

Nº 1
REV.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



LOS ALGINATOS, SU APLICACION EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA Y SUS PERSPECTIVAS EN MEXICO



EXAMEN DE TITULACION
FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO.

P R E S E N T A :

Lucía Elba Aguilera Trelles

México, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Lista de Tablas	iv
Lista de Figuras	v
I. Objetivos	1
II. Introducción.	2
II.1. Historia	3
II.2. Clasificación General de las Algas Productoras de Alginatos	4
II.3. Generalidades de las Algas Pardas	5
II.4. Nota sobre los Ficocoloides, sus Fuentes y sus Interrelaciones	9
III. Descripción de los Alginatos	12
III.1. Estructura Química	13
III.2. Propiedades	18
III.2.1. Propiedades Físicas	18
III.2.2. Propiedades Químicas	32
III.3. Fuentes de Obtención de Alginatos	35
III.3.1. Síntesis Bacterial de Alginatos	50
III.3.1.1. Bacterias Productoras de Alginatos	50
III.3.1.2. Estructura y Biosíntesis	51
III.3.1.3. Azotobacter Alginato-Liasa	54
III.3.1.4. Posibles Funciones de el Alginato Bacterial	56
III.3.1.5. Ventajas y Desventajas Técnicas de la Producción	

Industrial del Polisacárido por Fermentación	57
III.4. Cultivo de las Algas Productoras de Alginato	59
IV. Métodos de Extracción	62
IV.1. Procesos Industriales	63
IV.1.1. Introducción	63
IV.1.2. Proceso Primario	65
IV.1.3. Proceso Frío de Green	67
IV.1.4. Proceso de LeGloahec-Herter	67
IV.2. Maquinaria y Equipo	71
V. Usos de los Alginatos	78
V.1. Algunos Usos Generales	79
V.2. Uso de los Alginatos en la Industria Alimentaria	84
VI. Mercado Mundial	111
VI.1. Mercado Externo de los Alginatos	112
VI.2. Importaciones de Alginatos en México	123
VI.3. Costos de los Alginatos	127
VII. Perspectivas de los Alginatos en México	130
VII.1. Antecedentes	131
VII.2. Perspectivas en México	131
VIII. Conclusiones	133
IX. Bibliografía	136

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Ficocoloides sus fuentes y sus interacciones.	11
Tabla 2. Proporciones de polimanturonanos y segmentos alternantes en ácido alginico de diferentes fuentes.	18
Tabla 3. Propiedades físicas típicas de un alginato para alimentos.	19
Tabla 4. Propiedades físicas de una solución al 1 % de alginato de sodio para alimentos.	20
Tabla 5. Compatibilidad del alginato de sodio con varios componentes usados en la industria de alimentos.	24
Tabla 6. Viscosidades (cps) de las gomas más utilizadas en la industria de los alimentos.	27
Tabla 7. Algunos de los productos en los cuales se usa alginatos.	80
Tabla 8. Usos de algunas gomas en alimentos.	107
Tabla 9. Consumo de polímeros solubles en agua en 1982 en E.U.A.	112
Tabla 10. Consumo de alginatos y otros polímeros en E.U.A.	114
Tabla 11. Proveedores Estadounidenses de polímeros naturales solubles en agua, provenientes de algas.	114
Tabla 12. Consumo industrial de algunas gomas en E.U.A., en 1973.	115
Tabla 13. Consumo de polímeros solubles en agua en 1982 en Europa Occidental.	115
Tabla 14. Principales productores en Europa Occidental de alginatos.	116
Tabla 15. Consumo de polímeros naturales en agua, Japón 1982.	117
Tabla 16. Productores Japoneses de alginatos.	118
Tabla 17. Consumo de gomas solubles en agua en Japón 1982.	118
Tabla 18. Producción mundial de algunas gomas industriales de 1966—1973.	119
Tabla 19. Principales importadores y exportadores de algas secas y productos (alginatos) derivados.	121
Tabla 20. Producción (orden de magnitud) de algas pardas para 1987.	122
Tabla 21. Importaciones hechas por México en 1984 y 1991.	124
Tabla 22. Principales industrias consumidoras y distribuidoras de alginatos en México.	126
Tabla 23. Valor de las importaciones de el ácido alginico y sus sales.	127
Tabla 24. Costo del producto en base a los volúmenes importados con respecto al valor de éstos.	128
Tabla 25. Valor medio del alginato de sodio dependiendo de su procedencia.	129

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Posible estructura de los bloques de ácido alginico.	14
Figura 2. Segmento de una cadena de ácido polimanurónico.	15
Figura 3. Segmento de una cadena de ácido poligulurónico.	15
Figura 4. Segmentos de ácido polimanurónico, poligulurónido, segmentos alternantes.	17
Figura 5. Equilibrio en el contenido de humedad.	20
Figura 6. Efecto del pH en la viscosidad de soluciones de alginatos.	22
Figura 7. Efecto de la concentración sobre la viscosidad de alginatos a alta, media y baja viscosidad a 25° C.	25
Figura 8. Efecto del NaCl sobre la viscosidad del alginato de Na.	25
Figura 9. Efecto de la velocidad de agitación sobre la viscosidad de algunas gomas en solución.	26
Figura 10. Probable mecanismo de enlaces cruzados de alginatos con iones calcio.	28
Figura 11. Estructura propuesta para el gel de alginato de calcio.	30
Figura 12. Modelo de la caja de huevo.	30
Figura 13. Efecto de los secuestrantes sobre la viscosidad de las soluciones de alginato.	33
Figura 14. Distribución de algunas de las algas pardas más importantes.	39
Figura 15. Areas donde las algas pardas se presentan en suficiente concentración para mantener su explotación.	39
Figura 16. La gran alga de California, <i>Macrocystis pyrifera</i> .	40
Figura 17. Diagrama donde se muestra la longitud de <i>M. pyrifera</i> y <i>Ecklonia maxima</i> en Sudafrica.	40
Figura 18. <i>Laminaria japonica</i> .	41
Figura 19. <i>Laminaria digitata</i> , <i>Laminaria hyperborea</i> .	41
Figura 20. <i>Fucus vesiculosus</i> , <i>F. spiralis</i> , <i>Ascophyllum nodosum</i> , <i>F. serratus</i> , <i>Himantalia lorea</i> , <i>Durvillea antarctica</i> .	42
Figura 21. <i>Laminaria saccharina</i> , <i>Saccorhiza polyschides</i> , <i>Peletia canaliculata</i> .	43
Figura 22. Mantos de sargazo localizados en la costa NW de Baja California.	45
Figura 23. Mapa de camas de algas en NuevaZelanda (<i>Macrocystis</i>).	47

Figura 24. Mapa de cama de algas en Nueva Zelanda (<i>Durvillea</i>).	47
Figura 25. Variación con la estación del año de algin en <i>L. digitata</i> .	49
Figura 26. Metabolismo de <i>Azotobacter vinelandii</i> en relación a la síntesis de alginato.	53
Figura 27. Modo de acción de la alginato liasa.	55
Figura 28. Esquema de lixiviación propuesto por Standford.	66
Figura 29. Diagrama de bloques del proceso frío de Green para la manufactura de algin.	68
Figura 30. Diagrama de bloques del proceso de Le Gloahec-Herter para producir algin.	70
Figura 31. Barco usado para cosechar algas.	72
Figura 32. Diferentes tipos de ganchos para inspeccionar las camas de <i>Laminaria</i> .	72
Figura 33. Cosecha de algas con palos largos y anclas pequeñas.	73
Figura 34. Diferentes formas de ganchos usados para la cosecha.	73
Figura 35. Corte del esquema de un barco sondeador de camas de <i>Laminaria</i> .	75
Figura 36. Mapa grabado de un sondeo.	75
Figura 37. Mapa de Japón donde se muestran los principales lugares involucrados con la industria de las algas.	120
Figura 38. Importación de alginato de sodio por México.	125

I. OBJETIVOS.

El presente trabajo tiene por objeto llevar a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva de los alginatos, desde la producción de algas, extracción de la goma y sus aplicaciones. Se pretende también discutir los métodos de cultivo, extracción, producción de alginatos reportados en la literatura y en las patentes registradas. Finalmente en base a la información obtenida, se discutirá la posibilidad de producir esta goma en México.

IL INTRODUCCION

II.1. HISTORIA.

El descubrimiento de los alginatos es atribuido a E. C. Stanford en 1883, quien encontró que en las algas pardas o cafés estaba contenida una sustancia viscosa. Mediante un tratamiento con carbonato de sodio y subsecuentemente con ácidos minerales esta sustancia viscosa producía un nuevo producto, el cual fue llamado ácido algínico debido a su origen. En aquellos tiempos, 1883 — 1884, Stanford se arriesgó a manufacturar la algina en Escocia a escala comercial. Sin embargo, tal intento inicial fracasó y no fué sino hasta 1929 que se establece una incipiente producción comercial por la compañía Kelco, con base en California, Estados Unidos de Norteamérica. Para estas fechas y desde 1920 existen ya una cantidad considerable de reportes de investigación. Hacia 1934, la producción comercial alcanza un nivel considerable.²⁰ Durante la guerra de 1939 — 45, los países aliados se vieron forzados a buscar distintas materias primas como fuentes para nuevos productos. Al buscar esas alternativas de nuevos materiales la atención fue puesta, simultáneamente en varias partes del mundo, hacia las algas marinas.¹⁴ Desde entonces hasta nuestras fechas se han logrado grandes avances. Actualmente la producción de alginatos y sus sales ha quedado como uno de los principales productos de la industria de las algas. Los alginatos son usados en industrias tales como la de los alimentos, farmacia, cosméticos, textiles, papel, hule, etc.

Las algas son fuente de muchos productos útiles e importantes. Uno de los productos obtenidos son los polisacáridos y entre ellos se encuentran el ácido algínico, almidones y otros. Muchas investigaciones han tenido lugar durante las pasadas cuatro décadas en el campo de los polisacáridos que son producidos por las algas. Los alginatos han sido obtenidos de ciertas especies de algas cafés, como por ejemplo: *Laminaria digitata*, *Ascophyllum-nodosum*, etc. Ya desde 1934 los alginatos empezaron a tener importancia comercial como estabilizadores de alimentos. En esa época se usaron en helados de crema, y aún se siguen usando en este tipo de

productos.¹⁴ El alginato de propilen-glicol fué desarrollado en 1944 y manufacturado poco tiempo después. Plantas de manufactura se establecieron en Maine, Gran Bretaña, Noruega, Francia y Japón.

Todos los derivados del ácido alginico son designados con el nombre de algina. El compuesto derivado del ácido alginico más usado es el alginato de sodio, sin embargo los alginatos de amonio y potasio también tienen amplios usos. Aunque todas las especies de algas pardas ó cafés contienen ácido alginico, solo unas pocas son abundantes y bastante accesibles para ser usados comercialmente.

Actualmente se sabe que los alginatos además de ser producidos por algas, pueden ser también producidos por ciertos microorganismos. Los microorganismos involucrados son bacterias, hongos y levaduras, algunos de ellos elaboran polisacáridos como cápsulas exocelulares y secreciones viscosas, éstos son secretados al medio de crecimiento. Los microorganismos más usados para producir el alginato microbioal son: *Azotobacter vinelandii* y *Pseudomona aeruginosa*.¹⁰

II.2. CLASIFICACION GENERAL DE LAS ALGAS PRODUCTORAS DE ALGINATOS.

Las algas productoras de alginatos pertenecen a la división *Phaeophyta*, clase *Phaeophyceae*. En esta división se encuentran las algas pardas ó cafés.^{1, 23} Las dos órdenes principales pertenecientes a esta división son: el orden *Laminales* y el orden *Fucales*. Estos dos se consideran los principales, ya que en ellos se encuentran la mayoría de las algas más importantes tanto por su contenido de ácido alginico como por su fácil acceso.

En las *Laminarias* se encuentran:

<i>Alaria</i>	<i>Hedophyllum</i>
<i>Agarum</i>	<i>Laminaria</i>
<i>Chorda</i>	<i>Lessonia</i>
<i>Costaria</i>	<i>Macrocytis</i>
<i>Dictyonera</i>	<i>Nereocystis</i>
<i>Ecklonia</i>	<i>Pastelsia</i>
<i>Egria</i>	<i>Pterygophora</i>
<i>Eisenia</i>	<i>Sacchorhiza</i>

En las *Fucales* se encuentran:

<i>Ascophyllum</i>	<i>Himantalia</i>
<i>Bifurcaria</i>	<i>Sargassum</i>
<i>Fucus</i>	<i>Halidrys</i>
<i>Pelvetia</i>	<i>Durvillea</i>
<i>Cystoseira</i>	<i>Ascoseira</i>

II.3. GENERALIDADES DE LAS ALGAS PARDAS O CAFES (PHAEOPHYTA)

Se les designa bajo el nombre vulgar de algas pardas a causa del color característico que le confieren los carotenoides que predominan entre sus pigmentos. Los talos son siempre multicelulares, generalmente macroscópicos y de forma definida. Se comprende 260 géneros con aproximadamente 2000 especies y salvo unas pocas formas de agua dulce que viven en agua de deshielo, límpidas y frías de corriente rápida, todas son algas marinas. Estas constituyen un elemento predominante en la flora litoral de los mares Antártico y Ártico, y se van haciendo menos

frecuentes hacia el ecuador. No obstante hay ciertas especies propias de los mares cálidos. Varias de estas especies se fijan sobre rocas y algunas otras como las endofitas o epifitas sobre otras algas, pero ninguna realmente es parásita. Algunas especies tienen un huésped específico.

Hay una variación marcada en la distribución en profundidad de las *Phaeophytas* marinas de cualquier localidad. Muchas especies crecen solamente en la zona que queda al descubierto, con la marea baja. La mayor profundidad a la que se pueden encontrar las algas pardas es de 100 m.³ Hay una serie de características que distinguen a las *Phaeophytas* de las demás algas. Las principales son las siguientes:

- 1) Los pigmentos fotosintéticos incluyen clorofila "a" y "c", y ciertas xantofilas características como la fucoxantina y la diatoxantina, que les confieren su coloración parda característica.
- 2) Las sustancias de reserva son principalmente laminaria y manitol.
- 3) Entre los componentes de la pared celular se cuentan el ácido alginico y el ácido fucínico.
- 4) Los estados móviles (células reproductivas) tienen caracteres bastante constantes, suelen ser piriformes con flagelos de inserción lateral, uno acronético y uno pleuronemático.
- 5) En sus células se presentan casi constantemente fisodes de fucosano o floroglucol (derivado de la floroglucina, se encuentra en las células merismáticas y reproductivas).
- 6) Sus células reproductivas se forman en esporo- o gametocistos unicelulares, pero también casi siempre en esporo- o gametocistos pluricelulares.
- 7) No se presentan en este grupo formas unicelulares ni coloniales.

Las *Phaeophyta* ó algas pardas constituyen un grupo de vegetales antiguos, pero dadas sus características se conservan pocos restos fósiles de ellas. Los más antiguos que pueden incluirse con seguridad en esta división datan del Terciario. Se podría suponer que derivan de antepasados flagelados, unicelulares con cromatóforos pardos y amarillos, pero no hay eslabones que relacionen las formas actuales con estos hipotéticos antepasados. Se cree que en una etapa muy temprana durante el transcurso de su evolución, se desarrollaron dos líneas divergentes, una con alternancia de gametofito y esporofito similares, y otras con generaciones heteromorfas. En ambas series se observa una progresión desde formas isogámicas de estructura simple, a otras orgánicas de organización más compleja. No se ha podido establecer relaciones de parentesco entre las *Phaeophyta* y otro grupo de algas.

Descripción morfológica general de las *Phaeophyta*:

Talo.— Entre las *Phaeophyta* se encuentran especies cuyo talo mide pocos milímetros, hasta formas gigantes, de varias decenas de metros de largo. No hay particular relación entre tamaño y longevidad. En cuanto a complejidad morfológica, el tipo más simple de talo que se presenta en el grupo es heterótrico, llegandose hasta formas parenquimáticas. Las *phaeophytas* son las algas de cuerpo vegetativo más complejo. En general la complejidad morfológica va acompañada de diferenciación y especialización celular que pueden alcanzar un alto grado, hasta el punto de construir tejidos que cumplen distintas funciones. Las células superficiales de los talos son más pequeñas y densamente ocupadas por cromatóforos. En algunas formas hay tubos de mucílago y vellosidades.

Los talos que alcanzan gran tamaño presentan mecanismos que les proporcionan sostén adicional, como por ejemplo: aumento del espesor de la pared celular, desarrollo de ramificaciones rizoidales y otras. Las ramificaciones pueden originarse en cualquier célula y frecuentemente se

manifiestan como dicotomía regular ó irregular, en un plano, aunque en la Fucales las ramificaciones pueden tener una disposición en espiral.

Estructuras muy frecuentes en las *Phaeophyta* son las vellosidades hialinas, a las que se han atribuido funciones sumamente variadas como amortiguadores, órganos de absorción y respiración, protección contra la iluminación excesiva, protección para evitar ser recubiertas por arena ó limo, órganos mucilaginosos, etc.¹¹

Pared celular.— En la mayor parte de las algas existe además de la membrana plasmática celular, una pared inerte cuyos componentes químicos varían de un grupo a otro. Esta consta de carbohidratos relativamente puros o mezclados, o puede estar impregnada ó recubierta por sustancias inorgánicas (sílice, carbonato de Ca ó Mg). En todas las especies de algas, el citoplasma está limitado por una pared celular definitiva que está constituida por una serie de estratos. En general se distinguen en la pared celular de las algas dos componentes ó mezcla de compuestos que se disponen en dos capas superpuestas, una inferior formada por materiales no solubles en agua y otra externa formada por sustancias pécticas ó mucilaginosas que son solubles en agua hirviendo. Aunque ambos materiales están constituidos en general por mezclas de polisacáridos, pueden presentarse junto a ellos también lípidos y proteínas. La capa externa es a menudo mucilaginosa comunmente invisible, pero puede detectarse de distintos modos (colorantes, tinta china). La celulosa que es constituyente constante de la pared celular de las plantas superiores, no se presenta en todas las algas. En algunos grupos algales se presenta en la pared estratos de compuestos adicionales como el ácido alginico, hemicelulosa, fucoidina y otros. Estos compuestos se encuentran sobre todo en las *Phaeophyta* (algas pardas ó café).¹¹

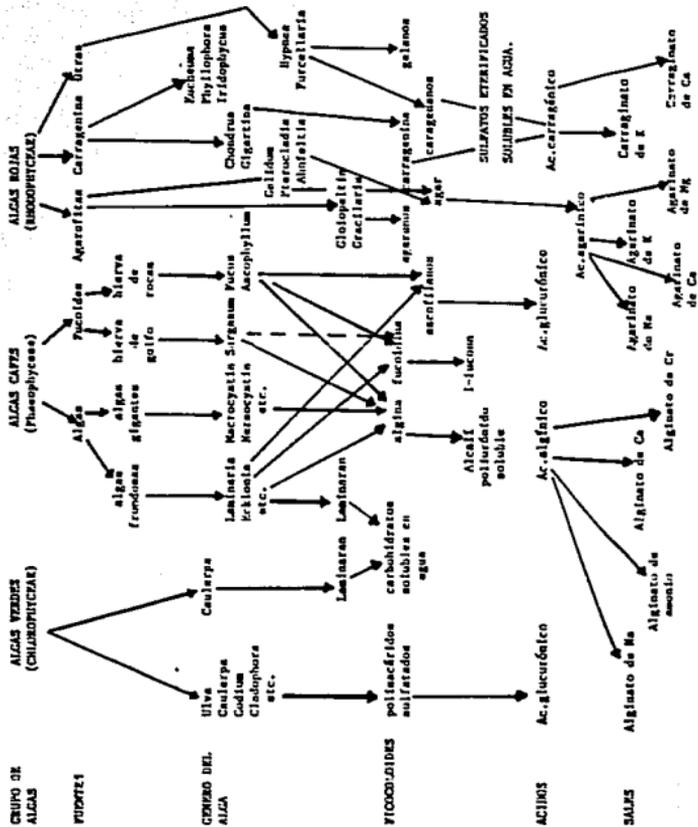
II.4. NOTA SOBRE LOS FICOCOLOIDES, SUS FUENTES Y SUS INTERRELACIONES.

El término ficocoloide se utiliza para describir los coloides derivados de las algas. Por coloide se entiende "Una sustancia no cristalina, de molécula muy grande que al disolverse produce una solución viscosa y pegajosa".³ Un ficocoloide es pues, sencillamente una goma obtenida a partir de algas.

Las diversas gomas derivadas de las algas pardas son afines químicamente, y en general constan de al menos de dos importantes compuestos polisacáridos, a uno de los cuales se debe la capacidad gelificante y al otro la viscosidad. Los polisacáridos son carbohidratos que pueden descomponerse por hidrólisis en dos o más moléculas de monosacáridos (que son en realidad azúcares sencillos). Los cuatro principales grupos de ficocoloides y las algas de las que se obtienen pueden clasificarse como sigue (complementar con Tabla 1):

- 1) Los agares, derivados de algas rojas de los géneros *Gelidium*, *Ahnfeltia*, *Pterocladia*, *Geldiella*, *Acanthopeltis*; en general, se incluye también a este grupo el género *Gracilaria*.
- 2) Los carragenanos, derivados de las algas rojas *Chondrus crispus* y *Gigartina stellata*; estas dos especies representan los verdaderos carragenanos, pero en general se incluyen también *Eucheuma*, *Phallophora*, *Iridea* y otras especies de *Gigartina*.
- 3) Los gelanos, derivados de un grupo menor de algas rojas, representado por *Furcellaria* e *Hypnea*. Los productos furcellarianos e hipneanos se incluyen con frecuencia entre los carragenanos y es posible que nuevas investigaciones acaban por mostrar que el término "gelano" es superfluo.
- 4) Las alginas, derivadas de las principales algas pardas como son: *Macrocystis*, *Nereocystis*, *Sargassum*, *Fucus*, *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Ecklonia*, etc.

NOTA: El término goma se usa para referirse a un grupo muy vasto de polisacáridos que tienen propiedades gelificantes y espesantes. La mayoría de las gomas naturales son polisacáridos muy complejos que pueden ser aniónicos o neutros. La mayor parte de las gomas tienen comportamiento pseudoplástico cuya principal característica es reducir su viscosidad a medida que aumenta el esfuerzo cortante.



2
 TABLA 1 Ficooides. Sus fuentes y sus interrelaciones.

III. DESCRIPCIÓN DE LOS ALGINATOS.

III.1. ESTRUCTURA QUÍMICA.

El ácido algínico junto con sus sales (alginatos), es una de las preparaciones de polisacáridos más estudiadas. Hasta hace poco se pensó que el ácido algínico estaba restringido solo a los miembros de las *Phaeophyceae*, pero ahora se sabe que polímeros de constitución química similar son sintetizados extracelularmente por ciertas cepas de bacterias. Stanford primero pensó que el ácido algínico era un material nitrogenado y propuso la fórmula $C_{76}H_{76}O_{22}(NH_2)_2$, pero al mejorarse los métodos de aislamiento se demostró que no había nitrógeno presente. Esta es una sustancia rara que está compuesta por unidades de ácido urónico con monosacáridos no neutrales.

Los alginatos se encuentran tanto en regiones intracelulares como en la pared celular, y se considera que sus funciones biológicas son principalmente de estructura y del tipo de intercambio iónico. Originalmente, se creyó que el ácido algínico era un polímero del ácido anhidro-1,4-β-D-mannurónico, subsecuentemente, el ácido L-gulurónico fué descubierto en proporciones variables en hidrolizados de varias muestras de ácido algínico. Se obtuvieron evidencias de que ambas unidades (manurónico y gulurónico) estaban enlazadas en 1,4. Sobre las examinaciones de varias preparaciones de ácido algínico obtenido por extracción selectiva de varias especies, se ha propuesto que el ácido algínico enriquecido en ácido polimanurónico es característico de las paredes celulares de tejidos jóvenes y/o regiones intracelulares. Estos resultados sirven para ver la composición del ácido algínico de diferentes partes de las plantas de *Ascophyllum*, *Fucus* y especies de *Laminaria*. El ácido algínico normalmente se prepara con la planta entera. Estudios hechos por hidrólisis parcial de alginatos muestran bloques de copolímeros en los cuales hay regiones de ácido D-manurónico enlazado en 1,4 (—M—)_n con L-gulurónico enlazado en 1,4 (—G—)_n y también alternando aparecen ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico (—MG—)_n, ver la Figura 1:

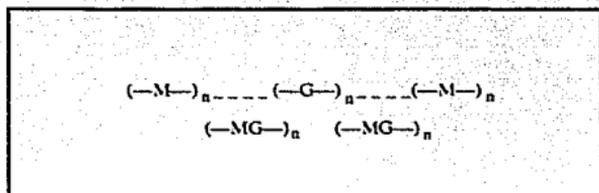


Figura 1. Posible estructura de los bloques de ácido algínico.¹

El contenido de los bloques en el ácido algínico varía de acuerdo a la fuente. La estructura provee la base para entender las propiedades físicas y biológicas de los alginatos. Las propiedades físicas características de los alginatos como la formación de geles, viscosidad de las soluciones y la interacción selectiva con cationes son conocidas pero no son bien comprendidas en términos moleculares.

El peso molecular del ácido algínico varía de acuerdo a los modos de preparación y también de la fuente. En el caso del alginato de sodio éste varía desde 35,000 a 1.5 millones. El peso equivalente teórico del ácido algínico es 176 y el valor cercano a éste ha sido obtenido a través de ciertos experimentos, obteniéndose valores cercanos a 194. Como Haug (1964)⁵ señala, esta discrepancia podría ser debido a la presencia de agua (agua de hidratación). Es bien conocido que los alginatos que tienen alto contenido de ácido gularónico tienen alta afinidad por iones divalentes. Algunos estudios proponen que los alginatos enriquecidos en ácido gularónico exhiben dos tipos de enlaces con el ión Ca^{2+} , dependiendo de la fracción equivalente (X_{C_2}) de Ca^{2+} que esté disponible. El primer tipo aparece en soluciones con bajos valores de X_{C_2} . Este tipo de selectividad es cambiada si hay modificación de grupos hidroxilos (por ejemplo por acetilación) en las unidades de los azúcares. El segundo tipo involucra alta selectividad por Ca y aparece cuando

X_{Ca} tiene valores altos, con la consiguiente formación del gel. La formación de estos puentes o enlaces con el calcio requieren la presencia de varias unidades de ácido gulturónico contiguos.

Investigaciones de muestras de ácido alginico enriquecido en ácido polimanurónico y poligulturónico, hechas por métodos de rayos X y complementados por resultados obtenidos por rayos infrarrojos polarizados han mostrado que estereoquímicamente las cadenas moleculares son bastante diferentes. En la forma ácida, ambas forman una doble hélice pero mientras el ácido polimanurónico es una cadena plana en forma de listón cuyos segmentos moleculares se repiten cada 1.035 nm (10.3 Å) y contiene dos unidades enlazadas diecuatorialmente de ácido β -D-manurónico en el C1 en forma de silla (1e, 4e) ver Figura 2, y el ácido poligulturónico tiene dos unidades de ácido α -L-gulturónico enlazadas diaxialmente (1a, 4a), en el carbono 1C, en forma de silla, dándole una conformación molecular en forma de tubo y cada repetición se encuentra a 0.87 nm (8.7 Å) una de otra. Ver Figura 2.

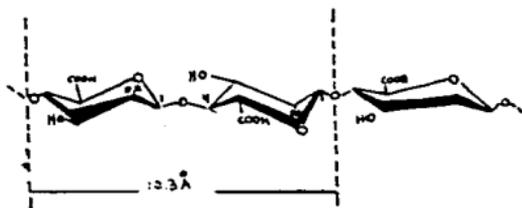


Figura 2. Segmento de una cadena de ácido polimanurónico. ¹



Figura 3. Segmento de una cadena de ácido poligulturónico. ¹

En el modelo propuesto del ácido poligulurónico la cadena en forma de tubo puede estar estabilizada por un enlace de hidrógeno que está como residuo interno entre $-OH$ ecuatorial y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo en unidades adyacentes. Los enlaces internos de la cadena son más complicados en el caso del ácido polimánurónico y probablemente involucra moléculas de agua. El estudio de algunas de las sales de estas sustancias hecho por técnicas de rayos X, han revelado algunas diferencias interesantes, como que se pueden formar triple hélices.

Se han hecho cálculos para determinar la flexibilidad de la cadena en el polímero, por medio de porcentajes característicos de cantidad de segmentos de $(-M-)_n$, $(-G-)_n$, y $(-MG-)_n$. Estos cálculos han determinado que el que es más rígido contiene segmentos de $(-G-)_n$ luego le sigue $(-M-)_n$ y por último $(-MG-)_n$. Desafortunadamente todavía faltan observaciones experimentales definitivas sobre la pureza y el peso molecular de los bloques del alginato como homopolímeros.

De algunas otras investigaciones se ha demostrado que como con otros polielectrolitos, la viscosidad intrínseca de las soluciones de alginatos varía linealmente con el recíproco de la raíz cuadrada de la fuerza iónica de la solución y de esto se concluyó que la extensión de la cadena se deberá principalmente a su rigidez intrínseca. Estudios más recientes indican que los alginatos alcanzan dimensiones más extensas al haber en las soluciones más cadenas con $(-G-)_n$ luego con $(-M-)_n$ y por último con $(-MG-)_n$. Esto se ha comprobado con rayos X, y también indica que el polimánuronato puede ser más flexible que el poliguluronato. En este sentido las rotaciones pueden tener lugar cerca de los enlaces glucosídicos en el primero, mientras que las unidades parecen ser más rígidamente sostenidas en las dobles hélices, esto en el último.

Estas investigaciones son importantes ya que nos ayudan a comprender la naturaleza de los enlaces cruzados que dan la capacidad para construir un buen gel. Por ejemplo, las estructuras ya

propuestas para los ácidos alginicos fibrosos parcialmente cristalinos, muestran el tipo de enlace o uniones cruzados, involucrando enlaces con hidrógeno y moléculas de agua, las cuales son probablemente importantes en las estructuras de los geles ácidos. Sin embargo, desde el punto de vista biológico los geles formados por sales son más importantes. Esto ya fue reconocido por las correlaciones que existen entre las estructuras de los bloques de alginato y sus propiedades físicas y la afinidad de las secuencias de ácido gularónico para iones divalentes como el Ca^{2+} , en contraste con el comportamiento de las secuencias de el ácido manurónico, el cual se dijo que muestra poca o ninguna selectividad al Ca^{2+} y el cual en vez de gelificar tiende a formar suspensiones.

En conjunto, las evidencias experimentales sugieren que las propiedades físicas pueden ser correlacionadas no solo con la selectividad del catión sino también por la flexibilidad debida a los segmentos de bloques de alginato. Sería interesante detectar una enzima que estuviera en el alga y convertir unidades para obtener un control del metabolismo de la conformación del polisacárido y por lo tanto también de las propiedades físicas vía estructura primaria.

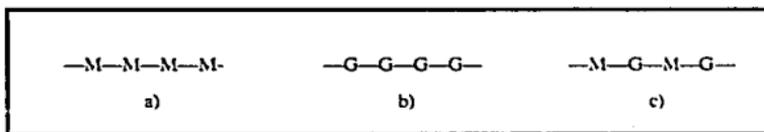


Figura 4. a) Segmentos de ácido polimanurónico, b) ácido poligularónico y c) segmentos alternantes. ⁵

Tabla 2. Proporciones de polimananuronos, poliguluronos y segmentos alternantes en ácido algínico de diferentes fuentes. ⁵

FUENTE	POLIMANURANO	POLIGULURANO	ALTERNANTE
<i>Macrocystis pyryfera</i>	40.6	17.7	41.7
<i>Ascophyllum nodosum</i>	38.4	20.7	41.0
<i>Laminaria hyperborea</i>	12.7	60.5	26.8
<i>Azotobacter vinelandii</i>	17.8	0.5	81.7

III.2. PROPIEDADES.

III.2.1. PROPIEDADES FISICAS.

Los diferentes tipos de alginatos disponibles para usarse en la industria de alimentos, son de sodio, potasio, amonio, amonio mezclado con calcio y mezcla de sales del ácido algínico (sodio y calcio), así como el alginato de propilen glicol. Estos alginatos solubles en agua son producidos en muchas formas variando así en peso molecular, por el contenido del calcio, forma de partícula (granular o fibrosa), distribución de la red y razón del ácido gulurónico. El ester de propilen glicol puede también variar en el grado de esterificación. Las propiedades físicas típicas de un alginato de sodio refinado para alimentos son las siguientes:

Tabla 3. Propiedades físicas típicas de un alginato para alimentos.⁵

Contenido de humedad	13.0 %
Cenizas	23.0 %
Color de polvo	marfil
Peso específico	1.59
Densidad en el seno del líquido (lb/ft ³)	54.62
Temperatura de encafecimiento (°C)	150.0
Temperatura de carbonización (°C)	340 — 460
Temperatura de cenizas (centígrados) (°C)	480.0
Calor de combustión (cal/gm)	2.5

Los alginatos tienen una excelente estabilidad al ser almacenados secos a temperatura moderada, 24 °C o más baja, pero a los 32 °C en almacenamiento en seco la estabilidad decrece para las sales de alginato y para el alginato de propileno glicol y tienden a ser insolubles. En vista de esto los alginatos deben ser almacenados en un lugar frío. Los alginatos, siendo coloides hidrofílicos, absorben humedad de la atmósfera. El equilibrio del contenido de humedad depende de la humedad relativa, y esta relación se muestra en la Figura 5 para los alginatos comerciales:

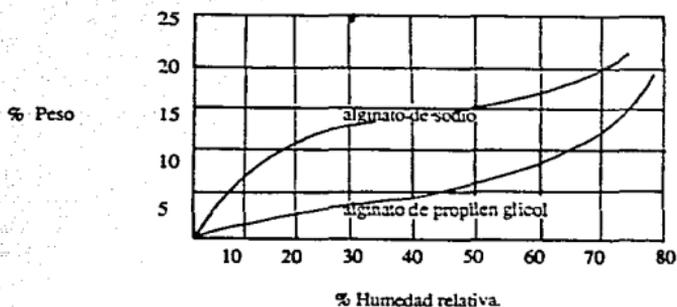


Figura 5. Equilibrio en el contenido de humedad.⁵

Las propiedades físicas de una solución al 1% de un alginato de sodio refinado para alimentos típico, son las siguientes:

Tabla 4. Propiedades físicas de una sol. al 1% de alginato de sodio para alimentos.⁵

Calor de solución (Cal/gm)	0.080
Índice refractivo (20 °C)	1.3343
pH	7.5
Tensión superficial (dinas/cm)	62.0
Depresión del punto de congelación	0.035

SOLUBILIDAD.

El ácido algínico es insoluble en agua fría y solo ligeramente soluble en agua caliente. La sal de

calcio también tiene una solubilidad muy limitada en agua. Sin embargo, las sales de sodio y potasio del ácido alginico y el ester de propilen glicol son rápidamente solubles en agua caliente o fría. Estos materiales son extremadamente hidrofílicos, y tienen una tendencia a formar abultamientos o terrones al agregárseles agua, particularmente en el caso de material finamente pulverizado. Como con otras gomas, la dispersión y solución puede ser afectada por un prehumedecimiento. La agitación a alta velocidad y la gradual adición de el alginato, hacen que decrezca la tendencia hacia el abultamiento, y si se mezcla con otros ingredientes como azúcares y dextrinas, se facilita la dispersión.

VISCOSIDAD.

La viscosidad de las soluciones de alginatos depende primordialmente de la concentración, temperatura, peso molecular del alginato, pH y de la presencia de cationes metálicos polivalentes. Comercialmente los alginatos son disponibles en un amplio rango de viscosidades, que van desde 10 cps para una solución en agua al 1% (baja viscosidad), hasta 2000 cps para un material de alta viscosidad. La viscosidad de las soluciones de alginato decrece al ser calentadas, y si es retenida la alta temperatura por un período largo, podría haber una degradación de la molécula y un decremento en la viscosidad. Sin embargo, la degradación puede ser remediada enfriando, y así las soluciones de algina pueden recobrar su viscosidad. La viscosidad de una solución de alginato se incrementa exponencialmente si la concentración del alginato se incrementa, ver Figura 7. La viscosidad de soluciones es constante en el rango de pH de 5 — 10. Abajo de un pH de 4.5 ocurre un incremento en la viscosidad, y debajo de pH 3 el ácido alginico insoluble se precipita. En pH arriba de 11.5 el alginato forma un gel. En sistemas con pH bajo (2 — 3) el alginato de propilen glicol es más soluble que el alginato de sodio, pero en pH arriba de 6.5 el alginato de propilen glicol se degrada rápidamente. Las sales de alginatos son estables a pH 5 — 10 a temperatura ambiente por largo tiempo, pero fuera de este rango de pH hay una degradación considerable. El alginato de propilen glicol tiene una buena estabilidad a pH 3 — 4 a temperatura ambiente y dura

largos períodos, pero en pH debajo de 2 las soluciones de alginato de propilen glicol pierden viscosidad en un corto tiempo debido a la degradación ácida del polímero. En soluciones alcalinas, el alginato de propilen glicol pierde rápidamente viscosidad debido a la depolimerización del polímero, Figura 6. Sin embargo, si el pH es reducido, una polimerización sucede, y ocurre un incremento en la viscosidad. Las soluciones de sales de alginato solubles en agua presentan pequeños cambios entre el rango de pH 4 — 10 y son empleadas generalmente en este rango en la industria de los alimentos.

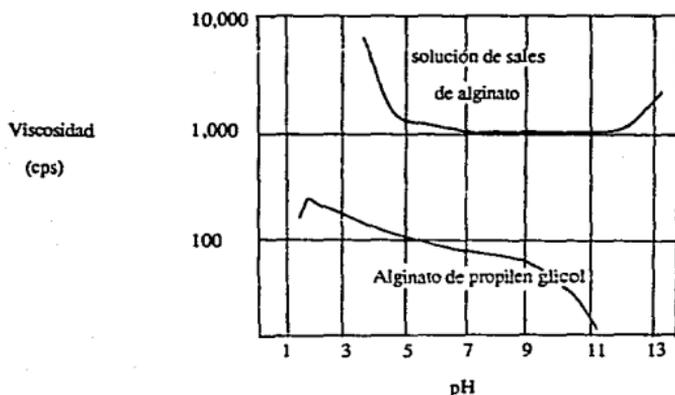


Figura 6. Efecto del pH en la viscosidad de soluciones de alginatos.⁵

Los iones de metales polivalentes aumentan la viscosidad de las soluciones de sales de alginato y pueden llegar a causar la gelación si se presentan en suficiente concentración. Las soluciones de alginato pueden ser preservadas de la degradación microbiana adicionándole conservadores

apropiados para alimentos.

El efecto de máxima viscosidad se obtiene aproximadamente a una concentración de la sal al 0.1 N, ver Figura 8. Las propiedades de flujo de las soluciones de alginato son dependientes de la concentración. Una solución de alginato de sodio al 2.5% de viscosidad media es pseudoplástica especialmente a altas velocidades de corte, $10 - 10,000 \text{ sec}^{-1}$, mientras que una solución al 0.5% del mismo alginato de sodio es newtoniano en bajas velocidades de corte y es pseudoplástico solamente en altas velocidades de corte, $1,000 - 10,000 \text{ sec}^{-1}$, Figura 7.

El alginato de sodio es compatible con un gran número de componentes usados en la industria de alimentos, algunos de estos componentes se muestran en la tabla 5.

PRODUCTOS UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA PARA DAR PROPIEDADES ESPESANTES O GELIFICANTES.

Los coloides hidrofílicos o hidrocolóides más comunmente conocidos como "gomas" son polímeros de alto peso molecular que se disuelven o dispersan en agua proporcionando efectos espesantes y gelificantes. El uso comercial de estas gomaz, de las cuales los alginatos forman parte, está basado en la habilidad que presentan para alterar las propiedades básicas del agua. Entre los compuestos más utilizados de este tipo se encuentran los siguientes:

Goma tragacanto

Goma de semilla de tamarindo

Goma guar

Goma karaya

Carboximetilcelulosa

Hidroxipropilcelulosa

Pectina

Carrajenina

Tabla 5. Compatibilidad del alginato de sodio con varios componentes usados en la industria de alimentos. ⁵

<u>COMPATIBLES</u>	
Carbohidratos	almidón, dextrina, sucrosa, dextrosa, azúcar invertida, carboximetilcelulosa y ésteres de celulosa en agua.
Gomas solubles en agua	acacia, carragenina, guar, karaya, algarrobo, pectina, tragacanto y goma xantana.
Alcoholes polihídricos	glicerol, sorbitol y manitol.
Proteínas	caseína (precipitado ácido), gelatina, soya, albumina de huevo.
<u>PARCIALMENTE COMPATIBLES</u>	
Solventes misibles en agua	etanol (25% por volumen).
Salas	Sulfato de sodio (10-12% de el peso de la solución), y cloruro de sodio (= 4%).
<u>INCOMPATIBLES</u>	
Acidos	aquellos suficientemente fuertes como para reducir el pH por debajo de 3.5.

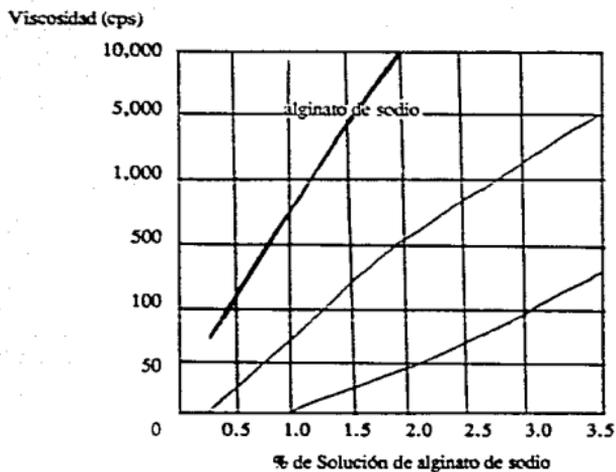


Figura 7. Efecto de la concentración sobre la viscosidad de alginatos a alta, media y baja viscosidad a 25 °C. ⁵

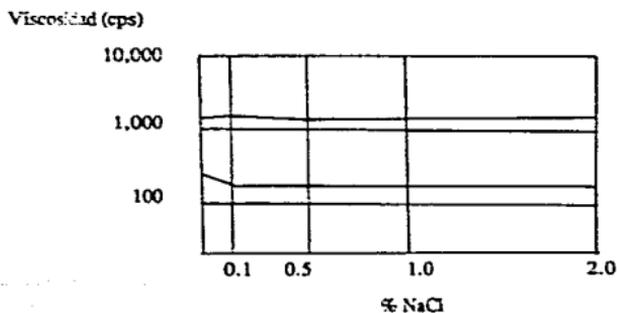


Figura 8. Efecto del NaCl sobre la viscosidad del alginato de Na. ⁵

La utilización y aplicación de cada goma se basa en sus propiedades específicas, características deseadas en un producto, y disponibilidad de los productos. En algunos casos la combinación de dos tipos diferentes de gomas dá origen a una nueva propiedad en la solución que la aportada individualmente por cada una de ellas.

Por medio de la caracterización reológica de soluciones de estos hidrocolooides se obtiene una base de su comportamiento y se puede predecir una relación entre ellos. La Figura 9 muestra comparativamente el comportamiento de algunos de ellos en su viscosidad con respecto a la velocidad de agitación.⁴¹

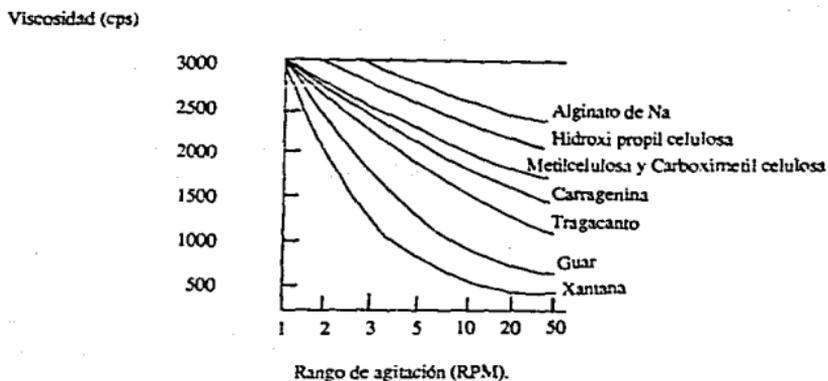


Figura 9. Efecto de la velocidad de agitación sobre la viscosidad de algunas gomas en solución.⁴⁵

Tabla 6. Viscosidades (cps) de las gomas más utilizadas en industria de los alimentos.

12

%	Carrage- nina (h)	Alginato de Na (b)	Goma gaur (b)	Goma tragacanto (h)	CMC Na (c)	MC (d)	Goma karaya (b)	Hidroxi- pro- pil celulosa (e)	Goma Xantana (f)	Agar Bacte- riológico (a)
0.5	24	86	1389	—	28	—	—	—	—	—
1.0	57	214	3025	54	69	8	3000	40	1000	4
1.5	—	1102	—	—	—	—	—	—	—	—
2.0	397	3760	25060	906	1160	25	8500	5000	4000	25
2.5	—	8300	—	—	2840	—	—	—	—	—
3.0	4411	29400	111150	10605	5330	65	20000	300000	—	—
4.0	25356	39660	302500	44275	34400	150	30000	—	—	400
5.0	51425	—	510000	111000	115500	400	45000	—	—	—
6.0	—	121000	—	183500	—	—	—	—	—	—

a) Selvy, H. H y Selvy, T.A.; 1959; Agar Industrial Gums (R.L. Whistler, Ed); Academic Press; N.Y; pp. 15 — 50.

b) Glikksman, M.; 1962; Utilization of Natural Polysaccharide Gums in the Food Industry; Advances in Food Research, Vol. II; Academic Press; p. 109.

c) Mantell, C. L.; 1947; The Water Soluble Gums; Reinhold Publ. Co.; N.Y.; p. 153.

d) Dow Chemical Company; 1962; Methylcellulose.

e) Hercules Inc.; 1968; FJucel Bulletin.

f) Kelco; 1969; Keltol Bulletin.

GELACION

Una de las propiedades más importantes y útiles de los alginatos en la industria de los alimentos, es la habilidad para formar geles comestibles por reacción con sales de calcio. Estos geles los cuales asemejan a un sólido, reteniendo este estado y resistiendo la tensión, consisten actualmente de 99.0 — 99.5% de agua y 0.5 — 1.0% de alginato. Un gel, en terminología clásica de coloides, es definido como un sistema que debe sus propiedades características a una red de enlaces cruzados de cadenas de polímeros. Los geles son formados usualmente por la liberación gradual de calcio ó iones hidrógenos ó por combinación de los dos. La formación del gel puede ser controlada por la presencia de un secuestrante, ya sea un fosfato o polifosfato, el cual es capaz de combinarse con el calcio u otros iones de metales polivalentes. Los geles obtenidos de esta manera son claros, transparentes, y no se derriten a la temperatura ambiente. El mecanismo de gelación del alginato está basado en la reacción de la molécula del alginato con calcio. Se considera que la reacción puede ser extramolecular, intermolecular, o ambas, como lo ilustra la siguiente figura:

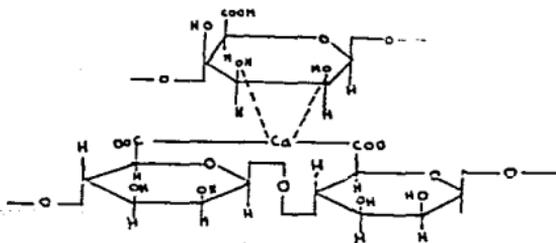


Figura 10. Probable mecanismo de enlaces cruzados de alginatos con iones calcio. ⁶

En la Figura 10 se ilustra un enlace cruzado que tiene lugar a través de grupos carboxilos por valencias primarias y a través de grupos hidroxilos por valencias secundarias. El calcio por medio de estas valencias primarias se une a grupos carboxilos probablemente sobre las unidades moleculares adyacentes. Las ligaduras coordinadas se extienden a dos grupos hidroxilo cercanos de una tercera unidad que puede estar en la misma cadena molecular para mantener la forma o el estado espiralado de la macromolécula. Alternativamente, la unidad puede estar en otra cadena originando una molécula grande con una estructura tridimensional en forma de red.

La reacción completa del alginato de sodio soluble con calcio forma alginato de calcio que es insoluble. De tal manera se pueden formar consistencias que vayan variando hasta llegar a los geles duros. Dependiendo del grado o tipo de viscosidad deseada del alginato de sodio seleccionado, la reacción estequiométrica es 0.75 mg de calcio por gramo de algina (cualquier derivado de alginato). Por lo general el complejo óptimo de alginato—calcio es obtenido usando aproximadamente 40% de la cantidad estequiométrica. Esta cantidad puede variar dependiendo de la fuente de donde provenga el calcio así como de los sólidos solubles, pH y otros medios.

La estructura propuesta de un gel de alginato de calcio se muestra en la Figura 11. Segmentos del ácido polimánurónico y segmentos del ácido poligulurónico que conforman al ácido alginico están en forma de listones y al ponerse juntos forman láminas. Sobre las bases de estos datos y las propiedades de los geles, se ha sugerido que esta asociación cooperativa de uno u otro de los segmentos de dichos ácidos están involucrados en la formación de la unión o enlace cruzado de la red de cadenas de polímeros. Estudios han demostrado que los iones de calcio, reaccionan preferentemente con los segmentos de ácido poligulurónico antes de reaccionar con segmentos del ácido polimánurónico (dirofismo circular). Esto indica que es bastante probable que los segmentos alternantes no jueguen un papel directo en la gelación con calcio, excepto acompañar a los segmentos asociados y de esa manera proveer una red tridimensional de cadenas dentro del gel.

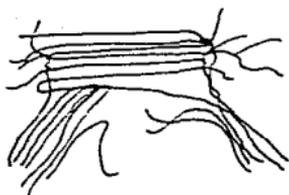


Figura 11. Estructura propuesta para el gel de alginato de calcio.⁵

La naturaleza de la interacción entre los segmentos de poliguluronato y iones calcio, ha sido refinada usando tanto el conocimiento de geometrías de coordinación de componentes modelo así como los requerimientos para una asociación cooperativa. En esta interacción los segmentos de poliguluronato se asocian en agregados con intersticios en los que los iones calcio se ajustan al modelo de la caja de huevo, como se muestra en la Figura 12.

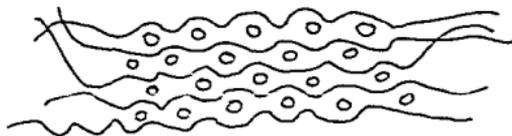


Figura 12. Modelo de la caja de huevo.⁵

Estos datos pueden ser usados para predecir las características gelificantes observadas de los alginatos de diferentes fuentes. Por ejemplo, de el alginato que viene de *Laminaria hiperborea* con un gran porcentaje de segmentos de poliguluronato dá formas rígidas, geles frágiles ó quebradizos, mientras que los alginatos provenientes de *Macrocystis pyrifera* o *Ascophyllum nodosum* forman geles elásticos que pueden ser deformados. Los rangos de las texturas de los geles que van desde suaves hasta duros, se pueden producir ajustando la proporción de sales de ácido.

Algunos ácidos para formar geles son: ácido adípico, ácido fumárico y ácido cítrico. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, el gel de algina más comunmente encontrado en la industria alimentaria, es compuesto de alginato de calcio. Las fuentes más usuales de calcio para la formación de alginato de calcio, son: carbonato de calcio, sulfato de calcio, cloruro de calcio, fosfato de calcio, o tartrato de calcio. La velocidad de formación del gel, así como la calidad y textura de los geles resultantes, pueden ser controlados por la solubilidad y disponibilidad de la fuente de calcio. Mientras que el cloruro de calcio, siendo rápidamente soluble en agua, causa la formación instantánea y precipitación del alginato de calcio, el fosfato dicálcico dihidratado, por ejemplo no libera el calcio sino hasta cuando la temperatura se eleva a $93 - 107^{\circ}\text{C}$. Consecuentemente, el retraso del espesamiento o gelificación puede ser realizado de esta manera; el primer sistema mencionado es ampliamente usado en varios conceptos de geles, y el último ha sido aplicado a varios sistemas de enlatado.

El sistema de geles de algina puede ser controlado por el uso de agentes secuestrantes capaces de reaccionar preferencialmente con los iones de metales polivalentes. Los agentes secuestrantes son usados también para remover el calcio inherentemente presente en todos los alginatos, o como un dispositivo protector para remover iones de metales polivalentes que vienen en el agua y que podrían trastornar el balance del calcio en el sistema de algina. Los secuestrantes más comunmente usados son polifosfatos como hexametáfosfato de sodio o tripolifosfato de sodio. El efecto de el

secuestrante sobre la viscosidad de la solución de alginato, depende del contenido inherente de el calcio en el alginato (ver Figura 13). Cuando se usa un alginato con bajo contenido de calcio, el efecto del secuestrante es minimizado, mientras un descenso significativo de la viscosidad ocurre cuando la solución contiene un alginato con un contenido alto de calcio.

FORMACION DE MEMBRANAS

Las membranas o películas de algina pueden prepararse secando una capa de una solución de alginato soluble, o por tratamiento a una capa delgada húmeda de la solución con un ácido ó un agente acomplejante como una sal de calcio. Otro método es formar un derivado metálico. El complejo es soluble en exceso de hidróxido de amonio y luego se seca evaporando el amonio, obteniéndose finalmente una membrana insoluble. Los derivados metálicos pueden ser formados de zinc, cobre, aluminio, fierro o sales de cromo. Por estos métodos las membranas solubles e insolubles en agua pueden ser preparadas, y también se pueden mezclar con plastificantes como glicerol y sorbitol. Las membranas así formadas son firmes, claras, flexibles y resistentes a grasas, aceites y solventes orgánicos. Estas membranas pueden ser usadas como agentes encapsulantes o materiales de recubrimiento.

III.2.2. PROPIEDADES QUIMICAS.

Es conocido que los alginatos que tienen alto contenido de ácido gularónico tienen alta afinidad por los iones divalentes como Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Esta especificidad de los alginatos ricos en ácido gularónico por iones divalentes, ha sido la base para aplicaciones médicas en pruebas para remover cationes tóxicos como Sr^{2+} radiactivo. El ácido algínico es un complejo poliurónico el cual es muy estable a la hidrólisis. Este ácido contiene dos monómeros que pueden ser separados

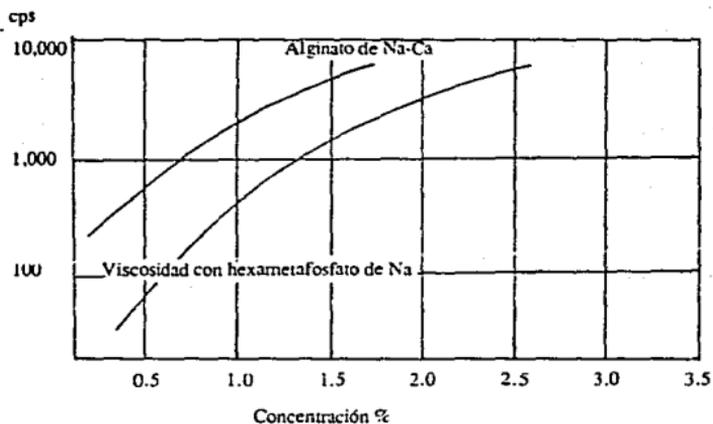
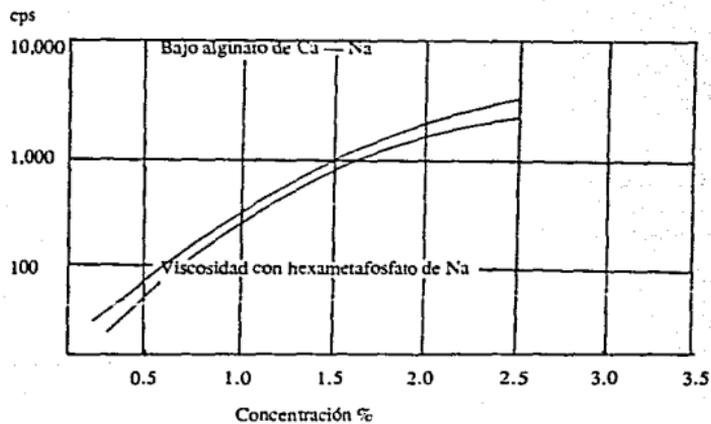


Figura 13. Efecto de los secuestrantes sobre la viscosidad de las soluciones de alginato.⁵

por electroforesis o por cromatografía. El ácido algínico por sí mismo es insoluble en agua pero tiene una alta capacidad para absorberla. Las sales de Na, K, NH_4 , Mg y Fe (ferroso) son solubles en agua dando altas viscosidades, mientras que con Ca, Al, Zn, Cu, Cr, Fe (férrico) y Ag forma compuestos insolubles en agua. Los alginatos con los metales pesados forman materiales tipo plásticos cuando se humedecen y que al secarlos se endurecen.

Los pesos moleculares de casi todos los alginatos comerciales están en el rango de 32.000 — 200.000 y corresponden a un grado de polimerización de 180 — 930. El arreglo de la cadena del polímero es de gran importancia porque éste provee la fuerza de la molécula y también es responsable de una de las más importantes propiedades: el poder de formación de fibras. Un rasgo peculiar es que el extracto algínico en presencia de ZnSO_4 y ciertas condiciones produce capilares de forma y grado de ramificación característicos. El grado de ramificación varía dependiendo de la fuente de alga.

Para los alginatos provenientes de microorganismos, existen ciertas modificaciones. El alginato de trietanolamina es soluble en agua y en etanol al 75% y forma membranas suaves. La amida del ácido algínico también soluble en agua, forma membranas sobre superficies frías, y el alginato de propilén glicol en los cuales los grupos carboxilos están esterificados en los ácidos libres, es usado en productos como refrescos y cervezas, así como también se puede usar en emulsiones fotográficas. (Para ver la interacción entre el calcio y el ácido algínico ver el capítulo de propiedades físicas en GELACION).

III.3.1. FUENTES DE OBTENCION PARA ALGINATOS.

Las algas marinas están clasificadas en cuatro grupos principales: *Chlorophyceae*, las algas

verdes: *Cyanophyceae*, las algas azul—verde; *Rhodophyceae*, las algas rojas y *Phaeophyceae* las algas cafés.² Los dos primeros grupos se pueden encontrar en el mar, en agua fresca, en el cieno y en los troncos de los árboles. Su interés principal radica en su uso como alimento. Las algas rojas y cafés son exclusivamente plantas de agua salada y son comercialmente importantes por su contenido de polisacáridos.

Muchos de los alginatos extraídos en los E.U.A. provienen del alga gigante *Macrocystis pyrifera*, esta crece a la vista en las aguas de las costas de California y se encuentran en camas de 50 pies, una milla de ancho, varias millas de largo y de 25 — 80 pies de profundidad. Estas áreas usualmente tienen fondo de rocas y hay fuertes corrientes del océano por lo que la planta se adhiere a la base de la roca formando una especie de raíz. El alga gigante es perenne y vive de 8 — 10 años. El alga es cosechada mecánicamente por barcos especiales cosechadores o barcos equipadas.

En otras áreas del mundo hay diferentes especies de algas cafés que son usadas para la producción de alginato. A la vista en las costas de Maine y Nueva Escocia se pueden observar varias especies: *Laminaria digitata*, *Laminaria cloustoni*, y *Laminaria saccharina*. Todas estas son usadas para la producción doméstica. Productores europeos usan especies de *Laminaria* y *Ascophyllum nodosum*. Las especies de *Ecklonia* como *Ecklonia cava* es usada en Japón, mientras que la *Ecklonia máxima* es usada en Sudáfrica. Algunas especies de *Fucus* son también usadas en diversas partes del mundo.

Casi todas las especies de algas cafés son buenas fuentes para la obtención de alginato, pero muy pocas especies son abundantes o suficientemente accesibles para ser usadas comercialmente. No existe casi ninguna diferencia en la localización del compuesto dentro del alga, y ha sido aislado de la estirpe y por lo menos de tres diferentes partes de la fronda en cantidades aproximadamente iguales. Esta observación ha tenido cierto significado desde el punto de vista de cosecha y

extracción. Microradiografías en rayos-X y spodogramas han demostrado que el ácido alginico se localiza en todas las paredes celulares.

La cosecha del alga depende principalmente de las características del habitat. *Laminaria spp.*, así como *Ascophyllum* son las más difíciles de cosechar. Sobre las rocas de las costas del hemisferio norte, las algas más notorias son de varios tipos de algas café. También, algunas de las algas rojas se encuentran alrededor de las costas Europeas y ocupan casi la misma posición sobre la orilla.

AMERICA

En las costas de América que dan al Pacífico existen grandes cantidades de algas café. Estas algas son parientes cercanas de las que crecen en las costas de Gran Bretaña y son verdaderamente gigantes de la profundidad comparadas con las especies Británicas. Cuando crecen juntas en cantidad forman un bosque marino tan espeso que se han reportado ciertos salvamentos en medio de una cama de *Laminaria*. Varias de las algas café miden más de 100 pies de largo, nadando bajo la superficie a través de una espesa cama, es como estar penetrando en un bosque. Una de las más largas algas café es el alga *Macrocystis*. Esta puede crecer arriba de los 150 pies de largo y anteriormente algunos exploradores han reportado que se han encontrado con algas de 700 a 1500 pies de largo pero éstas ya no se toman en cuenta. Estas algas parecen tener una vida de alrededor 5 años, sin embargo las frondas individuales tienen solo un promedio de edad de 6 meses. Esto significa que el porcentaje de crecimiento es muy alto; el por ciento promedio de elongación de los apices de las frondas ha sido medido y es de $7.1 \text{ cm} \pm 4.3 \text{ cm}$ por día. En una profundidad de 60 pies las frondas enteras pueden crecer tanto como 45 cm por día, éstas representan el por ciento de crecimiento más rápido conocido. El largo tallo enramado parte de un sistema de ramificación de adhesión basal. En las ramas hay vejigas las cuales están llenas de gas, es por esto que las frondas

extracción. Microradiografías en rayos-X y spodogramas han demostrado que el ácido algínico se localiza en todas las paredes celulares.

La cosecha del alga depende principalmente de las características del habitat. *Laminaria spp.*, así como *Ascophyllum* son las más difíciles de cosechar. Sobre las rocas de las costas del hemisferio norte, las algas más notorias son de varios tipos de algas café. También, algunas de las algas rojas se encuentran alrededor de las costas Europeas y ocupan casi la misma posición sobre la orilla.

AMERICA

En las costas de América que dan al Pacífico existen grandes cantidades de algas café. Estas algas son parientes cercanas de las que crecen en las costas de Gran Bretaña y son verdaderamente gigantes de la profundidad comparadas con las especies Británicas. Cuando crecen juntas en cantidad forman un bosque marino tan espeso que se han reportado ciertos salvamentos en medio de una cama de *Laminaria*. Varias de las algas café miden más de 100 pies de largo, nadando bajo la superficie a través de una espesa cama, es como estar penetrando en un bosque. Una de las más largas algas café es el alga *Macrocytis*. Esta puede crecer arriba de los 150 pies de largo y anteriormente algunos exploradores han reportado que se han encontrado con algas de 700 a 1500 pies de largo pero éstas ya no se toman en cuenta. Estas algas parecen tener una vida de alrededor 5 años, sin embargo las frondas individuales tienen solo un promedio de edad de 6 meses. Esto significa que el porcentaje de crecimiento es muy alto; el porcentaje promedio de elongación de los ápices de las frondas ha sido medido y es de $7.1 \text{ cm} \pm 4.3 \text{ cm}$ por día. En una profundidad de 60 pies las frondas enteras pueden crecer tanto como 45 cm por día. éstas representan el porcentaje de crecimiento más rápido conocido. El largo tallo enramado parte de un sistema de ramificación de adhesión basal. En las ramas hay vejigas las cuales están llenas de gas, es por esto que las frondas

flotan en la superficie del mar. Debido a su gran medida, las algas cafées pueden tener la porción de enraizamiento a profundidades de 10 — 15 brazas, sin embargo, su mejor crecimiento óptimo es a profundidades cerca de 8 brazas (48 pies). Las dos especies de este género que crecen en las costas del Pacífico ocupan diferentes posiciones ecológicas: *Macrocystis pyrifera*, la cual es la más grande de las dos, crece en camas a cierta distancia a la vista de las costas mientras que *Macrocystis intergrifolia* crece cercana a la orilla.

Otra alga gigante, *Nereocystis luetkeana*, a menudo crece junto con *Macrocystis*. *Macrocystis pyrifera* tiene amplia distribución y en el norte las extensiones van desde Baja California hasta el norte de Alaska. Este límite meridional empieza a establecerse aproximadamente cuando el agua alcanza los 20 °C en el mes más caliente. La segunda especie de este género está distribuída sobre un área más pequeña, desde la isla de Vancouver hasta California central. Es imposible que el género mencionado anteriormente se extienda dentro de aguas calientes, porque a temperaturas más altas de 18 — 20 °C los gametofitos no forman cuerpos reproductivos. *Nereocystis* no crece lejos del sur. Donde primero se encontró esta alga fué en los alrededores de Los Angeles pero realmente se difunde más lejos llegando hasta al norte de Alaska. *Alaria fistulosa* está aún más al norte que *Nereocystis*, y se encuentra principalmente confinada a Alaska y Columbia Británica.

Las rocas de las orillas de las costas del Pacífico de Norteamérica, Canada y Alaska por lo común están densamente cubiertas con una rica vegetación algal. En la parte superior de la costa están cierto número de especies de *Fucus*, pero en el presente carecen de importancia. Otra alga que existe en el norte del Pacífico es la llamada alga pluma de boa o alga listón como *Egregia*. Esta alga soporta exposiciones a temperaturas de algunos grados más altos. Otras plantas crecen sobre la orilla o en charcos rocosos cerca de la marca del agua más baja, y unas especies como *E. menziesii* frecuentemente forman unos cinturones continuos. Hay también un número de especies de *Laminaria* y otras algas que pertenecen al mismo género como por ejemplo *Thalassiosiphnum*.

Cymathere y *Costaria*, estas sin embargo no tienen importancia comercial.

MEXICO

Los literales de Baja California son el habitat natural de comunidades de algas marinas y una de las especies más destacada es el alga café *Macrocystis pyrifera* conocida con el nombre de "sargazo gigante". Los mantos de *Macrocystis* se distribuyen en forma discontinua a lo largo de la costa de Baja California, desde Islas Coronado al norte hasta Punta San Hipólito al sur. Sin embargo este límite sur ha sido motivo de discusión ya que Baxter⁴³ cita a Punta Abreojos y Dawson⁴⁴ señala a Bahía Magdalena (en ciertas épocas del año); pero existen argumentos más sólidos para señalar a San Hipólito como límite sur (North 1957, 1958)²³, cuando menos de los mantos más sobresalientes. La Figura 22 muestra la distribución de los mantos de sargazo a lo largo de la península de Baja California.⁴³ Del conjunto de mantos de la costa de Baja California se pueden distinguir las siguientes grandes áreas como las de mayor abundancia:

- 1) Islas Coronado.
- 2) Bahía Descanso.
- 3) Puntas Santo Tomás y el área entre Punta China y Punta San José.
- 4) Arrecife Sacramento.
- 5) El lado sur y oeste de Isla Cedros.
- 6) Isla Benitos.
- 7) El área entre Punta Eugenia y Bahía Tortugas.

Cabe hacer hincapie que estas áreas son las más abundantes actualmente, pero como los mantos sufren profundas fluctuaciones en extensión y densidad, tanto estacional como anualmente ésto pudiera no ser cierto en el futuro. Se considera que los cambios ambientales, la acción de los fitófagos y los movimientos violentos de masas de agua son los principales causas del deterioro de los bancos de sargazo (North 1958, 1959)²³; sin embargo en muchos casos, estas fluctuaciones que pueden llegar hasta la desaparición total del manto en una área determinada, son más o menos cíclicas y los bancos terminan por recuperar su extensión a lo largo de los años. No obstante, no

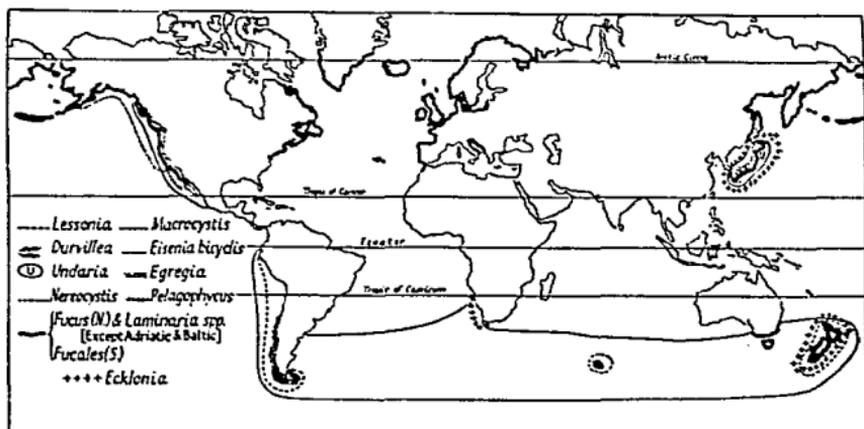


Figura 14. Distribución de algas pardas de las algas pardas más importantes. ²

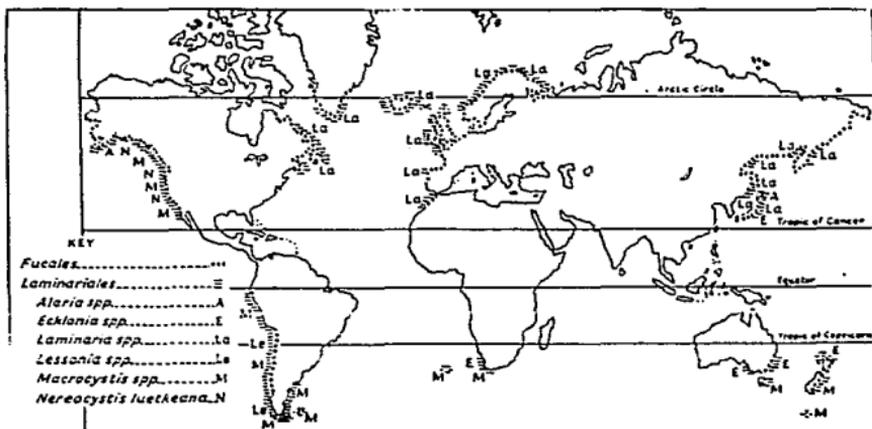


Figura 15. Areas donde las algas pardas se presentan en suficiente concentración para mantener su explotación ²

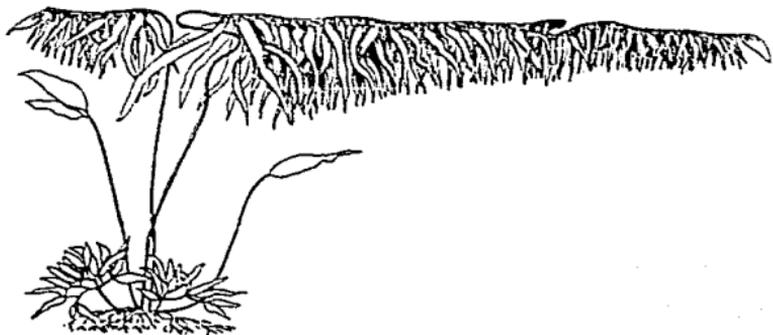


Figura 16. La gran alga de California, *Macrocystis pyrifera* ²



Figura 17. Diagrama donde se muestra la longitud de *Macrocystis pyrifera* y *Ecklonia maxima* en Sudáfrica. ²

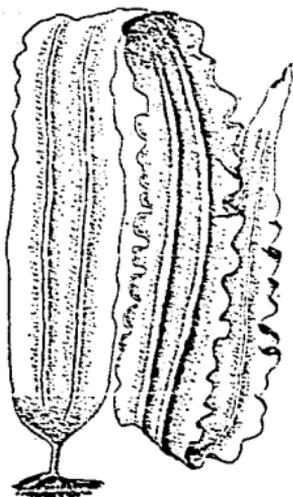


Figura 18. *Laminaria Japonica*.²

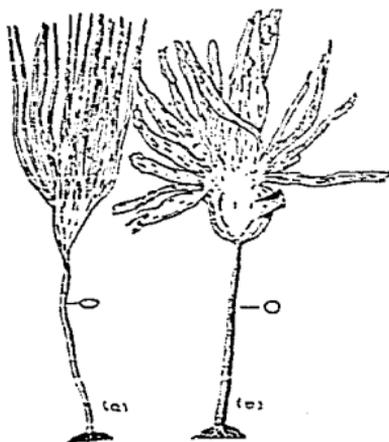


Figura 19. (a) *Laminaria digitata*; (b) *Laminaria hiperborea* (= *L. clustoni*).²

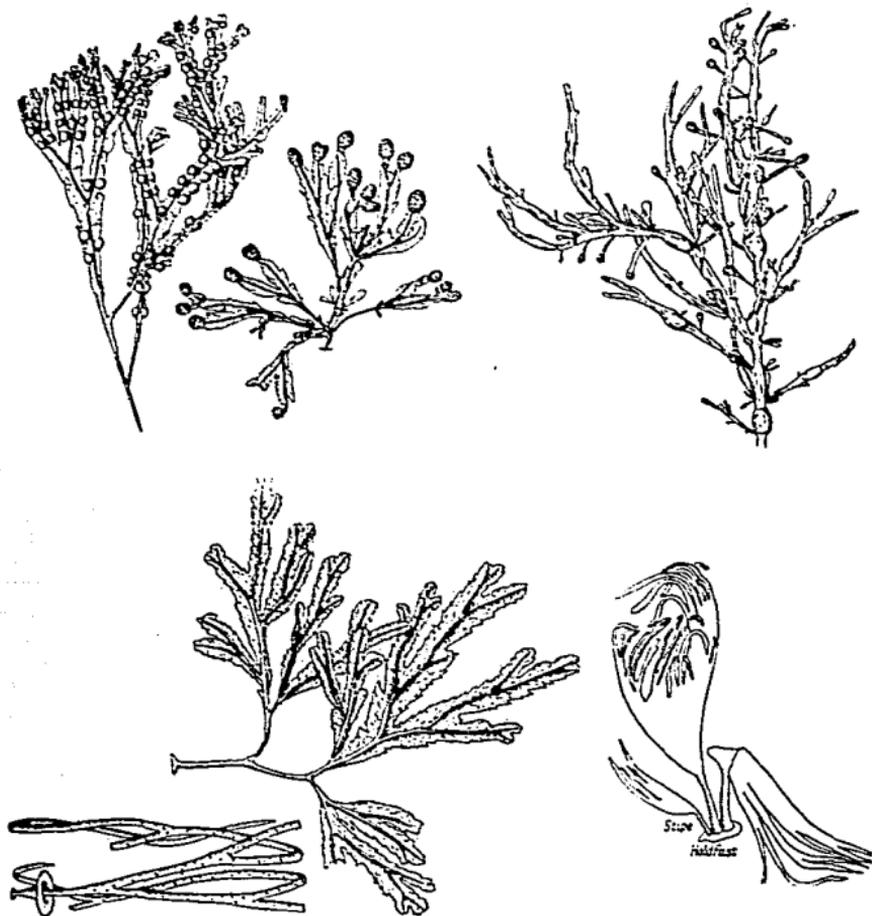


Figura 20. (a) *Fucus vesiculosus*; (b) *F. spiralis*; (c) *Ascophyllum nodosum*; (d) *F. serratus*; (e) *Himantalia lorea*; (f) *Durvillaea antarctica*. 2

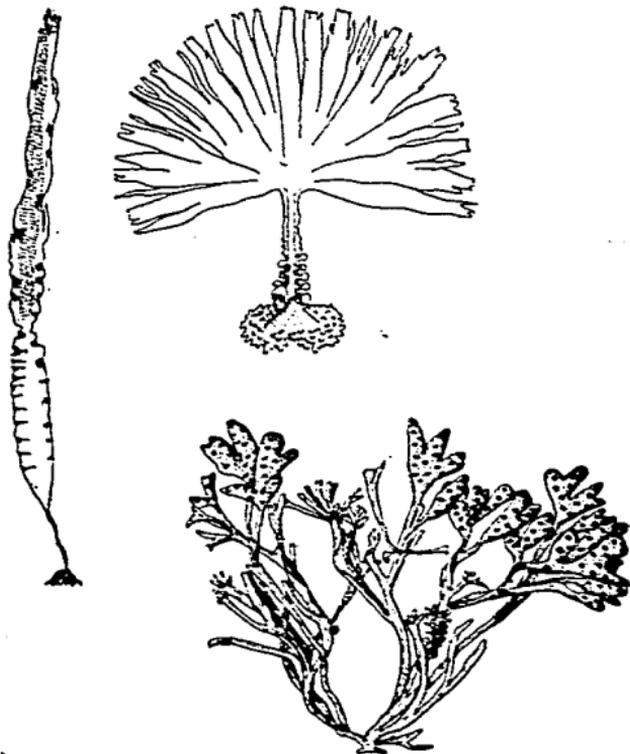


Figura 21. (a) *Laminaria saccharina*; (b) *Saccorhiza polyschides*; (c) *Pelvetia canaliculata*.²

es posible generalizar esta afirmación ya que éstos constituyen unidades ecológicas muy complejas con características particulares de manto a manto y su comportamiento varía notablemente.

Los mantos de sargazo ocurren fundamentalmente en áreas de fondo rocoso, creciendo fuertemente adheridos a las rocas o a cualquier objeto duro más o menos estable. Los bancos se extienden desde aguas muy someras (2 a 3 m), hasta los 25 m de profundidad dependiendo de la transparencia de las aguas, pero típicamente siguen la isobata de 18 m. Las plantas de *Macrocystis* formadas por un número muy variable de tallos largos no ramificados: de 50 a 100 aproximadamente (North 1969)²³ y con un órgano de fijación común, alcanzan hasta una longitud de 30 m o más y sus frondas superiores emergen a la superficie flotando y entrelazándose con frondas de plantas vecinas, lo que da lugar a una gruesa capa vegetal, que se extiende cubriendo en ocasiones áreas de varios kilómetros cuadrados. Esta capa vegetal es la parte disponible del recurso para su explotación. Ver Figura 22.

HAWAII

En Hawaii se ha visto el crecimiento de algas café, rojas y verdes, éstas crecen en charcos poco profundos donde crece el coral o también se encuentra formando alfombras en las lagunas. Un gran número de éstas algas ha sido usado por cientos de años y todavía son usados significativamente como artículo de alimentación. La mayoría son pequeñas y no son tan espectaculares en comparación a las algas que crecen en las costas americanas del Pacífico. En Hawaii son recolectadas a mano por ser de corto tamaño.

JAPON

Las algas café crecen también abundantemente en las aguas alrededor de Japón, especialmente

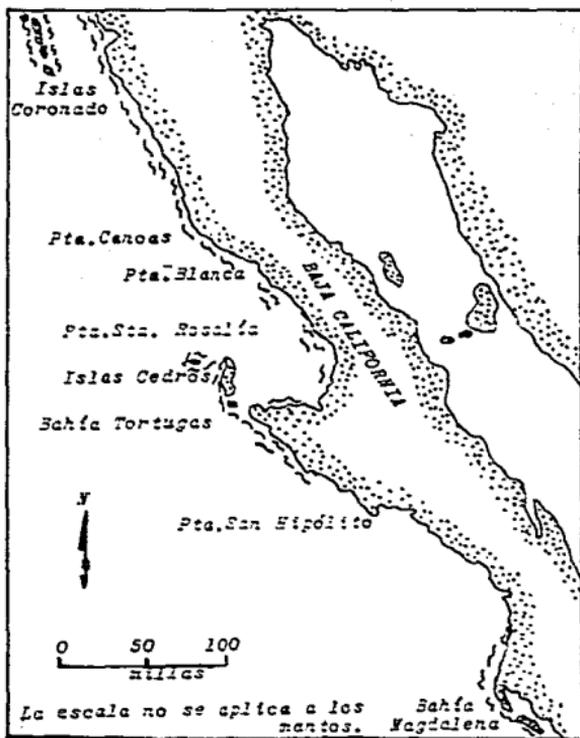


Figura 22. Mantos de sargazo localizados en la costa NW de Baja California. ⁴⁵

en el norte y se conocen un gran número de especies. Estas sin embargo no alcanzan las medidas de las americanas *Macrocystis* y *Nereocystis* y se parecen más a las Europeas. Los japoneses utilizan estas algas en cantidades considerables, y varias industrias están asociadas con el uso del alga. Estas algas café y otras crecen en aguas profundas a la vista de la costa donde forman extensas camas. Las principales especies que se encuentran son *Ecklonia cava* y *Laminaria spp.* La *Ecklonia* adulta en su parte central tiene una porción frondosa que soporta grandes hojas. En el Japón también existe *Alaria*.

NUEVA ZELANDA

Desde hace tiempo Nueva Zelanda ha tenido manifestada alguna actividad, considerando las posibilidades de recursos o fuentes de algas. No obstante, la actividad de procesar algas se ha ido discontinuando y por lo tanto su explotación también. El alga gigante *Macrocystis pyrifera* crece en las aguas alrededor de Nueva Zelanda en suficientes cantidades para tener valor económico y las principales camas han sido puestas en mapas para su localización. Hay otras algas café que pertenecen al género *Ecklonia*, la cual crece justo debajo de la marca más baja del agua y éstas se emplean medianamente. Cerca de la marca alta del agua existen otros tipos de algas que sirven para extraer el agar (Figuras 23 y 24).

AUSTRALIA

La *Macrocystis* gigante crece a lo largo de las costas del Este y del Sur o parte meridional de Australia y Tasmania, donde se cosecha y sirve como fuente de alginatos.



Figura 23. Mapa de camas de algas en Nueva Zelanda (*Macrocyctis* en el estrecho de Cook).²



Figura 24. Mapa de cama de algas en Nueva Zelanda (*Durvillea* o *Ecklonia* en el estrecho de Foveaux). 2

AMERICA DEL SUR

Camas de *Macrocystis* están ampliamente distribuidas bajo las costas del Perú hasta el Estrecho de Magallanes. En América del Sur hay varios países que utilizan las algas en escala comercial, muchos productos son hechos a partir de algas y si se tomaran más en cuenta podrían hacer una industria próspera. En las Islas Malvinas, así como a lo largo de las costas de Chile y alrededor de Cabo de Hornos siempre crecerán las algas más allá de la marca más baja de agua. Hay otras algas gigantes de la profundidad como *Lessonia* y *Macrocystis*.

AFRICA DEL SUR

Aquí existen en las costas oeste grandes cantidades de *Macrocystis* justamente al norte de Cape Town. La gran cama de esta alga es de 130 millas de largo. Asociadas con *Macrocystis* en Sudáfrica hay otras algas pertenecientes al género *Laminaria* (*L. pallida*), y también el "Sea bamboo" ó como *Ecklonia maxima* (*E. buccinalis*), ésta última se encuentra en cierta cantidad y podría ser cultivada. La *Ecklonia* evidentemente alcanza considerables medidas pues se han encontrado plantas de cerca de 33 pies de largo. Esta alga contiene bastante potasio. Las algas sudafricanas generalmente forman camas de 100 yardas o más de ancho. Se encuentran como franjas en las costas desde la marca baja del agua y son más comunmente abundantes y extensas en bahías protegidas que expuestas en las costas. *Laminaria pallida* domina en aguas frías y *Ecklonia* en tibias. *Macrocystis* en Sudáfrica es un género dependiente y se encuentra creciendo usualmente sobre la crilla al lado de los cinturones de *Ecklonia*, la cual le sirve de protección de la fuerza del mar. Es un tanto difícil entender esta distribución porque sobre las costas de América que dan al Pacífico la misma especie de *Macrocystis* es enteramente capaz de combatir la acción de las olas fuertes.

Las algas marinas en el mundo quizá pueden ser consideradas como zonas formadas por grandes árboles. En la temperatura del norte y aguas en zonas frías crecen grandes cantidades de algas café. En la zona central con aguas tibias se pueden encontrar grupos de algas pertenecientes a la *Rhodophyceae*, así como grandes zonas de algas café. La distribución de los principales lugares donde se industrializa el alga se han fijado en relación a la cantidad y lugar donde se encuentran las principales especies y centros de utilización de algas.

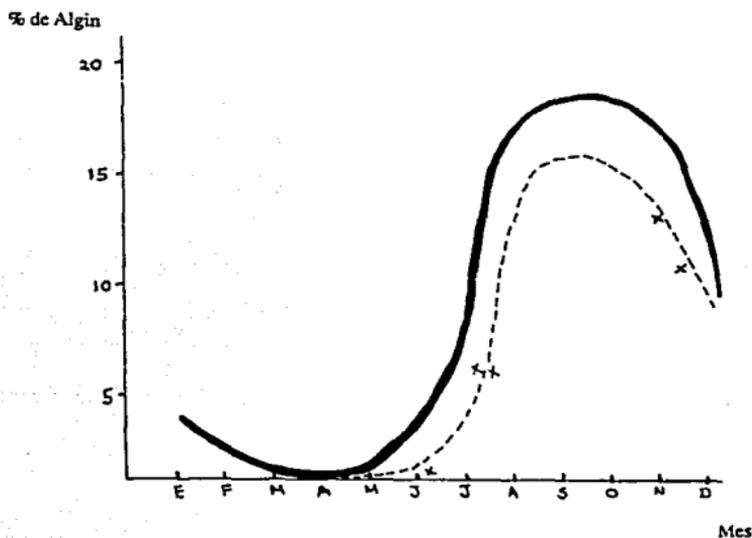


Figura 25. Variación con la estación del año de algin en *Laminaria digitata*.²

III.3.2. SINTESIS BACTERIAL DE ALGINATO.

Como se ha dicho anteriormente los alginatos pueden ser obtenidos de varias especies de algas marinas como *Laminaria digitata* y *Ascophyllum nodosum*. Últimamente se han estudiado bacterias que producen alginatos y ésto se ha visto que es otra fuente alternativa de obtención de este polímero.

III.3.2.1. Bacterias Productoras de Alginatos.

A) *Azotobacter vinelandii*

Azotobacter vinelandii, en común con otras especies del género *Azotobacter* son predominantemente mucoides, ésto se observó cuando se aislaron de su habitat que es el suelo natural y retuvieron éste caracter en el laboratorio. Se ha demostrado que *Azotobacter vinelandii* produce como polisacárido alginato. Anteriormente Cohen y Johnstone en 1964 identificaron ácido galacturónico como el principal componente de los exopolisacáridos de tres capas de *Azotobacter vinelandii*, con menores cantidades de glucosa, ramnosa, manuro lactona, acetato y material que reacciona positivamente con ácido tiobarbitúrico. No fué hecha la identificación rigurosa de ácido galacturónico, y es posible que la glucosa y ramnosa se deriven de un segundo polisacárido que fué separado posteriormente (1966). La ramnosa y el ácido 2—ceto—3—desoxigalaturónico se propusieron como los principales constituyentes del exopolisacárido de *Azotobacter vinelandii*, y por lo tanto hay alguna duda de sí todas las cepas de *Azotobacter vinelandii* producen alginato como exopolisacárido. Esto ha sido aclarado con investigaciones hechas para ver si lo anterior era cierto y se demostró que hay otras cepas de *Azotobacter* que producen exopolisacáridos diferentes a los alginatos.

B) *Pseudomonas aeruginosa*

En contraste a *Azotobacter vinelandii*, la mayoría de *Pseudomonas aeruginosa* ya aisladas, no son grandes productoras de exopolisacáridos. Las cepas obtenidas de *Pseudomonas aeruginosa* se han encontrado en asociación con condiciones patológicas, especialmente en infecciones del tracto respiratorio y acompañando a fibrosis quística. Cepas mucoides pueden ser aisladas también de cultivos de laboratorio de cepas no mucoides y éstas son resistentes a ciertas drogas como a la bacteriocina y resistentes también a fagos. Un determinante mucóide fué transferido de una cepa mucóide por conjugación, confiriendo así la habilidad de producción de exopolisacáridos a una cepa no mucóide de *Pseudomonas aeruginosa*. Se han aislado *in vivo* cepas mucoides provenientes de pacientes con fibrosis quística en el pulmón. La selección se basó en su resistencia a los medicamentos. Las cepas naturales aisladas son inestables y rápidamente cambian a formas no mucoides.

Se ha demostrado que el exopolisacárido producido por cepas mucoides de *Pseudomonas aeruginosa* aisladas de habitats naturales y las inducidas *in vitro*, es un polímero del alginato parcialmente acetilado. Con la excepción de el exopolisacárido de *Xantomonas campestris* que es comercialmente importante, los exopolisacáridos de otras especies de pseudomonas han recibido poca atención. Se demostró que el exopolisacárido producido por *Pseudomonas stutzeri* está compuesto principalmente de glucosa y manosa y el exopolisacárido de *Pseudomonas fluorescens* se compone enteramente de manosa. El polisacárido de cierta especie de *Pseudomonas* contiene glucosa, galactosa, acetato y piruvato en la proporción de 7:1:1:1.⁴⁵

III 3 2 2 Estructura y biosíntesis.

El alginato que proviene de algas tiene un co-polímero no ramificado con enlaces 1—4 entre el ácido β -D—manurónico y el ácido α -L—gulurónico. Los exopolisacáridos producidos por

Azotobacter vinelandii y *Pseudomonas aeruginosa* tiene la misma estructura básica de los alginatos que provienen de las algas pero difieren en que una proporción de los grupos hidroxilo en C₂ y/o C₃ están generalmente acetilados. El grado de acetilación de los polímeros bacteriales es variable, ésto se encontró en residuos de exopolisacáridos de *Azotobacter vinelandii*, mientras tanto Larsen y Haug (1971)⁴⁵ encontraron que el contenido de acetato varía en 1 de cada 5.7 residuos hasta unos niveles muy bajos como de 1 en 66 residuos dependiendo de las condiciones de crecimiento. El contenido de o-acetilo en el exopolisacárido de *Pseudomonas aeruginosa* varía con la cepa. Evidencias obtenidas de la degradación de alginato bacterial con enzimas liasa, han demostrado que los grupos o-acetilo están exclusivamente asociados con secuencias de ácido polimanurónico. Como en los alginatos provenientes de algas, la proporción de residuos de L—manuronato y D—guluronato así como en los polímeros bacteriales varía y los monómeros están arreglados en bloques.

Rutas biosintéticas.

El exopolisacárido es producido por *Azotobacter vinelandii* desde un monosacárido hasta disacáridos, incluyendo sucrosa, glucosa, fructuosa, lactosa, maltosa y manitol. Una ruta para la síntesis de alginatos por *Azotobacter* a partir de sucrosa ha sido propuesta basándose en enzimas detectoras. Evidencias disponibles indican que la sucrosa es transportada dentro de la célula por un sistema de enlace L—malato y partida por una invertasa intracelular en fructuosa y glucosa. En la mayoría de las condiciones de crecimiento se ha encontrado poca glucosa o fructuosa extracelular en el caldo de cultivo durante el crecimiento con sucrosa. El producto de alginato obtenido de la ruta biosintética a partir de hexosa-6-fosfato, es formado e interconvertido por las apropiadas hexoquinatas y hexosas—6—fosfato isomerasas, vía GDP—manosa y ácido GDP manurónico. Este último ácido esta implicado como un precursor de alginato en *Azotobacter vinelandii* en el cual el ácido polimanurónico es el producto polimérico inicial. La localización celular de las enzimas implicadas en la síntesis de polimanuronato no ha sido aún determinada y tampoco se sabe

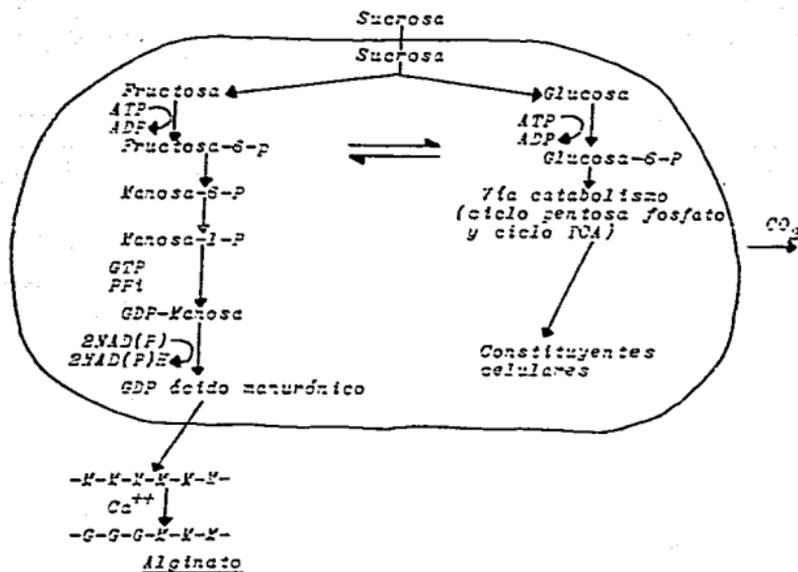


Figura 26. Metabolismo de *Azotobacter vinelandii* en relación a la síntesis de alginato.

si el poli-isoprenil fosfato actúa como cofactor en la polimerización tal y como se ha encontrado en los sistemas de síntesis de exopolisacáridos y lipopolisacáridos de otras bacterias.

Una ácido polimanurónico c-5-epimerasa se encuentra extracelularmente en cultivos de *Azotobacter vinelandii*, que cataliza la conversión de residuos de ácido manurónico a residuos de ácido gularónico en el polímero. Esta enzima, se ha encontrado en el alga marina *Pelvetia canaliculata*, y su actividad depende de los iones calcio. Al aumentar el tiempo de incubación y la concentración de calcio en el medio de crecimiento de *Azotobacter vinelandii*, fué posible aumentar el contenido de guluronato en el exopolisacárido obtenido de 18% a 67% del total de ácidos urónicos. Las propiedades del producto obtenido estarán dadas con respecto a las interacciones con el calcio y otros cationes divalentes. Ya es evidente que el ácido polimanurónico es el producto polimérico inicial. La inserción de grupos acenilo no es una parte necesaria en la biosíntesis de alginato. La ruta de la síntesis en *Azotobacter vinelandii* es similar a las de las algas marinas, pero mientras que el ácido GDP gularónico es posiblemente un intermediario en las algas, no se ha encontrado ninguna evidencia de que éste esté involucrado como intermediario en esta bacteria. Investigaciones hechas han determinado que la GDP-manosa pirofosforilasa y la GDP-manosa deshidrogenasa, están presentes en cepas mucoides de *Pseudomonas aeruginosa* indicando que este organismo posee una ruta biosintética similar a *Azotobacter vinelandii* y a las algas marinas.

III 3.2.3. Azotobacter Alginato Liasa

En adición a la síntesis de alginato, *Azotobacter vinelandii* produce una alginato liasa la cual cataliza la unión de la cadena poliurónica hasta producir una cadena terminando en un extremo reductor con un ácido urónico y por el otro lado con un extremo no reductor con un ácido urónico 4,5-insaturado. Esta enzima es específica para el polímero que contiene regiones de ácido manurónico. Su forma de acción es rápida, la viscosidad de la solución del exopolisacárido se ve

disminuida y hay un pequeño aumento en la presencia de residuos de ácido urónico 4,5—insaturado.

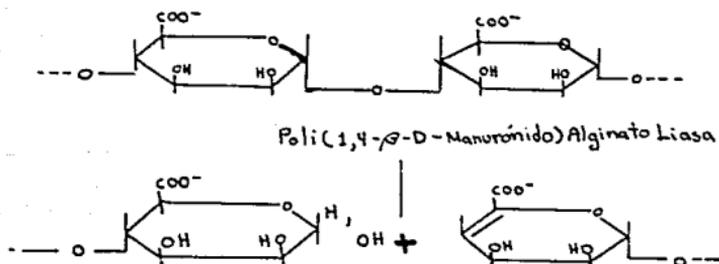


Figura 27. Modo de acción de la alginato liasa actuando sobre una región 1,4—polimanurónico para formar un polímero conteniendo ácido urónico 4,5—insaturado por el extremo no reductor y uno conteniendo un residuo de manuronato en el extremo reductor.⁹

Se ha observado la enzima en una bacteria identificada como un tipo de *Azotobacter vinelandii*, que crece sobre su propio exopolisacárido, sin embargo la naturaleza del exopolisacárido no ha sido investigada. Esta observación ha llevado a sugerir que junto con la presencia de la enzima alginato liasa, las funciones del alginato podrían ser de polímero de almacenamiento en *Azotobacter vinelandii*. Sin embargo, se ha fallado en obtener crecimiento de cepas productoras de alginato liasa de esta bacteria en alginato de sodio, un hallazgo que contradice

la sugerencia anterior. Por lo tanto, la función de esta enzima permanece incierta pero muy probablemente está involucrada en la liberación de la cadena de polisacárido durante la biosíntesis.

El caldo de cultivo de las *Pseudomonas aeruginosa* mucoides retiene la viscosidad durante el almacenamiento y el reactante tiobarbitínico no puede ser detectado durante el siguiente período de oxidación de los caldos de cultivo de *Pseudomonas aeruginosa* el cual indica que éstas no producen alginato liasa.

III.3.2.4. Posibles funciones del alginato bacterial.

Es interesante especular como las dos bacterias productoras de alginatos, una *Azotobacter vinelandii* que su habitat es en el suelo y fija nitrógeno y la otra *Pseudomonas aeruginosa* que es una patógena oportunista, debieran tener algo en común como las algas marinas, ya que tanto las bacterias como las algas producen alginato como polímero. En común con otros muchos exopolisacáridos bacteriales, el papel ó papeles que desempeña el alginato bacterial permanece incierto. Algo que sí se sabe es que la pérdida de habilidad para producir exopolisacárido no afecta la viabilidad de las cepas de *Azotobacter vinelandii* en el laboratorio.

El alginato ya fué identificado como componente de la pared celular en las algas café y también en el líquido intracelular de especies de *Laminaria* y *Ascophyllum*, pero se ha sugerido que también contribuye en la resistencia a la tensión y a la flexibilidad requerida por estas algas debido al turbulento medio ambiente en que se encuentran. Una función estructural del alginato se ha demostrado en quistes de *Azotobacter vinelandii* metabólicamente latentes. Hay evidencia de que es un componente importante en las regiones tanto central como exterior del quiste. Mutantes de *Azotobacter vinelandii* que no producen exopolisacárido no puedenquistarse. Otros papeles

sugeridos para los exopolisacáridos bacteriales puede ser el de almacenaje de fuente de energía de carbón, destoxicación de iones metálicos, actuando como obstáculo para la difusión de oxígeno, participación en interacciones bacteria — planta y bacteria — animal y protección contra fagocitosis. El exopolisacárido de *Azotobacter vinelandii* tiene la función específica de proveer a la bacteria de una capa hidrofílica cargada negativamente la cual sirve de protección contra ataques y condiciones ambientales adversas. Los hallazgos encontrados por la producción de alginatos por *Pseudomonas aeruginosa* están relacionados a la resistencia a antibióticos, fagos y bacteriocina, y adhesión de anticuerpos. Esto sostiene la sugerencia de que el alginato probablemente funciona como una barrera protectora general.

III.3.2.5. Ventajas y desventajas técnicas de la producción industrial del polisacárido por fermentación.

La producción del polisacárido por medio de la fermentación permite varias ventajas sobre los métodos tradicionales como por ejemplo:

- i) Uso de una materia prima bien caracterizada, barata y abundante.
- ii) Una habilidad potencial para ejercer control sobre el proceso sintético, esto es controlando parámetros tales como valores de pH, temperatura, composición del medio, composición del inóculo, tamaño del inóculo, mezcla, aereación de la mezcla y tiempo de fermentación. Dos objetivos diferentes pueden tener importancia en el control de fermentaciones. El primer aspecto es el de mantenimiento de las especificaciones del producto a través del control del proceso, por ejemplo la habilidad para reproducir fermentaciones para sintetizar un producto dentro de límites definidos. El segundo aspecto es el control en la manipulación para obtener cierto tipo de productos, por ejemplo la habilidad para producir gomas microbiales teniendo diferentes estructuras moleculares y también diferentes pesos, a través de cambios específicos en las condiciones de fermentación.
- iii) La posibilidad de usar técnicas de recuperación.

- iv) Una gran flexibilidad para escoger el sitio de producción.
- v) El uso de producción continua de polímero dando altas productividades.

Por otro lado hay otros problemas técnicos o desventajas sobre los métodos tradicionales. Estos son principalmente debidos a la alta viscosidad de los caldos de fermentación y esto conduce a: uso de mayor energía para la agitación debido a la alta viscosidad en el cultivo, dificultad para remover células de el cultivo, y mal mezclado y aereación, lo cual conduce a una limitación de oxígeno y baja la productividad.

III.4. CULTIVO DE LAS ALGAS PRODUCTORAS DE ALGINATOS.

Se da el nombre de cultivo a aquellas poblaciones que pueden mantenerse indefinidamente en condiciones artificiales. Esto constituye un auxiliar imprescindible en el estudio científico de las algas. Al llevarse un material de algas de su medio natural, a un laboratorio, este comienza inmediatamente a alterarse en estado y composición. La competencia entre especies es una de las dificultades mayores que se presentan para mantener una población mixta, por lo tanto solo pueden obtenerse cultivos exitosos separando las distintas especies. Según sus características se pueden distinguir, cultivos unalgales (a partir de un solo individuo), y cultivos puros, cuando en el mismo se eliminan todos los demás organismos inclusive las bacterias.

Es importante para cultivar una especie dada, conocer su distribución en la naturaleza, no solo para obtener el material deseado de ellas como ácido alginico de algas café ó pardas, sino tambien porque el conocimiento de sus necesidades ecológicas facilita la elección del medio de cultivo, la determinación del pH, temperatura, nutrientes, etc., que deben mantenerse. Las dos condiciones que deben cumplirse para hacer cultivos es aislar la forma que interesa e inducir la a multiplicarse. El aislamiento directo es posible en aquellas especies que se presentan en la naturaleza en grandes poblaciones.

El cultivo de algas principalmente para consumo humano, constituye una industria tradicional aún en expansión en el Oriente, especialmente en Japón. Cada día se presta mayor atención a la extensión de ese sistema en varias partes del mundo con fines tanto industriales como alimentarios, dado que los abastecimientos de algunos tipos de algas naturales no son suficientes para atender la creciente demanda, y muchos de los principales recursos aún no explotados de algas se encuentran en zonas remotas, de difícil acceso o costosas de explotar.

La mayoría de las algas producen un número enorme de esporas y pueden multiplicarse notablemente si se mejoran las condiciones de cultivo. Para ello es necesario prestar atención a varios factores. Ante todo es preciso escoger habitat protegido, exento de contaminación y que reúna características hidrográficas adecuadas. Hay que proteger a las algas contra peces depredadores, erizos de mar y otras plagas y parásitos. El transplante de las plantitas ha de hacerse con gran cuidado y la recolección debe organizarse de manera que se mantenga la productividad máxima. Para que el cultivo de las algas proceda satisfactoriamente es fundamental conocer a fondo la biología de la planta y sus procesos reproductivos.

Los principales sistemas utilizados, principalmente en Japón, son dos: el cultivo en cuerdas y la "siembra" de piedras. Con el primer método, se sumergen en primavera cuerdas de fibra sintética en tanques con algas fértiles. El enorme número de esporas liberadas se adhieren a las fibras que se fijan en marcos y se almacenan en tanques hasta finales de otoño. Cuando las plantitas han alcanzado un milímetro de longitud aproximadamente, se trasladan a balsas flotantes en el mar. Para el cultivo de la alga parda *Undaria* ("wakame"), se observa que crece rápidamente durante el invierno en aguas frías y se recoge cuando ha alcanzado cerca de un metro de longitud. Para el cultivo de "wakame" se necesita poca mano de obra. En zonas septentrionales pueden obtenerse rendimientos de unos 10 kg de algas húmedas por cada metro de cuerda de cultivo, y en los distritos más cálidos, la mitad aproximadamente. En las zonas donde crecen libremente grandes cantidades de *Undaria*, la colocación sobre el fondo marino de grandes piedras o bloques de cemento, contribuye a la fijación de las esporas y al consiguiente crecimiento de las plantitas.

También se cultivan en Japón grandes cantidades de *Laminaria* ó "kombu", utilizando las mismas técnicas de colocación de piedras y cultivo en cuerdas. El cultivo de *Laminaria*, sin embargo difiere de los otros dos por el uso de dinamitu para mejorar los sustratos y eliminar las malas hierbas. La propagación de *Laminaria* tiene también una larga tradición en China.

Druehl (1972)³⁵, hace notar un método chino peculiar para fertilizar *Laminaria*: se ponen plantas jóvenes de esta alga en fase de crecimiento en botellas alargadas y porosas de barro cocido llenas de nutrientes y agua de mar, que a su vez se colocan dentro de estructuras (en forma de cesto) hechas de varas de bambú, que se sumergen en el mar a un metro de superficie. En Francia se examina la posibilidad de cultivar el alga gigante *Macrocystis pyrifera*, para disponer de las nuevas materias primas que son urgentemente necesarias para la producción de alginatos

Los temores iniciales por los efectos que tendría en el ecosistema regional la introducción de especies extrañas al hemisferio norte, en especial el temor a una proliferación incontrolada, parecen haberse disipado, y se cree que la concesión de permiso para un programa experimental de cultivo es inminente, así como ya varios programas de cultivo se realizan en varias partes del mundo.³⁵

IV. METODOS DE EXTRACCION.

IV. 1. PROCESOS INDUSTRIALES.

IV. 1. 1. INTRODUCCION.

El ácido algínico así como sus sales fueron usados en cierto grado en la guerra de 1914 — 1918 en la Columbia Británica para la manufactura de potasio y de algina. Esta fábrica usó 30 — 40 toneladas de alga húmeda diaria. Durante la misma guerra los alginatos eran preparados también en Tasmania a partir de *Macrocystis* y en Nueva Gales del Sur a partir de *Ecklonia*. Sin embargo, el propósito de ésto nunca fué declarado. La manufactura cesó después de la guerra.

En los E.U.A., se encuentran sobre las costas del Pacifico *Macrocystis* y en menor extensión *Nereocystis* y *Pelagophycus*. Estas forman la materia prima y son cortadas por cosechadores mecánicos. La extracción fué hecha originalmente desde sus comienzos por la Hercules Powder, Co., en el período de 1914 — 1918. Más tarde la Kelco Co., comenzó a operar en 1929 y es hasta nuestros días el mayor productor del mundo. Sobre las costas del este la Algina Corporation empleó *Laminaria* y en 1961 la Scotia Marine Products estableció una industria haciendo uso de *Ascophyllum*. La industria de alginatos de Reino Unido usa *Laminaria hyperborea* y en menores cantidades otras especies de *Laminaria*, junto con *Ascophyllum*. *Laminaria digitata* es la materia prima que viene de Francia y Marruecos y es usada por la Alginate Maton (industria que cambió de nombre recientemente), y Nouryland S.A.R.L. Las mismas especies junto con *Ascophyllum* son usadas en Noruega por dos industrias: A/S Protan y A. Smith & Zoon. Antes de la Segunda Guerra Mundial en 1939 se comerciaron productos que eran producidos en América. Primero se produjo un alginato impuro llamado "Tiss-tang" mientras que "Amorine" fué una preparación de alginato de amonio. En Europa ambos se usaron en su estado seco y húmedo (fresco). A pesar de las variaciones climatológicas que dificultan la cosecha de algas, los proveedores de éstas han sabido superar tales adversidades. En 1898 en Inglaterra se patentó un método para conservar

pilas de algas por medio de gases pesados, pero actualmente se usa el dióxido de azufre, en éste caso el algin es más viscoso que el obtenido de material fresco. En Japón la manufactura empezó en 1940 y por 1962 ya había cuatro industrias produciendo aproximadamente 1,200 tons de alginatos anualmente. Especies de *Laminaria*, *Eisenia bicyclis*, *Ecklonia cava*, *Sargassum horneri* y *S. patens* son las principales algas usadas como materia prima. Chile ha estado experimentando con la producción de alginatos en pequeña escala, usando *Durvillea*. En Tasmania existe la explotación de *Macrocystis* que se remonta desde 1964.

Uno de los métodos más simples para la obtención de ácido alginico es macerar el alga con ácido clorhídrico diluido para remover cualquier sal mineral. Gless (1932)² consideró el material obtenido de este primer tratamiento con ácido como alginato crudo (alginato bruto). El ácido alginico puede entonces ser extraído usando una solución de carbonato de sodio. Durante tal tratamiento los tejidos se hinchan y pierden su forma. La solución resultante, la cual es viscosa, es filtrada y la algina es precipitada por tratamiento con más ácido. El material crudo es filtrado, separado y lavado, obteniendo por un lado ácido alginico y por el otro las sales de Glauber. Dillon (1938)² describió otro método sencillo para la preparación de ácido alginico. El método consiste en una primera extracción hirviendo el alga por corto tiempo para remover la fucoídina. Posteriormente el alga es remojada en ácido clorhídrico diluido por un día, y finalmente el ácido alginico es removido con amoníaco.

El alga húmeda fué más comunmente usada en las extracciones pero se consideró que la máxima extracción era obtenida si ésta se hacía a partir del alga seca. Las industrias prefieren por otro lado usar alga fresca para evitar las dificultades por costo de secado. Barry y Dillon (1936)², describen un método con técnicas elaboradas de diferentes modos, en el cual se obtiene ácido alginico puro.

El primer método de producción descrito anteriormente se basa en un "proceso de lixiviación" que fué propuesto por Stanford (1884) a finales del siglo. El proceso general de lixiviación se muestra en la Figura 28. Los métodos comunes de producción de algina en los E.U.A. están basados en modificaciones de los procesos patentados por Green (1936), y por Le Gloahec y Herrer (1938), usados por la Kelco Co. de San Diego, California, y por la Marine Colloids Inc. de Rockland, Maine, respectivamente.

IV.1.2. PROCESO PRIMARIO

En el proceso húmedo original de Stanford²⁶ el algín era obtenido como subproducto en la fabricación del yodo y del potasio, que permitía a las fábricas escocesas utilizar las algas como materia prima para competir con la industria del yodo norteamericano. Después de un tratamiento con agua fría, el alga *Laminaria* se digiere por 24 horas con un décimo de su peso en carbonato de sodio. La masa viscosa resultante se filtra por bolsas de lino grueso. Se agrega ácido sulfúrico o clorhídrico y el ácido alginico precipita como una masa gelatinosa de color gris claro. El ácido se lava, prensa y seca, constituyendo el producto primario del proceso de Stanford. El producto se puede vender así o como la sal de sodio, calcio o amonio; obtenidas al disolver el ácido en el carbonato correspondiente. El proceso original de Stanford ha sido mejorado por varios investigadores de diferentes países. En E.U.A., existen en el presente dos procesos patentados. Uno de éstos representado por el proceso frío de Green de la costa del Pacífico y el otro por el proceso de Le Gloahec-Herrer del Atlántico, como ya se ha mencionado anteriormente.

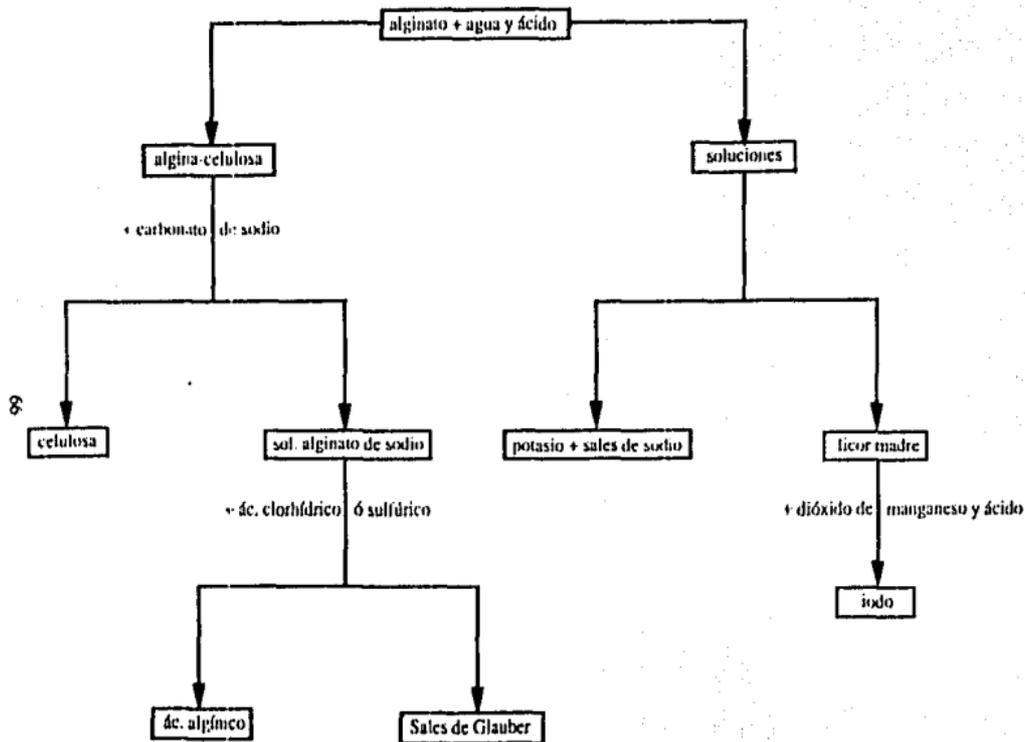


Figura 28. Esquema de lixiviación propuesto por Stanford

IV. 1. 3. PROCESO FRIO DE GREEN

El proceso Green se lleva a cabo en frío a 10 °C (50°F) (Green 1936)². *Macrocystis pyrifera* es cosechada y se lixivia en forma fresca por varias horas en una dilución de ácido clorhídrico al 0.33% para reducir el contenido de sal. Posteriormente se escurre y se desmenuza o macera. El macerado se digiere con una solución al 2 — 2.5% de carbonato de sodio y se produce una masa gelatinosa la cual es redigerida (30 minutos) con más carbonato de sodio. En seguida es desintegrada en un molino de martillo. A la mezcla anterior se le agregan 6 volúmenes de agua caliente manteniendo el pH entre 9.6 y 11 (el agua es tratada para evitar dureza) con el fin de facilitar el filtrado. Después de la clarificación y el filtrado, la solución de alginato de sodio es tratada con cloruro de calcio (sol. al 10%) para precipitar el alginato de calcio. El alginato de calcio recobrado es convertido a ácido algínico por tratamiento con ácido clorhídrico al 5%. Después del lavado y la purificación, el ácido algínico puede ser convertido al tipo de sal desecada por tratamiento con el carbonato, óxido o hidróxido correspondiente. La sal obtenida se seca por los métodos usuales. El diagrama de bloques del proceso se muestra en la Figura 29.

IV. 1. 4. PROCESO DE LE GLOAHEC—HERTER

El alga *Laminaria* seca o fresca es lixiviada con una dilución de cloruro de calcio, en seguida se lava para remover el material soluble, como manitol, sales y otros. El residuo puede ser nuevamente lavado con ácido clorhídrico diluido al 5% para remover cualquier residuo de sales alcalinas. El alga es entonces digerida a 40 °C (104 °F) por 2 horas con 2 volúmenes de carbonato de sodio al 4%, mientras se mezcla mecánicamente hasta obtener una pasta homogénea. Esta pasta es diluida con agua y agitada nuevamente mientras se introduce aire vigorosamente para producir una emulsión. Después de 6 — 10 horas la celulosa emerge a la superficie y se puede

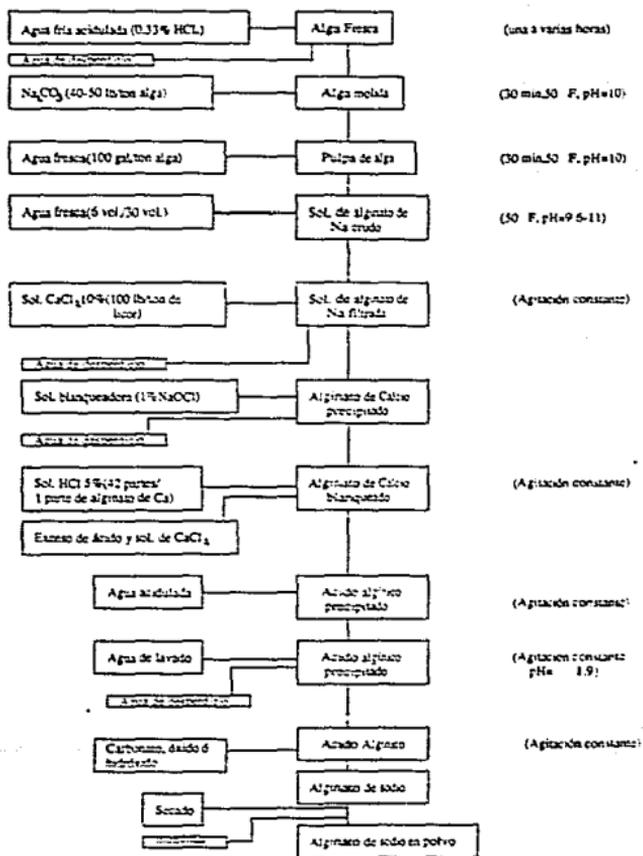


Figura 29. Diagrama de Bloques del proceso frío Green para la manufactura de algin. ²

entonces remover. La solución que contiene el alginato de sodio crudo se decolora (con gelatina absorbente como alúmina hidratada, sílica gelatinosa o alginato de aluminio) y clarifica por filtración y finalmente se trata con ácido clorhídrico para precipitar ácido algínico. Este tratamiento debe de mantenerse a pH 2.8 — 3.2. Finalmente el ácido algínico es convertido a la sal deseada por tratamiento con carbonato metálico, óxido o hidróxido. El proceso de Le Gloahec—Herter se muestra en la Figura 30.

NOTA: En la etapa de decoloración de este método las proporciones usadas son 20 — 25 partes de la gelatina a 100 partes del material alginoso seco. La gelatina puede ser removida por centrifugación y puede ser recobrada por varios métodos. También la decoloración puede llevarse a cabo usando formaldehído, ácido tánico o coagulantes proteínicos. Si se usa formalina, ésta es agregada antes de la digestión con la solución de carbonato de sodio anhidro, y después de que la mezcla ha estado por una hora el alga es sacada y almacenada de 15 a 21 días. Después la solución de carbonato es agregada, solo la sustancia gelatinosa es disuelta y detrás de ella los pigmentes residuales compuestos por la mezcla de proteína—celulosa.

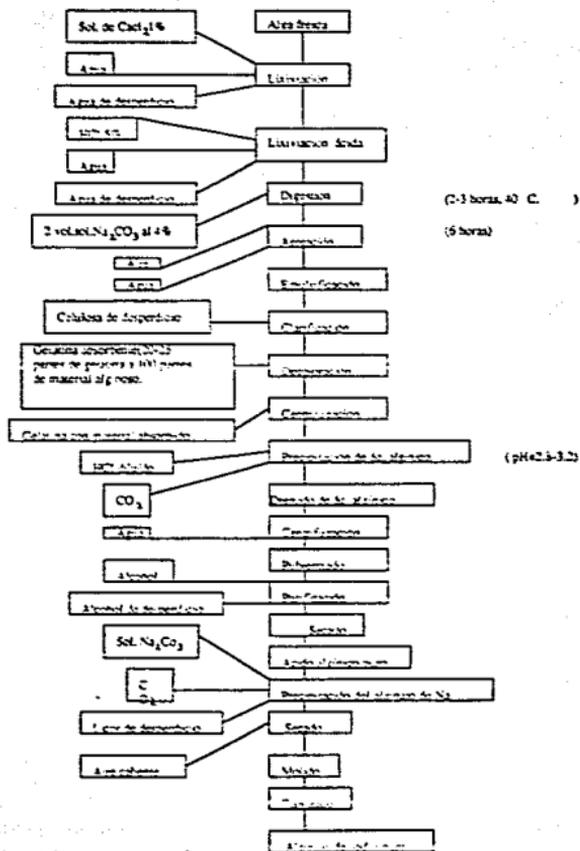


Figura 30. Diagrama de bloques del proceso de Le Gloaghec-Herter para producir alginate.

IV. 2. MAQUINARIA Y EQUIPO.

RECOLECCION

La mecanización de la recolección se ha desarrollado sobre todo en California, donde *Macrocystis* crece en vastas zonas de hasta una milla de ancho y varias millas de longitud. Para recoger las algas se utilizan barcas con motor, especialmente construidas y equipadas con máquinas segadoras submarinas. Las primeras embarcaciones de este tipo podían transportar unas 300 toneladas de algas frescas y la segadora estaba montada en proa. Los modelos posteriores llevan la segadora a popa y tienen mayor capacidad de carga, Figura 31. En California al igual que en otras zonas, la recolección de algas se controla por un sistema de licencias y/o derechos. Está establecido que no se corten las algas a más de 4 pies (es decir 1.25 m aproximadamente) por debajo de la superficie del agua. Estas plantas crecen con tal rapidez que con ese sistema son posibles tres cosechas al año. Con una tripulación de cuatro personas pueden recogerse hasta 125 toneladas de algas en el transcurso de cuatro a cinco horas. Embarcaciones similares se utilizan para explotar la otra alga gigante, *Nereocystis*, que se encuentra también en cantidades considerables en las aguas frías situadas frente a las costas occidentales de Canadá, Alaska, Sudamérica, Nueva Zelanda y Tasmania.

Otra alga parda de menor tamaño, *Ascophyllum nodosum*, que crece en la zona de mareas, en aguas poco profundas, frente a Canadá, las Islas Británicas, Noruega y Francia, se recoge a mano cuando queda descubierta por la marea. La recolección se efectúa desde pequeñas embarcaciones o desde la costa (Figuras 32, 33, 34), aunque se reporta que en Nueva Escocia se ha utilizado la marea alta para recoger *Ascophyllum* mientras flota en el agua con una embarcación similar a la que se utiliza para la recolección de *Macrocystis*. La alga *Laminaria* crece solo en fondos duros y rocosos, a profundidades de hasta 25 m. Como son plantas que raras veces superan a los 4.5 m



Figura 31. Barco usado para cosechar algas.⁶

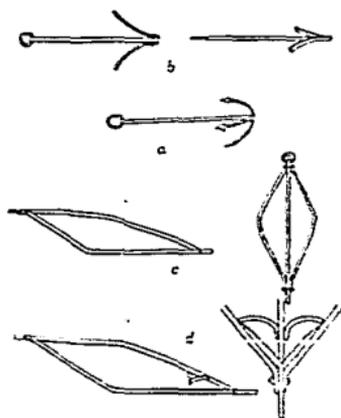


Figura 32. Diferentes tipos de ganchos para inspeccionar las camas de *Laminaria*.⁶

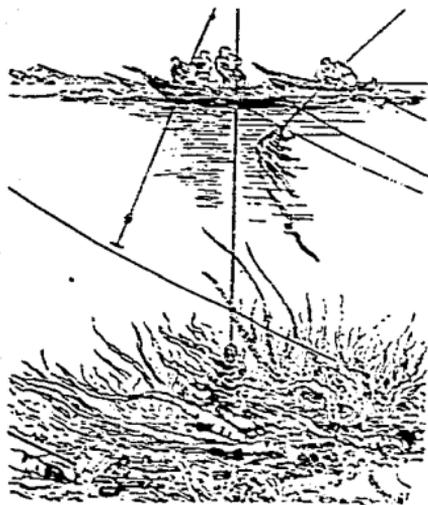


Figura 33. Cosecha de algas con palos largos y anclas pequeñas.

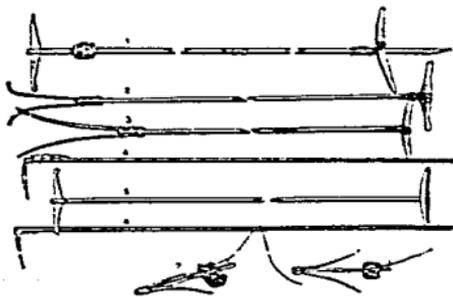


Figura 34. Diferentes formas de ganchos usados para la cosecha.

de longitud, la recolección con medios mecánicos son extremadamente difíciles, aunque se ha intentado con dos sistemas: segadoras montadas en dragas y un sistema de rastra continua. (Figuras 35 y 36). Otras especies como *Laminaria digitata* que crece en aguas menos profundas, puede cosecharse a mano durante la marea baja o con garfios o rastrillos de mango largo, accionados desde pequeñas embarcaciones, Figura 32. Pero la mayor parte de la recolección de *Laminaria* se efectúa después de la recolección de algazos, especialmente en el caso de *L. cloustoni* en las costas norte del Atlántico. En invierno cuando comienza el período vegetativo, se desarrolla en el estípite de *Laminaria* una nueva expansión laminar como frondes, mientras la lámina vieja va muriendo gradualmente y termina por separarse de la planta. Este proceso de muda hace que los temporales de primavera saquen regularmente los algazos a las costas vecinas, donde es posible recogerlos fácilmente. La enorme mayoría de las algas se recoge aún a mano, y en muchos de los principales países productores del hemisferio norte estos métodos de recolección exigen gran cantidad de mano de obra y resulta cada vez más costoso y lento.

En México la empresa Productos del Pacífico que en realidad es solo un barco sargacero de diseño especial con 33.52 m de eslora, 9.75 m de manga y 2.70 m de puntal (construido en un astillero de Mazatlán, Sinaloa, cerca de instalaciones en tierra en el puerto de Ensenada) se concreta a la recolección del sargazo gigante (*Macrocystis pyrifera*). El sargazo es vendido como materia prima al mercado de E.U.A. donde se entrega en el puerto de San Diego en el vecino estado de California a la empresa Kelco, Co.

Uno de los principales problemas que se afrontan en Europa es la colección de la materia prima. La producción de alginatos requiere de grandes cantidades de algas y por lo tanto es necesario cosechar mecánicamente. Desafortunadamente las algas en estas áreas no son tan grandes como las algas gigantes del Pacífico, así que los cosechadores de los modelos americanos no pueden ser utilizados. Sin embargo, recientemente se reportó que hay nuevos cosechadores

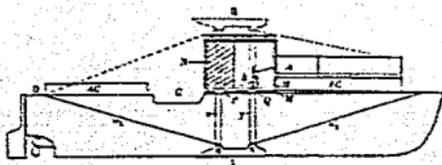


Figura 35. Corte del esquema de un barco sondeador de camas de *Laminaria*.²



Figura 36. Mapa grabado de un sondeo.²

que han sido desarrollados en E.U.A. y Noruega. En Rusia hay varios tipos de cosechamiento mecánico: uno de ellos utiliza un bote con cuchillas cerca del fondo y con un transportador de hierba. Otro tipo macera en la zona donde crecen y tiene un sistema para levantar la hierba y subirla a un transportador. Un tercer prototipo usado tiene una red barredora sobre ruedas que viaja sobre el fondo. Una compañía Británica ha experimentado el uso de cortadores que recolectan con mangas y son remolcados a la orilla, para ver si efectivamente son factibles de usar dichos prototipos. Unas cajas con redes han sido probadas junto con cuchillas que cortan la planta desde el fondo y después al flotar el alga es colectada dentro de una red. El tipo de redes usadas dependerá de la cantidad de alga cosechada y de lo largo del tiempo de la pesca y la rastra de la alga. Un método de cortar y succionar fué probado pero tenía sus desventajas.

Cuando la tirada se presenta con gran cantidad de algas, es importante negociar rápido su venta antes de que el alga decaiga o se drague hacia el mar. Desafortunadamente parece ser que no hay condiciones específicas con las cuales se pronostiquen vientos que hacen que muchas veces se draguen hacia el mar las algas de la tirada.

SECADO

Para ciertos procesos se requiere el alga en forma seca. Para el secado natural las algas limpias se extienden en bastidores portátiles, plataformas de madera ó superficies rocosas limpias. En métodos artificiales de secado se usan secadoras de tambos calentados con llama, que se usan sobre todo en la costa oriental de los E.U.A., Canadá y Francia. El equipo es costoso pero permite secar las algas independientemente del estado del tiempo y además se ha demostrado que con materias primas secadas artificialmente y en condiciones controladas es posible obtener un extracto mucho más uniforme. Para las algas pardas se estima que el índice de extracción es mayor con

algas secas que con las húmedas. Cuando es necesario almacenar algas húmedas, puede reducirse el peligro de deterioro utilizando dióxido de azufre ó rociándolas con una solución de formaldehído.

V. USOS DE ALGINATOS.

V.1. ALGUNOS USOS GENERALES.

Actualmente los alginatos han encontrado usos en áreas muy diversas como la alimentaria, farmacéutica, textil, pinturas y otras. En la tabla 7 se presentan algunos de los campos más comunes en donde los alginatos son usados. A continuación se describe en forma más detallada las aplicaciones más sobresalientes.

Las sales solubles, especialmente la sal sódica del ácido algínico, son usadas en la industria textil porque forman un excelente revestimiento y pulido en el material. Una preparación de la sal de sodio y amonio se conoce como Norgine, usada y manufacturada por la Norgine Company en Aussing en Bohemia. Norgine fué considerada particularmente importante en la industria textil. Las sales alcalis solubles tambien pueden ser usadas como un espesante para colorantes que son empleados en la impresión de telas, y como endurecedor y adhesivo para juntar los hilos en el tejido. Son usadas solas ó en mezclas con almidón ó goma tragacanto. Las sales también se utilizan en el esmaltado y emparejamiento ó calibrado en la industria del papel y cartón. Otros usos para las sales solubles son como adhesivos en la manufactura de tabiques (comprimido). Otros posibles usos potenciales dependen del poder de emulsificación de las sales, por ejemplo: en pinturas hechas con emulsiones de caseína. Por las propiedades de suspensión el alginato de sodio es usado en medicamentos, como en penicilina, también se usa en sustancias pulidoras, pinturas, cosméticos, insecticidas y productos farmacéuticos.

En la industria de pinturas sus principales funciones son: 1) suspensión de pigmentos, 2) estabilización de la emulsión, 3) mejoramiento de las propiedades reológicas de pinturas, 4) provee de una capa en la superficie pintada, y 5) mejoramiento de la cobertura. Las pinturas que contienen alginatos se afectan poco por los cambios drásticos de temperatura.

Tabla 7. Algunos de los productos en los cuales se usa alginatos (publicado por la Kelco Co.).²

PRODUCTOS FARMACEUTICOS

tabletas de aureomicina
tabletas de triple sulfá
tabletas de antiácidos
tabletas de compuestos de aspirina
laxativos
pasta de dientes
supositorios
emulsiones de aceites minerales

suspensiones de terramicina
suspensiones de penicilina
suspensiones de sulfá
polvos hemostáticos
componentes de impresiones dentales
componentes de impresiones ortopédicas
geles para cirugía

PRODUCTOS ALIMENTARIOS DIVERSOS

aderezos de ensaladas
alimentos congelados
dulces
jarabes

merengues y cubiertas
concentrados de naranja
pudines

GOMAS

terminado de artículos
aislamiento eléctricos
amortiguadores de espuma

llantas
recubrimiento para pañales de bebés
alfombrado de autos

PRODUCTOS TEXTILES

compuesto usado en algodón y rayón

pastas de impresiones textiles

PRODUCTOS DE LECHE

helados
leche con chocolate
queso

sorbetes
esterilizar crema
mezcla de helado seco

ADHESIVOS

bolsas de papel
recipientes de envasado
calcomanías

pizarrones
tapas engomadas

PRODUCTOS DE PAPEL

paquetes para comida
paquetes para detergentes
cartones para mantequilla
tablas de aislamiento

jabones farmacéuticos
envases de leche
envases para alimentos congelados
envolturas de alimentos

PRODUCTOS DIVERSOS

pinnas
efectos o artículos de porcelana
pulidores de autos
proceso del azúcar de remolacha
separadores de platos de baterías

vidriado de cerámica
terminación de pieles
emulsiones de cera
cemento para las tablas de pared (juntas)
compuestos de calderas

Quando las sales solubles han sido convertidas a sales insolubles, se pueden usar para la producción de telas impermeabilizantes en tiendas de campaña y lonas. El alginato de aluminio amoniacado es empleado en esto porque se insolubiliza después de secado. Las sales insolubles son flexibles mientras están húmedas por lo que pueden también ser empleadas en la preparación de plásticos, fibras vulcanizadoras, linoleum e imitaciones de pieles. Otros usos han sido encontrados para estas sales como en la clarificación de soluciones de azúcar y aguas minerales. Los alginatos de cobre y mercurio se consideran componentes valiosos en pinturas que se usan bajo el mar por su carácter insoluble. Esta última aplicación sin embargo, es una que todavía necesita de más investigación. Todas las sales de metales pesados insolubles pueden ser disueltas en amoniaco que al evaporarse produce una capa impermeable que puede ser usada como barniz. El alginato de cobre amoniacal ha sido empleado con éxito en Francia impregnando y preservando madera. Otro uso importante de los alginatos es como un latex cremoso y agente estabilizante en la producción de hule de fuentes naturales. Para este proceso se ha encontrado que la mejor sal es la de alginato de amonio.

La sal de calcio insoluble pronto forma geles y sirve para formar películas. Si a una solución de este tipo se le agrega una pequeña proporción de ácido tánico y se mezcla agitando violentamente, y la emulsión se vacía sobre un vidrio ó superficie pulida, va a dar a una capa delgada transparente que se asemeja al celofán. Este producto es barato y a diferencia del celofán casi no es inflamable y no llega a ser del todo quebradizo. A este mismo tipo de alginato se le puede mezclar con resinas ó lacas produciendo un hule. Para este propósito el alga es tratada con carbonato de sodio, formalina y corteza tostada a la cual se le agrega ya con hule, resinas ó pegamento.⁶ Este producto puede ser buen sustituto para el linoleum. El alginato de calcio con otro alcali es llamado "tragaya" y es un sustituto para la goma tragacanto.

Una modificación de la producción de el ácido alginico ha sido usada en pequeña escala en

Galway, para producir una masa dura que puede ser usada como plafones para paredes ó techos. Para este proceso se deja que el alga se pudra hasta que la algina sea degradada o haya desaparecido completamente. Posteriormente se agrega ácido y los alginatos remanentes son precipitados dejando una solución de sales inorgánicas. La masa orgánica precipita y es finalmente hervida con álcalis para producir dicha masa dura.

Un uso potencial más importante para el algin consiste en la producción de la fibra artificial. Un proceso propuesto sería: Forzar extracto alcalino a través de un orificio formando un hilo viscoso que después puede ser hilado en un baño conteniendo una mezcla de furfural, sosa cáustica, formalina y otras sustancias. Las soluciones de los alginatos solubles son suficientemente viscosas como para ofrecer un conveniente hilado. Los experimentos relacionados muestran que la mejor solución para la producción de un alginato hilable es una solución de 7.5 — 8% de alginato de sodio. Se ha encontrado que la fuerza y extensibilidad de la seda artificial (rayón) de alginato de calcio, crece al aumentar la viscosidad de la solución hilada. El alginato de sodio puede ser más estable y durar almacenado sin perder su fuerza durante treinta semanas. El descubrimiento de que el alginato de berilio es resistente al jabón y al carbonato de sodio, fueron importantes porque ahora se fabrican hilos con este tipo de alginatos que tienen gran importancia.

Actualmente los alginatos tienen un amplio campo de aplicación como goma natural. Otra de las aplicaciones es en el congelamiento rápido de pescado en el cual funciona formando una cubierta sobre el pescado y previene la rancidez. Esto es particularmente útil para recubrir filetes de atún y caballa. Una solución de alginato de sodio al 5% es usada en la fabricación de jamón.

Los alginatos también se han usado para la fabricación de vidrio no astillable, espesante de asfalto y en la producción de cierto tipo de cemento, almacenamiento de bacterias, en la producción de insecticidas como el DDT y nicotina, fungicidas, en tinta para impresiones y en cartuchos de

cápsulas detonantes. La leche seca y el polvo de cocoa mejoran su solubilidad al ser suplementados con alginato.

El uso de los alginatos se ha extendido en medicina y odontología. Los alginatos han reemplazado en amplios campos a la goma tragacanto y a otras gomas naturales por ejemplo en la fabricación de gelatinas lubricantes con poca grasa. Como el agar, el alginato puede ser usado como ligante en la producción de pildoras y pastillas, y para emulsificar el petrolatum que es base de ungüentos. Los alginatos no son atacados por los jugos digestivos del estómago y solo se disuelven en el intestino. Por lo tanto, el recubrimiento por alginatos es usado para administrar medicamentos que deben ser aplicados a nivel de intestino. Ya desde algún tiempo se recomendó el uso del ácido algínico en su forma con iodo para las cápsulas de aceite de hígado de bacalao porque hace el sabor menos desagradable.

Los alginatos ya reemplazan en cierto grado al agar en la fabricación de moldes y modelos dentales. En el mercado hay un producto llamado "Zelex" que es usado en Gran Bretaña ya que facilita el trabajo por su tiempo de fijación de 4.5 minutos. Este producto es fabricado con alginatos y se usa para moldes dentales. Otro uso dental es como recubridor para dentaduras hechas de resinas acrílicas. En los Estados Unidos de América un agente hemostático marcado como "Hemo-pack", fué producido para usarse en el control del desangramiento en operaciones. El Hemo-pack está fabricado en forma de gasa que se puede dejar en el cuerpo, donde gradualmente se disuelve y es transportado fuera por fluidos corporales. La algina es probablemente el producto de alga más usado en la industria de cosméticos. Este es usado como base en cremas, gelatinas, sprays para cabello, tintura para pelo, etc. Este también sirve como agente para la dispersión en cremas de afeitar y en shampoos.

El uso creciente de la algina empezó a partir de los derivados orgánicos, como por ejemplo el

alginato de trietanolamina y alginato de propilenglicol. Este último puede ser usado para clarificar cervezas ó como suavizador de aguas.⁶ Cuando el alginato se mezcla con material de silicio inerte y ácido sulfúrico concentrado, éste forma un absorbente de color eficiente para decolorar, líquidos. Otro uso importante de los alginatos es como sellador de poros formados en pozos petroleros y cimientos de presas, etc. Algunas de las sales de alginato ejercen un efecto oxidante como el peralginato de sodio, y así pueden ser utilizados para blanquear y lavar. El jabón que contenga la sal de magnesio puede ser usado en el agua dura, o aún en agua de mar. El alginato crudo puede ser usado como, suavizador de agua en calentadores cuando éste reacciona con la incrustación formando iones metálicos para dar un alginato insoluble, el cual forma masas floculentas que pueden ser sopladadas fuera del calentador en intervalos.

El ácido algínico tanto como los alginatos tienen también algunos usos en agricultura. El alga húmeda contiene mucha algina cruda y hay una posibilidad de usar también sales crudas, pues se ha encontrado que el suelo contiene ciertas bacterias (principalmente *B. terrestrisalginum*) las cuales son capaces de descomponer a el ácido algínico. Estas investigaciones ya han sido confirmadas lo que significa que los alginatos pueden tener usos potenciales en la agricultura. Las cepas de bacterias degradadoras de algina se pueden encontrar en el mar en forma suspendida así como adheridas a las algas. Bacterias similares se han encontrado en los suelos y se han clasificado como *alginobacter* y *alginomonas*.

V. 2. USO DE LOS ALGINATOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

El uso de los alginatos en la industria alimentaria se ha incrementado debido a la demanda que tienen en diferentes productos como son helados, panadería, quesos, aderezos, etc. Uno de los usos de los alginatos que va creciendo en importancia, es como estabilizador que da cuerpo terso y textura. También se ha empleado como agente de suspensión (leches batidas y aderezos), de hecho

la mitad de la producción total de alginatos se aplica para estos propósitos. Cuando el alginato es empleado como estabilizador se debe usar en solución alcalina porque en solución ácida forma geles. El alginato de propilenglicol es mejor aún para estabilizar helados, sorbetes, cerveza ligera, etc. También se usa en dulcería como relleno de barras de chocolate, rellenos de dulces, aderezos de ensalada, etc.

Como ya se había mencionado el ácido alginico es insoluble, sin embargo son muy solubles las sales de sodio, potasio, y amonio, que son las preferidas en la industria de alimentos. El compuesto más ampliamente usado es el alginato de sodio, al que muchos se refieren como algina. En varias de las aplicaciones la sal soluble de alginato de sodio es convertida a la sal insoluble de calcio para formar geles ó capas finas. Se han preparado algunos ésteres del ácido alginico, y el más importante es el alginato de propilenglicol. Este último tiene un amplio uso en el campo de los alimentos como espesante en alimentos con bajo pH. También se han preparado amidas del ácido alginico y se ha sugerido su uso como estabilizador en helados. Por sus propiedades interesantes, a los alginatos se les han encontrado numerosas aplicaciones en la industria de los alimentos, donde pueden actuar como: espesantes, suspensores, estabilizantes, emulsificantes, productores de geles, agentes formadores de películas ó capas delgadas, todo ésto sin inhibir, alterar ó enmascarar sabores.

La preparación comercial de derivados orgánicos del ácido alginico no tuvo éxito sino hasta 1950 cuando el éster de propilenglicol fué preparado y puesto en el mercado. A diferencia de otros alginatos, el alginato de propilenglicol es estable en sistemas con bajo pH como aderezos franceses, aderezos de ensaladas, merengues, gelatinas farmaceuticas y en el proceso de pasterización de queso untable. También se usa en emulsiones con sabor ácido semejante a emulsiones de sabores en panadería y productos de bebidas de frutas.

FORMACION DE GELES EN POSTRES QUE REQUIEREN AGUA

Una de las más importantes y raras propiedades de los alginatos ha sido la habilidad que tienen sus sales solubles de intervenir en reacciones químicas con sales de calcio para producir geles o gelatinas comestibles. Esta singular habilidad de los alginatos de formar geles los ha llevado a usarse en varios productos. Particularmente las composiciones de polvo seco de alginatos y sales de calcio pueden ser agregadas en agua para dar una rápida formación de gelatina o gel. Los geles de alginato pueden ser preparados con varios iones metálicos, ya sean divalentes o trivalentes, pero se prefiere hacer geles con sales de calcio para dar un gel de alginato de calcio.

La velocidad de reacción es muy importante, la formación rápida del gel con alginato de calcio dará un tipo de gel granuloso y discontinuo, mientras que una velocidad de formación muy lenta dará unos geles muy suaves. Por lo tanto, la selección de la sal de calcio apropiada es sumamente importante. La elección de sales de calcio apropiadas para su uso en alimentos esta limitada a pocas sales, usualmente fosfato de calcio, citrato, carbonato, sulfato ó tartrato. En sistemas acuosos, la liberación controlada de los iones calcio para formar un gel liso con alginato de sodio, puede llevarse a cabo de la siguiente manera: 1) usando una sal de calcio poco soluble que tiene el grado de ionización deseado; 2) seleccionando el pH apropiado para controlar la velocidad de solubilidad de ciertas sales de calcio y de ese modo también controlar la reacción con el alginato de sodio; 3) y usando un agente retardador o secuestrante que permita una liberación controlada de iones calcio. Los geles formados de esta manera son químicamente duros, geles irreversibles que no se pueden derretir con calor. En varias preparaciones de alimentos, ésto es una ventaja muy importante.

Algunos alginatos se solubilizan rápidamente en medio acuoso. Por consiguiente, se pueden mezclar con otros ingredientes secos para ser usados con leche ó agua para formar varios tipos de

pudines, postres, merengues, helados, etc. El uso de este tipo de sistema de alginato de calcio en productos de postres con formación de geles ha sido patentado para una amplia variedad de geles de alginato que pueden ser preparados en agua caliente ó fría para usarse en diferentes productos como jaleas ó ates, polvos de caldos (consome), postres que forman geles, dulces con relleno gelatinoso o con cubierta gelatinosa. En estos cuatro sistemas se dan mecanismos de gelificación, los cuales pueden ser alterados ó modificados por varios factores que se basan en lo siguiente: 1) un alginato soluble en agua, como un alginato de sodio; 2) una sal de calcio ligeramente ionizable como un fosfato tricálcico el cual libera iones calcio al agregar ácido; 3) un ácido débil ó una substancia que produzca medio ácido cuando se disuelve en agua, como ácido cítrico ó una glucono- δ -lactona; y 4) un agente retardador de formación del gel como el hexametáfosfato de sodio el cual reprime la ionización del gel formado hasta que el ácido es agregado y entonces la liberación lenta del calcio para formar el gel empieza y da un gel liso y continuo. McDowel (1954)² preparó un gel de alginato mezclando alginato de calcio y ortofosfato soluble en agua con el cual en la misma solución se pudo disolver el alginato (como un fosfato tricálcico). De esta forma, se convirtió casi todo el calcio en fosfato tricálcico mientras se solubilizaba, y el resultado fué el alginato de sodio.

En 1951 Argenmeir patentó una preparación de alginato comestible para formar gelatinas.⁴¹ La mezcla seca contenía alginato de calcio y un fosfato metálico alcalino, como el mecanismo básico para la gelificación. Más adelante en 1957 se mejoró la dispersibilidad y la solubilidad del alginato para la formación del sistema gelificante en agua fría. Esto se logró por presecamiento (secado por espreea) del alginato de sodio con hexametáfosfato de sodio y citrato de sodio, y después en combinación con azúcar, citrato de sodio, ácido cítrico y fosfato monocálcico para dar más dureza. Así se formaron los postres con ese tipo del gel. En 1959 se mejoraron esos geles utilizando ácidos dibásicos ligeramente solubles como el adípico ó fumárico junto con un alginato soluble en agua, una sal metálica alcalina de un ácido débil y una sal de calcio. En 1960 se desarrolló un

sistema similar con la mezcla seca de cuatro componentes para postres, donde se forman geles.⁴¹ Estos componentes eran: 1) un alginato soluble en agua (alginato de sodio); 2) una sal poco soluble cuyos cationes pudieran insolubilizar estos alginatos (fosfato tricálcico); 3) una sal de un ácido débil, que sea metálico-alcalina y soluble en agua (fosfato de sodio); y 4) un ácido libre (ácido cítrico) ó una substancia que dé carácter ácido al agua (glucono- δ -lactona).

Se ha mejorado la formación de los geles usando agua caliente en la cual se vierte la mezcla seca y hasta que se enfría la solución se forma el gel. De esta manera muchas burbujas de aire escapan y se obtiene un gel liso y claro. Esto fué establecido cuando en agua caliente se pusieron un alginato metálico alcalino con ácido cítrico y suficiente sal de calcio y el gel no se formó hasta que la solución enfrió. El uso de alginatos en mezclas preempaquetadas tales como las anteriores, han desarrollado un mercado en gran escala ya que son fáciles de preparar los productos de este tipo. Los geles de alginato reversibles con el calor pueden fabricarse con amidas parciales del ácido algínico (70% grupos carboxílicos convertidos a grupos carbonamida, y 30% en la forma de sales de amonio). Sin embargo estos derivados de alginatos no se encuentran comercialmente disponibles.

Se encontró que un defecto importante en el método de preparación de geles era la velocidad de endurecimiento, la cual depende de la concentración de iones calcio y determina la calidad de la estructura del gel; la cantidad total de calcio en el sistema es extremadamente importante. Cuando se usa agua destilada para preparar los geles, no hay problemas, pero cuando estos geles son preparados con el agua de la llave, la cantidad de calcio en el agua juega una parte importante en la calidad final del gel. Sin embargo, la buena calidad de los geles puede ser obtenida en lugares donde el agua no es dura. En donde el agua es dura, no se logra una buena calidad de los geles, pero la situación puede mejorarse dependiendo de la formulación usada. En 1960 Rocks²² reportó el uso de un carboximetil alginato de alta viscosidad, el cual casi no se afectaba por la variación del contenido mineral del agua de la llave, o bien el agua de un lugar a otro. (Todavía se investiga

mucho acerca de este tipo de alginato).

En la preparación de postres en donde se forman geles, se ha encontrado que los alginatos tienen un nuevo uso. Postres congelados no pierden la textura ni se degradan al ser sacados del congelador. Esto se logró con un sistema gelificante que tiene alginato de carboximetilcelulosa bajo condiciones cuidadosamente controladas. Otro aspecto importante a considerar es encontrar la forma para que los geles comestibles se derritan en la boca como la gelatina o pectina, pero al derretirse lo hagan lentamente ya que ese es el gusto de los consumidores.

PUDINES DE LECHE

Las mezclas en polvos para pudines de leche basadas en alginatos han sido usadas por muchos años. Sin embargo su uso era limitado porque tenía dificultades por su imperfecta solubilidad en leche, lo cual confería poca fuerza y firmeza al gel. No obstante, estos productos han sido mejorados y actualmente pudines elaborados de tal forma presentan un rápido endurecimiento. Estas mezclas secas de pudines preempaquetadas son preparadas finalmente disolviendo la mezcla de alginato en leche fría o caliente, permitiendo que el calcio de la leche con la sal de calcio presente en la mezcla seca, reaccione con el alginato. Se han encontrado varias dificultades en la formulación de los productos de este tipo, particularmente para obtener una buena solubilidad del alginato en presencia de los iones calcio de la leche y de ese modo evitar una textura del gel que sea granular y discontinua en los pudines.

En 1957 se patentó una preparación de pudín de leche de buena calidad. Este estaba basado especialmente en un alginato metálico—alcalino como un alginato de sodio, un alcali suave como carbonato de sodio, y una pequeña cantidad de una sal de calcio como lactato de sodio. Estos tres

componentes se mezclaron tomando equivalencias entre ellos, y finalmente se secó todo junto dando un polvo seco.

La mezcla de un pudín típico fué preparada combinando 4.25 gramos de alginato con 66.75 g de azúcar, 13 g de cocoa, 1 g de sal, y 0.2 g de vainilla. Disolviendo esta mezcla seca en dos tazas de leche caliente (hervida) y dejando enfriar se formó un gel de buena calidad. Para un tipo de pudín instantáneo que se disuelve en leche fría, la mezcla del pudín requiere de un agente buffer adicional como el pirofosfato tetrasódico, y sales de calcio adicionales como gluconato de calcio. A esta mezcla se le agregaron dos tazas de leche fría y se formó un pudín de gel liso en aproximadamente 15 minutos. En 1959 se fabricó un pudín con una composición simple el cual se disolvía en leche fría y la composición era: 1.0 — 1.5 % de alginato de sodio de un promedio de grado de polimerización de alrededor 80 — 300, 0.1 — 0.3 % de iones calcio como fosfato dicálcico y 0.6 — 1.2 % de un agente acomplejante como un hexametáfosfato de sodio para retardar la formación del gel. También se observó que si a la misma mezcla se le agregaba leche descremada en polvo y agua se podía obtener el mismo resultado. Se siguieron haciendo investigaciones y se lograron eliminar los fosfatos alcalinos, los cuales algunas veces daban un sabor indeseable a los pudines de leche. En su lugar se usó una mezcla pulverizada de un alginato alcalino (alginato de sodio), carbonato alcalino (carbonato de sodio), y una sustancia que fuera capaz de combinarse lentamente con el carbonato en presencia de humedad (sulfato de calcio). Finalmente, se hizo la dispersión en leche fría y se obtuvo un pudín instantáneo en media hora.

Existen otras modificaciones, por ejemplo una en la cual la mezcla seca puede ser disuelta en agua fría dando un pudín tipo flan o natilla bastante aceptable. Para obtener este tipo de mezcla se usa alginato de sodio más un agente secuestrante (fosfato trisódico), un ingrediente acidificante (ácido fumárico ó adípico), y leche sólida, ya sea descremada o entera. Cuando la composición se disuelve en agua fría de la llave, se produce un buen pudín con buena firmeza en aproximadamente

media hora. Si se usa leche sólida descremada y edulcorantes artificiales esta composición puede ser usada para pudines dietéticos.

ESTABILIZADORES DE HELADOS.

En la estabilización de helados, la función primaria de el estabilizador es retardar y regular la formación y crecimiento de cristales de hielo, y de este modo mantener una textura lisa de buena calidad. Los efectos secundarios también contribuyen retardando el derretimiento y controlando el escurrimiento. El mejor tipo de estabilizador para una mezcla particular varía ampliamente. Los alginatos han sido y siguen siendo usados ampliamente como estabilizadores de helados, usualmente se agregan en pequeñas cantidades, aproximadamente 0.1 — 0.5 %. Estos estabilizadores de alginato de sodio poseen buenas propiedades de retención de agua; se dispersan rápidamente en mezclas de helados, contribuyen a las propiedades que le dan cuerpo y excelente textura a los helados.

En 1959 Boyle explicó la ventaja de los estabilizadores de alginato cuando se mezclan con calcio en la mezcla del helado, reduciendo la cantidad de calcio que viene de el agua.⁵ Esta reducción es usualmente ventajosa porque si hay alta concentración de sales de calcio solubles, se promoverá el agrupamiento de los glóbulos grasos (de la leche) por neutralización de sus cargas eléctricas y de allí que adquieren la propiedad de repelerse. Esto da como resultado una pobre estabilidad en la emulsión y batibilidad. Los alginatos como estabilizadores de helados intervienen en el comportamiento funcional de la mezcla y ese comportamiento se describe como sigue: 1) Ayudan en el batimiento de la mezcla de los helados y previenen la formación de cristales durante el procesamiento y el almacenamiento final; 2) Para prevenir el rompimiento estructural cuando hay cambio de temperatura durante el transporte y la venta; y 3) Para dar una textura lisa aún cuando se

derriete en la boca. Debido a el contenido de calcio en los helados y otros productos que usan leche en su fabricación, el uso de alginato de sodio debe ser acompañado por fosfatos para prevenir que los iones calcio precipiten al alginato. Se usa 0.3 — 0.4% de una mezcla de alginato de sodio/fosfato, que junto con un emulsificante como el gliceril monoestearato funciona como un estabilizador ideal. El uso como estabilizador del ester de propilen glicol del ácido alginico se ha difundido ampliamente en la fabricación de helados. La ventaja que ofrece este producto es que produce una mezcla delgada o fina y no se forma un gel o grumos. Este éster es más resistente a ácidos y a varias sales como las sales de calcio, y también protege al helado terminado de los choques térmicos. En los sistemas de alta temperatura el alginato de propilen glicol es extraordinariamente efectivo porque puede ser agregado a la mezcla por adición seca o en una presolución.

Se han preparado algunas otras mezclas estabilizadoras como las dos siguientes: un alginato estabilizador de helados que se preparó secando una pasta húmeda de carbonato de sodio, ácido alginico, fosfato de sodio y un agente dispersante como azúcar o dextrina. Otro estabilizador de helados eficiente fue preparado mezclando ácido alginico, carbonato de sodio, fosfato de sodio y caseína para formar una pasta, la cual se seca al vacío y se obtiene un complejo de alginato. Este alginato puede ser muy efectivo como emulsificante para mezclas de aceite vegetal y agua. También se desarrolló una amida derivada del ácido alginico la cual es reportada como un estabilizador muy efectivo para postres congelados, como helados de crema y sorbetes (sherbets). El alginato se usó en una concentración de 0.2 — 0.5 % por peso basado en la cantidad presente en la mezcla.

HELADOS DE AGUA Y SORBETES.

Los helados de agua y los sorbetes, vinieron a ser populares por ser parecidos a dulces

congelados. La diferencia entre estos dos productos es que en el último se adicionan sólidos. Los dos son producidos de la misma manera que un helado (de crema) y se utilizan los mismos estabilizadores. Debido a que el alginato de sodio es afectado por ácidos y sales, se prefiere el alginato de propilén glicol para esas aplicaciones, por ser más resistente. Usualmente los niveles a los que se aplica son entre 0.15 — 0.25 %.

Las mezclas de alginatos también se usan para eliminar grosor, mejor distribución de los saborizantes de frutas a través de la masa de finos cristales formados durante el congelamiento, ayudan a la estabilización de la estructura, retienen el color, y previenen el goteo.

PRODUCTOS DE LECHERIA.

a) **Queso procesado.**- El procesamiento de quesos y quesos untables suaves consiste en mezclar el queso con otras sustancias con el fin de impartirle propiedades deseadas. Por ejemplo, se mezcla con fosfato de sodio, citrato de sodio y sales para facilitar el derretimiento; y con saborizantes para obtener un producto diferente en textura y más apropiado para untar, como en canapés, sandwiches y propósitos similares. Estos quesos untables algunas veces sufren separación de agua o aceite, pero se puede prevenir agregando pequeñas cantidades de alginato de sodio en niveles aproximados a 0.1 — 0.5 %. La presencia del alginato de sodio también minimiza el endurecimiento de la superficie y mejora la textura del queso procesado.

b) **Crema batida.**- La adición de 0.15 % de alginato de sodio es suficiente para usarse como espesante en la crema y actúa como estabilizador durante el proceso de batido. En la producción de cremas sintéticas, el alginato de sodio es un estabilizador conveniente y económico. Cuando el alginato es usado en conjunto con coloides formadores de espuma, da un batido rápido, tolera el sobreatamiento, estabiliza desparramamientos y no hay sinéresis. Solo se requiere de 0.15 % de

alginato de sodio con 0.5 % de metilcelulosa.

CONSERVACION DE CARNE Y PESCADO.

a) **Pescado congelado.**- Una de las aplicaciones de los alginatos que más ha llamado la atención en estos últimos años es su aplicación en el congelamiento de pescado con alto contenido de grasa. El congelamiento rápido es el mejor método de conservación ya que mantiene a los productos alimenticios en un estado más natural. En pescados con bastante grasa como el arenque y la caballa, el congelamiento rápido no ha tenido mucho éxito porque la rancidez oxidativa también se lleva a cabo en lugares a bajas temperaturas. La rancidez oxidativa puede ser prevenida si se hace un bloque de pescado con la gelatina de alginato y luego se congela, esto de acuerdo al método Protan desarrollado en Noruega. Este método da buenos resultados ya que se forma alrededor de cada pescado una estrechísima capa de aire, lo que hace que la rancidez oxidativa sea casi imposible. Este método también ofrece otras ventajas: el pescado cubierto retiene el lustre y apariencia original, el pescado congelado puede ser fácilmente separado y sin sufrir ningún daño al descongelarse pues la gelatina se descongela antes que el pescado. Cuando se agregan sales, éstas no migran y quedan en la superficie dándole al pescado aspecto desagradable, lo cual se evita si se usa el alginato. El tiempo de congelamiento se puede reducir arriba de un 25 %, también se reduce la evaporación que se pierde durante el almacenamiento y se impide el goteo que hace que se pierda agua (peso) del pescado. Al almacenar el arenque en gelatina por cierto periodo, se empieza a suavizar su sabor, y el olor desagradable desaparece cuando se fríe. Esto último se cree que ocurre porque la gelatina de alginato absorbe en gran parte el olor desagradable que es causado por el compuesto trietilamina que proviene del pescado. El proceso se ha extendido no solo a caballa y arenque, sino que puede ser usado exitosamente en sardinas, ballena, camarón y mero. Se cree que el proceso puede aplicarse a la conservación de pollos con congelamiento rápido, y fruta picada

como fresas. Algunas pruebas a gran escala con fresas han mostrado resultados interesantes. Las fresas frescas son congeladas en una gelatina de jugo de fresa. Una vez derretida la gelatina, las fresas quedan sin ningún daño. Cuando la congelación se lleva de esta manera las fresas retienen su color natural y su consistencia jugosa. La gelatina de fresa es preparada con alginato (polvo para gelatina de Potan), agua, azúcar y jugo de fresas frescas. Esta gelatina también se puede preparar a partir de fresas de segunda. A parte de dar brillo o lustre, el alginato agregado a fresas congeladas aumenta el peso perdido por escumamiento del producto.

Grandes cantidades de filetes de pescado caballa cubiertos con alginato y congelados han sido importados por Estados Unidos y han tenido buena aceptación por el público consumidor. Filetes de arenque congelado también han tenido buena aceptación en Alemania Occidental, donde 200 toneladas métricas son importadas desde Noruega desde 1936 y se cree que recientemente ha aumentado a 400 — 500 toneladas.

b) Pescado enlatado.- Al arenque enlatado se le agregó 2 % (basado sobre el peso) de una mezcla de alginato y sal, esta mezcla absorbió el agua de las células (18.5%).

c) Coberturas para conservación.- El uso de alginatos como coberturas preservadoras o conservadoras, sobre carne o aves ha sido motivo de estudios, no solamente en Estados Unidos de Norteamérica sino también en Rusia y países Europeos. En uno de los estudios realizados se cubrieron cortes de carne de res con capas de alginato de calcio. Antes de congelar se zambulleron en una solución de alginato de sodio al 10 — 15 %, después en una solución de cloruro de calcio al 3.5 — 5 % y finalmente en una solución de glicerol plastificante al 10 — 20 %. Cuando la carne fue congelada en una saimera a -20 °C y después descongelada, la carne reabsorbió los jugos liberados. Este procedimiento también se aplicó a la carne de ave. El ave cortada en partes se cubrió con capas de gelatina de alginato de sodio para protegerlo de la deshidratación. En

comparación con un recubridor espeso puesto varias veces, se demostró que el alginato puesto una sola vez era más eficiente por lo que finalmente fué escogido para dicho proceso.

El alginato de sodio también ha sido usado como transportador de enzimas proteolíticas para suavizar la carne. La solución de alginato de sodio conteniendo la enzima papaína y componentes adicionales saborizantes, es aplicada en forma de cobertura. Este proceso está particularmente adaptado para rápido congelamiento de alimentos y puede usarse también para aplicar materiales como insecticidas, fungicidas o humectantes. El alginato de sodio se ha usado como protector en embutidos para prevenir la oxidación de sales y prolongar su vida.

En 1963 se desarrolló un recubridor de carne compuesto de una suspensión de almidón de maíz y alginato de sodio el cual fué convertido a un tipo de plastificante por tratamiento con sales divalentes, especialmente cloruro de calcio. Esta mezcla se aplicó a bisteces de res, puerco picado, piernas y muslos de pollo. Este recubrimiento invariablemente mejoró la textura y jugosidad, y en algunos casos, color, apariencia y olor. Se detectó cierto sabor amargo, dado por el tratamiento de cloruro de calcio, pero éste probablemente puede ser eliminado con el uso de una sal de calcio diferente. En general estos recubrimientos redujeron el encojimiento del producto y minimizaron la calidad de deterioración.

ENVOLTURAS PARA EMBUTIDOS

Las propiedades de formación de membranas de el alginato de sodio, han sido bien conocidas por largo tiempo y han sido usadas para varios propósitos industriales como: hilados, impresiones, tintas, textiles, etc. Pero por ser comestible esta sal también ha sido usada como envase de alimentos y material recubridor y más extensamente como envoltura para embutidos. En los Estados Unidos de Norteamérica, las envolturas de alginato fueron introducidas en 1955 por la

Corporación Visking, bajo el nombre de Tasti-jax. La envoltura, sin embargo no tuvo mucho éxito, y después de cierto tiempo de prueba el producto fué descontinuado. En Europa, particularmente en Alemania, esas envolturas de embutidos fueron ampliamente usadas. Ya han sido publicadas varias patentes cubriendo el proceso de manufactura de las envolturas de alginato de calcio. Una envoltura típica puede ser preparada, extruyendo una solución al 6% de alginato de sodio a través de una boquilla anular dentro de un baño deido con una solución de cloruro de calcio. Posteriormente la plastificación se logra lavando con glicerol al 15 % y lactato de calcio al 8 %. La calidad adhesiva dentro de la superficie de la envoltura puede ser mejorada cambiando las cargas residuales eléctricas con un lavado con soluciones diluidas de cationes multivalentes, incluyendo aluminio y zirconio. Estas envolturas son de cierta forma mejores que las naturales, porque son más elásticas, más higiénicas y de más fácil manejo desde el punto de vista sanitario. Pueden llenarse uniformemente y tienen buena calidad comestible después de ser cocinadas.

La envoltura de alginato de calcio es insoluble, pero puede interactuar con sales de sodio, fosfatos y cloruros, los cuales están normalmente presentes en la carne del embutido, para formar un alginato de sodio que es soluble. Cuando ésto pasa, las envolturas se hinchan considerablemente y llegan a tener brillo y una apariencia no atractiva y también sufren una pérdida substancial de su fuerza tensil. La segunda falla es que pierde su contractibilidad, cuando los embutidos son cocinados. Hay un encogimiento normal de peso y volúmen por la pérdida de grasa y agua, la cantidad varía con el tipo y calidad del embutido. Las envolturas naturales se contraen con el embutido manteniéndose siempre ajustadas y lisas, mientras que las envolturas de alginato no lo hacen y por lo tanto dan mal aspecto. Se han hecho varias pruebas tentativas para modificar esas propiedades indeseables, pero ninguna se ha completado satisfactoriamente al practicarse las pruebas. Los métodos más comunmente sugeridos para prevenir el indeseable intercambio iónico calcio—sodio son: incorporación del exceso de sales de calcio como lactato de calcio en la envoltura del embutido, y la substitucion de parte de la sal en la carne del embutido con

sales de calcio. Estas alternativas sin embargo requieren mayores cambios en el procedimiento del proceso, ya que quizás se podría afectar el sabor del embutido. Otro método propuesto para la reducción de la capacidad de hinchamiento de las envolturas de alginato de calcio es por la transformación del alginato de calcio de la piel (envoltura), a un ácido algínico por tratamiento con un ácido fuerte, y después convirtiéndolo de vuelta a alginato de calcio por tratamiento con cloruro de calcio. La reducción de la capacidad de hinchamiento de la envoltura es de un 40 %. Sin embargo, todavía las envolturas de alginato no han sido aceptadas de buen grado ya que esos pequeños inconvenientes deben ser disminuidos.

RELLENOS Y CUBIERTAS EN PANADERIA

a) Glaceados y cubiertas.- Los alginatos han sido usados durante varios años como estabilizadores de glaceados y betunes para panadería. Tienen cierta ventaja, pues pueden ser disueltos sin calor o necesidad de hervir. También los alginatos se han usado como estabilizadores en los rellenos para pasteles en capas y productos relacionados; se recomienda aproximadamente 3 — 8 onzas de alginato por 100 libras de azúcar para dar glaceados o cubiertas no pegajosos en panadería y pastelería. Gracias a estos estabilizadores se evita que el glaceado o cubierta se quiebre y también se evita que tengan una apariencia seca. Estas propiedades se utilizan especialmente en bollos glaceados.

Las cubiertas y rellenos de crema batida para ser congelados requieren de estabilizantes, para mantener la altura de la espuma, la estructura aireada, y prevenir la sinéresis. La sinéresis es un problema serio en merengues, los cuales están formados esencialmente de azúcar, agua y albúmina de huevo, y lo que se busca es que sean estables. La adición de solo un 2 % de alginato de propilén-glicol reduce drásticamente la sinéresis y da un tiempo rápido de batido y un producto

blanco. Los aditivos comunmente usados para el batido como el alumbre y sales de ácidos pueden ser eliminados.

b) Gelatinas y rellenos de pays.- La sinéresis en las gelatinas que se utilizan en panadería, puede prevenirse si se incorpora alginato de sodio aproximadamente al 0.1%. Con esto se logra obtener una buena untabilidad. De una manera similar se puede aumentar la vida de almacenamiento de los rellenos para pay que tienen almidón y que se almacenan en cubetas. Se han preparado rellenos para pay basados en alginatos de sodio que son de tipo instantáneo y que se preparan en agua fría. Su composición es la siguiente: alginato soluble en agua (sodio, potasio, o alginato de amonio), un agente esponjante (clara de huevo, caseinato de sodio, ó proteína de soya), y una sal de calcio como citrato o tartrato de calcio. Para ajustar el grado de dureza y consistencia de rellenos de frutas que se encuentran enlatados y que se usan para pays, se han usado varios tipos de estabilizantes. En la preparación actual de rellenos para tartas o pays, se ha demostrado que un poco de alginato, aproximadamente 0.25% (basado sobre el peso total del relleno de pay), puede retardar la extracción por ebullición del jugo de frutas durante el horneado. Se ha reportado que al combinar alginato de propilén glicol con un almidón de maíz ceroso, la claridad mejora en latas y rellenos de pays de cereza y de durazno. Y en los rellenos de pay que son congelados también decrece la cantidad de sinéresis. Las gelatinas preparadas con alginatos son útiles para la elaboración de productos horneados, porque tienen una gran estabilidad al hornearse a altas temperaturas.

BEBIDAS

a) Bebidas de frutas.- Las bebidas preparadas con pulpas de frutas como las de naranja, son consideradas de buen ver cuando la pulpa se ve distribuida homogéneamente y no hay

asentamientos. La sedimentación de la pulpa se puede prevenir adicionando alginato de sodio ó alginato de propilen-glicol, en cantidades aproximadas de 1 — 2 partes por mil. Este efecto estabilizante del alginato de sodio puede algunas veces ser potenciado mediante la adición de una parte de hexametáfosfato de sodio a 10 partes de alginato, el cual ayuda a retener la turbidez e inhibe la clarificación.

b) Bebidas fermentadas de leche con frutas.- La efectividad del alginato de propilen-glicol como estabilizante de bebidas ha sido explotada por los japoneses en una bebida llamada Calpis. Este producto es una bebida de leche agria fermentada que contiene jugos de frutas naturales como naranja, melón y durazno. En evaluaciones comparativas de varias gomas se comprobó que el estabilizador más eficiente era el alginato de propilen-glicol, siendo la habilidad estabilizadora directamente dependiente del grado de esterificación del alginato. Mientras más alto es el grado de esterificación, mejor es la efectividad del estabilizante.

c) Polvos de chocolate con leche.- Una mezcla de alginato y fosfato es efectiva como un estabilizante para polvos de cocoa o chocolate en niveles aproximados de 0.15 %, en la preparación de bebidas de leche con chocolate.

d) Cerveza.- Gran parte de la turbidez en la cerveza es removida por medios convencionales, pero para lograr la claridad perfecta es necesario un agente auxiliar. Los alginatos han sido reconocidos por su efecto particular en este campo. Especialmente los alginatos de sodio, ya que son fáciles de manejar y por ser agregados en poca cantidad, significa bajo costo, obteniéndose una cerveza brillante y clara. Con 40 — 50 ppm de alginato de propilen-glicol se estabiliza y alarga la persistencia de la espuma. La estabilidad de la espuma producida por alginatos resiste rompimientos en presencia del jabón y otros sanitizantes usados al lavar los vasos ó tarros donde se sirve la cerveza. Se ha reportado que solo se necesita una libra de alginato de propilen-glicol por 100 barriles de cerveza, para mejorar enormemente la estabilidad de la espuma.

e) **Vino.**- El uso del alginato de sodio para la clarificación de vinos, fué investigado extensamente en Rusia, donde se vió que el uso de los alginatos tuvo buena aceptación en este campo. Se reportó que los alginatos no solo removían taninos y materia colorida, sino también sustancias nitrogenadas, demostrado por la disminución del nitrógeno total en el vino después del tratamiento con alginato de sodio. Para resultados óptimos se requirió de un clarificador suplementario como una gelatina. La concentración usual de alginato de sodio requerida para estos propósitos es de 0.085 — 0.1 g por litro. El mecanismo que explica la reacción es dado por: la hidrólisis del alginato de sodio en la alta acidéz del vino, para dar iones sodio y un precipitado insoluble de sales de hierro y cobre de el ácido algínico.

f) **Otros.**- También se han usado los alginatos en cierto tipo de bebidas tipo malteadas o licuados. En este caso se ha incorporado y estabilizado el alimento en geles de alginato, estos geles al diluirse ya sea con leche ó agua forman dispersiones homogéneas de bebidas malteadas o licuados.

ADEREZOS DE ENSALADAS

Dos de las gomas más usadas en la manufactura de aderezos para ensaladas son la goma tragacanto y el alginato de propilen-glicol. En cierta literatura se cita el uso de la goma tragacanto porque es más resistente a la degradación ácida que otras gomas naturales, sin embargo existen desventajas en calidad, disponibilidad y diferentes grados de contaminación. El alginato de propilen-glicol tiene más de cuarenta años en el mercado y tiene varias ventajas como calidad constante, ilimitada disponibilidad, y alta resistencia a la degradación con ácido y por ello ha sido usado exitosamente como reemplazo de la goma tragacanto en aderezos para ensaladas. El aderezo

francés es esencialmente una emulsión de aceite vegetal, vinagre, sal, azúcar, especias, materiales saborizantes y alginato de propilen-glicol, el cual es un excelente espesante y emulsificante. Para esta aplicación el alginato es usado en niveles de aproximadamente 0.5 % o menos. El alginato de propilen-glicol es estable a bajos pH's. Los aderezos y salsas hechos con este alginato, son estables y tendrán larga vida en cuartos donde se almacenan a alta temperatura o en refrigeración. El proceso es simple ya que el alginato es soluble en agua fría o soluciones de vinagre. Los aderezos de ensaladas así como los rellenos de pay, están estabilizados con almidón de maíz pero pueden ser mejorados agregando aproximadamente 3 % de alginato de propilen-glicol, basado en el contenido de almidón (aproximadamente 0.1 -- 0.2 % alginato de propilen glicol basado en el peso total del producto). Los aderezos de ensaladas son emulsiones de aceite vegetal, vinagre, azúcar, agua, huevos y especias que tienden a gelificarse y se agrietan durante el almacenamiento (por la retrodegradación de el almidón), esto se previene adicionando alginato de propilen-glicol el cual da un gel de textura suave, lisa, no se agrieta y no permite la separación. En las salsas para barbacoa, carne y mostaza también se utilizan alginatos de propilen-glicol, en las que actúan para estabilizarlas, darles fluidez, suavidad y untabilidad.

SALSAS ENLATADAS Y GRAVIES (jugos para carnes)

Los alginatos también han sido usados como espesantes en salsas y gravies. Se ha desarrollado un proceso para reducir el tiempo de procesamiento con calor en el enlatado de alimentos que contengan gravy o salsas enlatadas. En el proceso patentado por la compañía Kelco, los alginatos mantienen baja la viscosidad del producto antes y durante el calentamiento, la cual aumenta al enfriarse. El proceso está basado en una reacción controlada entre un alginato de baja viscosidad y una sal de calcio tal como el fosfato dicálcico dehidratado. Su primera aplicación fue en el proceso de "Chowmein" (pollo enlatado con salsa), y está siendo evaluado en otros

alimentos que contengan salsas como pollo a la King, estofado de carne, alimentos para bebés, alimentos marinos, vegetales con salsas y macarrones.

DULCES

Los azúcares usados en productos de dulcería tienen varias capacidades de unirse al agua o ligar agua. La fructosa es la de más alta capacidad, la maltosa, glucosa y sucrosa tienen una capacidad ligera, y la lactosa y dextrina tienen una capacidad muy ligera. Los alginatos son muy utilizados y convenientes para usarse en esta industria ya que suavizan la textura de los dulces que usan los azúcares antes mencionados. Los dulces pueden ser preparados mezclando alginato de sodio, ácido cítrico, y metafosfato de sodio como agente secuestrante y una sal de calcio poco soluble dentro del jarabe de azúcar. Esta mezcla se trabaja hasta obtener la consistencia deseada.

ALIMENTOS DIETÉTICOS

Los aderezos de ensaladas con pocas calorías se han preparado usando bases acuosas que espesan cuando se combinan con la goma o mezcla de gomas. El alginato de propilenglicol es el espesante que da mejores propiedades para esta aplicación y es usado en aderezos franceses con bajas calorías, así como en aderezos italianos con bajas calorías. A un derivado de alginato se le ha encontrado una aplicación médica en una terapia para control de peso. En las terapias para control de peso es común que los médicos receten drogas como las anfetaminas para ayudar al control del paciente en el consumo de calorías. Se encontró que el alginato de 1-fenil-2-amino propano bajó el reflejo de alimentación en animales, eliminando ciertos efectos indeseables que se producen si se toman anfetaminas. Este alginato por lo tanto, fue menos tóxico y es efectivo como supresor del apetito. Además fue más tolerado y permitió una mayor libertad en el ajustamiento de dosis.

APLICACIONES DE LOS ALGINATOS PARA ALIMENTOS ESPECIALIZADOS

a) **Papas fritas sintéticas, productos de masa y substitutos de carne.** La habilidad de los alginatos para formar geles ha sido usada de diferentes formas, especialmente para preparar productos ingeniosamente concebidos. Se han obtenido varias patentes utilizando estos conceptos. Una de las patentes reporta que una dispersión húmeda de alginato y almidón fueron intermezcladas con una mezcla seca de harina de papa y lactato de calcio. Esta mezcla se extruye a través de una pipa para formar una hogaza tipo salchicha y después se corta en rebanadas muy delgadas como piezas de papas fritas y finalmente se frien. Extendiendo este concepto se han hecho otros procesos para producir salchichas de carne pero con muy poca grasa y con alto contenido de humedad, larga vida a pesar de tal humedad, y buen aspecto, aún durante la operación de cocinamiento donde se usa calor. El procedimiento para fabricar esta salchicha es el siguiente: primero se dispersaron las partículas de carne en una masa de semi-gel compuesto de una dispersión de alginato de sodio y carbonato de calcio en agua, después la mezcla es extruida a través de una pipa alimentadora y se saca por otro lado una pieza en forma de salchicha, ésta se pone en una bañó de cloruro de calcio, luego se lava, se seca con aire y se empaqua. De manera similar pueden ser preparadas hamburguesas y pastelitos o croquetas de pescado. Aunque existen otros procesos más complicados éstos se basan en el mismo sistema gelatinizante de alginato de sodio, almidón y carbonato de calcio. Tales procesos no solo se usan para papas fritas sintéticas y salchichas, sino que se usan también para productos de masa con pan, pasteles, galletas y biscochos o bollos, así como en productos sin almidón.

El proceso para fabricar papas fritas consiste en primero mezclar 1 g de alginato de sodio de viscosidad ligera o media con 0.12 g de carbonato de calcio y 12 g de almidón. Separadamente se combinan 13 g de almidón y 0.5 g de ácido cítrico (mezcla seca). En seguida la primera mezcla se vierte a 100 g de agua a temperatura ambiente puesta en una batidora a velocidad alta. Por último

se agrega la mezcla de almidón y ácido cítrico. La mezcla que es semifluida se pone en una pipa alimentadora, donde se deja durante 2 — 10 minutos. Después de ese tiempo se saca ya formado el gel y se corta en rebanadas que deben de freirse inmediatamente en grasa o aceite caliente a 390 °F para finalmente dar papas fritas artificiales.

b) Cerezas artificiales.- Hace ya varios años que se desarrolló un proceso basado en alginatos para la producción de cerezas artificiales. Estos productos de frutas sintéticas y otras que tienen alto contenido de azúcar fueron preparados goteando una solución coloreada y saborizada de alginato y azúcar dentro de un baño que contiene una sal soluble de calcio como cloruro de calcio. De tal manera se forma una capa alrededor de la gota de la solución y en el interior de los glóbulos gelificados habrá una difusión muy lenta de iones calcio (en el centro). La gran ventaja de estas cerezas es que no son afectadas por el calor y pueden ser horneadas. Una ventaja adicional es que todas tienen un tamaño y peso uniforme lo cual simplifica el manejo. Este producto tuvo gran aceptación en Inglaterra donde tuvieron gran venta y hasta ahora se siguen usando en decoración de pasteles, rellenos de pays, etc. En Inglaterra su mayor uso ha sido en pasteles horneados con frutas, en los que las frutas artificiales llegan a ser hasta el 25 % de cerezas en el pasteles. Este producto también ha sido comercializado con éxito en Holanda, Francia, Italia, Suiza, Finlandia y Australia así como también en E.U.A. También se han hecho imitaciones domésticas de cerezas glaceadas, éstas se hicieron con puré de cerezas, jarabe de maíz, azúcar, alginato de sodio, sabor artificial y colorantes. Los productos antes mencionados se han hecho en América y las máquinas que los producen, los hacen de un tamaño uniforme, aunque ya hay máquinas que los producen de cinco diferentes medidas; las medidas pequeñas son recomendadas para propósitos decorativos sobre galletas, muffins, mezclas para pasteles y pasteles; y las medidas grandes son usadas en pasteles de frutas y helados. Desde que estos productos se hicieron primeramente a partir de puré de cerezas, la Food and Drug Administration de los E. U. A., dió permiso de manufactura para llamarlos bolitas de cerezas moldeadas en vez de imitaciones de cerezas.

c) **Guacamole unttable congelado.**- Para hacer guacamole unttable, se usa puré de aguacate, jugo de limón, aceite comestible vegetal, cebolla, sal y glutamato monosódico. Los aguacates al ser congelados adquieren características indeseables en su apariencia así como también hay liberación de agua. Para obtener un producto estable se adiciona una mezcla de alginato de sodio y harina de maíz.

d) **Macarrón y espagueti.**- Los alginatos han sido usados en la elaboración de productos de macarrón y espagueti. El alginato de sodio es agregado a la pasta de harina de trigo incrementando así la velocidad de extrusión. El producto final tiene una superficie más pulida y más atractiva, lo cual no se obtiene si no se agrega el alginato. Para esta aplicación los alginatos son usados en concentraciones de 0.1 — 0.5 %.

e) **Polvo de puré de manzana instantáneo.**- El alginato de propilen-glicol ha sido usado para la preparación de un polvo para hacer puré de manzana instantáneo, el cual se rehidrata inmediatamente al agregarse agua fría para producir un puré de manzana fresco. El polvo es hecho mezclando pulpa molida de manzana congelada con azúcar, ácido ascórbico y alginato de propilen-glicol; luego este polvo se seca en un secador de charolas al vacío y se llega a un contenido de humedad de 2.5 % ó menos.

f) **Otros.**- El alginato de sodio es efectivo como un preservador de la vitamina A, agregada para enriquecer la margarina. También se encontró que el alginato de sodio agregado a los jugos previamente carbonatados, en cantidades aproximadas de 2 — 3 ppm, tiene un efecto acelerante favorable en sedimentos y un efecto retardante en mezclas más concentradas. Se vió también que el alginato gradualmente pierde su efectividad como coagulante en proporción con el tiempo de contacto con los jugos.

Tabla 8. Usos de algunas gomas en alimentos.²

Area de Aplicación	Agar	carragenina	furcellan ranos	alginatos
LECHERIA				
estabilizador de helados	x	x		x
helados de leche	x	x		x
malteadas ó licuados	x	x		x
helados de agua	x	x		x
bebidas de leche con sabor		x	x	x
bebidas de leche con chocolate		x		x
pudines instantáneos		x		x
pudines cocinados	x	x	x	x
bebidas estilo rompope		x		
jarabes jaspados		x		
queso cottage		x		x
queso tipo Neufchâtel	x	x		x
queso crema	x	x		x
queso untable		x		x
crema bañida		x		x
yogurt	x	x		x
BEBIDAS				
suaivizador de bebidas		x	x	x
jugos de frutas		x	x	x
estabilizador de espuma de cerveza		x		x
clarificación de cerveza		x		x
añejamiento de espíritus	x	x		x

(Tabla 8. cont.)

PANADERIA

masa de pan	x	x	x
masa de pasteles	x	x	x
pasteles de fruta		x	
pasta de nueces		x	
rellenos de pay	x	x	x
mermelada para panadería	x	x	x
glaceado de pasta de nueces	x	x	x
merengues	x	x	x
galletas	x		
emulsiones de aceites de cítricos		x	x
rellenos de pasteles y betunes	x	x	x
rellenos congelados de pay		x	x

DULCERIA

geles de dulces	x		x
caramelos, nougats		x	x
bombones	x		

ADEREZOS O SALSAS

aderezo francés		x	x
aderezos de ensaladas		x	x
jarabes y cubiertas		x	x
condimentos		x	x
salsas blancas		x	x
mostaza, salsa de cocteles		x	x
catsup		x	x

(Tabla 8. cont.)

ALIMENTOS DIETETICOS

postres sin almidones	x	x		
aderezo francés para ensalada		x		x
gelatinas, jamones		x		x
jarabes		x		x
puddines		x		x
salsas		x		x
congelados				x
dulces				x
vegetales y comida saludable	x			
alimentos de 900 calorías		x		

CARNE Y PESCADO

fundas de salchichas	x			x
conservación de pescado				x
pescado enlatado, carne	x	x	x	x
recubrimiento gelatinoso de carne		x		x
hielo de antibióticos		x		
ingredientes de salchichas		x		
cubierta conservadora de carne	x	x		x
fibras solubles de carne		x		x

OTROS

postres con geles formados al agregar agua	x	x	x	x
--	---	---	---	---

(Tabla S. cont.)

jamones, conservados	x	x	x	x
cereales preparados	x			
alimento de bebé procesado		x		
sopas	x	x		x
recubrimiento de fruta y vegetales		x		
alimentos congelados		x		
papas fritas sintéticas				x
cubiertas		x		x
cerezas artificiales				x

VI. MERCADO MUNDIAL

VI.1. MERCADO EXTERNO DE LOS ALGINATOS.

En el mercado internacional el algin hizo su aparición a principios de siglo. Sin embargo, no fué sino hasta los años treinta cuando las compañías que producían alginatos se interesaron en su desarrollo, siendo una consecuencia directa del incremento en su demanda. En E.U.A. se encuentra la compañía Kelco Corp., que es el principal productor de alginatos y derivados en el mundo, abarcando el 50 % de la producción mundial.

Existen tres tipos principales de polímeros solubles en agua que son: los naturales, sintéticos y semisintéticos. De estos dos últimos se espera que en un futuro se aumente su consumo constantemente debido a la variedad de usos que pueden tener.

Estados Unidos de Norteamérica

El consumo estimado en 1982 de los tres principales tipos de polímeros solubles en agua naturales, sintéticos y semisintéticos se lista en la siguiente tabla:

Tabla 9. Consumo de polímeros solubles en agua en 1982 en E. U. A. ⁶

	millones de libras	miles de toneladas métricas
NATURALES*		
goma arábica	18 — 20	8 — 9
goma karaya	6.0	2.7
goma tragacanto	1.8	0.8

(Tabla 9. cont.)

goma de algarrobo	4.0	1.8
agar	2.2	1.0
Alginatos	10 — 12	4.5 — 5.4
carragenina	4 — 5	1.8 — 2.3
goma de pino negro	0.2	0.1
pectina	5 — 7	2.3 — 3.2
almidones	4,000	1,800 — 1,850
dextranos	0.2	0.1
caseína	110 — 120	50 — 54
gelatina	65 — 70	30 — 32

SEMISINTÉTICAS**

Esteres de celulosa:

carboximetilcelulosa de sodio y	63.3	28.8
carboximetilhidroxietilcelulosa		
hidroxietilcelulosa	51.4	23.4
hidroxipropilcelulosa	3.0	1.4
metilcelulosa e hidroximetilcelulosa	31.0	14.1
goma guar	117	53
goma xantana	11.0 — 13.0	5.1 — 5.9

*Promedio anual velocidad o porcentaje de crecimiento 1982 — 1987: 1.2%

**Promedio anual porcentaje de crecimiento 1982—1987: 3.2%

Las tablas 10, 11 y 12 muestran el consumo de alginatos comparado con otros polímeros; los

principales proveedores estadounidenses de polímeros; y el consumo industrial de algunas gomas, respectivamente.

Tabla 10. Consumo de alginatos y otros polímeros en E.U.A.⁶

	1979		1982	
	millones de libras	miles de tons. métr.	millones de libras	miles de tons. métr.
Alginatos	8 — 10	3.6 — 4.5	10 — 12	4.5 — 5.4
Agar	1.8 — 2.2	0.8 — 1.0	2.2	1.0
Carragenina	5 — 7	2.3 — 3.2	4 — 5	1.8 — 2.3

Tabla 11. Proveedores Estadounidenses de polímeros naturales solubles en agua, provenientes de algas.1984. ⁶

Botanicals International, Inc.
 Fallek Chemical Corporation.
 Hugh J. Meeter & Asso; Inc.
 Merck & Co., Inc. / Kelco Division
 Rola Kem Corp.
 Stauffer Chemical Company. / Food Ingredients Division
 TIC Gums, Inc.

Tabla 12. Consumo industrial de algunas gomas en E.U.A., en 1973.²⁵

GOMA	Cantidad usada (tons)		Total
	Usos alimentarios	Usos industriales	
Alginato	4,017	4,017	8,034
Carragenina	4,017	89	4,106
Agar	133	178	311
Almidón de maíz	223,214	1,116,071	1,339,285

Europa Occidental

El consumo estimado de los tres tipos de polímeros solubles en agua en Europa Occidental en 1982, y los principales productores se lista en la tabla 13 y 14, respectivamente.

Tabla 13. Consumo de polímeros solubles en agua en 1982 en Europa Occidental.²⁵

	Millones de libras	Millones de tons. métricas
NATURALES		
Alginatos	11.0	5.5
Carragenina	6.6	3.0
Almidones	7,700	3,500
Goma de algarrobo	17.6	8.0
Goma tragacanto	2.2	1.0

(Tabla 13. cont.)

SEMISINTETICA

Esteres de celulosa

Carboximetilcelulosa	169 — 180	77 — 82
Metilcelulosa	64.4	29.2
Hidroximetilcelulosa	25.3	11.5
Goma guar	51.3	23.3
Goma xantana	2.77	1.26

SINTETICAS

Policrilaminas	39.2	17.8
policrilatos	27.9	12.7

Tabla 14. Principales productores en Europa Occidental de Alginatos.⁶

PAIS	PRODUCTOR DEL POLIMERO	LOCALIZACION DE LA PLANTA
Francia	CECA, S.A.	Baupre. Lanrillis
	Sobrep.	Velizu.
Noruega	Protan y Fagertun A/S	Drammen
España	Alginatos & Coloides S.A.	Villa Vieja
	Prona S.A. Brihuega y Ribadeo	Lugo
Reino Unido	Alginate Industries LTD (Merek y Co., E. U. A)	Barcaldine Dipple, Escocia.

La producción de alginatos es bastante costosa, ya que generalmente la recolección de el alga se hace a mano así como parte del proceso. Sin embargo, en Escocia y Noruega ya se han automatizado algunos aspectos para la recolección y procesamiento. Históricamente, el gran mercado de los alginatos ha sido para teñir telas, para uso en colorantes para algodón y como agente espesante para poliéster. En la industria alimentaria, el valor de los alginatos tiene un precio más alto que el de los alginatos usados en textiles.

Japón

Tabla 15. Consumo de polímeros naturales solubles en agua, Japón 1982.⁶

	Millones de libras	Miles de tons. métricas
NATURALES		
Goma arábiga	4.7	2.1
Goma tragacanto	0.7	0.3
Goma algarrobo	2.9	1.3
Agar	0.9	0.4
Alginatos	0.9	0.4
Carra genina	2.2	1.0
Furcellaran	0.1	---
Pectina	2.3	17.1
Caseína	38.3	---

Tabla 16. Productores Japoneses de Alginatos.⁶

TIPO DE POLIMERO	PRODUCTOR DEL POLIMERO
Alginato	Fuji Chemical
	Kamogawa Chemical
	Kimitzu Chemical

La mayoría de los polímeros naturales solubles en agua consumidos en Japón son importados. Las excepciones son alginatos, agar y carragenina, Tabla 17. En la Figura 37 se muestran los principales lugares involucrados en la industria de algas en el Japón.

Tabla 17. Consumo de gomas solubles en agua en Japón 1982.⁶

POLIMERO	<u>CANTIDAD</u>		
	Miliones de libras	Miles de toneladas métricas	Porcentaje importado
Alginato	0.9	0.41	20
Carragenina	2.2	1.00	50
Agar	0.9	0.43	60
Goma arábiga	4.7	2.12	100
Goma tragacanto	0.7	0.3	100
Goma algarrobo	2.9	1.30	100
Furcellaran	0.1	0.06	100

(Tabla 17. cont.)

Pectina	2.3	1.04	100
Caseína	38.3	17.36	100
TOTAL	53.00	23.00	

El alginato de sodio es el de mayor uso en las aplicaciones industriales, y en cantidades menores el ester de propilen glicol. Las importaciones para los alginatos de la República Popular China han aumentado en estos últimos años.

Tabla 18. Producción mundial de algunas gomas industriales de 1966 — 1973.³⁵

GOMA	AÑO	PRODUCCION (Tons.)
Arábica	1966	60,000
Agar	1968	5,000
Pectina	1971	9,000
Carragenina	1973	10,000
Alginato	1973	17,000

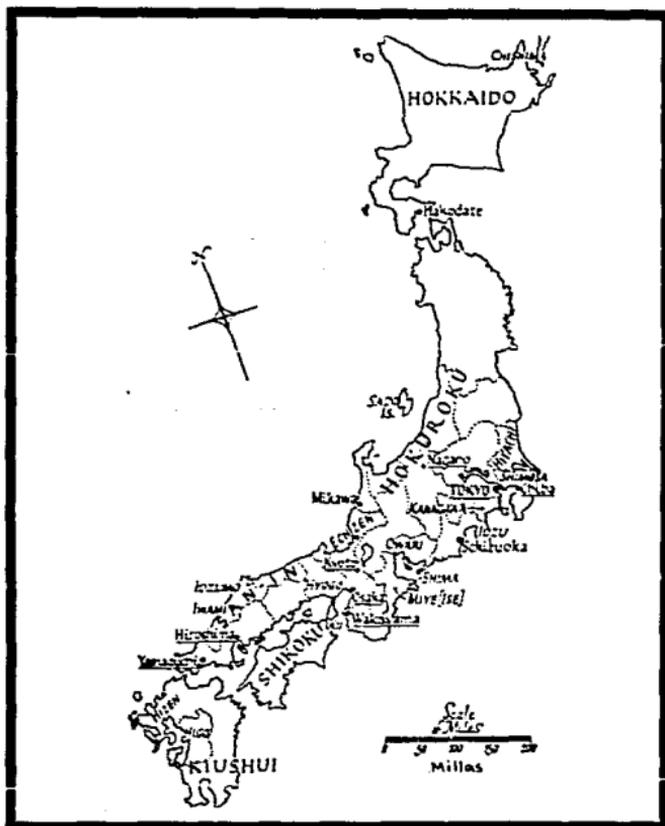


Figura 37. Mapa de Japón donde se muestran los principales lugares involucrados con la industria de algas.²

Tabla 19. Principales importadores y exportadores de algas secas y productos (alginatos) derivados. (1980).³⁵

PAISES	<u>Millones De Dolares</u>	
	Algas Secas	Alginatos
IMPORTADORES		
Japón	8.42	1.25
E.U.A.	8.00	1.00
Alemania, Rep. Fed. de	—	5.44
Francia	1.83	1.28
EXPORTADORES		
Corea, Rep. de	6.00	0.25
Francia	—	3.40
Japón	—	0.49
España	0.20	—
Portugal	0.30	—
Dinamarca	—	—
Canadá	6.01	0.7
Chile	5.33	—

Tabla 20. Producción (orden de magnitud) de algas pardas para 1987. 35

ZONA	Producción (millones de tons. métricas)
Ártico	—
Noreste del Atlántico	500
Nordeste del Atlántico	3,000
Atlántico Centro-Occidental	1,000
Atlántico Centro-Oriental	250
Mediterráneo y Mar Negro	2,500
Sudeste del Atlántico	200
Oeste del Océano Índico	350
Este del Océano Índico	500
Norreste del Pacífico	2,500
Nordeste del Pacífico	2,500
Pacífico Centro-Occidental	300
Pacífico Centro-Oriental	3,500
Sudoeste del Pacífico	500
Sudeste del Pacífico	2,500
Antártico	—
Total (aproximado)	20,000

Las cifras que se dan, deben de tratarse con mucha reserva, ya que ofrecen una indicación razonable de las zonas donde se encuentran las mayores posibilidades de producción, puesto que aún muchos de los principales recursos conocidos están sin explotar porque que se encuentran en

regiones remotísimas de los principales mercados de productos de algas, o son prácticamente inaccesibles por tierra. Así sucede, por ejemplo con las reservas aparentemente ricas de algas de las regiones del Noroeste de América del Norte y del extremo meridional de América del Sur, las que se han encontrado en las Islas Kerguelen y los vastos recursos que según parecen existir en el mar de los Sargazos. Las dificultades que sería necesario superar para explotar eficazmente (y hacer llegar al mercado) estos recursos, impediría probablemente que en la situación actual se intente explotarlos. A pesar de la grave escasez de la oferta y del rápido aumento de los costos de algunas especies en los últimos años, no hay indicios de que los principales procesadores de algas hayan estimado viable desde el punto de vista económico y técnico iniciar programas para explotar esos recursos aún no explotados. Se insiste más bien en la mejora de la recolección y aprovechamiento de los recursos ya explotados y en la introducción de métodos de cultivo en zonas próximas a los mercados, o a las actuales zonas de producción. Los valores mostrados en el cuadro anterior son útiles para conocer las perspectivas de producción a corto plazo. Es evidente que si se cuenta con la tecnología necesaria para explotarla y con los incentivos económicos suficientes, existen considerables oportunidades de aumentar los suministros de algas pardas para la producción de alginatos.

VI.2. IMPORTACIONES DE ALGINATOS EN MEXICO.

En México la producción de alginatos es nula, por lo que para su obtención se recurre a la importación para el abastecimiento de este hidrocoloide. En la tabla 21 se presentan los volúmenes importados y porcentajes con respecto al total de las importaciones de las sales de alginato y ácido alginico de uso más frecuente que corresponden a los periodos Enero—Diciembre de los años 1984 y 1991. Se observa que el alginato de sodio es el que tiene mayor demanda, y los de menor demanda son los alginatos de magnesio y calcio. El volumen de importación del alginato de sodio

se incrementó considerablemente en el período de 1991 y el volumen del alginato de propilén glicol decreció en este mismo año. Con respecto al alginato de potasio y al ácido alginico el primero se mantuvo mas o menos en el mismo nivel de importación con muy poca variación, y el segundo aumentó un poco más del doble.²⁵

Tabla 21. Importaciones hechas por México en 1984 y 1991.²⁵

PRODUCTO	1984		1991	
	Volumen (kg bruto)	Porcentaje (%)	Volumen (kg bruto)	Porcentaje (%)
Alginato de sodio	96,039	63.35	177,595.1	76.03
Alginato de potasio	22,887	14.78	31,689.5	13.56
Alginato de propilén glicol	30,146	19.48	12,811.3	5.48
Acido alginico	3,675	2.37	8,857.0	3.79
Alginato de Mg, Ca y amonio	—	—	2,607.0	1.11
TOTAL	154,747	100.00	233,559.9	100.00

La Figura 38 muestra los volúmenes de alginato de sodio importados en el período comprendido entre los años 1967 a 1991. Se puede observar como los volúmenes de importación se han ido incrementando con bajas en los años 75, 77 y 83 a 89, empezándose a recuperar de nuevo a partir de este último año. La importación más alta registrada fue en 1981 siendo aproximadamente de 350 toneladas. Sin embargo, estos valores no reflejan directamente las necesidades de consumo, ya que estas fluctuaciones pueden deberse a la inestabilidad económica de el país en estos últimos años, provocando así descensos considerables en los volúmenes de

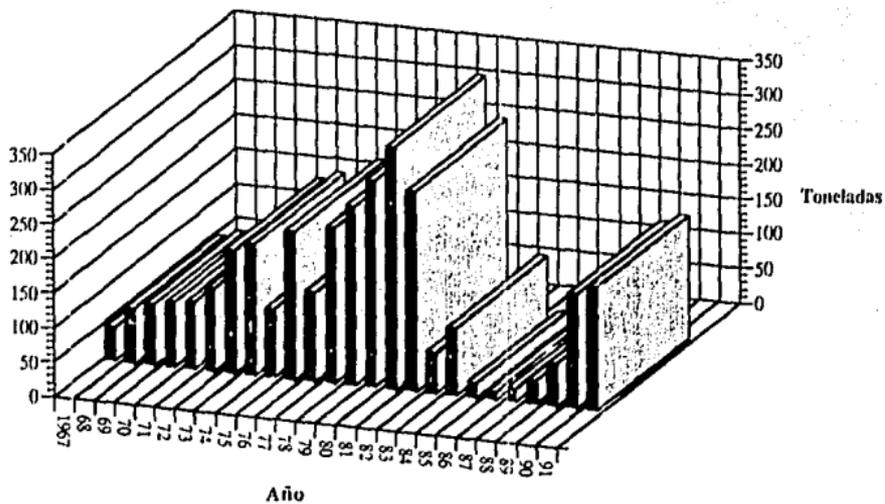


Figura 38. Importación de alginato de sodio por México.⁴⁵

importación del producto.

Principales industrias consumidoras de algin en México.

Como se puede observar en lo expuesto en la sección de usos y aplicaciones industriales de alginatos, se tiene un campo muy amplio, por lo cual las industrias que lo emplean son variadas; presentándose el caso de que algunas de ellas, además de utilizarlo para consumo propio se encargan de distribuirlo a otras industrias. En la tabla 22 se presenta una lista de algunas de las principales industrias consumidoras y distribuidoras de algin en México:

Tabla 22. Principales industrias consumidoras y distribuidoras de alginatos en México.⁴⁵

1.- Dromex, S.A.	2.- Química Farmacéutica Latina, S.A.
3.- Compañía Medicinal La Campana, S.A.	4.- Aplicaciones Farmacéuticas, S.A.
5.- Vitadrog, S.A.	6.- Compañía Comercio Exterior, S.A.
7.- Mead Johnson México, S.A. de C.V.	8.- Anderson Clayton Co. S.A. de C.V.
9.- Johnson & Johnson de México, S.A.	10.- Laboratories Takeda de México, S.A.
11.- Sandoz México, S.A. de C.V.	12.- Cremería Chantilly, S.A.
13.- Ciba-Geigy, S.A.	14.- Provequim, S.A. de C.V.
15.- Lacto Productos La Loma, S.A.	16.- American Dental Products, S.A.
17.- Acabados Textiles de México, S.A.	18.- Industria Lechera, S.A.
19.- Anchor, S.A.	20.- Empresa Industrial Guadalajara, S.A.
21.- Denver Equipment Co., S.A.	22.- Dentsply Caulk de México, S.A.
23.- Kraft Foods de México, S.A. de C.V.	24.- Dow Corning de México, S.A. de C.V.

VI.3 COSTOS DE LOS ALGINATOS.

"Los alginatos pagan el 40 % de impuesto por derecho de importación sobre el precio de factura, un costo adicional del 3 % sobre el impuesto de derecho de importación y un 2 % sobre el valor de la factura para el fomento a la exportación. En el año de 1985 se llevó a cabo un acuerdo de complementación en importaciones y exportaciones de México con los siguientes países: Argentina, Bolivia, Ecuador, Chile, Paraguay, Perú, Venezuela y Uruguay; por medio del cual, importando el producto de cualquiera de estos países, el impuesto sobre derechos de importación es de un 10% sobre el valor de factura en lugar del 40 % mencionado anteriormente.⁴⁵ Estos porcentajes podrán variar en un futuro muy cercano debido al Tratado de Libre Comercio con E. U. A. y Canadá que actualmente se está negociando y a la Ronda de Uruguay del GATT.

En la Tabla 23 se muestra el valor en dólares de las importaciones de alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de propilen-glicol, y del ácido algínico, de los años 1980 a 1991 :

Tabla 23. Valor de las importaciones de el ácido algínico y sus sales (Dólares Norteamericanos).^{42,47}

AÑO	ALGINATO DE				ACIDO ALGINICO
	SODIO	POTASIO	PROPILENGLICOL	Mg, NH ₄ * y Ca	
1980	1,921,264	135,264	192,378	—	20,402
1981	2,837,193	90,321	190,378	—	26,931
1982	2,638,846	109,144	112,668	—	36,125
1983	424,814	62,310	18,868	—	12,297
1984	802,945	267,905	340,694	—	32,272
1985	109,235	22,4305	380,604	—	40,319
1986	68,796	132,232	301,615	—	55,001
1987	133,192	252,659	615,301	12,165	34,187
1988	207,141	236,476	455,608	25,655	43,463
1989	436,981	175,669	344,172	11,181	79,394

(Tabla 23. cont.)

1990	1,242,145	254,692	172,501	21,976	79,407
1991	1,353,524	312,615	181,460	35,065	96,110

Con respecto a la variación que ha sufrido el precio del alginato de sodio en los últimos años, se calculó el costo del producto en base a los volúmenes importados con respecto al valor de éstos; obteniéndose los siguientes valores:

Tabla 24. Costo del producto en base a los volúmenes importados con respecto al valor de éstos.^{42,47}

AÑO	ALGINATO DE SODIO precio por Kg bruto (dls)
1980	7.21
1981	8.12
1982	9.30
1983	7.80
1984	8.19
1985	4.91
1986	5.42
1987	6.79
1988	5.87
1989	7.01
1990	7.51
1991	7.62

El precio medio en dólares para el alginato de sodio en 1991 fué de 7.62 dólares norteamericanos por kilogramo. Variando este precio dependiendo de el lugar de procedencia como se muestra en la tabla 25.

Tabla 25. Valor medio del alginato de sodio dependiendo de su procedencia.
(Promedio 7.62 dolares americanos/ Kg) 1991. 42,47.

PAIS	Precio Medio(dolares americanos / Kg.)
República Federal Alemana	9.35
Dinamarca	8.02
España	1.53
Estados Unidos	6.07

VII. PERSPECTIVAS DE LOS ALGINATOS EN MEXICO.

VIII. ANTECEDENTES.

Los primeros estudios de el género *M. pyrifera* fueron en 1963 donde se vió la necesidad de realizar estudios sistemáticos y bioquímicos de este recurso. Se propuso efectuar el estudio del área ocupada por los mantos cada año y de los factores que influyen en su distribución. Por estas fechas, la empresa Productos del Pacífico efectuaba vuelos de observación (fotografía con película infrarroja) para conocer el número de éstos y su crecimiento. Localizados los mantos en mapas se establecieron sus límites de distribución. En 1981 se prueba un método combinado de imágenes de satélite y avión para detectar y cuantificar los mantos de *M. pyrifera*, encontrando que el satélite no proporciona mucha información. Entonces se sugiere una combinación de avión—satélite para la obtención de datos. En 1982 se aplica el método de la fotografía aérea vertical con película infrarroja para el cálculo de las áreas cubiertas por los mantos de *M. pyrifera*. La cosecha de *M. pyrifera* se practica en México desde hace 31 años sin tener otra base que la reglamentación del corte a 1 metro de profundidad, como lo establece la ley para Estados Unidos de Norteamérica.

VII.2. PERSPECTIVAS EN MEXICO

La industria de los alginatos en México es nula por lo que son importados. La importación principal proviene de los Estados Unidos de Norteamérica y como países secundarios Francia, Venezuela, Bélgica, Reino Unido, Dinamarca, Alemania, y otros. El tipo de alginato con mayor importación es el de sodio. Los volúmenes importados como se mencionó anteriormente no reflejan precisamente las necesidades de consumo ya que puede haber variación debido a la inestabilidad económica del país. En México la industria de las algas puede mostrar inestabilidad debido a la escasez de materia prima, que puede darse por una sobreexplotación o por fluctuaciones naturales en el tiempo, lo que hace que los riesgos de inversión en nuevas fábricas sean muy

grandes. Sin embargo, el conocimiento de este recurso proporciona un criterio para la toma de decisiones con el fin de prevenir tales efectos, hasta el punto de que se pueda crear una industria que sea estable y rentable que pueda guardar proporción con la magnitud del recurso, coincidentemente con el desarrollo industrial de México para la producción de ficocolides. Para todo esto, es necesario establecer normas de cosecha adecuadas a las condiciones biológicas de los mantos de cada zona. De esta forma, se aseguraría el equilibrio natural y un abastecimiento regular de materia prima. Estas normas deberán basarse en el conocimiento de las existencias susceptibles de ser cosechadas, así como en las variaciones estacionales. Sabiendo todo esto, México tiene buen potencial de producción ya que las fuentes de abastecimiento pueden ser extensas. Lo que el país también requiere es de una tecnología adecuada así como el apoyo del gobierno y de industrias privadas.

El proceso seguido actualmente es: cosecha de el alga, traslado de ésta a E.U.A donde se lleva a cabo el procesamiento, y obtención del ácido alginico y sus sales. posteriormente son importados a México. Estos pasos indican mayores costos ya que se implican costos de tranportación y procesamiento. Así el alginato obtenido es de mayor costo del que se hubiera obtenido siendo producido en el país.

El alga que se encuentra en mayor proporción en las costas del norte del país es *M. pyrifera*, y es la que se usa principalmente para la industria de los alginatos. En México este genero ha recibido gran atención por los ficólogos debido a su importancia comercial, sin embargo son pocos los trabajos realizados en el país debido principalmente a las dificultades asociadas con el estudio de estos organismos, por su tamaño y su amplia distribución.

VIII. CONCLUSIONES.

El objetivo principal de este trabajo se ha cumplido. Se ha logrado llevar a cabo el estudio exhaustivo de los alginatos, por lo que se logra obtener un texto con la máxima información recolectada posible relacionada a estos hidrocoloides. Con respecto a los alginatos se puede mencionar la importancia que éstos han adquirido últimamente, ya sea en la industria alimentaria ó en otras industrias ya que es un compuesto que puede ofrecer gran diversidad de usos. Los alginatos se descubren a finales del siglo pasado pero casi no son explotados, y es hasta este siglo que se inicia ya una explotación a nivel industrial. La especie de alga más usada es la *Macrocystis spp* y se puede encontrar tanto en México en las costas de Baja California como también en Japón, E.U.A. costas de Chile, etc.

Existen diferentes tipos para el cultivo de estas algas, estos serán usados dependiendo del lugar marino donde se encuentren. Esto quiere decir cerca ó lejos de la costa así como de su profundidad. La cosecha se puede llevar a cabo usando desde el equipo más rústico hasta el equipo más avanzado de nuestros días.

El ácido algínico es un compuesto relativamente fácil de obtener así como sus sales. Se utilizan procesos que aunque provienen de principios de siglo, éstos por su eficiencia siguen siendo aplicables hasta nuestros días quizás con pequeñas variantes. Los procesos de obtención que se han mantenido durante años debido a su efectividad solo con unas pequeños cambios son el método Green y el de Le Gloahec—Herter. El alginato extraído tiene ciertas propiedades, una de ellas que es importante es el poder de gelación al combinarse con sales de calcio. La resistencia del gel se dará dependiendo de la concentración de la sal de calcio. Debido a esta y a otras propiedades el alginato es usado diversamente y su uso se puede comparar en cantidad al uso que tiene la carragenina ya que estas dos gomas otorgan las mejores propiedades al producto final y las dos son usadas no solo en la industria alimentaria sino en otro tipo de industrias. En la actualidad se puede obtener alginatos por procesos microbianos los cuales pueden tener repercusión para su aplicación

en países con pocas fuentes de algas productoras ó que carecen en su totalidad de ellas.

En cuanto al mercado, este se incrementó en el presente siglo siendo la principal impulsora de esta industria la compañía Kelco en E.U.A. Los precios del mercado varían dependiendo del tipo de industria en que se usen. Por ejemplo, el alginato usado en alimentos tiene un valor más elevado que el usado en textiles.

La importancia de los alginatos, no solo es por las propiedades que proporciona sino también porque se han podido fabricar artículos sintéticos en la industria alimentaria así como en otras industrias. En cierta forma, a falta de materia prima natural el uso de los alginatos es una alternativa. Por otro lado, pudiera ser que la materia prima bajara su costo usando alginatos obteniéndose de todas maneras un producto de buena calidad que puede competir con productos derivados de materias primas naturales.

IX. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Stewart, W.D.P.,1974. Algal Physiology and Biochemistry. Botanical Monographs, Vol. 10. University of California Press, Berkeley and Los Angeles. Printed in Great Britain, Blackwell Scientific Publication Ltd.
- 2.- Chapman, V.J.,1970. Seaweeds and their uses, 2nd Edition. The Camelot Press. Ltd., London and Southampton. Printed in Great Britain, Methuen & Co. Ltd.
- 3.- Round, F.E., 1981. The Ecology of Algae, Cambridge University Press, Printed in Great Britain.
- 4.- Zajic, J.E.,1970. Properties and Products of Algae. Plenum Press. New York, U.S.A.,
- 5.- Graham, D. Horace ,1977. Food Colloids, The AVI Publishing Company, Inc., West Port, Connecticut, Printed in U.S.A.
- 6.- Water—Soluble Polymers Summary. Copyright, 1984 by The Chemical Economics Handbook-SRI International Resins Water Soluble 581.1010 D. February 1984. U.S.A.
- 7.- Mac Dowell, R.H.,1975. New Developments in Chemistry of Alginates and their use in Food Chemistry and Industry. Academic Press Great Britain, (pag. 391-395).
- 8.- Rose, A.H.,1978. Primary Products of Metabolism, Academic Press, Great Britain, Vol. 2.
- 9.- Berkeley, R.C.W. Gooday. G.W. and Ellwod. D.C.,1979. Microbial Polysaccharides and polysaccharases. The Society for General Microbiology by Academic Press. Great Britain, by Whitstable (Itho. Ltd). Kent, Great Britain. Chap. 2. Bacterial Alginate Synthesis, Author T.R. JARMAN. pp. 35-50.
- 10.- Haug, A. and Larsen, B. Biosynthesis of alginate Polymannuronic acid c-5-epimerase from Azotobacter vinelandii. (Lipman) Edited by R.M. Magalef, Oxford; Pergamon. Press. pp. 443-451.
- 11.- Grassi M. Martha.,1972. Notas de clase-ALGAS. Universidad Nacional de Tucuman. Fundation Miguel L. Texto-2a. parte (Miscelanea 35 ter.) Tucuman, República Argentina.

- 12.- Furia, Thomas. 1981. Handbook of Food Additives, 2nd. Edition, Vol. I., CRC. Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A. p. 295-359.
- 13.- Percival, E.E. and MacDowell, R.H., 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic Press.
- 14.- Anon., 1954. The seaweed story. Dept. of Fish and Game., Sacramento, California, U.S.A.
- 15.- Kelco/Algin. Div. of Merck & Co. Inc. Hydrophylic derivatives of alginic acid for scientific water control., 2nd., ed, 1970.
- 16.- Hirst, E.L., Jones, J.K.N., and Jones, W.O., 1939. Structure of alginic acid, Part. I. Journal. Chem. Soc., p. 1880-1886.
- 17.- Mc Dowell, R.H., 1977. Properties of alginates. Fourth Ed. Alginate Industries Limited.
- 18.- Glicksman, Martin, 1969. Gum, Technology in the Food Industry. Academic Press, p. 238-246.
- 19.- Mizuno, Harvo; Takahido; Takada Katsumi., 1981. "Solution properties of sodium alginate from brown seaweeds living along the coast of Japan". IV. Manuronic and guluronic acid ratios of alginic acids prepared from various brown seaweed (Tokio University, Fish; Tokio, Japan, 108) Nippon Sursan Gakkaishi, 49 (10), 1591-3 (Eng).
- 20.- Craigie, J.S., Morris, E.R., Rees, D.A., Thom, D., 1984. Alginate block structure in Phaeophyceae from Nova Scotia: Variation with species, environment and tissue-type. Natl. Res. Counc. Canada, Halifax, NS Can. B 3H 3Z1. Carbohydr. Polym.
- 21.- Clendenning, K A , 1964 Photosynthesis and Stom in Macrocyctis pyrrera. In proc., fourth International seaweed symposium. Pergamon, Oxford. p. 53-64.
- 22.- Secretaría de Programación y Presupuesto, 1985. Departamento de Documentación, México, D.F.

- 23.- North, W.J., 1957. Experimental ecology. Kelp Inv. Prog; Quart Prog. Rept., 1 July- 30 Sept. 1957. Univ. Calif. Inst. Mar. Res. IMR. Ref., 57-6:11-21.
—, 1959 a. Experimental ecology. Kelp Inv. Prog. Quart Prog. Rept. 1 January- 31 March. 1959. IMP. Ref. 59-9:7-13.
Haug, A.; Myklestad, S; Larsen, B. and Smidsrud, O. 1967 b. "Correlation between Chemical structure and Physical properties of alginates". Acta Chem. Scand., Ref. 21:768-78.
- 24.- Kirk-Othmer, 1980. Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd. Ed. Volume 12. A Wiley Interscience Publication, p. 48-51.
- 25.- Secretaría de Comercio Exterior y Fomento Industrial, 1986. Departamento de Documentación. México, D.F.
- 26.- Stanford, E.C.C., 1883. "On algin: a new substance obtained from some of the commoner species of marine algae". Chem. New.,47, 254-57; 262-269.
- 27.- Kringsman, J.G. 1957 a. "Alginic acid and the alginates applied to the food Industry". Food Technol. Australia 9, 183-185.
- 28.- Tseng, C.K. 1947. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Algin. Vol. 1, p. 343. Wiley, New York.
- 29.- Tseng, C.K., 1946. Phycocolloids: useful seaweed polysaccharides. In "Colloids Chemistry" (J. Alexander, ed.) Vol. VI, p. 630 Reinhold, New York.
- 30.- Mc. Neely, W.H., 1959. In Industrial Gums. Algin. R.L. Whistler Ed. pp. Academic Press. New York. U.S.A., pp. 55-82.
- 31.- Mantell, C.L., 1947. The Water Soluble Gums. Reinhold Publ. Co., New York. U.S.A., p. 153.
- 32.- Lawson, C.J., Sutherland, I.W., and Wilkinson, J.F., 1969. Biochemical Journal, 115, 947.

- 33.- Seng, C.K. and S.Y. Wu.,1979. Cultivation of Laminaria. Peking. Pekin Science Press (bulletin).
- 34.- Stevens, D.J.,1973. Export market and research opportunities for seaweed products. of the Meeting of the Canadian Atlantic Seaweed Industry. Charlottetown. U.S.A.
- 35.- Producción, Comercio y Utilización de Algas y Productos Derivados. J. Naylor. Oficial de Planificación Pesquera. Servicio de Políticas y Planificación. Departamento de Pesca. Documentos Técnicos de la FAO sobre la Pesca No. 159. ONU. Roma 1976.
- 36.- Howe, M.A., 1911. " Phycological Studies in Some Marine Algae of Lower California, México", Bull. Torrey. Bot. Club. 38. 489-514.
- 37.- Huerta L., 1961. Especies aprovechables de la flora marina dela costa occidental de la Baja California. Acta Politecn. México.
- 38.- Abbott, I.A, and Hollembergm G.J., 1976. Marine algae California. Stanford University Press. Stanford. California. U.S.A.
- 39.- Los recursos vegetales marinos de Baja California. México., Proc. Int. Seaweed Symposium. 6:685-69.
- 40.- González L. Javier.,1979. Ficoflora litoral de la región de Ensenada Baja California Norte. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias. México. D.F.
- 41.- Glicksman Martin, 1979. Gelling hydrocolloids in food product applications. polisaccharides in food. Ed. by Blanshard & Mitchel. Butterworth. Pub. Inc. Mass. U.S.A.
- 42.- Anon, 1972. GRAS. (Generally Recognized as safe). Food Ingredients-Alginates. PB-221. 226. N.T.I.S.
- 43.- Baxter, J.L., 1961. "California's marine plant resources kelp". Comn. Fish abstract, 15 (2): 13.
- 44.- Dawson, E.Y., 1961. "A guide to the literature and distributionof Pacific benthic algar

from Alaska to the Galapagos Island". Pacific Science. 15:370-461.

- 45.- Gómez, Ma. L. de A., 1986. Extracción de ácido algínico a partir de *Macrocystis Pyrifera*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México., México. D.F.
- 46.- Carmona, Gustavo H., 1988. Evaluación, crecimiento y regeneración de mantos de *Macrocystis pyrifera* en la costa occidental de la península de Baja California, México. Tesis., Instituto Politecnico Nacional., Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas., La Paz, B.C.S., México.
- 47.- Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. Banco de Comercio Exterior. Departamento de Documentación. Perif. Sur. Vols.1980-1991.(Microfichas).Fracción arancelaria para " Acido Algínico y sus Sales " 3913.10.01, partida 3906. A. 001.