impurezas a ella adheridas. Se puede evitar así la filtración con sustancias coadyuvantes o con filtro a presión.

3) Se descolora el producto con una jalea adsorbedora de pigmentos o coagulantes de proteínas, se omite generalmente la precipitación como alginato de calcio, cuya función es brindar un compuesto más estable para soportar el blanqueo.

#### Obtención del ácido algínico por electrodeposición (96) (97)

Se consigue la separación electrolítica de ácido algínico de una solución de alginato preparada por digestión de algas en carbonato de sodio o hidróxido de sodio. La precipitación es continua, la solución se introduce ininterrumpidamente en la celda del cátodo que tiene un electrodo en rotación, preferentemente en forma de élice de transporte (sin fin). El ánodo consiste en un cilindro también en rotación separado por un diafragma de género. El ácido algínico separado en el ánodo es raspado en forma continua. La solución de NaOH que se forma sirve para la digestión de nuevas algas en<sup>el</sup> cátodo. El ácido algínico obtenido se puede transformar en alginato.-

Decoloración del alginato de sodio. (100)

- (1) El alginato de sodio obtenido se trata con: gel de aluminio ó sílica gel ó alginato de aluminio; luego por centrifugación se saca el decolorante. Se trata con un ácido fuerte, sulfúrico al 10%, a un pH 2,8 - 3,2. Las dos soluciones se mezclan por pulverización, se consigue así que la transformación en algínico sea total, del reactor adonde se ha formado el ácido removido por flotación y pasado a otro tacho (98).
- (2) Tratando la solución de alginato de sodio antes del filtrado con óxido de magnesio y calentando levemente la solución, pierde además del color el mal olor (99).
- (3) A temperatura ambiente se precipita, de la solución de alginato de sodio el ácido algínico mediante ácidos minerales y luego se redisuelve con alcalis, de esta manera se obtiene una primera purificación. No conviene que el pH supere los 9 - 10. La solución se blanquea con:  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $ClOH$ ,  $BrOH$ ,  $SO_3^-$ , peróxidos salvo el agua oxigenada, luego se agrega ácido mineral a fin de continuar el blanqueo en medio ácido, se consigue así la precipitación del algínico libre. Se lava, prensa y centrifuga para eliminar los últimos residuos se utiliza un solvente orgánico: alcohol. Se puede redissolver el ácido algínico mediante álcalis y repetir la técnica empleada o efectuar la precipitación con  $Cl_2Ca$  (106).
- (4) Emulsionando el algínico con tetracloruro de carbono y decantando el mismo. (101)
- (5) Se hierve paja de maíz con ácidos minerales diluidos, filtra, el filtrado contiene furfural en medio ácido. El extracto sirve para precipitar el ácido algínico y el furfural fija el pigmento (102)
- (6) Solución de hidróxido de sodio con alcohol al 0,6 - 2% sobre pasta de alginato de sodio (103).
- (7) Se dispersa pulpa en la solución de alginato de sodio antes de filtrar, se calienta suavemente a 40 - 50° C a pH 7-8 (104).
- (8) Decoloración con agua de cloro en presencia de alcohol (105)
- (9) Tratando el ácido algínico con hipoclorito de calcio, el alginato

que se obtiene es de alta viscosidad.

(10) Se trata la solución de alginato de sodio con sales de magnesio, el Mg precipita las proteínas y pigmentos (107)

(11) Tratando la solución del alginato de sodio con pequeñas cantidades de carbón activo y carbonato básico de magnesio, el carbón activo refuerza la acción de las sales de Mg (108).

(12) Un kg. de ácido algínico se agita durante 3 horas con 5 litros de alcohol al 80% se incorpora 142 gr. de tiosulfato de sodio y se lava el exceso con 2 litros de alcohol, se obtienen 205 gr. de alginato de sodio. (109)

(13) Decoloración con dióxido de cloro a pH 0,5 - 3 (110).

(14) Decoloración con Clorito de sodio a pH 2 utilizando un proceso muy introducido en el blanqueo del algodón (111).

#### Métodos de secado

1) Secado spray, una solución del 3 - 5% es secada a 300 - 600° F. (112)

2) Una solución muy viscosa se seca utilizando un sistema spray y los copos se mezclan con la solución, obteniéndose una pasta; se termina el secado empleando cilindros secadores ó bandejas con aire caliente (113).

3) Al vacío para ácido algínico con un 74% de agua, se añaden 160 l. de NaOH al 1,5 N y 300 litros de alcohol. El gel de alginato de sodio se trata con 1,5 kg.  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , se centrifuga y seca al vacío (114).

4) Con alcohol se obtiene ácido algínico o alginato de sodio exento de olor (115).

5) El alginato de sodio se trata con alcohol y prensa; utilizando lámparas de infrarrojo, para evitar el aumento excesivo de la temperatura se hace pasar una corriente de aire. (116)

6) Es una variante del método anterior, utiliza una cinta transportadora en el interior del secadero (117).

7) Acido algínico conteniendo un 77% de agua se pulveriza y se insufla aire caliente a 46 - 48° C a un caudal de 2 m/minuto, la humedad pasa al 54%. Se mezclan con 122 gr. de soda anhidra pulverizada (conviene determinar la cantidad exacta) y se seca durante 2 horas y 15 minutos a 55-58° C (118).

### Derivados orgánicos del ácido algínico.

El grupo carboxílico del ácido algínico reacciona con aminas e hidroxilaminas solubles en agua.

Los compuestos resultantes son también solubles en agua y más solubles en solventes orgánicos que las sales inorgánicas.

N dibutilamino alginato no precipita en alcohol de 95°, sin embargo no lo disuelve directamente, para preparar la solución hay que agregar alcohol a una solución acuosa. Con aminas de mayor peso molecular se obtienen compuestos análogos.

Trietanolamina alginato es un polvo higroscópico, se disuelve en agua formando una pasta consistente, se puede formar por extendido películas blandas y muy plásticas. Los films de trietanolamina alginato se pueden utilizar para recubrir alimentos, solos o mezclados con dextrina y sacarosa (119).

Las soluciones tienen propiedades similares a los derivados de aminas primarias, son más solubles en solventes orgánicos y en soluciones acuosas resisten pH mayores que los alginatos de sodio.

El poder tensoactivo de estos derivados los hace útiles como emulgadores. Tensión superficial de derivados comparada con la del kerosene para soluciones al 0,1% (120) en agua.

Alginato de sodio	0,93
etanolamina	0,52
piridina	0,98
dimetilanilina	0,78
anilina	1,40

Con alginato de etanolamina las emulsiones obtenidas resultan más estables con un porcentaje de sal muy bajo.

Como cada unidad manurónica tiene grupos oxhidrilos y carboxilos se pueden obtener derivados de cada uno.

### Derivados de los grupos hidroxilos.

La preparación de éteres es muy difícil, comparativamente con los de-



derivados de la celulosa. La reacción es muy lenta, Chanda (22) y Mitarbeiter que prepararon para demostrar la estructura del alginato, tuvieron que metilar 16 veces con sulfato de metilo.

Esteres: se obtienen más fácilmente, sea con ácido algínico o sales inorgánicas. Lucas y Stewart (21) prepararon ésteres del ácido nítrico y sulfúrico, utilizando métodos similares a los empleados para la obtención de derivados similares de la celulosa. Lucius y Bruning (121) utilizaron ácido clorosulfónico para la preparación del ester sulfúrico. Los ésteres tienen interés terapéutico puesto que retardan la coagulación de la sangre (inyectables)

Con ácidos orgánicos:

Anhidrido acético en piridina e IH como catalizador método de Barry, Dillon y O'Muineachain (19)

Con ácido acético glacial sobre algínico, tratando luego con benceno y anhidrido acético, ácido sulfúrico y perclórico, Chamberlain, Cunningham y Speakman obtuvieron el diacetato del ácido algínico. Este compuesto es soluble en solución acuosa de acetona, en cambio es inestable e insoluble en alcoholes (se hidroliza fácilmente)

Se obtuvieron derivados con ácido butírico (122), propionico, y ácidos grasos.

#### Reacción del grupo carboxilo

Utilizando alcohol metílico Lucas y Steward (123) prepararon el ester metílico, en cambio con alcohol y ácido clorhídrico Jansen y Jang (124) intentaron pero con resultados bastante pobres, puesto que en <sup>el</sup> ácido algínico se degrada.

Micheel y Millé (125) ensayaron con diazometano en solución eterea.

Esteres glucólicos, se obtienen fácilmente por adición de óxidos alquídicos (etileno, propileno, exileno, etc.) Los únicos solubles en agua son los ésteres del propileno glicol, la mayor característica de los ésteres es la insensibilidad a los ácidos y cationes menor que la de los alginatos.

En solución alcalina se hidrolizan. Tienen un fuerte efecto espesante, soluciones diluidas son muy viscosas.

Usos técnicos: Emulgador de aceite en agua, espesante.

Comestible y además de uso farmacéutico, son fisiológicamente inertes. También se buscó la obtención de tejidos más resistentes a los lavados.

Preparación de lactonas del ácido manurónico (126)

### APLICACIONES INDUSTRIALES

Comestibles (128) (129) (130) (131) (132) (133) (134)

#### Industria lechera

Leche chocolatada.

El agregado en pequeñas cantidades de alginato a los productos lácteos actúa como espesante, estabilizante, emulsionante y permite la obtención de productos muy homogéneos, evitando la contracción de volumen de vida al secado progresivo del producto.

Conviene preparar para los agregados, una solución concentrada de alginato de sodio disuelto con leche descremada (podría ser al 4 - 5%) si fuera posible con la ayuda de un agitador mecánico para acelerar la dispersión. Usando este concentrado se obtendrán diluciones a concentraciones finales de 1-5 gr. por litro con una mayor homogeneidad en menor tiempo. Sin em bargo, conviene preparar el concentrado solamente por uno - dos días, evitando así posibles alteraciones. La acidez de la leche pH 6,2 a 6,3 y la rapidez del proceso de esterilización, solamente afectan la despo limerización del alginato en pequeño grado.

#### Helados

Durante muchos años la fabricación de cremas heladas fué considerada so lamente bajo el aspecto de artesanía; el pasar a una producción indus- trial trae aparejado el aumento de las exigencias y estandarización de los productos.

La gelatina comunmente empleada como estabilizante en proporciones que oscilan entre el 0,5 y el 1% necesita un período mucho más largo de di gestión 24 horas a 3-4° C para elevar el rendimiento y dar productos

más estables.

Sin embargo este lapso puede perjudicar el producto puesto que favorece la proliferación de bacterias, además la gelatina aún siendo de la mejor calidad no produce siempre los mismos rendimientos obligando a un chequeo innecesario.

El alginato de sodio reacciona con el calcio de la leche y al cabo de una media hora, la solución alcanza su viscosidad máxima; se puede proceder a la homogenización y enfriamiento. El alginato incorporado cumple funciones de agente emulsionante y estabilizante, evita la formación de cristales durante el enfriamiento y la pérdida de agua que, un calentamiento accidental podría producir.

La presencia de alginato permite la adición de cantidades mayores de agua sin ocasionar desmejoras en la calidad del producto, por el contrario, se pueden obtener helados muy cremosos con cantidades del orden del 1-5 gr. por litro.

Para helados de fruta el alginato brinda las mismas ventajas, en presencia de los ácidos de la fruta gelifica, esta gelificación se puede incrementar por el agregado de Ca, para que la disolución del alginato no sea afectada conviene incorporar juntamente al alginato de sodio una sal de calcio muy poco disociada, no molestando, por lo tanto, la disolución del primero, pero esta al ser hidrolizada por los ácidos de la fruta provocará la gelificación del alginato (fosfatos de calcio).

Se pueden preparar polvos, mezclas de esencias; extractos de frutas, azúcar y alginato de sodio para la preparación casera de helados, esta operación se reduce a la simple dispersión y disolución del polvo en agua o leche para proporcionar cremas heladas de la misma calidad de las industriales, salvando los inconvenientes de un enfriamiento lento y sin agitación.

#### Mermeladas.

Para obtener un gel espeso utilizando pectinas, se hace necesario el agregado de cantidades elevadas de azúcar 55 - 60%, además las mejores condiciones de pH se obtienen a 2,5.

Estos factores pueden afectar el gusto y aroma de la fruta, componente

de la mermelada o jalea.

El alginato puede ofrecer geles muy espesos y aún preparados sólidos. Con concentraciones del 0,2 al 0,5% y sin grandes cantidades de azúcar a un pH 3 y superior de una consistencia que permita la fácil extensión. Sin embargo no es recomendable para la preparación de confituras compactas puesto que las propiedades delicuescentes pueden afectar el gusto. Las jaleas y mermeladas preparadas con alginato no pueden ser calentadas, el alginato se disuelve en agua hervida y se agrega en medio ácido a la mermelada ya cocida a unos 85° C pero se hace necesario enfriar luego el producto rápidamente.

Se utiliza el alginato de sodio acompañado por sales de calcio, esta sal no tiene que entorpecer la preparación de la solución, luego del agregado, los ácidos de la fruta o ácidos del mismo origen agregados a solución de fruta y azúcar ya cocinados, provocan la formación del gel de alginato de calcio.

#### Budines, geles, salsas, etc.

El alginato da buenos resultados como reemplazante de la fécula de papas como ligante en la preparación de pastas de carne, pescado y cualquier tipo de embutidos.

Se puede utilizar para espesar diferentes tipos de salsas, sopas, preparación de gelatinas para el acabado de platos salados y dulces.

Además se emplea para la fabricación de budines; por la buena consistencia de la masa y el acabado perfectamente liso de la superficie acompañado por un gusto excelente o sea el alginato no afecta el sabor de los productos que se utilizan.

También se pueden emplear alginatos de glicol para espesar salsas y condimentos, puesto que pueden resistir mejor los pH ácidos.

#### Mayonesas

Una mayonesa es una emulsión de aceites vegetales con vinagre; limón; acompañados por sal, pickles y mostazas que completan el sabor.

El alginato de sodio o de glicol puede substituir a los huevos, peque-

ñas cantidades proporcionan productos que se conservan muy bien.

### Jugos de fruta

El alginato de sodio o especialmente los ésteres glicólicos se utilizan como agentes de suspensión y espesantes de los jugos de fruta.

### Preparación de masas

En masa y tortas que llevan relleno de fruta o de otro tipo de peso específico superior al del empaste, se consigue la perfecta distribución de estos evitando las concentraciones en la parte inferior. Por otra parte, el alginato mantiene la flexibilidad de la masa de bizcochos y tortas. Es un buen elemento de relleno para chocolate y dulce.

### Conservación de alimentos

Films y envolturas, a veces el simple espolvoreado o la inmersión en gelatinas evitan la formación y fijación de malos olores en carnes y pescados por contaminación en el aire.

Además impide que los pescados congelados se peguen entre si.

Conserva el agua en margarinas y otras grasas.

Clarificación de vinos y cerveza, jugos de caña y aceites, etc.

### Industria farmacéutica

El alginato por sus buenas propiedades de intercambio iónico es muy util para combatir venenos orales, como el arsénico, plomo, etc. El ácido algínico ingerido se combina en el cuerpo con iones sodio y como tal se elimina.

Además, debido a su propiedad de absorber agua y aumentar así, su volumen, es usado en pequeñas dosis como purgante periscaltico..

Como alginato de calcio es buen coagulante de sangre, se preparan vendas impregnadas con fines hemostáticos.

Cirugía, especialmente plástica, el hilo de sutura de alginato de calcio es absorbido totalmente, debido al ataque de enzimas.

El alginato de sodio, de amonio, y algunos derivados, se utilizan para la preparación de emulsiones con grasas naturales y raramente con algún derivado mineral; el alginato tiene buenas propiedades humectantes y no

es cancerígeno como los hidrocarburos (vaselinas y parafinas) utilizados antiguamente como soporte para estos tipos de preparados.

Aumenta, en el tracto gastrointestinal, la absorción de las vitaminas A y D.

Son útiles en tratamientos para adelgazar, el alginato ingerido aumenta de volumen por absorción de agua, evitando así la sensación de hambre. Impresiones dentales se hacen ventajosamente con mezclas compuestas principalmente por alginato de sodio y alginato de calcio en una proporción que no dificulte la buena homogeneización de la masa, además borato o citrato de calcio, polifosfatos, cargas como: caolín o sulfato de bario. El polvo se mezcla en partes iguales con agua, se obtiene una masa plástica, que endurece en poco tiempo, las copias de alginato de sodio son dúctiles de modo que reproducen fielmente cualquier detalle y no sufren deformación con el tiempo.

El ácido algínico se puede usar como ligante y adhesivo en reemplazo del clásico almidón, en la confección de gránulos y tabletas o como capa de recubrimiento de píldoras. Como ligante tiene la ventaja de acelerar la acción de los componentes de la tableta, puesto que el absorber agua se produce la ruptura de esta, la disolución es así favorecida, puede ser más rápida y uniforme.

#### Cosmética.

Pastas dentífricas, la posibilidad de intercambiar iones contribuye a evitar la formación de sarro, también impide el secado de la misma cuando los pomos quedan abiertos. Merecen una apreciación especial las propiedades de espesante, emulsionante y hemostático.

Cremas, emulsionante de grasas y humectantes, la higroscopicidad del alginato (sodio, amonio o ésteres glicólicos) impide que la crema se agriete por desecado.

En los jabones 2 - 8 gr. por kg. de alginato de sodio, aumentan la estabilidad, plasticidad y la formación de espuma; además cumple la función de secuestrante de dureza. La espuma que un jabón forma en dichas

condiciones es más espesa y puede mantener la suciedad en suspensión. En cremas de afeitar en cambio, tiene una acción importante al aumentar la duración de la espuma.

#### Industria del cuero.

En la preparación de cueros y pieles se utilizan grasas y aceites, emulsionados y estabilizadas con alginatos, la acción humectante favorece la penetración de los auxiliares utilizados y luego del secado, el cuero o la piel tienen una superficie lisa y suave, resistente prácticamente a todos los solventes. También se pueden emplear en combinaciones con resinas sintéticas aumentando su plasticidad.

Un proceso con alginato y triformiato de aluminio o triacetato, proporciona cueros impermeables; la incorporación de fungicidas y bactericidas mejoran aún más la calidad de estos.

En el proceso del teñido, el agregado de alginato confiere consistencia a la solución, mejora la distribución y penetración de la anilina: evita la migración de esta durante el secado.

#### Industria papelera.

Los alginatos se agregan a la pulpa al iniciar la molienda, disminuyendo el tiempo de refinación; son luego precipitados por la acción de los ácidos o de los cationes que dan derivados insolubles, se obtienen así papeles impermeables a grasas y aceites.

Además el tratamiento de la superficie brinda, no solamente papeles más lisos y brillantes, sino que evita el correr de la tinta y la imprenta. Se aprovecha también para mantener en suspensión otras cargas de relleno favoreciendo una distribución muy uniforme.

#### Industria de pinturas.

En pinturas sintéticas emulsionadas (tipo latex) tiene efecto espesante, estabilizante, y evita la sedimentación de pigmentos y cargas.

Las sales de cobre, zinc y aluminio se disuelven en soluciones amoniaca<sub>l</sub>es, con la eliminación del amoníaco se produce la insolubilización de las mismas: se aprovecha esta característica en la preparación de pintu-

ras lavables e impermeables.

#### Gomas y plásticos.

Para producir espuma de goma, se agrega al latex jabón u otro tensoactivo, la agitación producirá una emulsión o espuma que puede ser aumentada inyectando aire comprimido. Una solución de alginato de amonio puede facilitar el trabajo mecánico, estabilizar y dar más consistencia a la espuma. Incrementa la consistencia del latex.

#### Emulsiones de alquitranes y asfaltos.

En alemania se está utilizando estos tipos de emulsiones, se incorpora al asfalto caliente (90° C) agitando una solución acuosa al 4% de alginato de sodio, se obtiene así una emulsión que se puede aplicar aún sobre superficies mojadas, el alginato se comporta como una carga.

Las calles reparadas son inmediatamente transitables y el secado se hace más lento, se evita la formación de grietas.

#### Tejas y bizcochos cerámicos.

Aumenta la plasticidad de la masa, haciendo posible un empaste con la menor cantidad de agua.

#### Electrodos de soldadura.

Retarda el endurecimiento del silicato de sodio y mantiene los componentes en suspensión evitando aglomeraciones y rajaduras (floruro de calcio, hierromanganeso, polvos de hierro y acero, etc.)

#### Trabajo de fundición y moldeo de hierro y acero.

Tienen parte activa en la preparación y estabilización del empaste utilizado en la fabricación de moldes con arena cuarcítica, el grado de humedad tiene un papel importante. Un agregado de 0,5 - 1% de alginato de sodio proporciona un contenido de agua del 5 - 8%, confiere a los moldes superficies más lisas, exentas de grietas y poros.

Aún siendo impuros, estos alginatos queman completamente a 300° C no dejando residuos y sin desprendimiento de gases que podrían afectar el proceso.

#### Hilos y films.



Sarason en 1912 describió el primer método para hilar fibras de alginato. En 1940 J.B. Speakman (135) dió un paso definitivo en la preparación de sedas artificiales de alginato de calcio. El inconveniente principal en la industrialización es la pobre resistencia a los álcalis, además el gran tenor de humedad de equilibrio retenido por la fibra, hace que esta sea demasiado plástica.

Se ha estudiado en especial, tratamientos para mejorar la resistencia a jabones y álcalis, un ligero mejoramiento se obtiene tratando el tejido con acetato básico de cromo o con acetato básico de berilio.

La Courtaulds Ltd. de Coventry (136) prepara con un proceso patentado fibras de alginato de calcio, precipitando la solución neutra pH 7-8 de alginato de sodio con una solución al 5% de cloruro de calcio en medio ácido pH 1, mejorando la lubricación con un pequeño porcentaje de aceite vegetal: 2,5%.

El uso principal es la preparación de hilos que se pueden redissolver o destruir fácilmente.

También a los films se los utiliza en proporción mayor día a día, se preparan con un método análogo al de fabricación de la fibra.

Por sus buenas propiedades mecánicas, pueden reemplazar con ventaja a las tripas en el recubrimiento y envase de chacinados y embutidos.

### Vehículos

Para insecticidas agrícolas, pastas de limpieza y abrasivos.

### Colas

Como espesante de colas sintéticas. Tiene un poder adhesivo solamente modesto, puede reemplazar a féculas, almidones, dextrinas, etc., especialmente cuando se necesita una mejor solubilidad.

### Tratamiento de aguas de caldera

Se combina y mantiene en suspensión los compuestos de cationes capaces de dar incrustaciones en las calderas. Se puede también agregar en el tanque del agua para precipitar los iones  $Ca^{++}$ .

### Preparación de películas fotosensibles.

El alginato con bicromato de potasio puede reemplazar a la gelatina cro-matada, una exposición a la luz la vuelve insoluble (138)

Además de alginatos o derivados como soporte de las sales de plata en películas negativas (139).

#### Usos textiles (137)

Encolado se denomina así a un apresto soluble que se utiliza para dar ma-yor consistencia a los hilos de cadena; la presencia de alginato rinde más plástica la fibra y además facilita la remoción de otros espesantes, reduciendo el tiempo de descruce.

Aprestos permanentes: les dá mayor consistencia sin volverlos rígidos, los aprestos tienen menos tendencia a arrugarse.

Impermeabilizantes: las sales de  $Al^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cr^{+++}$  del ácido algínico, son geles insolubles, se pueden aprovechar para formar sobre la tela, películas que la vuelven impermeable y resistente al agua por su buena adhesividad y la completa insolubilidad, además de un efecto tensoactivo. Se puede proceder de dos formas: tratar la tela con un baño de una solución de alginato soluble y luego pasar por otra solución que contenga el catión precipitante.

O, los alginatos de  $Al^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  son solubles en soluciones amoniacaes, se puede aplicar y dejar evaporar el amoníaco.

Estos impermeabilizantes tienen la ventaja de formar película solamente sobre la fibra, el tejido es por lo tanto permeable al aire.

Teñido: este es a mi entender el uso textil más importante después del apresto y estampado, las tinturas que se realizan sobre foulard tienen tendencia a migrar, principalmente durante el secado, el aumento de la viscosidad del baño disminuye este defecto, para ello alcanza una concentración muy baja (1 - 0,5%).

Esto es muy importante cuando se realizan teñidos en dos fases; pigmentación y desarrollo Ej: colorantes a la tina.

Cuadro sinóptico de utilización de los alginatos según la función que ejercen

Función	Industria	Aplicación	Producto que se utiliza
Espesante o agente de relleno	alimenticia	Aumentar la viscosidad de cremas, sopas, salsas, confitado	Alginato de sodio (puro) Hay que escoger los conservadores y la concentración.
	Farmacéutico y Cosmética	Mermeladas y jaleas Pastas dentífricas, lociones, cremas para las manos, pomadas, cremas de afeitar	idem
	Plásticos y goma	Espesante de emulsiones y latex	Alginato de sodio, de amonio
	Textiles	Pastas de estampado y baños de tinte. Aprestos.	Alginatos de sodio de viscosidad apropiada al proceso
	Papelería	Espesante de colas y recubrimiento de superficies	" "
	Alquitranes y asfaltos	espesante de emulsiones	Alginato de sodio técnico (con celulosa)
	electrodos	ligante de electrodos de soldadura	" "
	moldeo	tierras especiales de moldeo de fundiciones	" "

comestibles	Helados, emulsiones de materias grasas (mayonesas) estabilizadores de productos de lechería, jugos de fruta y jaras. Estabilizadores de humedad en bizcochos.	alginato de sodio, amonio y glicol
Emulsionante	cerámica y porcelana cemento	alginato de sodio alginato de sodio y alg. con celulosa
y	Farmacéutico cosmética	Alginato de sodio, amonio, glicol, etc.
estabilizante	Gomas y plásticos	alginato de amonio " sodio
	Alquitranes	alginato con celulosa
	Textiles	Esp. alginato de sodio
	Cueros	"
	Papelería	"
	General	"
	Pintura	Alginato de sodio, amonio, etc.
	Productos de conservación	"

Formadores de geles	Comestibles	Dulces, leche cuajada, budines, quesos, cremas	Alginato de sodio, calcio, etc.
	Farmacéutica	cremas para las manos, lociones, cremas	Alginato de amonio, glicol
	Dental	impresiones	Alginato de sodio (especial)
	Conservación	de alimentos protegiéndolos de malos olores	Alginato de sodio, amonio, etc.
Films y filamentos	Textiles	filamentos solubles, impermeabilizados	Alginato de sodio tratado
	papelaría	recubrimiento, capas a prueba de grasas	" "
	curtiembre	terminación, impermeabilizante	" "
	farmacéutico	cubiertas de grageas	Alginato de sodio, etc.
	fotográfico	película fotosensible con $Cr_2 O_7 K_2$	Alginato de sodio.
	vinos	como clarificadores	Alginato de sodio
	agua	agente de floculación y decantación	" "
	<b>Varios</b>		

Tipos de alginatos de sodio utilizados en la estampación textil

Viscosidad de soluciones al 2% de alginato de sodio	Mayores de 1000 cps	500-1000	Inferiores de 500 cps
Porcentajes necesarios para la preparación de una pasta de estampado	4 - 6	6 - 8	10 - 12
Colorantes directos	Si	Si	Si
Colorantes directos tratados	Si	Si	Si
Colorantes reactivos	Si	Si	Si
Colorantes ácidos	Si	Si	Si
Colorantes complejo metálico	Si	Si	Si
Colorantes a la tina (proceso común)	Si <sup>º</sup>	Si <sup>º</sup>	Si
Colorantes a la tina (proceso dos fases)	Si	Si	Si
Colorantes ésteres solubles de colorantes a la tina	Si	Si	Si
Colorantes de dispersión	Si <sup>x</sup>	Si <sup>x</sup>	Si
Colorantes rapidógenos	Si <sup>º</sup>	Si <sup>º</sup>	Si <sup>º</sup>
Negros de oxidación: negro de anilina	Si	Si	Si
" " " " azufre modificados	Si	Si	Si
Colorantes al cromo	No	No	No
Estampado de pigmentos	Si	Si	Si
" blanco mate con albúmina	Si	Si	Si
Corrosiones y reservas	Si	Si	Si
Colorantes omnium	No	No	No
Emulsiones (preparación de espesantes de emulsión)	Si	Si	Si
Contornos finos			mejor

º Solamente alginatos de baja viscosidad o con un agregado de trietanolamina.

x Los alginatos de alta viscosidad no poseen por sí solos sólidos suficientes.

Estampado (140) (141) (142)

Una pasta de estampado incluye: colorante, productos químicos necesarios para la fijación del primero y un espesante para conferir una buena consistencia a la pasta, esta tiene que ser suficiente para evitar que la solución del colorante pueda desparramarse o correrse sobre la tela. Además el espesante debe proporcionar el calor específico y la humedad necesaria para una buena fijación de la anilina utilizada, puesto que estas condiciones sufren una variación según su origen químico; además intervienen las características del material a estampar. Efectuada la fijación, el espesante tiene que ser eliminado fácilmente por lavado.

Propiedades del alginato de sodio (tabla)

Poder espesante: entre los más elevados.

Viscosidad: constante; este producto es muy estable y no se hidroliza como la mayoría de los coloides naturales y sintéticos.

Solubilidad: facil dispersión y disolución; no necesita filtración posterior.

Ligante: buen ligante de agua, especialmente los tipos de poca viscosidad, impide la expansión del colorante por capilaridad, gracias a su alto poder absorbente.

Contornos: el mantener un trazo fino es una característica muy relacionada a lo anterior.

Buena flexibilidad: los estampados no se quiebran al producirse arrugas en la tela.

Coloide protector: evita la sedimentación de la anilina empleada, en otros casos preserva la tela de la acción del medio de estampación, produce homogeneización cuando se emplea una mezcla de espesantes.

Efectos higroscópicos: especialmente importantes para la fijación del teñido por vaporizado.

Estabilizante de emulsiones, por su acción tensoactiva puede tener empleo como emulgador y además estabilizar las mismas.

Poder adhesivo.

Buena igualación en la superficie estampada. Poca retención de colorante,

rendimiento notablemente superior al obtenido con los espesantes habituales; poquísimas reactividad en el caso de colorantes reactivos..

Compatibilidad con casi todas las clases de anilinas, teniendo en cuenta la posibilidad de algunos agregados o mezclas, se lo puede considerar como un espesante de estampación de gran versatilidad.

Espesante mixto: la compatibilidad no se limita al medio de estampación y a la clase de anilina utilizada, se extiende a otros coloides como: almidones, dextrina, British-gum, etc.; en ciertos casos puede ser empleado en mezcla con estos espesantes, obteniéndose mejoras en la aplicación.

Lavado completo y rápido.

Penetración: el alginato tiene un buen poder mojante y el uso de sus soluciones permite una excelente penetración del colorante.

#### Elección del espesante.

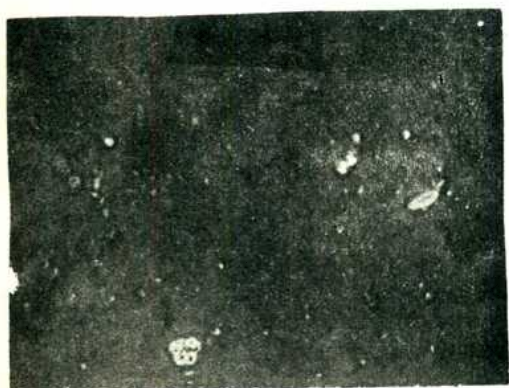
Como se dijo anteriormente, no todas las fibras tienen las mismas propiedades físicas y químicas, por lo tanto hay que hacer una selección de la clase de anilina a utilizar y del espesante que brinde las mejores características de aplicación para obtener un buen rendimiento económico.

En nuestro país el espesante más barato se consigue con el british-gum o goma británica que se fabrica por tostación del almidón de trigo, pero solo no es suficiente para satisfacer la estampación de cualquier fibra; por su versatilidad y especificidad el alginato de sodio puede compensar (mezclado) o substituir a la goma británica, de esta forma con solamente dos productos se podría estampar cualquier tipo de fibra. En los ensayos realizados he podido comprobar estas ventajas.





Solución de almidón al 120 : 1000



Solución de alginato de sodio  
al 40 : 1000



Mezcla 1,1 de alginato de sodio y  
almidón de trigo. La fotografía mues-  
tra la homogeinización producida por  
la acción coloide protectora del al-  
ginato.

### Colorantes directos

Estampado sobre fibras celulósicas, animales y poliamídicas, su rendimiento en intensidad de color es bueno. Se produce la eliminación por un simple lavado en frío, evitando así que los colores sangren y manchen los fondos. El tacto de la mercadería es suave.

Para fibras poliamídicas y seda natural, se obtienen tonos más oscuros, aumentando la materia seca del espesante, para eso se agrega una cantidad de goma británica. Se prefiere proceder de la siguiente forma: se prepara en el mezclador una solución de alginato (80 % del volumen total) y a esta y en caliente se agrega una pasta cocinada y caliente, por ser más soluble, <sup>la goma británica</sup> muy dextrinificada. Las cadenas de ambos carbohidratos se entrelazan originando un espesante muy homogéneo y perfectamente ligado. El alginato ayudará a la eliminación del almidón en el lavado.

En la preparación de este espesante, es muy importante trabajar con agua blanda y agregar una cantidad de calgón o hexametáfosfato de sodio para evitar cualquier gelificación causada por los iones  $Ca^{++}$ , al gelificarse el alginato, concentraría el colorante en los pequeños grumos, originando estampados manchados, taparía moldes y grabado sobre los cilindros.

También se aumenta la nitidez del dibujo y se intensifica la tonalidad usando un alginato de baja viscosidad, sin embargo el precio del alginato de este tipo, es apenas inferior al de un alginato de alta viscosidad, por lo tanto no se compensa el costo.

Para fibras celulósicas y lana, también se pueden usar espesantes de emulsión.

### Colorantes directos tratados: con sales de cobre.

Para aquellos que necesitan soda cáustica para la disolución, se puede efectuar el reemplazo de esta por un solvente glicólico o tioglicólico. Se efectúa el tratamiento con sales de cobre luego del estampado o directamente incorporando una sal orgánica de cobre. (el sodio no la desplaza), sal de Coprantina (producto de Ciba S.A.).-

En cuanto al espesante, sirven las mismas consideraciones enunciadas para los colorantes directos. Por el poco brillo no se emplean estas anilinas sobre fibras animales y poliamídicas.

#### Estampación con colorantes ácidos.

Es posible el empleo de alginato como espesante de las soluciones de estos colorantes, siempre que no se emplee para la fijación ácidos, sino sus sales de amonio. Los ácidos orgánicos no hidrolizan el alginato de sodio pero afectan sus propiedades reológicas.

Se emplean estos colorantes especialmente para fibras animales y poliamídicas, para estas últimas conviene proceder como para los colorantes directos.

Sobre tejidos de lana y especialmente en el caso de tejidos muy espesos, un espesante de emulsión mejorará la penetración y producirá un ahorro considerable de anilina y facilitará el lavado.

#### Colorantes de complejo metálico

Se fijan en el mismo medio que los colorantes ácidos, se pueden mezclar con estos, forman combinaciones y lacas con los cationes que tienen incorporados en la molécula, son por consiguiente colorantes de mucha solidez. Los cationes están combinados con los átomos del colorante, no afectan las soluciones de alginato.

#### Colorantes a la tina.

Estas anilinas son más conocidas con los nombres de indantrenes e indigoides, son la clase de colorante de mayor solidez sobre fibras celulósicas: estas anilinas tienen dos formas: una oxidada, estado insoluble y otra reducida o forma leuco; luego, el teñido se produce en la forma leuco o soluble y por oxidación se retorna a la forma oxidada, produciéndose la insolubilización sobre la fibra misma.

Hay dos formas de trabajar: 1º el proceso con rongalita.

Se agrega a la pasta alcalina del colorante rongalita, y así se estampa, la reducción y fijación se producen durante el vaporizado, en el lavado posterior la oxidación. El british-gum es el espesante más indicado, sin embargo es posible agregar pequeñas cantidades de alginato

de sodio, especialmente tipos de baja viscosidad protegidos con trietanolamina para evitar la coagulación producida por el exceso de álcali. Con este agregado se acelera la reoxidación, reduciendo el peligro de replicados durante el lavado y ayuda a eliminar el almidón; el alginato se hincha al absorber agua y la película del espesante se torna más porosa, facilitando la penetración del agua. Considero sin embargo bastante difícil la obtención de resultados constantes, los agregados de hexametáfosfato y de trietanolamina a veces no son suficientes para impedir la gelificación del espesante, la presencia de trietanolamina hace el estampado demasiado higroscópico, en el vaporizado se pueden producir aureolas por condensación del agua.

#### Dos fases

En cambio la presencia de alginato es muy importante cuando la fijación se realiza con esta técnica.

A) Se estampa el colorante de tina con un espesante alginato-almidón, en medio neutro.

B) Se pasa la tela estampada por un foulard, el baño se compone de un álcali fuerte, una sal de aluminio y el reductor.

El aluminio coagula el alginato, ligando al mismo tiempo anilina y reductor.

C) Vaporización, tiene que ser inmediata para evitar la paulatina descomposición del reductor, solamente en el vaporizador se obtienen las condiciones necesarias para que se produzca la reducción. El leuco-soluble producido sobre la tela mojada, podría desparramarse por la tela, el gel de alginato formado, impide que esto acontezca (sangrado).

#### Ventajas del sistema dos fases

Solamente tiene verdadero empleo en grandes producciones de estampado.

I) Se utiliza en el caso de superficies grandes estampadas con varios colores, se reduce la cantidad de reductor, no conviene para motivos chicos, el reductor absorbido por la tela se pierde sin ninguna utilidad.

II) Potencial de reducción más elevado, con el empleo de hidrosulfito-hidróxido de sodio se hace posible el empleo de una cantidad de anilinas

que necesitan para su reducción un pR mayor (rongalita-carbonato de sodio) rongalita=formaldehidosulfoxilato de sodio  $\text{SO}_2\text{HNa.HCOH.2H}_2\text{O}$ .

Hidrosulfito de sodio  $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$

III) Mayor duración de los cuadros de estampación (estampado a mano), el álcali que contiene la pasta de estampación daña la seda y pintura.

IV) Almacenamiento de la producción. El formaldehido sulfoxilato de so dio es mucho más estable que el hidrosulfito, se descompone totalmente a temperatura relativamente elevada, sin embargo la humedad atmosférica disminuye el rendimiento, las piezas estampadas con el método común, deben ser vaporizadas dentro de las 24 horas.

En fábricas, donde grandes producciones de todas las máquinas de estam par convergen a un único vaporizador, se hace muy difícil el planear con anticipación las disposiciones de fábrica.

Con más facilidad se procesa con el método de dos fases, partida por par-tida.

V) En algunos procesos de termodisolución, utilizado para la estampa-ción de fibras sintéticas mezcladas con fibras vegetales (poliester - algodón) la fibra poliester es termoplástica, luego, calentando, se a-blanda y permite la penetración del colorante de tina que, como pigmen-to se dispersa uniformemente en la masa (Proceso Thermosol). Posterior-mente, para que se realice la fijación de la anilina depositada sobre las fibras de algodón se procede como si en ese momento la tela salie-ra del secador de la estampadora, se pasa por el baño alcalino reduc-tor y se vaporiza.

Esteres de colorantes a la tina, los alginatos dan muy buenos resulta-dos, sin embargo con los adelantos obtenidos en la preparación de los colorantes a la tina, esta clase de anilinas ha quedado por motivos de economía, relagada para usos especiales.

Pigmentos: Se denomina así a la estampación realizada con pigmentos y una resina como ligante. Los pigmentos no tienen efecto tintorial por si mismos. El alginato se emplea con buen resultado, los catalizadores

ácidos se incorporan como sales de amonio, solamente se descomponen durante la polimerización, que se realiza en seco.

El alginato dá estampados de película delgada y plástica que no se agrieta ni durante el curado de la resina 140 - 150° C, ni en los manipuleos posteriores: se elimina facilmente. En muchos trabajos y especialmente cuando se trata de estampados baratos, se puede omitir la remoción del espesante obteniendo un buen ahorro puesto que la estampación se reduce a la impresión y polimerización de la resina, evitándose: lavado, secado y planchado de la tela.

Estampado de blanco mate con albúmina. La albúmina es uno de los pigmentos más viejos y como tal fué usado en la pintura desde tiempo lejanos, una vez coagulada solamente una enzima proteolítica puede removerla de la tela sin que se produzca deterioro. El alginato es muy indicado para dar consistencia a la pasta compuesta de la siguiente forma:

Albúmina de huevo	200 gr.
Oxido de titanio	200 gr.
Alginato al 5%	600 gr.
	<hr/>
	1000 gr.

#### Negros de oxidación

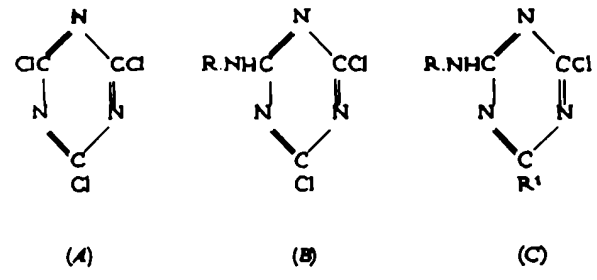
Negro de anilina: siendo el medio ligeramente ácido, es necesario introducir en el espesante el clorato de sodio, el ferrocianuro de potasio y acetato de sodio antes de las sales de anilina y el aceite de anilina. Sin embargo el british-gum resulta más barato.

Negro al azufre: Los estampados se oxidan más facilmente y por lo tanto son más fáciles de lavar, sin embargo algunas veces se produce una gelificación parcial y especialmente los contornos tienen una pequeña tendencia a correr.

#### Colorantes reactivos

Las moléculas de estas anilinas se combinan con los oxhidrilos de la celulosa dando éteres o ésteres, en los últimos años las casas productoras de materias colorantes, se han volcado al estudio de estos tipos de

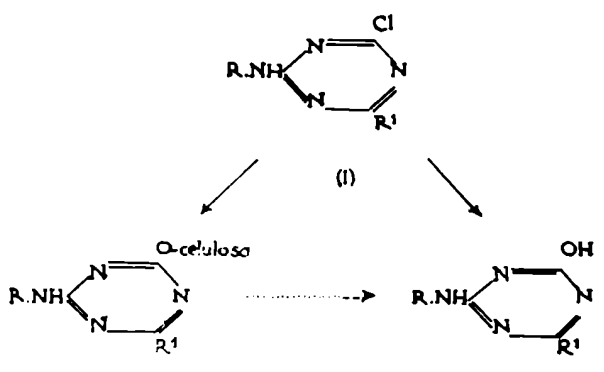
anilinas, destinadas a ocupar en el futuro un papel muy importante en lo que se refiere a tratamiento de las fibras celulósicas, por las buenas solideces de los colores al agua, lavado, abrasión, luz, etc. Consideramos para dar un ejemplo los colorantes "Proción" (143) (Imperial Chemical Industries Ltd.) son derivados del 2, 4, 6 triclora-s-triazina o cloruro del ácido cianúrico, tiene propiedades similares a las de un cloruro de ácido orgánico, reacciona con compuestos que contienen un átomo de hidrógeno activo liberando ClH. (A). Los colorantes reactivos siendo derivados, reaccionan de la misma forma, aunque la reacción sea menos enérgica.



R= grupo cromóforo  
 R<sub>1</sub>= " orgánico

Estos colorantes reaccionan con los grupos oxhidrilos y por lo tanto con todos los espesantes derivados de celulosa, además con almidones, goma arábica, goma tragacanto y british-gum, por ser carbohidratos. El espesante más conveniente debe ser escogido con mucha atención, puesto que al reaccionar con el colorante, puede quedar insolubilizado sobre la fibra y originar estampados de tacto rústico y poco brillo en los tonos y sobre todo de poco rendimiento tintorial: la anilina que se combina con el espesante se desperdicia

Mecanismo de reacción con la celulosa.



El alginato de sodio es el espesante más recomendable, contiene grupos hidroxilos pero ninguno primario; la poca reactividad de los oxhidrilos secundarios debe atribuirse a efectos estéricos, sin duda se deben producir acciones repulsivas entre los grupos carboxílicos ionizados y la anilina aniónica.

Los derivados sódicos del ácido péctico merecen la misma consideración, sin embargo fallan desde el punto de vista reológico.

#### Colorantes al cromo

Se dá esta denominación a una serie de colorantes utilizados preferentemente para fibras celulósicas que utilizan para su fijado un mordiente de cromo.

El acetato de cromo empleado, precipita al alginato. Pocos son los espesantes que no coagulan o ven alteradas sus propiedades por el agregado del acetato de cromo, para este trabajo se puede utilizar un producto obtenido de un tipo de algas rojas, principalmente de *Chondrus crispus*, conocido como carragenina o carragenato.

He obtenido buenos resultados utilizando un producto de la firma Maton: Gomarina CKV, como el alginato tiene propiedades tensoactivas; las emulsiones preparadas son muy estables. Pastas de estampación normales o emulsiones, dan estampados de buenas características y fáciles de lavar.

#### Colorantes de dispersión

Se emplea esta gama de anilinas para acetato de celulosa y fibras sintéticas debido a que las partículas del colorante, infinitamente pequeñas, penetran fácilmente en la fibra.

Un espesante de alginato solo, no rinde en la proporción de otras gamas de mayor contenido de sólidos; si consideramos el problema desde el punto de vista local, se puede decir que el british-gum dá tonos llenos; sin embargo las superficies estampadas tienen tendencia a quebrarse y el elevado porcentaje de sólidos, dificulta el lavado. El agregado de british-gum más tostado (ver preparación de pasta para colorantes ácidos) aumenta el contenido de sólidos, en cambio el alginato aumentará la plasticidad y facilitará la remoción del british-gum en el lavado. Los estam



pados resultan de tonos brillantes y limpios, de contornos muy finos y de las anilinas brindan el máximo rendimiento tintorial. Las telas tienen un tacto muy suave debido a la completa eliminación del almidón.

Corrosiones y reservas. A causa de la fineza de su película a veces resulta insuficiente, sin embargo se obtienen buenas reservas con alginato de aluminio desuelto en amoníaco; con la eliminación del amoníaco, el alginato se precipita originando un film impermeable sobre la tela.

En cuanto a corrosiones, la compatibilidad con la rongalita, antraquinona lo hace muy util para corrosiones neutras, en cambio las alcalinas no resultan satisfactorias.

#### Emulsiones de líquidos (144)

Emulsión es la dispersión estable de un líquido en otro. Si consideramos emulsiones entre agua y aceite, se podrán presentar dos tipos: agua en aceite y aceite en agua.

1º fase dispersa

2º " dispersante o continua

Las dispersiones así obtenidas son inestables, su estabilidad se consigue generalmente agregando un tercer elemento tensoactivo: emulsionante o emulgador.

Los jabones de metales alcalinos favorecen la formación de emulsiones de aceite en agua, mientras los jabones alcalino-terreos, las de agua en aceite.

Si se quiere obtener una emulsión de fase continua acuosa, convendrá un emulsionante hidrófilo o sea más soluble en agua y viceversa para las emulsiones agua en aceite. Para que una emulsión sea estable la tensión interfacial entre las dos fases debe ser baja.

Un alginato es un emulsionante para emulsiones directas apenas discreto, sin embargo es un buen formador de película o sea da mayor consistencia a la emulsión.

Para que una emulsión sea aplicable en estampación como espesante debe ser:

a) estable para el colorante utilizado.

b) estable para los otros constituyentes de la pasta de estampación (ácidos, álcalis, sales). Colorantes aniónicos no deben utilizarse en general con agentes catiónicos y viceversa.

c) La viscosidad debe estar entre un intervalo de viscosidad adecuado (500 - 5.000 cps), dependiendo del método de aplicación utilizado. Ambos tipos de emulsiones exhiben flujo pseudoplástico, mayor en las emulsiones agua en aceite que en las aceite en agua. En consecuencia por agitación, tal como se produce por el movimiento de los rodillos y la compresión de las cuchillas, la emulsión fluye, pero una vez aplicada sobre la tela se espesa. Por lo tanto las emulsiones tienden a dar superficies desniveladas. Este defecto, que se produce especialmente en el estampado a máquina, se puede disminuir agregando a la pasta de estampado un espesante. Por Ej: alginato de sodio. Estos espesantes reducen también la capilaridad de la tela, y reducen la sedimentación. Son generalmente de la misma naturaleza de los espesantes utilizados en la estampación textil, pero las concentraciones en el espesante son menores a las que se usan normalmente en una goma de alginato solo. El aumento de viscosidad que el alginato produce sobre la fase acuosa, tiene un efecto marcado sobre la viscosidad de la emulsión resultante. (Gráf.17). Inicialmente los aumentos de la viscosidad en la fase acuosa son relativamente pequeños, sin embargo dan como resultado un gran aumento de viscosidad en la emulsión. Por lo tanto, el uso de pequeñas cantidades de agentes formadores de película en estos tipos de emulsiones presentan ventajas económicas siempre que las concentraciones presentes no se alejan de las necesidades técnicas, principalmente causadas por un contenido bajo de sólidos.

#### Reología de los espesantes de emulsión.

Los espesantes derivan su naturaleza viscosa de la resistencia a fluir, que se encuentra entre las gotitas esféricas de la fase dispersa, debida en parte a las fuerzas eléctricas que actúan entre ellas, la fase dispersante y el emulsionante utilizado.

Como algunos suponen, las moléculas grandes y por lo tanto las gomas naturales, experimentan una disminución de la viscosidad aparente, debida a un aumento de la relación de corte, a causa de la alineación progresiva de las cadenas moleculares a lo largo de la dirección del flujo. Las emulsiones, por otra parte, presentan el mismo efecto pero, se debe atribuir a la distorsión progresiva de las gotitas esféricas de la fase dispersa por aumento de la relación de corte.

Se llega a la conclusión que la definición del estampado necesita que la pasta mantenga una viscosidad suficientemente elevada bajo esfuerzos de corte muy intensos que se producen sobre el espesante contenido en la cubeta de los rodillos de estampación.

La fuerza de corte está dada por:

$$\text{Velocidad de corte } \times \text{ viscosidad aparente} = \text{fuerza de corte}$$

$$\text{seg}^{-1} \qquad \qquad \text{poises} \qquad \qquad \text{dinas/cm}^2$$

Por métodos indirectos se estima la fuerza de corte que opera en los rodillos de estampación del orden de las 4.500 dinas/cm<sup>2</sup>.

Con un viscosímetro del tipo Brookfield se ha medido la variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para: (Gráf. 18)

- a) emulsión agua en aceite
- b) " " aceite en agua
- c) alginato Manutex RS (de alta viscosidad) producto de la Alginates Industries Ltd.
- d) Alginato Manutex SX/LD (de baja viscosidad) producto de la Alginates Industries Ltd.
- e) Goma senegal.

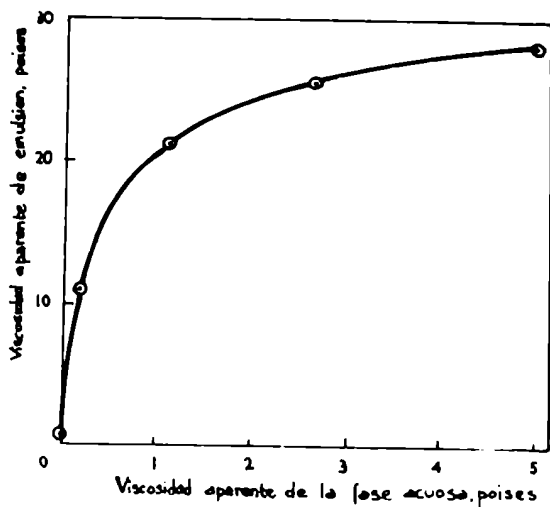


Gráfico 17

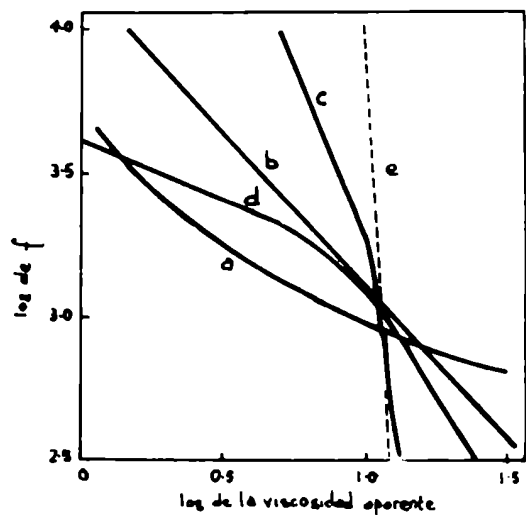


Gráfico 18

De las curvas se puede ver que:

- 1) Un alginato de baja viscosidad se comporta en forma anómala pero exhibe propiedades de flujo cercanas a las newtonianas.
- 2) Emulsiones aceite en agua presentan una desviación menor que las inversas.
- 3) Para un esfuerzo de  $2000 \text{ dinas/cm}^2$  los espesantes de alginato presentan un cambio marcado en el grado de anomalía. Este cambio es más marcado con tipos de alta viscosidad.

Espesantes de emulsión aceite en agua, no muestran cambios marcados en la viscosidad y conservan esta anomalía si se utiliza para espesarlos un alginato de baja ó de elevada viscosidad.

El hecho de no variar bajo una presión, crea algunos inconvenientes en el estampado de líneas finas, se subsanan haciendo más profundo el grabado de los cilindros y aumentando la presión de estos sobre la tela.

Ventajas del uso de espesantes de emulsión.

Como consecuencia de su bajo contenido en sólidos y la naturaleza de la fase oleosa, los espesantes de emulsión secan rápidamente una vez estampados. Esto es muy importante en estampación con marcos.

Los sólidos residuales que quedan sobre el estampado, después que ha sido fijado el colorante, se elimina más fácilmente por lavado, pues el agente formador de película, está en menor concentración que en los espesantes comunes. La ausencia de una película residual de espesante después del lavado y secado, hace que las telas sean mucho más suaves.

Además el colorante está mucho más penetrado, resiste mejor la abrasión del uso.

#### Colorantes Onium o ftalocianinas

Como para los colorantes al cromo, es mucho más indicado el uso de carra-genato de sodio.

Estudio del alga

El trabajo fue realizado con *Lessonia Flavicans* Bory, recolectadas en Puerto Deseado, los datos se refieren a un material cosechado en enero de 1963 y secado al aire.

Análisis químico de la planta

gramos % en el alga secada al aire (promedio)

	hoja	estipa	planta
humedad	12,4.	14,1	12,61
materia seca (105° C)	87,6.	85,9	87,39
cenizas (500° C)	27,3.	23,14	24,1
celulosa o fibra cruda (método de Millon)	6,1.	4,8	5,4
nitrógeno (Kjeldahal)	1,64	1,99	1,88
proteínas (N <sub>2</sub> x 6,25)	10,23.	12,44	11,74
ácido algínico (descarboxilación)	23,06.	28,05	28
laminarina	-----	-----	-----

gramos % en cenizas

Na	15,5	13,05	13,77
K	32	28,2	32,3
Ca	4,15	4,1	4,26
Mg	1,55	2,1	1,64

Obtención del alginato de sodio de *Lessonia Flavicans* Bory

Después de haber ensayado repetidamente en forma completa y por separado los pasos que constituyen la marcha de Green para la obtención del ácido algínico y alginato de sodio, se la adoptó, incluyendo algunas variantes para este trabajo.

Molienda

El alga, secada al sol, proveniente de Puerto Deseado, fué molida en un

molino de cuchillas tipo Wiley. (Un 70 % del alga molida pasaba por un tamiz de malla N° 20)

### Lixiviación

Para la eliminación de sales y especialmente las de calcio, se efectuó un tratamiento con ácido clorhídrico a pH 2. Se empleó una solución de ClH al 0,5 % (700 cc.) que se dejó toda una noche en contacto con el alga (200 gr.), para que la solución penetrase mejor en el interior de las células.

Luego el alga fué lavada con agua tratada para alcanzar un pH 3-4 con el consumo de 1 lt. Se escurrió todo el líquido.

### Digestión con álcali.

Se realizó en frío; la reacción en estas condiciones es algo más lenta; sin embargo se constató que el calentamiento ocasionaba un aumento en la intensidad de la coloración; en cambio no se apreció diferencia en los rendimientos cuantitativos.

Con 13 gr. de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  disueltos en los 3 lt. de volumen total de masa en digestión, se alcanzó un pH 9.

En pocos segundos, el alga en solución alcalina va aumentando su volumen y se observa que el alginato de sodio pasa a la solución, la masa cambia su color de verde aceitunado a un tono pardo intenso. Si bien al cabo de 2 horas se notaba un gran aumento en la viscosidad de la solución, el alga fué dejada en digestión hasta el día siguiente.

### Extracción

Esta operación fué llevada a cabo con la ayuda de un tejido de nylon de textura abierta como filtro, cerrando el género en forma de bolsita efectuando un torniquete en la extremidad superior y haciendo presión sobre las paredes, se separó una solución de alginato de sodio coloreada y conteniendo impurezas.

La operación se repitió dos veces después del agregado de aproximadamente dos litros de agua a la fracción retenida en la bolsita. Se obtuvo 4,5 lt. de solución.

### Filtración

En las cañerías y marcos de un filtro prensa de laboratorio, se desperdician unos 700 cc de solución, además las lonas se taparían repetidas veces por el elevado contenido de mucílago arrastrado por la solución de alginato de sodio; por lo tanto se escogió para efectuar la separación de las impurezas, una centrífuga tipo Sharples de 20.000 rev/min. En el cilindro o rotor de la centrífuga quedó retenido el mucílago; para cerciorarse de la completa eliminación, luego de desarmado y limpiado el rotor, se realizó una segunda pasada, el depósito obtenido fué insignificante. Se obtuvo 3,7 litros de solución.

Para conocer la cantidad exacta de mucílagos se efectuó un ensayo con una centrífuga de tubos de 100 cc. a 10.000 rev/min. durante media hora, el depósito resultante equivalía a un 12 % del peso total de la solución.

### Precipitación

Sobre una solución al 10 % de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  (200 cc.) y agitando constantemente, se volcó en forma lenta la solución obtenida; se consiguió así un precipitado filamentosos y fino más fácilmente blanqueable.

El alginato de Ca es más estable a los tratamientos químicos que el ácido algínico.

Sobre un filtro se dejó escurrir completamente la parte líquida.

### Blanqueo

En una extracción realizada solamente con estipas, la solución de alginato de sodio obtenida resultó blanca y por consiguiente innecesario el tratamiento. Sin embargo, no tiene valor industrial puesto que las estipas representan solamente un porcentaje inferior al 30% con respecto al peso total del alga.

Ensayos de blanqueo realizados sobre la solución de alginato de sodio:

1° tratamiento con óxido de magnesio en medio alcalino (pH 9-10)

2° agregado de formol

3° sulfato de aluminio

4° sulfito de sodio en medio ácido

5° clorito de sodio y ácido acético a 70° C.

6° hidrosulfito de sodio en medio alcalino

7° agua oxigenada

8° con solventes:  $Cl_4C$ , eter, furfural y acetona; también sobre el ácido algínico y el alginato de calcio.

No se constataron resultados satisfactorios, por este motivo se prefirió trabajar con hipoclorito de sodio a concentraciones de cloro activo muy bajas, chequeando la concentración y agregando la cantidad de hipoclorito necesaria para mantenerla. El hipoclorito y oxidantes despolimerizan la molécula del ácido algínico. En el clorado de la lana se aprecia en forma notoria la degradación producida, basta someter el pedazo tratado a un dinamómetro.

La acción oxidante del hipoclorito de sodio fué detenida con una solución de hidrosulfito sódico, éste además de reaccionar con el hipoclorito tiene una acción blanqueante aún en medio alcalino.

Volumen aproximado del alginato de calcio: 1,5 litros.

Tratamiento con cloro activo, concentración: 0,15 gr/lt.

Lavado con 500 cc. de agua.

En otros 500 cc de agua se disolvieron 2 gr. de hidrosulfito de sodio, luego del agregado al alginato de calcio y haberlo dejado 1/2 hora en contacto, se eliminó y procedió al lavado con 250 cc de agua, intercalando escurridos de los líquidos entre cada una de las operaciones.

#### Acido algínico

Se puede agregar el ácido para efectuar la precipitación del ácido algínico sin cuidar que la eliminación del hidrosulfito de sodio sea completa, puesto que el ácido lo descompone totalmente.

ClH (solución al 5 %) 200 cc.

Se insistió con los lavados hasta la eliminación completa de  $Ca^{++}$ , controlando con una solución de ácido oxálico.

El lavado se realizó en fracciones hasta pH 3, con un consumo de agua



de 1,2 lt.

### Obtención de alginato de sodio.

Al ácido algínico lavado se agregó carbonato de sodio en solución al 10 % (10 gr.). Se obtuvo 3,4 litros de alginato de sodio de 117 cps. (pH final 8)

### Secado

En un aparato Niro-atomizer de laboratorio a 24.000 revoluciones

Temperatura de entrada 150° C

" " salida 80° C

Cantidad obtenida: 27 gr. de alginato de sodio seco

### Consumos:

Agua tratada 400 litros/kg. de alginato de sodio

ClH 0,5 lt (conc. comercial) "

CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> (anhidro) 850 gr. "

ClONa (9% de Cl<sub>2</sub>) 126 cc. "

Cl<sub>2</sub>Ca 740 gr. "

Hidrosulfito de sodio 74 gr. "

### Obtención por electrodeposición

Si bien el precipitado de ácido algínico se formó con abundancia se necesita efectuar las mismas filtraciones de la solución de alginato de sodio practicadas en las obtenciones comunes. Al intercalar un filtro se observó que en cambio de atravesarlo, el ácido algínico se depositaba sobre las paredes del mismo.

### Obtención de alginato de sodio utilizando acetato de sodio

Para mejorar la calidad del alginato de sodio y reducir los costos de fabricación, se siguió esta técnica aconsejada por el Ing. Arne Jensen.

Cantidad de alga seca: 100 gr.

### Lixiviación ácida

Este tratamiento como se dijo anteriormente, reviste la máxima importancia puesto que las sales, y especialmente las de calcio, interfieren la acción extractiva.

Por esta razón se fué controlando la cantidad de calcio con EDTA después de cada lavado.

Se utilizó ácido clorhídrico en solución al 0,5%, efectuando el tratamiento dos veces; primeramente las algas fueron dejadas completamente cubiertas por la solución ácida durante una noche, luego se operó el segundo tratamiento ácido y posteriormente los lavados.

Solución de ClH al 0,5 % ----- 620 cc.

agua ----- 670 "

pH final 4.

### Digestión

En pH alcalinos se favorece la formación de colores persistentes debida a oxidaciones, probablemente de sustancias fenólicas presentes en las algas. Trabajando a un pH ácido esto no sucede; de allí la ventaja de realizar la extracción en dichas condiciones.

Se empleó un buffer de acetato de sodio de mucha reserva alcalina.

La acción buffer se deduce con fórmula reducida:

$$H^+ = \frac{C_A}{C_S} \times K_A = \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}} \times 1,8 \times 10^{-5} = \frac{0,05}{2} \times 1,8 \times 10^{-5}$$

$$C_A = 0,05 \quad pH = -\log 4,5 + \log 10^{-5} + \log 10^{-2}$$

$$C_S = 2 \quad = -0,65 + 7 = 6,35$$

El buffer se preparó en solución al 10% empleándose 160 cc. con el agregado de 600 cc. de agua se alcanzó un volumen de 1200 cc. de masa muy viscosa de color verde aceitunado. pH = 6.

### Filtración

Después de una noche de digestión en la solución del buffer de acetato de sodio, la masa fué introducida en un tamiz vibrador provisto de una malla N° 60 para efectuar la separación de la celulosa.

Se agregó 1 lt. de agua para completar la extracción.

La solución de alginato de sodio obtenida fué muy clara, pero con presencia de un mucílago verdoso. Se centrifugó nuevamente para separar el mucílago: se constató después de la centrifugación una disminución de la viscosidad.

Esta pasó de 110,7 cps a 61,52 cps.-

Este detalle es muy importante puesto que en un proceso industrial no se puede utilizar una super-centrífuga por resultar su caudal demasiado pequeño; en cambio empleando un tamiz vibrador se puede reducir mucho la concentración de impurezas y las restantes, dada la disminución de la viscosidad se pueden separar por sedimentación.

Esta operación fué ensayada también por dilución. Si bien la sedimentación se realizó en forma satisfactoria, en cambio la solución resultante no contenía una cantidad de alginato suficiente. En la precipitación del ácido algínico se obtuvo un gel demasiado disperso y por lo tanto difícil de filtrar. Con un tamiz vibrador de malla 200 se alcanzó el 1,5 % de concentración de mucílagos. Dejando sedimentar durante varias horas la solución y sifoneando el líquido en la parte superior, se puede separar los mucílagos restantes con un filtro prensa y tierras diatomeas para facilitar la operación.

Los mejores resultados fueron obtenidos con "Celite 560 (Johns Manville), es esta una diatomea gruesa, el lecho filtrante resulta poroso y de saturación muy lenta. El lecho se forma mejor incorporando a una solución de alginato filtrado la diatomea para que esta se estratifique uniformemente; luego se pasa la solución de filtrar con un 0,1 % de tierra diatomea.

### Precipitación

La solución filtrada, aproximadamente 2 lt. contienen un exceso de acetato de sodio y otras sales. Para obtener un alginato de sodio más puro hay que efectuar una precipitación del mismo como ácido algínico. Siendo la solución satisfactoriamente clara se puede omitir el blanqueo.

La precipitación fué llevada a cabo vertiendo la solución de alginato de sodio sobre ClH al 5% (150 cc.)

En seguida se dejó escurrir la parte líquida, repitiéndose el proceso después de cada lavado, finalmente el ácido algínico fué prensado.

Se gastó en tres lavados 450 cc. alcanzándose un pH 3-4.

#### Deshidratación

Se utilizó 40 cc. de alcohol metílico, que se mezcló y dejó en contacto del ácido algínico durante 1/2 hora. El líquido se removi6 y el ácido algínico fué prensado nuevamente. El algínico se puede secar.

Del líquido separado se puede recuperar una parte del alcohol.

#### Alginato de sodio

Si se trata una cantidad conocida de ácido algínico con NaOH se consigue la disolución total cuando se ha agregado solamente las 3/4 partes de la cantidad estequiormétrica; en el ácido algínico no todos los grupos ácidos están libres. Los alginatos de pH 6 son más solubles.

En un mezclador de caracol se pasó el ácido algínico + 3,5 de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  anhidrido, obteniéndose filamentos de alginato de sodio para facilitar el secado.

#### Secado

Habiendo sido obtenido el alginato del mezclador bastante seco, se puede completar la operación con solamente 4 horas de estufa a 60° C y bajo vacío.

Si bien con el secado spray se obtiene un producto satisfactorio, en cambio la operación no es comercialmente conveniente; un atomizador no admite soluciones que superen los 150 cps. Una solución de alginato de sodio a esa viscosidad no posee más del 0,5 % de substancia seca. Con un kg. de combustible (fuel-oil liviano) se pueden evaporar 10 lt. de agua, considerando un costo del combustible de 4 pesos por kg. el gasto necesario para evaporar el agua por si solo es demasiado oneroso para resultar conveniente.

#### Molienda

En un molino tipo Wiley de laboratorio se pudo moler fácilmente el al-

ginato de sodio preparado. Los 12 gr. de alginato de sodio obtenidos no pueden representar un rendimiento absoluto, muchas son las economías que pueden introducirse en un proceso en escala industrial.

Consumo de drogas por un kg. de alginato de sodio

Agua tratada = 310 lt.

acetato de sodio 1,3 kg.

ácido acético 12,5 cc.

" clorhídrico comercial 0,675 lt.

carbonato de sodio 275 gr.

alcohol metílico 0,2 lt.

Celite 0,4 kg. (se utilizó centrífuga)

Determinación cuantitativa del ácido algínico (146)(147)(150)(151)(152)

El ácido algínico posee varias propiedades que pueden usarse para su de terminación cuantitativa.

1° Por gravimetría: el ácido algínico y alguna de sus sales son insolubles en agua.

2° Volumetría: acidez

3° " por oxidación, utilizando oxidantes más o menos específicos y determinación de la cantidad utilizada.

4° Por la determinación de la cantidad de furfural formado

5° La rotación específica  $[\alpha]_D \approx 140$  puede ser utilizada para una valoración polarimétrica

6° Como coloide, puede ser determinado por medio del efecto metacromático, por titulación como coloide o por turbidimetría.

7° Valoración de la degradación enzimática.

8° Desprendimiento de CO<sub>2</sub>

El método gravimétrico es probablemente el más utilizado, sin embargo la higroscopicidad y la facilidad con la que el ácido algínico se descompone al ser calentado producen inconvenientes difícilmente subsanables a pesar del cuidado con que se realice la determinación.

La medición de la acidez o la valoración utilizando acetato de calcio

da buenos resultados pero, las sustancias extrañas interfieren especialmente en la valoración directa.

Determinación utilizando como oxidante sulfato cérico (149)

La oxidación del ácido algínico con sulfato de cerio y titulando por retorno el exceso de reactivó ha sido propuesta por Gadeke, el método es eficiente para las soluciones de alginato puro, pero muchas de las sustancias contenidas en el alga, como ser fenoles, alcoholes, carbohidratos interfieren.

Aproximadamente <sup>a</sup> 25 ml. de solución de alginato de sodio (que contengan de 3 - 15 mg de alginato de sodio) se agrega 40 ml de solución de sulfato cérico 0,1 N + 0,1 gr. de  $SO_4Ag_2$  y 5 gr. de  $SO_4Na_2$  (anhidro) agitando lentamente se lleva a ebullición suave, se enfría y se filtra, se recibe el filtrado en un balón aforado de 100 ml. Se completa el volumen.

Se prelevan 50 ml para titular con  $SO_4Fe$  o sal de Mohr, indicador Ferroin (sulfato de fenantroleinaferrosa).

$$\frac{\text{mg Alginato de sodio}}{100 \text{ ml}} = 2 (\text{ml de } SO_4Ce \times 1,28)$$

Conviene realizar la titulación entre 30 y 40° C.

Método de descarboxilación (145)

a) Un ácido urónico se descompone dando  $CO_2$  cuando es calentado o tratado con ácidos fuertes. A 225°C la descarboxilación térmica se completa para la mayoría de los poliurónicos en unos diez minutos. El método no está completamente desarrollado y es probable que varios componentes de las algas interfieran.

b) Con ácidos.

Varios autores estudiaron la reacción y buscaron la forma de medir el  $CO_2$  que se desprende durante la reacción.

Mc Cready (148) y colaboradores, utilizaron el método de titulación, también fueron de aplicación métodos gravimétricos, empleando como absorbedor de  $CO_2$  Asacarita. Lunge y colaboradores intentaron probar que

todo el  $\text{CO}_2$  desarrollado es debido a la descomposición del ácido algínico (después de eliminar el  $\text{CO}_2$  proveniente de la descomposición de carbonatos en la muestra). Encontraron que la producción de anhídrido carbónico es muy cercana a la teórica (25%) además obtuvieron la misma proporción entre furfural y  $\text{CO}_2$ . Esto prueba la proveniencia del anhídrido formado durante la descarboxilación. Este resultado no parece conclusivo, podría haber otras sustancias capaces de dar  $\text{CO}_2$  y furfural. Para ello varios investigadores trataron ácidos no urónicos con ácidos fuertes; solamente muy pocos compuestos produjeron más del 2% de  $\text{CO}_2$  al ser tratados con  $\text{ClH}$  12% durante 5 horas a  $110^\circ \text{C}$  y ninguno está presente en cantidad en las algas.

Sin embargo Traycey y Letzig encontraron que el ácido ascórbico tratado con ácidos fuertes, desprende un mol de  $\text{CO}_2$ . Se introdujo un tratamiento previo con ácido sulfúrico 0,2N para eliminar las interferencias y para que tenga lugar la descomposición del algínico por si sola.

Este método no da errores debidos a extracciones incompletas y precipitaciones de algínico.

Se utiliza el método potenciométrico propuesto por Oelsen, de este modo se puede trabajar en escala semi-micro y en forma continua.

Haug y Jensen que aplicaron esta técnica en una serie de 52 muestras diferentes, con dos determinaciones de cada muestra encontraron que:

	para 26 muestras analizadas, la diferencia estaba entre el 0-0,5%
" 18 "	" 0,6-1
" 4 "	" 1,1 - 1,5
" 4 "	" 1,6 - 2

#### Calibración del aparato

El método propuesto para la determinación de  $\text{CO}_2$  como  $\text{CO}_3\text{Ba}$  precipitado, utiliza una solución muy diluída de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (solución absorbente)

La formación del precipitado causará una variación en la concentración de barita que puede ser medida como diferencia de potencial entre el electrodo de platino en la solución y el electrodo de referencia de ca

lomel.

El cambio mayor en la diferencia de potencial para pequeños agregados se produce cuando la diferencia de potencial se acerca al valor cero.

Para que la absorción se produzca hay que mantener siempre un exceso de iones  $Ba^{++}$ , por consiguiente conviene que el potencial se mantenga por encima de ese valor cero. Para la puesta a punto del aparato, se utiliza una solución de  $CO_3HNa$  de valor conocido, que se descompone utilizando las mismas condiciones. El factor de la solución tituladora incluirá por lo tanto, un factor debido al aparato.

#### Aparato

El aire debe ser depurado del anhídrido carbónico antes de cumplir el recorrido por el aparato; tendrá para ello que atravesar un tubo de Ascarita, luego realizará el barrido del tubo de descarboxilación; después de un pequeño sifón operante como trampa para el agua, los gases entrarán en un tubo conteniendo Dehidrita y lana de zinc para quitar el ácido que pudiera ser arrastrado y finalmente por una placa de vidrio sinterizado burbujeará en la solución absorbedora. (A) Sobre la cubeta se ejerce vacío con una trompa de agua.

La solución A de la cubeta contendrá:

10 gr.  $Cl_2Ba$   
5 ml de etanol  
0,5 ml de  $H_2O_2$  al 35 %  
en un litro de solución

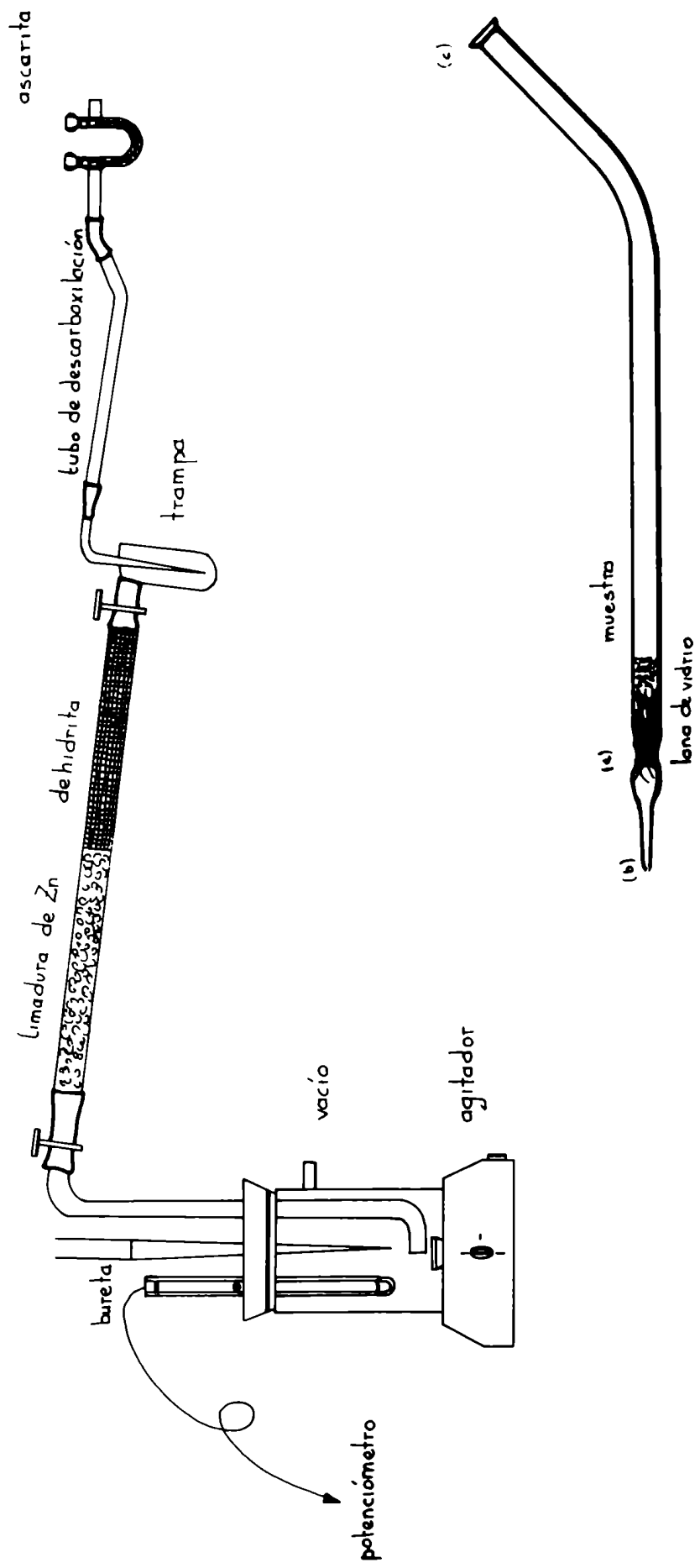
La solución B utilizada para la titulación:

12,5 gr  $Cl_2Ba$   
3,5 " NaOH  
con agua destilada libre de  
 $CO_2$  se lleva a 1 lt.

Como la reacción de precipitación de los iones  $Ba^{++}$  produce una disminución en el pH, se utilizó un Peachímetro Metron provisto de un electrodo combinado de vidrio y calomel.

Para retener mejor el  $CO_2$  conviene elegir un pH alcalino, se eligió el





**APARATO EMPLEADO PARA EL DOSAJE DEL ACIDO ALGINICO**

de virage de la solución de fenoftaleina que como testigo se incorpora a la cubeta de titulación, se lleva al pH mencionado utilizando la solución B.

### Técnica

Preparación del tubo de descarboxilación. Según la técnica utilizada por Arne Jensen, Ivar Sunde y Arne Haug, se usó un tubo de vidrio sódico de 8 mm de sección y 25 cm. de largo formando un ángulo muy abierto para retener mejor la solución. Se lavó y secó, en el punto (a) se prensó lana de vidrio aprovechando la pequeña garganta del tubo.

Preparación de la muestra.

100 mg de alga molida puesta en el tubo y lavada con 2 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}, 2\text{N}$ ; luego de este lavado se introduce en un vaso que contenga una solución de ácido de la misma concentración, el alga tiene que quedar sumergida completamente durante una noche, luego se efectuarán dos lavados por inmersión y escurrido, este proceder es más cómodo que el original puesto que al tapar y destapar el tubo con un pedazo de caño de goma cerrado en un extremo con una varilla de vidrio, se podía remover la lana de vidrio que cumple la función de filtro.

Se sella la salida b y se agregan 5 ml de  $\text{ClH}$  19%, se deja reposar una hora. Se sella también la otra extremidad.

en

Para que se efectúe la descarboxilación se pone estufa eléctrica una noche a  $115^\circ\text{C}$  en un estuche para evitar los inconvenientes que podría ocasionar el estallido. Se deja enfriar.

### Estimación

Con una corriente de aire libre de  $\text{CO}_2$  se lava el aparato antes de empezar la valoración, se sobrepasa el pH de la fenoftaleina (8,2) utilizando la solución tituladora B. Se cierra con llaves de Moor los extremos de los cañitos de goma que llevarán el tubo de descarboxilación. Se coloca el tubo de descarboxilación, se abren todas las llaves indicadas en el esquema. Cuando todo está preparado se rompen las puntas del tubo de descarboxilación empezando por la más cercana a la cubeta, luego la

otra e inmediatamente se comienza el agregado de la solución tituladora; la valoración concluye al pH de virage de la fenoftaleína.

### Conclusiones

Este método es ventajoso para el análisis de varias muestras de alga, pudiéndose efectuar trabajos sistemáticos que demandarían mucho tiempo. En el no hay errores de extracción incompleta o precipitaciones y filtraciones deficientes.

Sin embargo para la valoración de algínico en alginato, la substancia se hincha con el agua e impide cualquier lavado, por lo tanto no habiendo otras substancias que puedan interferir se puede utilizar el método de oxidación con sulfato cérico con la ventaja de la rapidez (149).

### Análisis del alginato obtenido.

Los alginatos obtenidos resultaron de viscosidad mediana.

Una solución del alginato de sodio obtenido según el primer método, dió con copa Ford Nº 4 una viscosidad de 190 cps a 25° C; en cambio, en las mismas condiciones, una solución de alginato de sodio fabricado siguiendo el segundo método dió 280 cps.

El contenido de ácido algínico analizado por cerimetría, resultó del 84,5 y 82 % respectivamente.

### Estudio del mercado nacional

Con el incremento industrial de los últimos años se llegó a un nivel de desarrollo que las riquezas naturales y el incremento demográfico del país justifican.

El standard de vida argentino es comparable al de los habitantes de las naciones de mayor progreso.

En el año 1961 se llegó al valor más alto de importaciones de alginato de sodio:

58,242 ton. por un valor de 8.050.029 pesos

a un valor de aproximadamente 150 pesos /kg. El precio internacional para el alginato de sodio es de: 1,75 a 2 dólares sin contar los gastos de flete.

Además aproximadamente unas tres toneladas de alginato de amonio (este valor es simplemente estimativo, puesto que importaron 1,9 toneladas en

los primeros 9 meses).

Los empleos de los alginatos dan medida de lo que podría ser un consumo futuro, por otra parte a las necesidades de nuestro mercado se puede contemplar los requerimientos de los países limítrofes distantes de las naciones productoras (solamente Chile estaría en las mismas condiciones) El Ing. Arne Jensen, especialista de las Naciones Unidas, en una conferencia pronunciada en el INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial) resumió las posibilidades nacionales comparándolas con la producción mundial

#### PRODUCCION DE DERIVADOS DE ALGAS MARINAS

	Producción mundial		Producción posible en la Argentina	
	t/año	mill.U\$S por año	t/año	mill.U\$S por año
Alimentos para ganado...	40 000	3	10 000	0.75
Alginatos.....	12 000	24	1 000	2
Agar-agar.....	6 000	35	800	3.75
Carragenano.....	2 000		50	

#### Capacidad de la planta

Cecar (Alginato Maton) inauguró en 1960 una planta con una producción diaria de una tonelada de alginato de sodio.

En nuestro país superada una etapa experimental a realizar en una planta piloto de una capacidad potencial de 50 kgs se debería pasar a un proyecto de las mismas dimensiones.

#### Lugar de producción

Por el gran volumen de la materia prima y las grandes distancias que se paran los lugares de recolección de Buenos Aires y otros centros de consumo, convendría situar la planta en el sur, cerca de un centro habitado para disponer de la mano de obra y agua potable y necesariamente dis

poner de un puerto.

Costos del edificio y maquinarias

La planta cubierta tendría que ocupar una superficie de 1.500 m<sup>2</sup> incluyendo vivienda para el personal y oficinas, laboratorio y un tanque en dos secciones para 500 m<sup>3</sup>.

Valor 15.000.000 millones de pesos.

Recolección

Las algas, solamente durante tres o cuatro meses, correspondientes a primavera y comienzos de verano, poseen el mayor porcentaje de alginato; la recolección debe efectuarse durante este período para todo el año. Se necesitará una embarcación capaz de cosechar de 500 - 1000 tn diarias. Además un transporte para acarrear el material hasta la planta. Costo total \$ 8.000.000.

Maquinarias y equipos

Ablandadora para 30 m<sup>3</sup>/ hora de agua, para una dureza entre 20 y 30 grados franceses, necesitará aproximadamente 2 m<sup>3</sup> de resina catiónica de ciclo sódico a 350 pesos por lt.

	= 700.000 \$
Tanque ablandadora y salero.....	180.000
Equipo de molierda, molino de cuchillas tipo Wiley.....	70.000
Cinta transportadora y tolva para el material molido.....	115.000
3 tanques digestores de 40.000 lts con mezclador.....	600.000
1 " intermediario 75.000 " " .....	250.000
1 vibrador de tres filtros.....	120.000
1 " con cuba de lavado y un lavador por aspersion	270.000
3 tanques de sedimentación de 75.000 lts. ....	400.000
2 filtros prensa de 20 marcos de 0.90 cms.....	500.000
2 tanques para la precipitación de algínico de 40.000 lts revestidos y con mezclador.....	400.000
2 prensas tipo Stassi	100.000
Planta de recuperación del alcohol.....	500.000

Secador de bandejas con calefactor y ventilador.....	1.000.000 \$
1 mezclador en forma de caracol y tolva para el carbonato de sodio.....	100.000
Tanques y cañerías e instalación de la planta.....	2.500.000
1 caldera para 500 kg de vapor/hora.....	650.000
Planta piloto.....	400.000
Muebles oficina, laboratorio y vivienda.....	300.000
Molino para el alginato seco.....	50.000
Varios.....	295.000
	9.500.000 \$

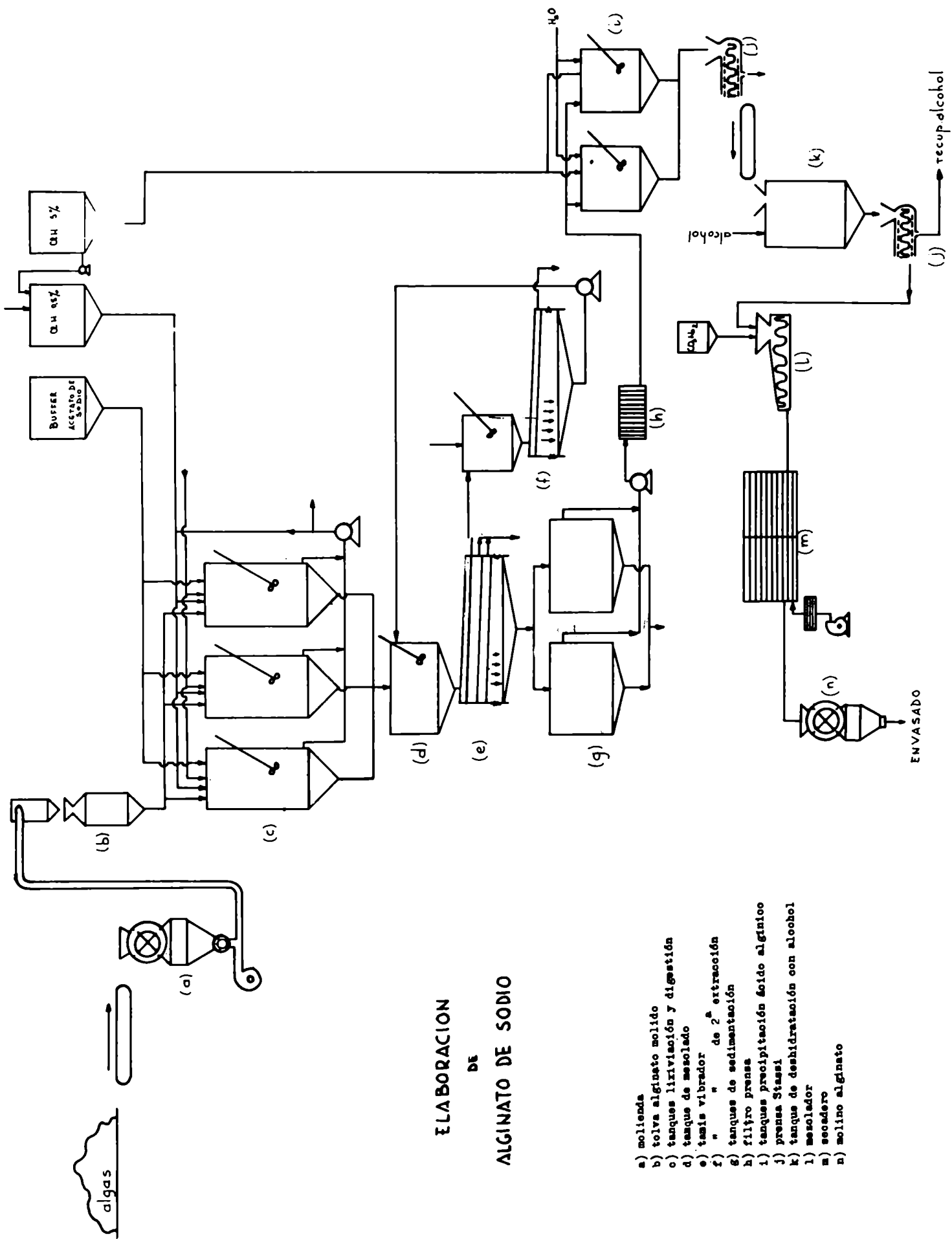
Costo aproximado de un kg de alginato de sodio considerando como base la producción de 20 toneladas mensuales una vez superada la etapa inicial.-

Costo drogas, combustible y energía eléctrica para la recolección y fabricación.....	\$ 150	62,5 %
20 obreros y tres técnicos.....	" 45	18,75 %
transporte.....	" 10	4,17 %
amortización e intereses.....	" 35	14,58 %
	\$ 240	

Descripción de la planta

El alga molida, por una tolva entrará a los tanques de lixiviación y digestión, adonde primero sufrirá un tratamiento ácido utilizando el deshecho de lixiviado y luego uno posterior con solución de ácido clorhídrico al 0,5 %.

A un lavado con agua, seguirá el tratamiento extractivo con buffer de acetato de sodio y ácido acético. Terminada la digestión, el material elaborado pasará a un tanque donde convergirán los líquidos de segunda extracción de alginato de sodio. El tanque de lixiviación - digestión después de 16 horas podrá recomenzar el ciclo operativo. En cambio la



**ELABORACION  
DE  
ALGINATO DE SODIO**

- a) molienda
- b) tolva alginato molido
- c) tanques lixiviación y digestión
- d) tanque de mezclado
- e) tamis vibrador
- f) " " de 2ª extracción
- g) tanques de sedimentación
- h) filtro prensa
- i) tanques precipitación sodo alginico
- j) prensa Stassli
- k) tanque de deshidratación con alcohol
- l) mesclador
- m) secadero
- n) molino alginato

ENVASADO

recup alcohol

solución del alga tratada, juntamente al líquido del segundo filtrado (2<sup>a</sup> extracción) pasará al vibrador.

En el tamiz quedará retenida la parte celulósica del alga que pasará a un tanque de lavado; en vez el líquido tendrá que atravesar dos filtros de malla N° 200 para abandonar la casi totalidad de los mucílagos que éste arrastra.

Luego del filtrado la solución de alginato de sodio irá a un tanque de sedimentación; el líquido sobrenadante será bombeado a un filtro prensa.

La operación de filtrado se lleva a cabo con la ayuda de tierras diatomeas, puesto que las impurezas en suspensión en la solución pueden tapar el filtro.

Un ensayo con una centrífuga de alta velocidad tendrá que dar un residuo mínimo inferior al 1 %.

Seguirá la precipitación del ácido algínico para su purificación. El precipitado se originará inyectando en forma de chorros finos el líquido sobre una solución de ácido clorhídrico al 5 % para alcanzar un (pH 2) final.

Luego del lavado, el ácido algínico pasará a una prensa para la eliminación de una parte del agua que éste contiene, seguidamente entrará a un tanque de alcohol para continuar la deshidratación y luego a otra prensa.

La eliminación adecuada del agua además de facilitar el secado, permitirá la obtención de un alginato de sodio menos duro y de más fácil disolución.

En un mezclador se le agregará carbonato de sodio anhidro, consiguiéndose la transformación a alginato de sodio. El mezclador poseerá una salida en forma de trafiladora para dar a la pasta de alginato el máximo de superficie; este se recogerá sobre bandejas y será llevado a un secador con ventilación forzada (40 - 45°).

Si el alginato contuviese, a la salida del mezclador un porcentaje demau



siado elevado de humedad, convendrá una incorporación de alginato de so  
dio seco.

Al secado seguirá una molienda con un molino de cuchillas.

Robert Zauell

Vittorio Colletti

✓

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - CHAPMAN V. - Seaweeds and their uses (1) An introduction to the study of alga - Cambridge - University press (1941)
- 2 - STANFORD Edward - On algin, a new substance obtained from some of the commoner species of marine alga - Chemical News 47. 254-257, 262-269 (1883)
- 3 - STANFORD Edward - J. Soc.Chem.Ind. 5. 218-221 (1886)
- 4 - KREFTIG A. - Pat. Engl. 11538/1896  
" " 13151/1898  
" " 13289/1898  
"A new carbohydrate from Laminariaceas" Pharmacia 6. 151-153 (1909)
- 5 - HOAGLAND D.R. - "Organic constituents of the Pacific coast Kelps" J.Agr.Res. 4. 39-58 (1915)
- 6 - HOAGLAND D.R. y LIEB L.L. - "The complex carbohydrates and forms of sulfur in marine algae of the Pacific coast" J.Biol.Chem. 23. 287-297 (1915)
- 7 - ATSUKI K. y TOMADA Y. - "Studies on seaweeds of Japan. I - The chemical constituents of Laminaria" J.Soc.Chem.Ind.Japan 29.509-617 (1926).
- 8 - SCHMIDT E. y VOCKE F. - "Zur Kenntnis der Polyglykuronsäure I" Ber. d. dtsh.chem. Ges. 59. 1585 (1926)
- 9 - CRETCHER L. y NELSON W. - "A new type of carbohydrate from seaweeds" Science, n.s. 67. 537-539 (1928)
- 10 - NELSON W. y CRETCHER L. - "The alginic acid from *Macrocystis Pyrifera*" J.Am.Chem. Soc. 51. 1914-1922 (1929)
- 11 - " " " "Insolation and identification of d-mannuronic acid lactone from *Macrosystis Pyrifera*" J.Am.Chem.Soc. 52. 2130-2132.
- 12 - " " " "The properties of the d-mannuronic lactone" J.Chem. Am.Chem.Soc. 54. 3409-3412 (1932)
- 13 - MIWA T. "Alginic acid" J.Chem.Soc.Japan 51. 738-745 (1930)
- 14 - BIRD y HAAS. Biochem. J. 24. 403-411 (1931)
- 15 - DILLON T. y Mc GUINNESS A. "Alginic acid. Its mode of occurrence and its constitution" Sci.Proc.Roy.Dublin Soc. 20. 129-133 (1931)
- 16 - SCHOEFFEL E. y LINK K. - "The d-mannuronic lactone" J. Biol.Chem.95. 213-217 (1932)
- 17 - " " " "Insolation of y d-mannuronic acid J.Biol.Chem.100. 397-405 (1933)
- 18 - GOMEZ M.L. - Chem. Abstr. 28. 2701 (1933)
- 19 - BARRY E., DILLON y O'MUINEACHAIN - Chem. Abstr. 32. 1117 (1938)

- 20 - HIRST E., JONES y JONES-"Structure of alginic acid" Nature 143.857 (1939)  
 "Structure of alginic acid" J.Chem.Soc. (London) 1880-1885 (1939)
- 21 - LUCAS H. y STEWART - "Oxidation of alginic acid" J.Am.Soc. 62. 1792-1796 (1940)
- 22 - CHANDA S.K., HIRST E.L., PERCIVAL E.G. y ROSS A.G. - "Estructura del ácido alginico" J.Chem.Soc. 1833-1837 (1952)
- 23 - Staudinger y Reineke - Annal 535 47-100 (1938)
- 24 - LYTHGOE y TRIPPET - J.Chem.Soc. 1938 (1950)
- 25 - HEEN E. - Chem. Abstr. 32.5792 (1937)
- 26 - JEWUSCENKO (Evtuschenko)-Kolloid-Zhur - Tomo 4 Nº 16 255-263; 340-344 (1954)  
 Según Chem.Abstr. 48.13358 (1954) y 49.14646 (1955)  
 trad. de Schulzen en el Melland Textilberichte 1087-1093 (1956)
- 27 - ASTBURY W.T. - "Bau der Alginsäure" Nature 155 667-668 (1945)
- 28 - PALMER K.J. - J.Applied Phys. 17 405 (1946)
- 29 - PALMER K.J. y HARTZOG B. - J.Am.Chem.Soc. 67.1865-1866 (1945)
- 30 - FISCHER F.G. y Dörfel H. - Z.physiol.Chem. 302. 186 (1955)
- 31 - " " " " 301. 224 (1955)
- 32 - WHISTLER R. y KIRBY K. - Ibid 314 46 (1959)
- 33 - HIRST E. - Actas del Tercer Simposium Internacional (1958)
- 34 - THIELE H. y SCHACHT - Kolloid Z 161.120 (1958)
- 35 - BOLLINGER R. y MUNZEL - Pharm Acta Helv. 33.225 (1958)
- 36 - Mc DOWELL R.H. - Actas del Tercer Simposium Internacional (1958)
- 37 - HAUG A. - Fraccionamiento del alginato y algunas propiedades de las fracciones.  
 Publicación del Instituto Noruego de Investigación sobre algas Trondheim (1960)
- 38 - DONNAN F. y ROSE R. - Presión osmótica, peso molecular y viscosidad del alginato de sodio. Can.J. Research 28 B 105-113 (1950)
- 39 - KAGAWA, IKUMI y AKORA TAKAHASHI - J.Chem. Soc.Ind. Sect.56. 252-253 (1953)
- 40 - KOEHLER R. "Neue Ergebnisse von Arbeiten über einige seltener vorkommende makromolekulare Polysaccharide" Stärke 3. 231-236 (1951)
- 41 - SAVERBORN S. "POLYURONSAUREN" Uppsala (1945)
- 42 - COOK W. y SMITH D. - Can.J.Biochem. and Physiol 32. 227-239 (1954)
- 43 - STAUDINGER H. "Organische Kolloidchemie. Braunschweig (1941)  
 "Die Hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin (1932)

- 44 - VAN DER WYK A.J. y SCHMORAK J. - *Helv.Chim. Acta* 36. 385 (1953)
- 45 - HUGGINS M.L. - *J.Am.Chem.Soc.* 64.2716 (1942)  
*J.Phys.Chem.* 43. 439 (1939)
- 46 - BAKER F. - *J.Chem.Soc.* 103. 1653 (1913)
- 47 - HESS K. y PHILIPPOFF W. - *Ber.* 70.639 (1937)
- 48 - BINGHAM - *Fluidity and plasticity.* New York (1922)
- 49 - PERRY John H. - "Chemical engineers' handbook" pág. 369 Mc Grow Hill.
- 50 - KUHN W. y KUHN H. - *Helv. Chim.Acta* 28.97.1533 (1945)
- 51 - DE WIND G. y HERMANS J.J. - *Rec.Trav chim* 70. 615 (1951)
- 52 - PHILIPPOFF W. y HESS K. - *Z.physik. chem. B.* 31. 237 (1935)
- 53 - HALL H.T. y FUOSS R.M. - *J.Am.Chem.Soc.* 73. 265 (1951)
- 54 - CONRAD C.M. - *Ind.Eng.Chem.Anal. Ed.* 13. 526 (1941)
- 55 - LINDSLEY C.H. - *J. Polymer Sci.* 7. 635 (1951)
- 56 - REINER M. - *Physics* 5. 342 (1934)
- 57 - REINER M. y SCHOENFELD-REINER - *Kolloid-Z* 65. 44 (1933)
- 58 - KUHN W. , KUNZLE O. y KATCHALSKY A. - *Helv.Chim.Acta* 31. 1994 (1948)
- 59 - KUNZLE O. - *Rec.trav.chim* 68 . 699 (1949)
- 60 - FUOSS R.M. y STRAUSS U.P. - *J. Polymer Sci.* 3. 246 (1948)  
3. 602 (1948)
- 61 - FUOSS R.M. y CATHERS G.I. - " 4. 97 (1949)
- 62 - " MACLAY W.N. - " 6. 305 (1951)
- 63 - MACLAY W.N. y FUOSS R.M. - " 6. 511 (1951)
- 64 - HAUG A. - Report N° 8 Norwegian Institute of Seaweed Research (Trondheim) (1955)
- 65 - MC DOWELL R.H. "Properties of Alginates" publicada por la Alginates Industries Ltd. Londres 1955.
- 66 - GOMEZ H., MAZZA J., PAGLIARO A. "Obtención de alginatos a partir de la *Macrocystis pyrifera*" monografía de la Fac.de Ingeniería Química de la Universidad del Litoral (Santa Fé).
- 67 - SCHUTZEN H. "The alginates in the textile industry" Reimpreso por Alginates Maton Paris (1960)
- 68 - HOAGLAND D.R. - "Alginsäure und alginate" de H.Maass Heidelberg (1959) pag.114
- 69 - DEUEL H. - "Pectine XX. Die Wirkung von Formaldehyd auf Pektinstoffe" *Helv.Chim. Acta* 30, 1269-1285 (1947).

- 70 - THIELE H. y ANDERSEN G. - "Ionotrope Gele von Polyuronsäuren" Koll-Z 140 76-102  
142 5-24; 143 21-31 (1955)
- 71 - ANDERSEN G. - "Alginat für die Herstellung von Marmelade" Die ind. Obst-und  
Gemüseverwertung 21 481-487 (1957)
- 72 - " " "Bildung und Verhalten, anisotroper Gele von Polyuronsäuren con-  
ferencia de Kiel (1954)
- 73 - NOVODRANOV Y.K. - J.Gen.Chem (USSR.) 13. 790-796 (1943) C.A. 39.854 (1945)  
Alginatos como emulsionantes C.A. 41.2564 (1947)  
Alginato de calcio como estabilizador de suspensiones de arse-  
niato de calcio J.Gen.Chem (USSR) 19 597-600 (1946)
- 74 - NOVODRANOV Y.K. y SMIRNOVA E.K. - Propiedades del ácido algínico C.A. 36.699 (1942)
- 75 - WINSLOW F.H. y MATREYEK W. - "Investigaciones sobre el tamaño de las partículas  
en suspensión" Ind.Eng.Chem.43 1108-1112 (1951)
- 76 - SARIC S.P. y SCHOFIELD - "La constante de disociación de grupos carboxilos e hi-  
droxilos en algunos polisacáridos insolubles y que for-  
man soles. Proc. Roy Soc A 185 431-477 (1946)
- 77 - SOBNE, HIROSHI y YONEHO TABATA "Investigaciones fisicoquímicas de los electroli-  
tos de elevado peso molecular. J.Chem Soc. Japon  
Ind Chem Sec 56 638-640 (1953) según C.A.48  
12401 (1954)
- 78 - WO PAULI y STERNBACH - "Vergleichende electrochemische Untersuchungen an einiger  
hochgereinigten lyophilen Solen. VI Zur Elektrochemie des  
Alginsäuresols" Kolloid-Zeitschrift Bd 84 Heft 3 S 291-303  
(1938)
- 79 - SEIYAMA T. - "Electrolitos de peso molecular elevado" J.Chem.Soc. Japan Ind.Sect.  
52.298-300 (1949) según C.A. 47 1599 (1953)  
VI "Relación entre la constante de disociación y su conductividad  
Idem 53 157-158 (1950) C.A. 46 9947 (1952)  
VII "Anomalías del alginato de sodio y del ácido algínico como elec-  
trolitos" Idem 53 222-223 (1950)  
VIII "Influencia de sales neutras sobre la disociación Idem 53  
244-245 (1950) C.A. 46 10789/90 (1952)
- 80 - TAKAHASHI T. y KIMOTO K. "Acido algínico de peso molecular elevado" Rept.Inst.  
Ind. Univ. Tokio 1, 119-150 (1951) C.A. 45 5000 (1951)  
además J.Chem.Soc. Japan, Pure Chem.Sect. 72 292-295
- 81 - TAKAHASHI T., KIMOTO K. y TAKANO J. "Conductividad de los alginatos" J.Chem.Soc.  
Japan Pure Chem.Sect. 72 466-468 (1951) C.A.  
46 4888 (1952)
- 82 - SAKAI W., SEIYAMA T. y AMINIMOTO J. "Electrolitos de peso molecular elevado"  
J.Chem.Soc.Japan Ind.Chem Sect. 55 601-603  
(1952) C.A. 48 6200 (1954)
- 83 - KATO K. - C.A. 49 538 (1955)
- 84 - PERLIN A.S. "Descomposición térmica de los ácidos urónicos" Can J.Chem 30 278-290  
(1952) C.A. 47 3239 (1953)

- 85 - CHAMBERLAIN N., JOHNSON A. y SPEAKMAN J.B. - J.Soc.Dyers colourists: 65 682-692 (1949)
- 86 - KAPPELER K. - "Alginsäure und Alginat" de H.Maass Heidelberg (1959) pag. 55
- 87 - THJOTTA Th. y KASS E. - "Investigación de la degradación bacteriana del ácido al-  
gínico" C.A. 41 791 (1947)
- 88 - BLAINE G. - C.A. 41 5153 (1947)
- 89 - GREEN E.C. - Pat. U.S.A. 2.036.922 (1934)
- 90 - " " 2.036.934 (1935)
- 91 - ALEXANDER J. - Colloid Chemistry Tomo IV New York (1947) pág. 629
- 92 - MUTSCHELLER F. y GOMEZ ARTERO J.G. - "Eleboración de alginato de sodio y cloruro  
de potasio a partir de *Macrocystis Pyrifera*"  
Sesiones Quím. Arg. Tucumán (1960)
- 93 - DE GLOALEC V.C. y HERTER R. - Pat. U.S.A. 2.128.551 (1935)
- 94 - " " 2.163.147 (1938)
- 95 - KIRK R. y OTHMER D. - Enciclopedia de Tecnología Quím. UTEHA Mexico (1961)
- 96 - KOLLE E. - Pat. Noruega 64.468
- 97 - " " 66.717
- 98 - Procesos utilizados por Algin Co
- 99 - CARTIER A. y GLOESS P. - Pat. Francesa 633.696
- 100 - JANISTYN H. - Pat. Francesa 896.081
- 101 - MIYAKE M. y TOMIYASU Y. - C.A. 46 4027 (1952) Pat. Japonesa 180 293
- 102 - M. Pat. Japonesa 3.494 (1950) según C.A. 46. 9749 (1952)
- 103 - YAMAMOTO S. y TOYOGUCHI M. - Pat. Japonesa 3.625 (1950) según C.A. 46. 9749 (1952)
- 104 - KEIZO SUZUKI (Kao Soap Co, Inc.) Pat. Japonesa 4 383 (1950)
- 105 - SHIGEO JIMBO " " 32 (1951) C.A. 46.11512 (1952)
- 106 - TAKANORI H. - (Showa Electro-Industries Co) Pat.Japonesa 510 (1951) C.A. 46.11512  
(1952)
- 107 - KASAHARA F. - Pat. Japonesa 1.130 (1952) C.A. 47 6071 (1952)
- 108 - Shin-ichi Suzuki - Pat. Japonesa 2 121 (1952) C.A. 47. 6579 (1953)
- 109 - KASAHARA F. - " " 3 783 48. 3997 (1954)
- 110 - PROTAN - Pat. Noruega 71932 y 76877
- 111 - KASSACK F. y BERNDT G. - "La decomposizione termica delle soluzioni di clorito di  
sodio nel procedimento di candeggio ad impregnazione di  
di tessuti di cotone Tintoria (1960)

- 112 - WALSH (Kelco Co) Pat. U.S.A. 1.814.986
- 113 - A.E. SIEHRS (Krim-Ko Corp.) Pat. U.S.A. 2.431.622
- 114 - NAKAMURA T. (Shimane Chemical Industries Co) Pat Japonesa 3366 (1950)  
C.A. 46. 10491 (1952)
- 115 - HENKEL & CIE G.m.b.H. - Pat Danesa 73.728 (1943)
- 116 - POMIES R. - Pat. Francesa 953.851 (1949)
- 117 - HENKEL & CIE G.m.b.H. Pat francesa 1.087.692 (1953)
- 118 - WATANABE S. - Pat. Japonesa 157.345 C.A. 43 9.298 (1949)
- 119 - PREBLE B. - (Kelco Co) Pat U.S.A. 2158485/6/7 del 1935
- 120 - ABE Y. y IHARA T. - Bull. Japan Soc Sci Fisheries 18 55-57 (1952) C.A.48.11339  
(1954)
- 121 - LUCIUS & BRUNING (Farwerke Hoechst) Pat alemana 831.096 (1950)
- 122 - CARSON Jr. y MACLAY W.D. - J.Am.Chem.Soc. 68 1015-1017 (1946)
- 123 - LUCAS H. y STEWARD - J.Am.Chem Soc 62 1070-1074 (1940)
- 124 - JANSEN E. y JANG R. - J.Am Chem.Soc 68 1475-1477 (1946)
- 125 - MICHEEL F. y MILLE E. - Hoppe-Seylers Z. physiol.Chem 293 121-126 (1953)
- 126 - FRUSH H. y ISBELL H. - C.A. 41 1614 (1947)
- 128 - LACTALGINE "Stabilisateur de Produits laitiers - Crèmes - Crèmes Glacées - etc..  
Alginates Maton Paris.
- 129 - A.SMIT & ZOON - "Diganat-Digamon Alginate" Bergen Noruega pag. 10-15
- 130 - KELCO Co - Pat. U.S.A. 2.097.229 (1935) 2.485.934 (1946) 2.495.934 (1946)
- 131 - Protan Better results with Alginate Drammen Noruega
- 132 - SPENY G.D. - The icecream Revue 37, (3) pag. 74 (1953)
- 133 - NOURYLANDE "Alginates propriétés générales
- 134 - MUTSCHELLER F. y GOMEZ ARTERO J.G. - "Elaboración de alginato de sodio y cloruro  
de potasio a partir de Macrocystis Pyrifera  
Industria y Química 1961 vol XXI pág. 241
- 135 - SPEAKMAN J.B. - Alginates rayons-production properties Text Manuf 66 464 (1940)
- 136 - COURTAULDS LTD. y TALLIS E. - "Estructura de la fibra de alginato" J.Textile Inst.  
41 151-157 (1950)
- 137 - SCHUTZEN H. - "The Alginates in the Textile Industry" Wiesbaden
- 138 - MAASS H. - "Alginsäure und Alginate" pág. 115
- 139 - GODOWSKY L. Jr. - (Kodak-Pathé) Pat. francesa 961.836 (1947)

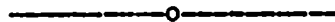
# F. O. N. A.

- 140 - BERGER J. - (tesis) Influencia de algunas variables en el método de tinturas por termofijación de los colorantes reactivos. Buenos Aires (1960)
- 141 - Alginates Industries Limited - "Manutex in Textile printing with patterns London
- 142 - Alginates Maton - Informaciones Paris
- 143 - Procion Dyestuffs in textile printing ICI. Ltd Dyestuffs division (1960)
- 144 - DAWSON T.L. - "Emulsión Thickenings Possibilities in Textile Printing"  
J.Soc.of Dyers and Colourists 75 3-421 (1959)
- 145 - JENSEN A., SUNDE I. y HAUG A. - "The quantitative determination of alginic acid"  
Report N° 12 del Instituto Noruego de Investigación de algas marinas" Trondheim Noruega.
- 146 - RICHARD M.P. - "Les constituents des Laminariales, nature, variations saisonnières  
Bull. Soc. Chim. biol 13 417-435 (1931)
- 147 - Mc CAMERON, ROSS A.G. y PERCIVAL E.G. - "Estimaciones de rutina de: Manita,  
Acido Algínico y Fucosa en algas marinas"  
J.Soc.Chem.Ind, 67 161-164 (1948)
- 148 - Mc CREADY R., SWENSON H.A. y MACLAY W. - "Estimación de ácidos urónicos" Ind. Eng  
Chem analyt Edit 18 290-291 (1946)
- 149 - Gädeke A. - "Schnellanalyse von Natriumalginaten" Z. anal Chem 131 428-429 (1950)
- 150 - INOKUCHI K. - "Kolloidchemische Studie über Natriumalginat" Mem Faculty Sci  
Kyusyu Univ. Ser C Chem 109-178
- 151 - TERAYAMA H. - "Kolloid-Titrationsverfahren" J. Polymer Sci 8 243-253 1952
- 152 LEFEVRE y TOLLENS - Ber 40 4513 (1907)



## I N D I C E

	Pág.
ALGAS: Generalidades .....	1
Lessoniaceae.....	4
<u>ALGINATO</u>	
Historia.....	5
Composición química .....	6
Propiedades físicas y químicas.....	17
Métodos de obtención.....	47
Aplicaciones industriales.....	54
Análisis químico de la planta.....	78
Extracción según la marcha de Green.....	78
Ensayo de electrodeposición.....	82
Obtención empleando un buffer de acetato de sodio.....	82
Determinación cuantitativa.....	86
Estudio del mercado.....	91
Planta - proyecto .....	92



## OBTENCION DE ALGINATO DE SODIO

Para dar al trabajo un valor real y reproducible en escala industrial, se efectua la extracción de alginato de sodio operando con acetato de sodio sobre una cantidad mayor de substancia: se emplearon 500 gr. de Lessonia Flavicans Bory cosechados en Puerto Deseado.

### Análisis del alga (+)

muestra 1 (enero 1963)	hojas	estipa	planta
ácido algínico %	24,05	27,03	25,5
muestra 2 (octubre 1963)	25,19	27,45	27,3
promedio humedad			12,6

(+) las determinaciones fueron hechas sobre alga molida.

### EXTRACCION

Lixiviación. Los 500 gr de alga molida se trataron durante 6 hs. a pH 2 con ácido clorhídrico al 0,5% con el fin de eliminar las sales calcáreas puesto que, el calcio presente gelifica parcialmente al alginato e impide la posterior separación como alginato de sodio.

Para el tratamiento y lavado del alga lixiviada se emplearon 35 cc de ácido clorhídrico y 5,5 litros de agua.

Una vez escurrido se constató para la substancia un peso de 1450 gr y un pH de 3.

### Digestión

En un ensayo, realizado con la misma cantidad de alga, se comprobó que la eliminación de las sales cálcicas como cloruro de calcio no era exhaustiva, por lo tanto para no incurrir en un con

/sumo de agua y ácido excesivo, se utilizó un complejante para los iones  $Ca^{++}$ . Comprobóse que el hexametafosfato de sodio cumplía optimamente con este requisito y también se pudo reducir el tiempo de operación a 3 hs al aplicar un calentamiento de la masa a  $45^{\circ}C$ .

En lugar de agregar, para la maceración del alga, una solución buffer de acetato de sodio-ácido acético como se había hecho en el ensayo, se constató que el mismo podía formarse por la presencia del ácido no eliminado completamente; con 90 gr. de acetato de sodio y 20 gr de hexametafosfato se alcanzó un pH de 5,9 para un volumen de 8,4 lt.

### Filtración

La separación de la solución de alginato de sodio im pura (algina) de la parte celulósica del alga se efectuó luego de la disgregación, a la misma temperatura, en un tamiz vibrador de forma redonda de aproximadamente  $0,5 m^2$  de superficie, de malla n° 60, con descarga de sólidos ubicada en la periferia.

Filtrado: 4,8 lt de 920 ops de viscosidad (medida a  $20^{\circ}C$ ).

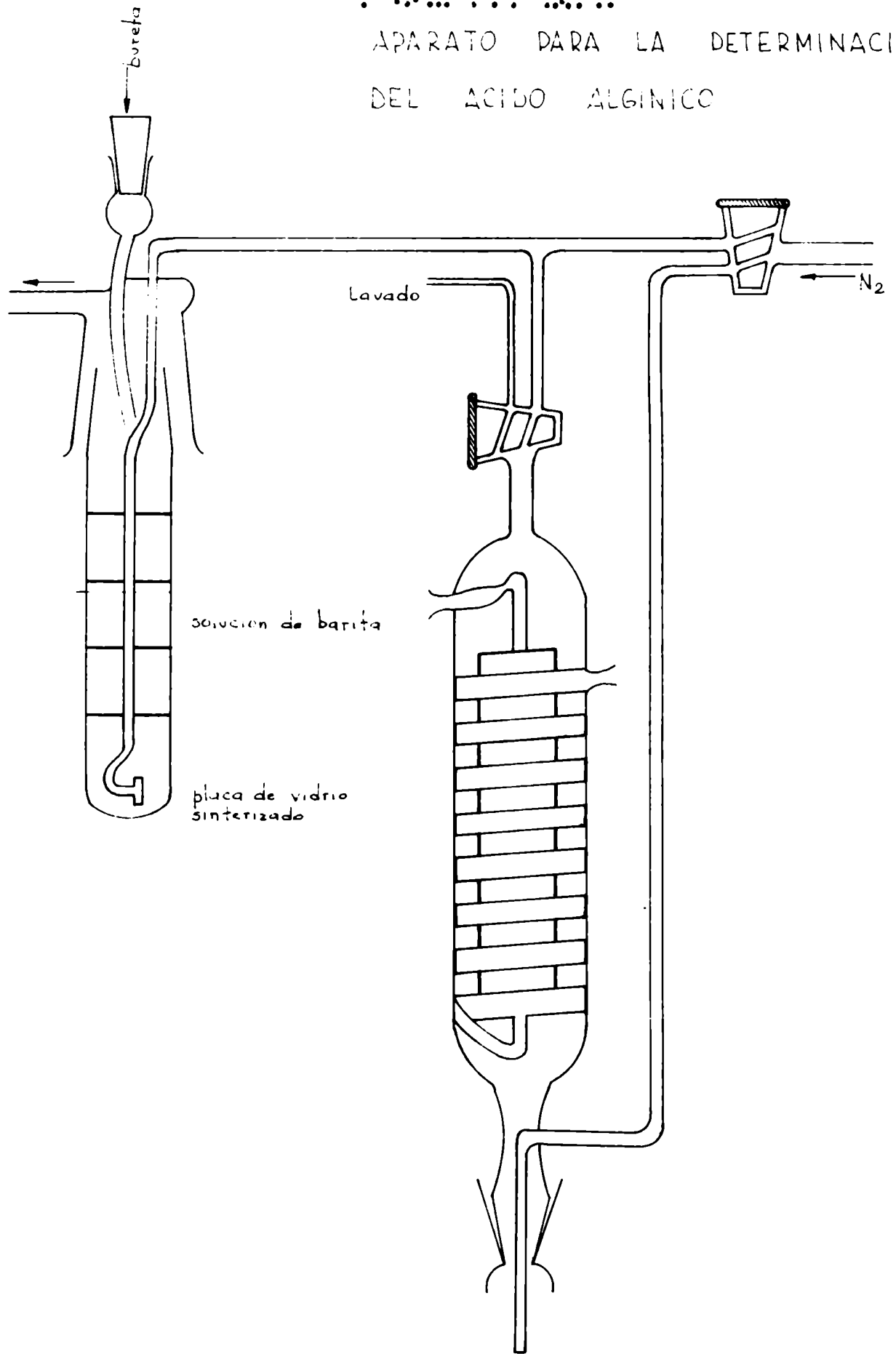
La disgregación se prosiguió sobre el residuo por el lapso de una hora en las mismas condiciones agregando 20 gr de acetato de sodio y 3 lt. de agua; los 2,9 lt obtenidos en esta extracción poseían una viscosidad de 170 ops. En cambio, en una tercera operación solamente se consiguió una viscosidad de 42 ops.

Por lo tanto, para la disgregación total se emplearon:

//°°

FOYERBA

APARATO PARA LA DETERMINACION  
DEL ACIDO ALGINICO



nivel del bañomaria

muestra

12 lt. de agua  
110 gr. de acetato de sodio  
20 gr. de hexametáfosfato de sodio  
obteniéndose:

9,7 lt de solución de alginato de sodio de 320 cps y un residuo conteniendo 9% de sólidos y en estos, el 4,3% de ácido alginico.

Las determinaciones del ácido alginico fueron llevadas a cabo sobre muestras de 250-200 mg por valoración del anhídrido carbónico formado por la descarboxilación ácida y térmica del ácido urónico.

En el aparato utilizado, la muestra se introduce directamente en un balón que contiene ácido clorhídrico al 19%; el  $\text{CO}_2$  que se forma es arrastrado por una corriente de nitrógeno y recibido sobre una solución de barita, titulándose el exceso por retorno con ácido clorhídrico, indicador fenoftaleína.

A diferencia de otros aparatos que emplean tubos con limaduras de zinc para retener el ácido arrastrado del balón el equipo usado posee un refrigerante muy efectivo mientras el baño María que calienta el balón de reacción no sobrepasa los  $130^\circ\text{C}$ ; a esta temperatura la solución conteniendo la muestra, hierve muy lentamente(+).

Para obtener un resultado aceptable en el análisis del residuo, fue necesario tratar éste con ácido en un mortero para eliminar la interferencia del acetato de sodio llegando así

---

(+) D.M.W. Anderson Studies on materials containing uronic acid. Talanta 1959. Vol 2 pág. 73/78.

a buenos resultados, imposibles de obtener en una escala mas chica.

El líquido obtenido del tamiz vibrador contiene mucílagos difícilmente eliminables en una simple operación de filtrado.

Primeramente se centrifugó el líquido en una Supercentrífuga Sharples mantenida a un régimen de 18.000 rev/min; a esta velocidad se cumple, según los fabricantes, una correlatividad entre los ml/min de alimentación de la centrífuga usada y los galones por hora de una centrífuga de toberas con descarga continua de sólidos (Nozjector DH-2).

Se obtuvo un buen rendimiento, alimentando la centrífuga con una pequeña bomba de laboratorio a razón de 1,35 lt/min (28°C temp de la solución) las impurezas: 10,7% en volumen se redujeron al 1,5 % en el centrifugado.

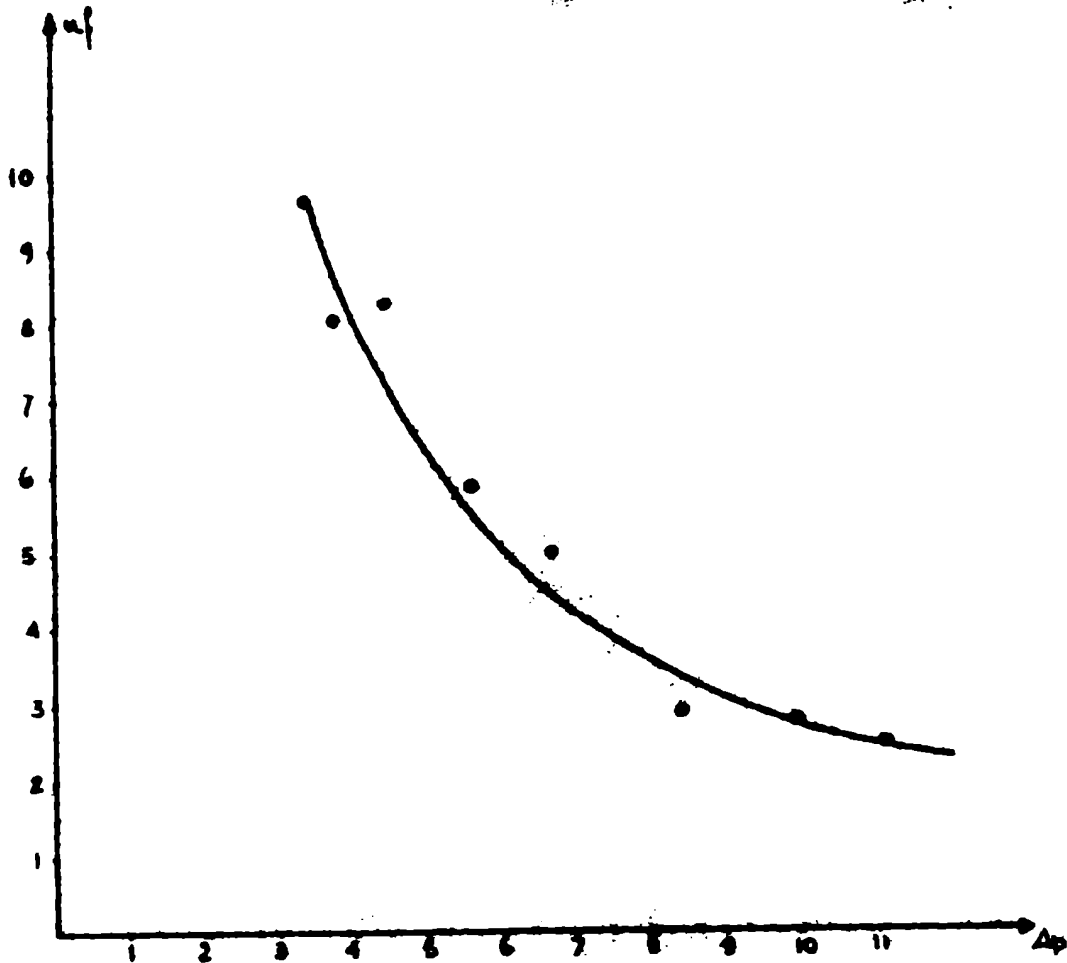
Luego se realizó la filtración en un filtro prensa compuesto de dos marcos y cuatro placas con una superficie de filtración de 400 cm<sup>2</sup>. Se utilizó una doble lona de algodón y se recurrió al empleo de una ayuda-filtrante de saturación lenta, "celite 560" (++) ; 30 gr de tierras diatomeas fueron incorporados a una fracción de la solución y con ellos se formó una capa bien distribuida; posteriormente se procedió a la filtración de la solución manteniendo el 0,1% de la diatomea. Viscosidad de la solución obtenida a 20°C: 180 cps.

---

(++) Nombre comercial de las tierras diatomeas de Johns Manville.

Datos obtenidos:

Tiempos minutos	p (promedio)	Vf	Av	$uf = \frac{1}{S} \frac{dv}{dt} (\frac{l}{m^2 \min})$
0 - 5	3,4	1,94	1,94	9,70
5 - 10	3,8	3,55	1,61	8,05
10 - 15	4,5	5,20	1,65	8,25
15 - 20	5,6	6,38	1,18	5,90
20 - 25	6,7	7,38	1	5
25 - 30	8,4	7,96	0,58	2,90
30 - 35	10	8,52	0,56	2,80



### Precipitación

Para liberar la solución obtenida de alginato de sodio del exceso de acetato de sodio y otras impurezas, se efectúa la transformación a ácido algínico y se lo aísla del medio.

La máxima efectividad se consigue dando al coágulo una superficie grande y tratando de evitar la retención del líquido en su interior, esto se obtiene vertiendo la solución de alginato de sodio, en chorros finos y continuos, sobre 600 cc de una solución que contiene 60 cc de ácido clorhídrico, mantenido en constante agitación; el ácido algínico separado fue lavado con 2 litros de agua.

La masa obtenida se dejó escurrir y prensó, su peso se redujo así a 1180 gr. La eliminación del líquido se continuó; al agregar 190 cc de alcohol metílico se produjo una contracción de la masa, resultando el peso del ácido algínico hidratado de 560 gr. pH 2-3 luego de un ulterior prensado.

### Deshidratación del ácido algínico

No se consigue secar satisfactoriamente el alginato de sodio obtenido por incorporación del carbonato de sodio anhidro al ácido algínico; la masa resultante no se puede extender en bandejas; por su excesiva plasticidad no ofrece poros, tampoco se puede secar con un secadero de cilindros, dado que el alginato se despolimeriza fuertemente cuando se lo calienta por encima de los 70°C.

Por consiguiente se procedió primeramente a la deshidratación del ácido algínico, extendiendo este sobre una bandeja de 15,5 x 18 cm., y operando a una temperatura inferior a los 53°C para el aire de alimentación de la estufa y para la masa de 32°C. El peso del ácido algínico se redujo en 6 hs a 290 gr.

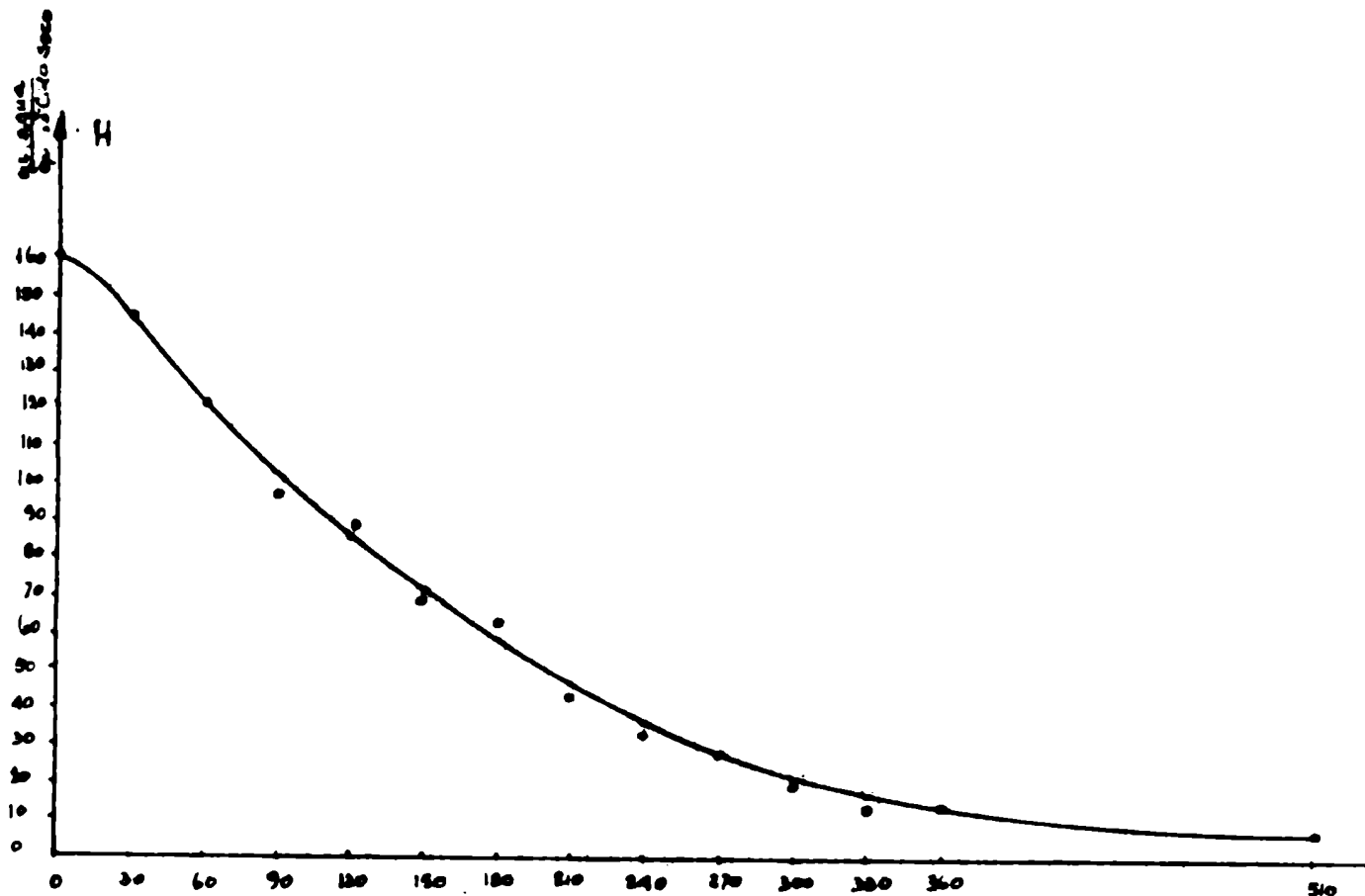


### Alginato de sodio

A la masa de ácido algínico deshidratada se agregaron 14 gr de carbonato de sodio anhidro, el mezclado se efectuó en un mezclador en forma de caracol extruyéndose la masa del alginato por una hilera con orificios de 2 mm de diámetro. Los filamentos obtenidos no presentaban pegajosidad de tal forma que pudieron ser puestos en una bandeja para su secado.

Durante el mezclado se perdieron varios gramos, especialmente de agua, puesto que el mezclador fue limpiado con el mayor cuidado; por lo tanto, el secado se comenzó con 241 gr de alginato de sodio.

Min.	00	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	510
gr.	241	223	199	181	173	159	148	135	123	118	111	105	103	99
H	162	147	117	96	88	69	62	44	34	28	20	13	12	7



La temperatura se mantuvo entre 52 - 57°C durante el secado. Una vez reacondicionados resultaron 104 gr de alginato de sodio. Durante el secado se comprobó el aumento de la fragilidad de los filamentos de alginato con el grado de sequedad del mismo. El producto obtenido fue molido a malla n°40. Su color como el de la solución es claro, es decir que para un alginato de uso industrial, el blanqueo no es necesario. La viscosidad de una solución al 2% es de 320 cps medidas a 20°C con una copa Ford N°4; su pH 9,2. El contenido de ácido alginico determinado por volumetría resultó del 77,24%

Cálculo de la cantidad de vapor necesaria para el calentamiento del alga en digestión.

El calentamiento a 45°C aplicado a la masa en disgregación con acetato de sodio, dio como resultado una aceleración en el proceso sin acarrear desmejoras en la calidad del alginato obtenido.

En el tanque, empleado para esta operación, se realizan también los tratamientos previos de lixiviación y lavado; por lo tanto se necesitará un calentamiento rápido de la masa y un posterior enfriamiento del recipiente. El agregado de agua caliente a un reactor de paredes delgadas satisface estos requisitos. El calentamiento del agua necesaria para elevar la temperatura de la masa total a los 45°C requeridos se efectuará por simple mezcla de vapor y agua.

La obtención de 0,104 kg de alginato de sodio demandó un consumo de 12 l. de agua y el empleo de 1450 gr de alga lixiviada, 100 gr de acetato de sodio y 20 gr de hexametáfosfato de sodio.

Hemos supuesto una producción de 1.000 kg diarios de alginato de sodio, la cantidad de substancia será:

$$M = m_1(\text{alga}) + m_2(\text{reactivos}) + l(\text{agua})$$

$$M = 1.450 \text{ kg.} + 0,120 \text{ kg} + 12 \text{ kg} = 13,570 \text{ kg}$$

$$M_{\text{tot}} = 13,570 \text{ kg.} \cdot 1.000 \text{ kg} / 0,104 \text{ kg} = 130.000 \text{ k/24h}$$

Para el calentamiento de esta masa fijaremos como / temperatura inicial la de agua de pozo, por ser esta la fracción principal

$$Q_{\text{tot}} = M_{\text{tot}} \cdot C_p \cdot (t_2 - t_1) \quad C_p = \frac{\text{kcal}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} = 1$$

$$Q_{\text{tot}} = 130.000 \text{ kg} \frac{\text{kcal}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \cdot 30^\circ\text{C} = 3.900.000 \text{ kcal}$$

El vapor de 4 atm requerido para el calentamiento de la masa en digestión

$$Q_{\text{tot}} = G_{\text{vap}} \cdot (h_{\text{vap}} - h_{\text{agua}}) = G_{\text{vap}} \left( 563 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} - 45 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) =$$

$$G_{\text{vap}} = \frac{3.900.000 \text{ kcal}}{608 \text{ kcal/kg}} = 6.410 \text{ kg/24 h}$$

El consumo horario de vapor será  $G = 267 \text{ kg/h}$

### Cálculo del secadero

Una deshidratación parcial del ácido alginico tiene que preceder al secado del alginato de sodio puesto que, la sal formada por neutralización del ácido alginico contiene demasiada humedad, siendo por consiguiente una masa demasiado plástica e imposible de secar en un secadero de bandejas.

El secado spray, fue ensayado y descartado por el costo elevado de evaporación de una cantidad muy grande de agua, la viscosidad de 200 cps es su límite de operación; a dicha viscosidad la concentración de alginato de sodio no sobrepasa comunmente el 2%.

Tampoco es factible efectuar el secado del alginato en un secadero a cilindros por ser demasiado sensible a la temperatura.

Para los 104 gr de alginato de sodio obtenido se deshidrataron 560 gr de ácido alginico, en la misma se eliminaron 270 gr de agua. Por lo tanto, para producir una tonelada diaria habrá que calcular un equipo capaz de evaporar 2.600 kg de agua en el mismo lapso, es decir 105 kg/h. Nos situamos para la elección de las variables en una situación lo mas desventajosa posible: Fijamos como condición de alimentación del secadero: aire saturado a 20°C que será luego calentado a 50°C antes de entrar

/al secador. Para el funcionamiento del secadero, supondremos una eficiencia del 70%. Del diagrama se deduce que cada kg de aire podrá evaporar 6,3 gr de agua.

$$G_{\text{aire}} = \frac{105 \text{ kg agua} \cdot 1.000 \text{ kg aire}}{6,3 \text{ kg agua}} = 16.670 \text{ kg de aire}$$

$$\text{su volumen } V = \frac{16.670 \text{ kg}}{1,3 \text{ kg/m}^3} = 12.810 \text{ m}^3/\text{h}$$

#### Consumo de vapor para el calentamiento del aire

$$Q_{\text{aire}} = G_{\text{aire}} \cdot C_{p_{\text{ah}}} (t_2 - t_1) = 16.670 \text{ kg/h} \cdot 0,27 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°C} \cdot 30 \text{°C}$$

$$= 135.000 \text{ kcal/h}$$

La cantidad de vapor de 4 atm condensado por hora

$$Q_{\text{vapor}} = G_{\text{vapor}} \cdot \text{cond} = G_{\text{vapor}} \cdot 510 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} = 135.000 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

$$G_{\text{vapor}} = \frac{135.000 \text{ kcal/h}}{510 \text{ kcal/kg}} = 250 \text{ kg/h}$$

#### Cálculo de la superficie del radiador

$$Q (\text{entregado al aire}) = U \cdot A (at_m) \quad \begin{array}{r} 142 \text{ ----- } 142 \\ 20 \text{ ----- } 50 \end{array}$$

$$A = \frac{135.000 \text{ kcal/h}^2}{25 \text{ kcal/h} \cdot \text{°C} \cdot \text{m} \times 108 \text{°C}} \quad at_m = \frac{At_2 - At_1}{2,3 \lg \frac{At_2}{At_1}} = \frac{30}{2,3 \lg 1}$$

$$A = 50 \text{ m}^2 \quad at_m = 108 \text{ °C}$$

Para tubos aletados se tiene que la superf. para tubos de  $\frac{1}{2}$ " es - equivalente a  $0,715 p^2/p$  por lo tanto igual 0,218 m

luego el serpentín de  $\frac{1}{2}$ " de cobre aletado tendrá que poseer

$$l = \frac{50 \text{ m}^2}{0,218} = 229 \text{ m.}$$

Cálculo de los ventiladores

Un caudal de  $12.810 \text{ m}^3$  de aire horario corresponden  $215 \text{ m}^3/\text{min}$ , para dicho caudal se necesitarán 2 ventiladores con rotor de 60 cm. de diámetro y motor de 3 Hp.

Superficie de las bandejas

Se deshidrataran 560 gr de ácido algínico correspondientes a 104 gr de alginato de sodio seco en una bandeja de 15,5 x 18 cm colocada transversalmente al flujo del aire caliente.

La deshidratación del ácido algínico en operaciones a repetirse cada 6h demandará 70 bandejas de 1 m<sup>2</sup>. cada una que se cubrirán con un espesor de 4 cm de ácido algínico.

Secadero del alginato de sodio

Observando el gráfico del secado del alginato de sodio, constatamos que la tg de la curva determinada por la variación de su contenido de humedad con respecto al tiempo, mantiene una inclinación de  $45^\circ$  hasta alcanzar los 210 minutos de secado, o sea que el contenido en humedad del sólido es de:

$$H = 44 \text{ gr agua} / 100 \text{ gr sólido.}$$

210

Efectuado el mezclado del carbonato de sodio con el ácido algínico a la masa resultante corresponderá un  $H^\circ = 210 \text{ gr agua} / 100 \text{ gr de sustancia seca}$ .

Por lo tanto, si el secado se prolonga por 8 hs el equipo será calculado en base al tiempo de evaporación máxima.

Fijando condiciones análogas al secadero utilizado para el ácido algínico: aire de alimentación saturado a  $20^\circ\text{C}$ , calentando este a  $50^\circ\text{C}$  y para una eficiencia del 70%, tendremos que cada kg de aire podrá evaporar 6,3 gr de agua.

13

/Luego durante el periodo antecrítico habrá que evaporar

$$G = 166 \text{ gr/ } 100 \text{ kg} \cdot 1000 \text{ kg} = 1.660 \text{ kg/210 min}$$

$$G(\text{agua evap}) = \frac{47.5 \text{ kg/h}}{\text{hora}}$$

Para evaporar la cantidad enunciada de agua, se necesitará un caudal de aire igual

$$G_{\text{aire}} = \frac{47.5 \text{ kg/h} \cdot 1.000 \text{ kg}}{6,3 \text{ kg}} = 75.000 \text{ kg/h}$$

Consumo del vapor para el calentamiento del aire

$$Q_{\text{aire}} = G_{\text{aire}} \cdot C_{p_{\text{ah}}} (t_2 - t_1) = 600.700 \text{ kcal/h}$$

La cantidad de vapor de 4 atm que se condensará cada hora

$$Q_{\text{vapor}} = G_{\text{vapor}} \cdot \text{cond} = G_{\text{vapor}} \cdot \frac{510 \text{ kcal}}{\text{kg}} = 600.700 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

$$G_{\text{vapor}} = \frac{600.700 \text{ kcal/h}}{510 \text{ kcal/kg}} = 1.200 \text{ kg/h}$$

Repetiendo 3 veces en las 24 horas la operación, tendremos que:

$$G_{\text{aire}} = 25.000 \text{ kg/h}$$

$$v_{\text{aire}} = 19.250 \text{ kg/h}$$

$$Q_{\text{aire}} = 202.500 \text{ kcal/h}$$

$$G_{\text{vapor}} = 400 \text{ kg/h}$$

Cálculo de la superficie del radiador y longitud del serpentín de  $\frac{1}{2}$ ".

$$Q (\text{entreg aire}) = U \cdot A \cdot (\Delta t_m)$$

$$A = \frac{202.000 \text{ kcal/h}}{25 \text{ kcal/h} \cdot \text{°C} \cdot \text{m}^2 \cdot 108 \text{°C}} = 75 \text{ m}^2$$

$$l_{\text{serp}} = \frac{75 \text{ m}^2}{0,218} = 344 \text{ m de tubo de } \frac{1}{2}'' \text{ de cobre aleteado}$$

Ventiladores necesarios

En una fábrica conviene siempre que los equipos y las piezas que los componen sean intercambiables evitando de este modo una acumulación de repuestos. Para un caudal de 320 m<sup>3</sup>/min habrá que utilizar 3 ventiladores con rotor de 60 cm.

Superficie de las bandejas

El alginato de sodio se puede cargar en estas condiciones de humedad: H = 210 gr agua/ 100 gr alginato seco sin que se produzca un apelmazamiento de los filamentos obtenidos de la mezcladora.

Se utilizó la misma bandeja empleada para la deshidratación del ácido algínico, 15,5 x 18 cm para el secado de 104 gr de alginato de sodio; por lo tanto el secado de 1 ton diaria de alginato a efectuarse en 3 operaciones demandará un secadero provisto de 92 bandejas de 1m<sup>2</sup>.

Cantidad de vapor necesario para la recuperación del alcohol metílico empleado para la deshidratación del ácido algínico.

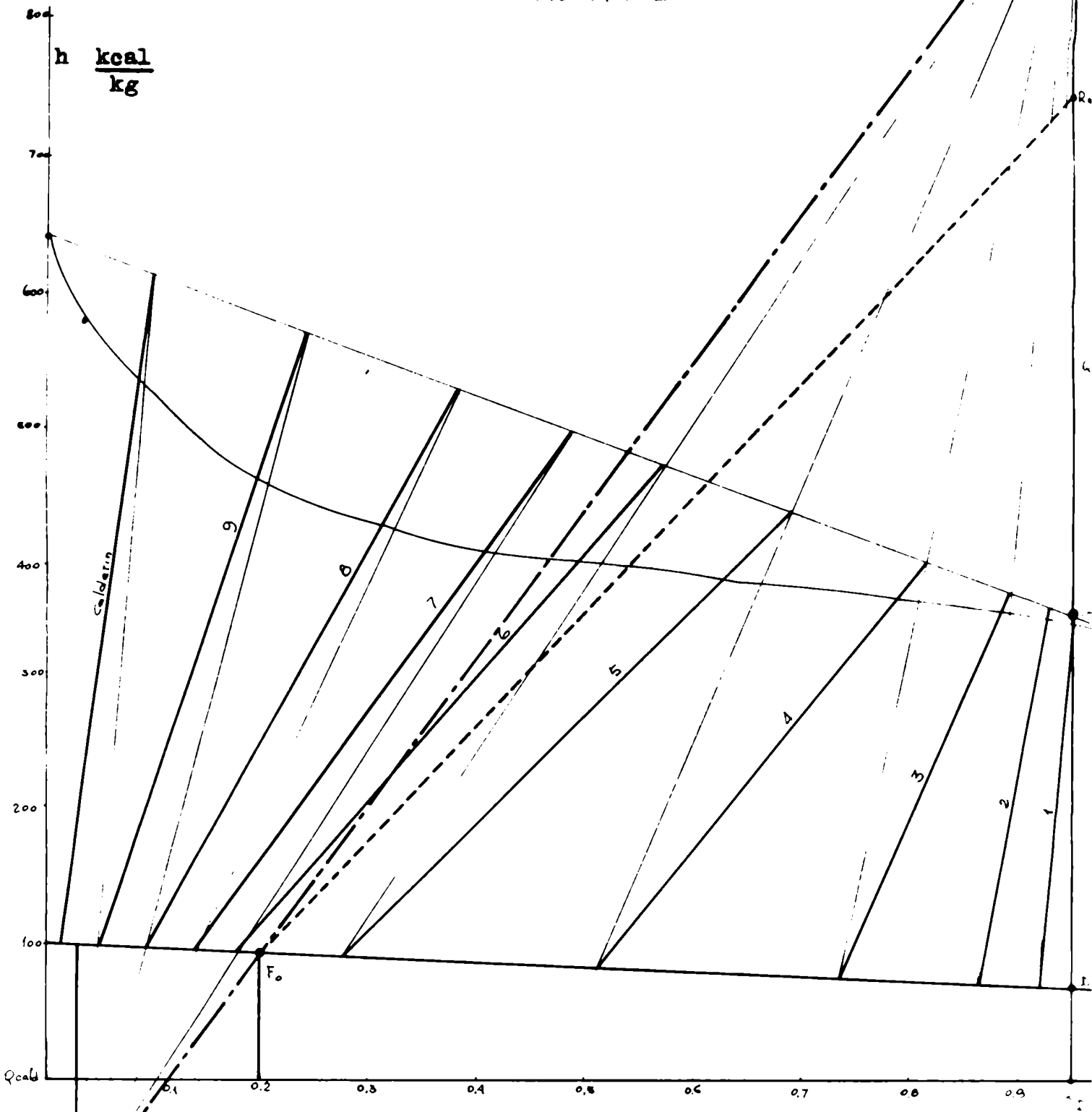
En la práctica efectuada se utilizaron 190 cc obteniéndose, en el prensado posterior 810 cc de solución. Algo de alcohol se evapora y una pequeña parte queda retenido en el ácido prensado; por lo tanto, no se cometerá un error al considerar como base para el cálculo de recuperación que la solución obtenida contenga el 18% de alcohol metílico en peso.

La solución es debilmente ácida pH 2-3 por lo tanto debe ser neutralizada con NaOH antes de someterla a destilación.

Considerando la producción diaria de la planta tendremos que la cantidad de solución alcohólica será:  $F = 0,772 \text{ kg} \cdot 1.000 \text{ kg} / 0,104 \text{ kg} = 7.430 \text{ kg} / 24 \text{ h}.$



CALCULO DE LA COLUMNA  
 PARA LA RECUPERACION DEL METANOL



9 platos teóricos eficiencia  $y = 0,8$  luego 11 platos reales  
 $Q_{cond} = 860$  kcal/kg. destilado alimentación: 4º plato  
 $Q_{cald} = 195$  kcal/kg. residuo  
 Refluo óptimo = 1,5 refl mínimo

/ la cantidad horaria:  $F_0 = 310 \text{ kg}$

Calcularemos una columna que nos podrá dar metanol al 95% y dejará en el residuo el 3%.

$$F_0 = R + D \text{ de donde } R = F_0 - D$$

$$F_0 x_0 = D x_D + R x_R = D x_D + (F_0 - D) x_R = D x_D + F_0 x_R + D x_R$$

$$F_0 (x_0 - x_R) = D (x_D - x_R)$$

$$D = F_0 \frac{(x_0 - x_R)}{x_D - x_R} = F_0 \frac{(0,18 - 0,03)}{(0,95 - 0,03)} = 0,163 F_0$$

La columna por hora nos dará:

$$D = 0,163 \cdot 310 \text{ kg} = 50,5 \text{ kg de metanol al 95\%}$$

El calor que el destilado entregará en el condensador deducido del gráfico, será de:

$$Q_{\text{cond}} = 50,5 \text{ kg} \cdot 860 \text{ kcal/kg} = 43.500 \text{ kcal/h}$$

En cambio, la cantidad de calor necesaria para la destilación será:

$$R = F_0 - D = 310 \text{ kg} - 50,5 = 259,5$$

$$Q_{\text{cald}} = 195 \text{ kcal/kg} \cdot 259,5 = 51.500 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{alim}} = F_0 C_p AT = 310 \text{ kg} \cdot 1 \text{ kcal /kg} \cdot ^\circ\text{C} \cdot (94 - 20) = 22.900 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{cal}} + Q_{\text{alim}} = 74.400 \text{ kcal/h}$$

La cantidad de vapor de 4 atm:

$$Q_{\text{vap}} = G_{\text{vap}} \cdot \text{cond} = G_{\text{vap}} \cdot 510 \text{ kcal/kg} = 74.400 \text{ kcal/h}$$

$$G_{\text{vap}} = \frac{74.400 \text{ kcal/h}}{510 \text{ kcal/kg}} = 146 \text{ kg/h}$$

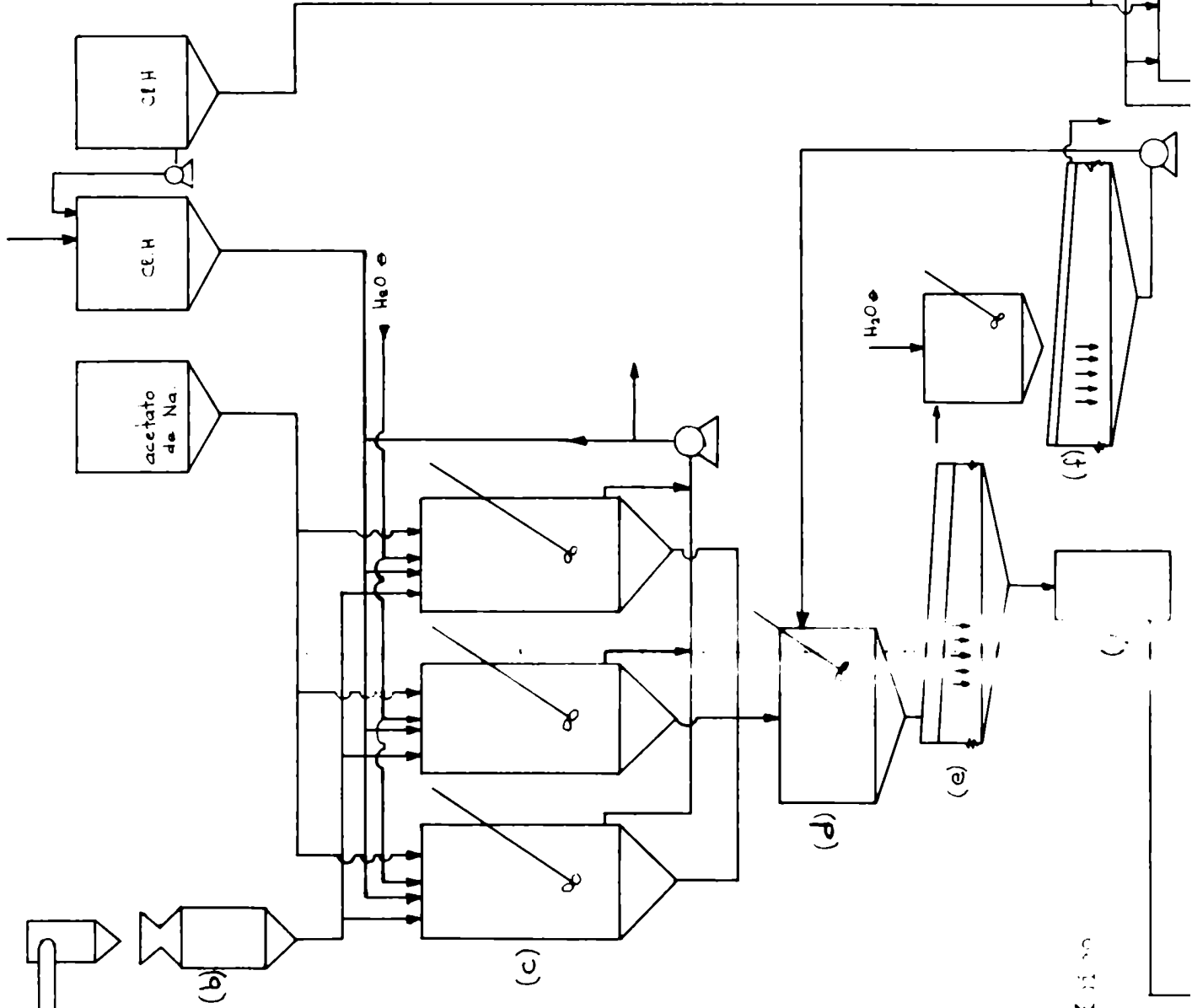
Consumo de metanol para la producción de 1.000 kg de alginato de sodio.

Para la obtención de 104 gr de alginato de sodio se efectuó la deshidratación parcial del ácido alginico mediante 190 cc de alcohol metílico, correspondientes a 152 gr a 20°C .

Por lo tanto, se emplearán 1.460 kg de metanol puro.

La columna de destilación calculada podría recuperar 50,5 kg del mismo al 95%, es decir que trabajando en forma continua<sup>h</sup> podrá recuperar cada 24 h : 1.150 kg de alcohol metílico puro.

La cantidad necesaria se reducirá entonces a 310 kg. de metanol.



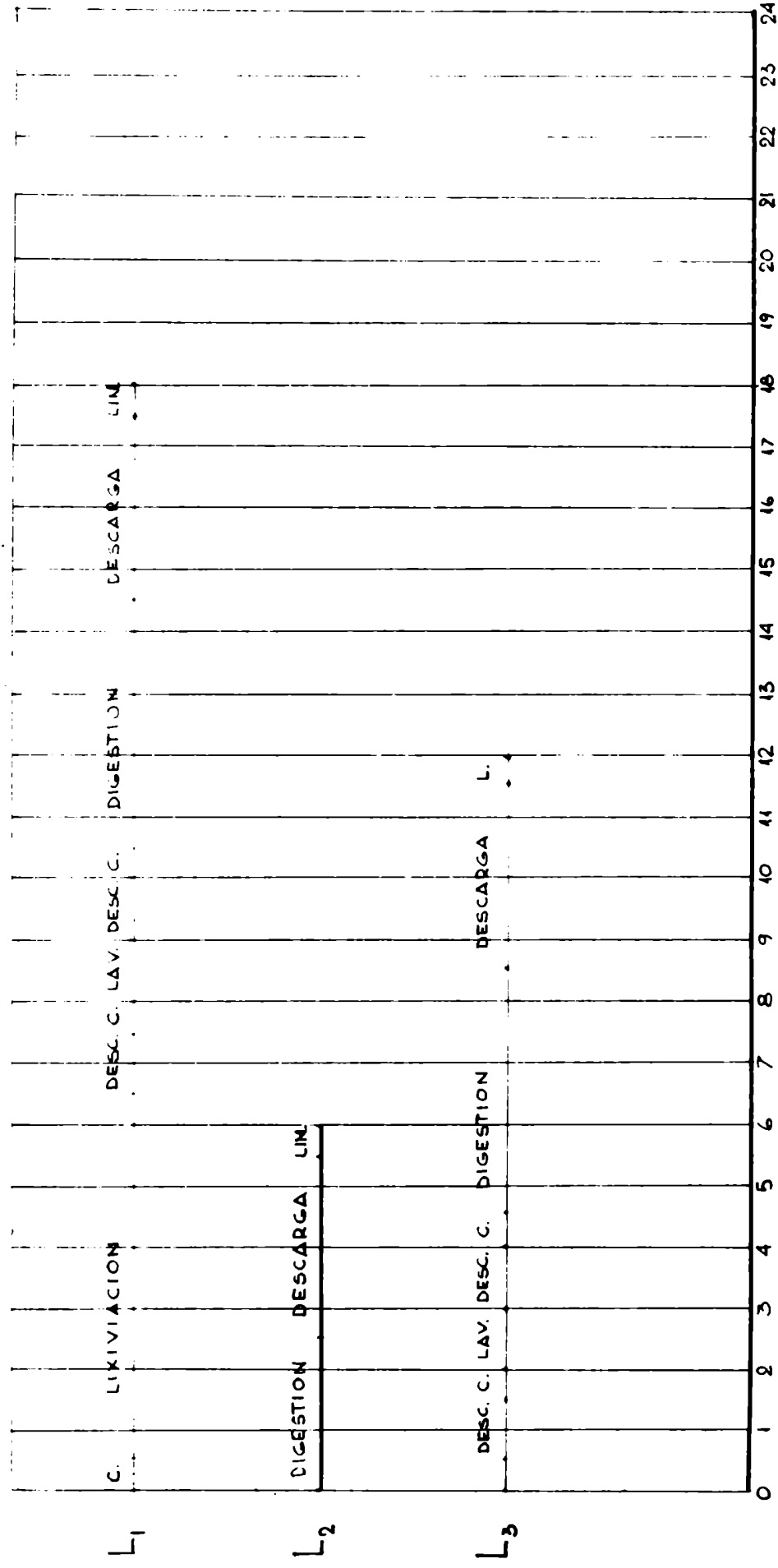
ESQUEMA PARA LA FABRICACION

de  
ALUMINATO DE SODIO

- (a) planta
- (b) tolva de alga molida
- (c) tanque de lixiviación-digestión
- (d) "intermediario"
- (e) tanque vibrador
- (f) cámara de filtración y tamiz vibrador
- (g) cámara intermedia
- (h) cámara de secado
- (i) cámara de almacenamiento
- (j) cámara de almacenamiento
- (k) cámara de almacenamiento
- (l) cámara de almacenamiento
- (m) cámara de almacenamiento
- (n) cámara de almacenamiento
- (o) cámara de almacenamiento
- (p) cámara de almacenamiento
- (q) cámara de almacenamiento
- (r) cámara de almacenamiento
- (s) cámara de almacenamiento
- (t) cámara de almacenamiento
- (u) cámara de almacenamiento
- (v) cámara de almacenamiento
- (w) cámara de almacenamiento
- (x) cámara de almacenamiento
- (y) cámara de almacenamiento
- (z) cámara de almacenamiento



# Diagrama de operaciones de los tanques de lixiviación-digestion



Descripción de la planta para laproducción de 1 t. diaria de alginato de sodio.

Molienda:

El alga parda proveniente del depósito pasará por un molino de cuchillas (a) y será almacenada en una tolva (b). La cantidad requerida diariamente de 4.800 kg será luego repartida en cuatro cargas iguales de las cubas de lixiviación-digestión; estas se efectuarán con intervalos de 6 h.

Lixiviación:

La carga de alga molida ( 1.200 kg ) será tratada con ácido clorhídrico diluido al 0,5%, resultando un consumo de 70cc de ácido y de 11 l. de agua por kg de alga seca ( considerando tambien el lavado). En esta operación los alginatos presentes se transforman en ácido algínico, las sustancias calcáreas con destruidas y sus cationes eliminados como cloruros.

Digestión:

El alga lixiviada y lavada permanecerá en la cuba empleada. El factor mas importante de este paso (transformación del ácido algínico en alginato de sodio) es la conservación de la masa a un pH muy debilmente ácido, para evitar la formación de colores persistentes, debidos principalmente a la oxidación de -- sustancias fenólicas contenidas en el alga; para ello se empleará una solución buffer, que se formará in situ entre el acetato de sodio a utilizar y la acidez no eliminada de la masa lixiviada.

El volumen máximo de la substancia en el tanque de lixiviación-digestión será alcanzado cuando al alga lixiviada( volumen 3 veces mayor del alga seca) se agregarán 21.500 l. de agua caliente a 49,25 °C, 215 de acetato de sodio y 48 kg de hexametafosfato de sodio. La masa en digestión ocupará 25.500 l.

Los datos prácticos de empleo de tanques de mezclado consignan que solamente se recomienda ocupar las 2/3 partes; de este modo el que nos interesa tendrá un volumen de 40.000 l.

La masa disgregada proveniente de los reactores entrará a un tanque intermediario (d) capaz de mantener la alimentación del tamiz vibrador (e) y recoger el líquido del segundo vibrador (f).

### Filtración

Esta operación comprende dos partes principales: la separación de la fracción celulósica del alga y la eliminación de los mucílagos que la solución de alginato pueda arrastrar.

#### a) separación de la parte celulósica.

La masa proveniente del tanque intermediario irá cayendo sobre la tela del tamiz vibrador (3); el residuo pasará a un par de pequeños tanques de 10.000 l. donde tendrá lugar la 2da. digestión. Estos trabajarán en forma alternada, la sustancia permanecerá en su interior 1 h entera con aproximadamente 5 gr de acetato de sodio por kg de residuo. Esta cantidad se deduce dividiendo los 192 kg de acetato de sodio necesarios diariamente por la masa de residuo proveniente del primer vibrador, o sea 37.500 kg; la masa total se diluirá con 28.800 l de agua caliente a 45°C.

El producto separado, de esta 2da. filtración irá a diluir la masa contenida en el tanque intermediario (d).

#### b) eliminación de mucílagos.

La cantidad de mucílagos, que puede arrastrar el filtrado, generalmente supera el 10% del volumen total de la solución. La tarea de separarlos por sedimentación es muy lenta



/e incompleta. La aparición en nuestro mercado de centrifugas con descarga continua da una solución definitiva a este problema.

En el ensayo la solución de alginato obtenida del vibrador (e) ingresó directamente a una supercentrífuga de laboratorio, sin embargo es conveniente que una parte de los sólidos y especialmente la arena y fragmentos de conchillas, vayan eliminados en un Superdecanter (h), aparato fabricado para trabajar en serie con una centrífuga de toberas. (i) La cantidad de solución a centrifugar será diariamente de 93.500 l; para un caudal de 4.000 l/h la casa Sharples fabrica el Superdecanter P. 2.000 que puede alimentar perfectamente una centrífuga de descarga continua.

La elección de la centrífuga se basa en cambio en la relación dada por los fabricantes. Según la misma los ml/min con los cuales se alimenta una centrífuga de laboratorio mantenida a 18.000 rev/min equivalen a los galones-hora para una centrífuga de descarga continua. Por lo tanto los 1.350 ml/min son equivalentes a 4.700 l./h, una Nozjector tipo DH- 2 ( Sharples ) satisface los requerimientos. Además una vez acoplado el Superdecanter, habrá de poder con certeza, disminuir aún mas del 1% en volumen la cantidad de sólidos que la solución ensayada contenía. El centrifugado pasará a un pequeño pulmón y luego a un filtro prensa (j). Calculamos la superficie de este en base al ensayo; por una superficie de 0,04 m<sup>2</sup>. se pudo filtrar perfectamente 8,5 l., por una superficie de 36,9 m<sup>2</sup> podrán obtenerse 7.750 l., significando que en doce operaciones diarios los filtros prensa procesarán 82.000 l de solución de alginato de sodio.

#### Precipitación del ácido algínico (k)

La solución de alginato de sodio proveniente de

/los filtros prensa contiene como impurezas el exceso de acetato de sodio y otras sales solubles en dichas condiciones.

El mejor resultado en la purificación se obtiene dispersando dicha solución sobre ácido clorhídrico diluido mantenido en agitación, la forma del coágulo que se origina tiene particular importancia; hay que evitar la retención de líquido en su interior y una finura de partícula no excesiva facilitará el lavado y el secado posterior. Para la planta proyectada se determinó operar con dos tanques revestidos de 12.000 lts en forma alternada, capaces de recibir el volumen completo de una carga de filtro prensa de 7.700 l. de líquido que serán recibidos sobre 520 l de una solución, conteniendo un 10% de ácido clorhídrico comercial, Una vez evacuado del tanque también el líquido de lavado, el ácido alginico pasará a una prensa para disminuir su contenido de humedad.

#### Deshidratación con alcohol (11)

El ácido alginico proveniente de la prensa todavía contendrá un porcentaje muy elevado de agua; el agregado de alcohol producirá una contracción de la masa y una eliminación de agua. (el alcohol puede ser recuperado).

En el ensayo efectuado 1.180 gr de ácido alginico con el agregado de 190 cc de alcohol metílico perdieron en el prensado posterior 620 gr. El volumen del tanque para el tratamiento con alcohol se puede derivar de la cantidad de producto final: 0,104 kg de alginato de sodio.

$$\frac{(1.180 + 0190) \text{ l.} \cdot 1.000 \text{ kg}}{0,104 \text{ kg}} = 13.400 \text{ l.}$$

Si suponemos un trabajo en serie con el secador que

/realizará la deshidratación parcial del ácido algínico en cuatro operaciones diarias, podremos elegir un tanque de 5.000 l.

#### Vaporización de una parte del contenido en agua del ácido algínico.

El ácido algínico saldrá de la prensa (m), donde dejará una parte de su contenido en agua juntamente con el alcohol empleado para ello, con un porcentaje de agua del 86 %. Una deshidratación por vaporización deberá preceder la conversión a su sal sódica; el proceso está detallado con el cálculo del secadero de bandejas (n).

Ese cálculo en el que estan ilustradas las dimensiones y el balance térmico da la cantidad de vapor requerido para disminuir el contenido de agua al 73%.

#### Conversión a alginato de sodio (o)

El ácido algínico se transformará en su sal sódica por el agregado de carbonato de sodio anhidro. El alginato de sodio obtenido es mas estable al calor que su ácido; sin embargo, la deshidratación previa es necesaria para obtener un producto de consistencia, que se pueda extender y secar facilmente sobre una bandeja.

#### Secado del alginato de sodio y molienda final

En un secadero de bandejas , a 50°C se llevará a término la operación de secado. Practicamente se constató que la buena deshidratación previa no solamente influía sobre la velocidad de secado sino que tambien, aumentando la fragilidad del producto facilitaba su molienda final, en un molino de cuchillas.

El alginato en polvo obtenido se tamiza. Será su-

/ficiente alcanzar una molienda 40, contrariamente a lo que debería suponerse; una refinación excesiva retarda la redisolución. Al mojarse, las partículas exteriores forman grumos, en ellos a pesar del efecto tensoactivo que el alginato produce, el agua penetra muy lentamente.

Costo, edificio y maquinarias

Los cambios introducidos en el proceso, han traído algunas modificaciones en lo que concierne especialmente al equipo. Por lo tanto volvemos a hacer un análisis del mismo.

Costo edificio y terreno	\$ 15.000.000,-
Una lancha para recolección del alga	" 8.000.000,-

Maquinarias y equipos:

Tanque ablandadora y salero para el tratamiento de 30 m <sup>3</sup> /h de agua de 20 a 30 °f de dureza . . . . .	\$ 180.000,-
Resina catiónica de ciclo sódico 2 m <sup>3</sup> a \$ 350/lt. . . . .	" 700.000,-
Excavación de 2 pozos semisurgentes con un caudal de 30 m <sup>3</sup> /h. Perforación de 220 mm a una profundidad de 50m. Encamisado de 30mm y 12 m de filtro . . . . .	" 720.000,-
Electrobombas con motor de 20 Hp a 1400 rev...	500.000.-
Equipo de molienda, molino tipo Wiley con motor de 3 Hp . . . . .	\$ 170.000.-
Cinta transportadora y tolva para el alga molida . . . . .	" 115.000.-
3 Tanques digestores de hierro con pared de 8 mm de 40.000 lts. provistos de agitador movido por motorreductor de 5 HP. . .	" 1.000.000,-
1 Tanque intermediario de 75.000 lt. de hierro con paredes de 1 cm con agitador y motorreductor de 8 H.P. . . . .	" 450.000,-
1 tamiz vibrador compuesto por una mesa de armazón especial con 5m <sup>2</sup> de superficie efeg	

/tiva de malla N°60 provisto de 4 cajas vibradoras de 750 vatios . . . . . "	\$ 150.000,-
2 tanques de disgregación de 10.000 l. y mezclador de 2 H.P. . . . . "	180.000,-
Tamiz vibrador como el anterior . . . . . "	150.000,-
1 Superdecanter P 2.000 de acero inoxidable, con motor de 20 H.P. . . . . "	2.400.000,-
1 Centrifuga Nozljector D H2 con motor de 20 H.P. construcción en acero inox. F.O.B. Filadelfia . . . . . "	2.550.000,-
2 bombas de engranajes de 10 HP . . . . . "	160.000,-
2 filtros prensa de 20 marcos con lonas de algodón y equipo de bombeo de 8 H.P. . . . . "	1.000.000,-
2 Prensas tipo Stassi	
2 Tanques para la prec de ácido algínico de hierro revestido con agitador para un volumen de 12.000 l. . . . . "	250.000,-
1 Tanque de hierro rev de 5.000 l para la deshidratación del ácido algínico con el Agitador correspondiente . . . . . "	110.000,-
Planta de recuperación de alcohol metílico. "	500.000,-
Secadero de bandejas con serpentín de 229m. de aletado de $\frac{1}{2}$ con dos ventiladores centrifugos rotor 60 cm de diám. y motor de 3 HP "	1.500.000,-
Secadero de bandejas para el alginato de sodio con 344 m de tubo aleteado de $\frac{1}{2}$ " para / el calentamiento y 3 ventiladores centrifugos con motor de 3 H.P. . . . . "	1.750.000,-
Mezclador en forma de caracol y tolva para el carbonato de sodio . . . . . "	100.000,-

/Molino de cuchillas para el alginato seco....	\$	75.000,-
Tanques, cañerías e instalación de la planta..	"	2.500.000,-
Planta piloto . . . . .	"	600.000,-
Caldera tipo steamblock para la producción de 1.200 kg de vapor/hora con tanque de combusti- ble . . . . .	"	1.750.000,-
Muebles oficina, laboratorio y vivienda . . . .	"	300.000,-
Varios . . . . .	"	1.150.000,-
		<hr/>
	\$	20.000.000,-

Cantidad de drogas y materia prima para la producción de una tonelada de alginato de sodio

Basando el cálculo en los datos obtenidos, podremos establecer un costo de producción aproximado para la cantidad diaria estipulada.

<u>Substancia</u>	<u>cantidad</u>	<u>precio unit.</u>	<u>monto</u>
Alga seca	4.800 kg		
Acetato de Na	1.055 "	56	59.000
Hexametáfosfato de Na	192 "	109	21.000
Ác. clorhídrico	1.070 "	25	26.600
" Celite 560 "	296 "	50	14.800
Metanol	390 "	23	9.000
Carbonato de sodio	135 "	8,90	1.200
Agua tratada	271.000 l.		
Cl Na	236 kg	2,90	.690
Kg vapor a 4 atm	25.000 "	0,20 (combust)	5.000
H.P. aprox 120.24 hs = 2.880 H.P.=2.100 Kw		6	12.600



Conclusiones:

El porcentaje de ácido algínico de más del 26% determinado en las muestras de *Lessonia Flavicans* Bory empleadas, da a esta feofíceea un lugar de prominencia como materia prima para la obtención de alginato de sodio.

En la extracción se destacan las siguientes variantes introducidas:

- a) Uso de hexametáfosfato de sodio como secuestrantes de los iones  $\text{Ca}^{++}$  no eliminados durante la lixiviación, se puede reducir así la cantidad de lavados ácidos.
- b) Empleo de un buffer de acetato de sodio-ácido acético a pH 6 en reemplazo del carbonato de sodio para la digestión del alga. A dicho pH, no se producen colores persistentes debidos, como se supone, a la oxidación de compuestos secundarios especialmente de composición fenólica.
- c) Aumento de la temperatura de disgregación a  $45^{\circ}\text{C}$  para acelerar la disgregación.
- d) La posibilidad de disponer de un equipo de decantación y de una centrífuga de descarga continua de sólidos, soluciona con el empleo de poca mano de obra, la eliminación de mucílagos; la solución de alginato de sodio que se obtiene es fácilmente filtrable en un filtro prensa.
- e) La coagulación efectuada directamente con ácido clorhídrico en lugar de cloruro de calcio. El alginato de calcio es más estable, pero la eliminación de los iones  $\text{Ca}^{++}$  demanda un gran consumo de agua.
- f) La deshidratación previa del ácido algínico en primer lugar con alcohol metílico y luego de un prensado, la vaporización de una parte del contenido de agua en un secadero a  $50^{\circ}\text{C}$ .
- g) La incorporación del carbonato de sodio anhidro al ácido algi

Algínico deshidratado da un producto poroso y de consistencia fácilmente secable en un secadero de bandejas.

El alginato de sodio da un producto poroso y de consistencia fácilmente secable en un secadero de bandejas.

El alginato de sodio que se obtiene es de color claro y de viscosidad satisfactoria, su costo de elaboración resulta competitivo gracias especialmente a la simplificación de la técnica de extracción tendiente a un ahorro en el consumo de agua.

Las 60 ton. de alginato de sodio importadas en el año 1961, la ampliación del mercado proveniente de una reducción en los costos y del incremento industrial, justifican, sin contar con la posibilidad de exportación a países limítrofes, la instalación de una planta capaz de producir anualmente 240 toneladas.

*Mosely Zambelli*

*Vittorio Colletti*

## Obtención de Alginato de Sodio de Lessonia Flavicans Bory

### Resumen y conclusiones

El alga parda estudiada, la Lessonia Flavicans Bory, es rica en ácido algínico y apropiada para ser industrializada. Sin embargo, la Macrocystis Pyrifera, aunque posee un contenido de ácido algo inferior, debe ser señalada como el alga más indicada para proporcionar la materia prima para la extracción. La Macrocystis Pyrifera crece muy abundante en el litoral patagónico, es de fácil recolección y mediana pigmentación.

En la obtención del alginato de sodio se han usado dos técnicas diferentes; el blanqueo con agentes oxidantes degrada o despolimeriza la molécula del alginato de sodio, encarece el proceso por la cantidad de lavados y tratamientos que éste requiere. Realizando la extracción con buffer de ácido acético- acetato de sodio a pH 6 no se producen colores persistentes.

El alginato obtenido contiene como impurezas una cantidad elevada de mucílagos; se probó satisfactoriamente el empleo de tamices vibradores provistos de mallas finas para reducir la cantidad de mucílagos y luego de una decantación, la total eliminación con filtro prensa cargado con diatomeas para facilitar la operación. Una centrífuga no puede dar el caudal necesario.

En ambos ensayos la transformación a ácido algínico para su purificación se realizó con el agregado de ácido clorhídrico, éste puede ser reemplazado con economía por ácido sulfúrico en las mismas condiciones de dilución.

El producto redisuelto y secado con un atomizador resultó de partícula demasiado fina y por lo tanto con tendencia a aglomerarse antes de hincharse, siendo en consecuencia de disolución lenta. Por admitir el atomizador solamente soluciones diluidas de poca viscosidad, el secado spray es demasiado caro para este tipo de producto.

La deshidratación del ácido algínico con alcohol y la conversión a alginato sódico incorporando directamente carbonato de sodio anhidro, dá un producto que seca facilmente, especialmente si se tiene el cuidado de dar a la pasta el máximo de superficie.

El consumo de aproximadamente 60 ton de alginato de sodio de importación durante el año 1961 justifica la instalación de una planta capaz de producir anualmente de tres a cuatro veces la cantidad mencionada.

#### Determinaciones

El ácido algínico fué valorado directamente en el alga molida por descarboxilación, para evitar las interferencias producidas por substancias presentes en el alga y capaces de descomponerse dando  $CO_2$ , se realizó un tratamiento ácido previo.

Una vez preparados los tubos de descarboxilación y haberlos tratado en estufa a 110 °C durante 10 horas, la medición es muy rápida y sin los errores de otros métodos. Por descarboxilación se puede también estimar el contenido de ácido algínico presente en un alginato, el aparato debe proporcionar la posibilidad de poder efectuar el tratamiento ácido previo para evitar las interferencias.

El alginato de sodio obtenido es de viscosidad mediana, la repetición de extracciones y especialmente el aumento de las cantidades tratadas conducirá a alginatos de propiedades aún mejores.

*V. M. Coleff*