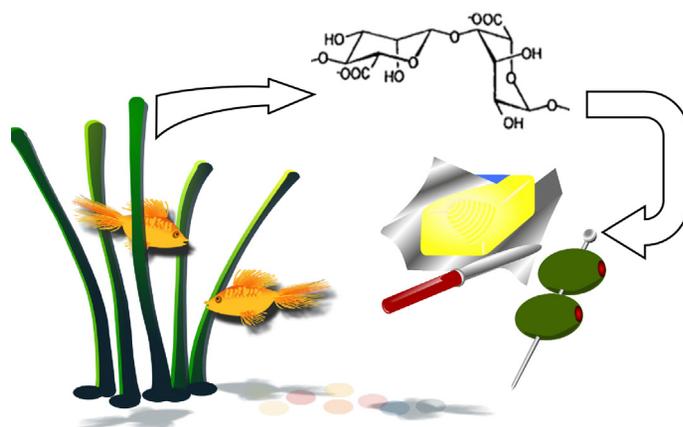


Los alginatos: 20000 usos de las algas submarinas



Jorge Luis Ayarza León*

Desde la antigüedad, el ser humano ha encontrado recursos de gran utilidad en el mar. Las algas pardas marinas de la clase *Phaeophyceae* son la fuente de un biopolímero con propiedades muy interesantes, denominado alginato. En la actualidad, el alginato es extraído y comercializado en muchos lugares del mundo, es un componente importante en muchos productos de uso diario, e incluso se le emplea a nivel de investigación académica.

Palabras clave: Alginato; polímero; caracterización; obtención; propiedades; aplicaciones.

Since antiquity, mankind has depended on the sea to obtain valuable resources. Marine brown algae from the class *Phaeophyceae* are the source of a biopolymer with very interesting properties called alginate. Nowadays, alginate is extracted and commercialized around the world, it is an essential component in many everyday products, and it is even used in academic research.

Keywords: Alginate; polymer; characterization; extraction; properties; applications.

¿Qué se nos viene a la mente cuando pensamos en polímeros naturales? Es muy probable que el lector piense en la celulosa de las plantas, la ropa y el papel o en el almidón de muchos de los alimentos que consumimos diariamente o quizás en el caucho natural, en la seda de las arañas y las larvas o, incluso, en el ADN, que almacena toda la información genética para el desarrollo de los seres vivos; y así como éstos hay muchos otros ejemplos de polímeros naturales que podrían pasarnos por la mente, dependiendo de nuestro conocimiento de la química. Sin embargo, uno no tan conocido es el caso de los alginatos, que provienen, como su nombre ya nos indica, de las algas. Estando la corteza terrestre cubierta en un 70% por agua, resulta lógico que uno de los polímeros naturales más abundantes provenga del océano. Descubiertos en 1881 por el químico británico E.C.C. Stanford, los alginatos son polisacáridos presentes en gran cantidad (aproximadamente 40% w/w) en las matrices celulares de las macroalgas marinas *Phaeophyceae* (ver Figura 1). Se encuentran también, aunque en menor proporción, en bacterias del género *Azotobacter* y *Pseudomonas*.¹ ¿Qué es lo que tienen de atractivo los alginatos? A pesar



Figura 1. Imagen del alga *Macrocyctis pyrifera*. Fuente: Lovell and Libby Langstroth © California Academy of Sciences. Reproducida con permiso. (📷)

de no ser uno de los grupos de polímeros más “mediáticos”, los podemos encontrar en nuestra vida diaria en productos como los helados de leche o los cosméticos, donde se aprovecha su

* Jorge Ayarza es alumno de último año de la carrera de Química en la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la PUCP y se encuentra realizando su tesis de licenciatura en el área de biopolímeros (e-mail: jlayarza@pucp.pe).

1. Draget, K. I.: “Alginates”, en Phillips, G. O. y Williams, P.A.: “Handbook of hydrocolloids”, Woodhead publishing Limited y CRC Press: Cambridge, 2000; pp 379-395.

capacidad gelificante. Incluso en el ámbito médico seguramente también nos hemos cruzado con este polímero si alguna vez nos han hecho un molde dental. Veamos cómo son estos polímeros polivalentes.

Los alginatos son polímeros lineales, y están formados por unidades de los ácidos β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G), Figura 2a, unidos por enlaces glicosídicos 1 \rightarrow 4. Los alginatos no tienen unidades regulares repetitivas, por lo cual no basta conocer la composición monomérica para describir su estructura secuencial.¹ Como se observa en la Figura 2b, existen diversas formas del enlace glicosídico según cómo sea la secuencia de unión entre monómeros. Esto genera 3 formas estructurales: el bloque GG, una estructura abultada o capsular; el bloque MM, una estructura tipo cinta plana; y el bloque MG, una estructura tipo escalera. El enlace glicosídico en un bloque MM se forma entre los carbonos ecuatoriales C-1 y C-4, mientras que en un bloque GG, se forma entre los carbonos axiales C-1 y C-4.² El ratio M/G y la cantidad relativa de determinados bloques son factores determinantes en las propiedades del alginato.

¿Cómo se pueden obtener los alginatos?

El proceso de manufactura comienza en el mar, donde se cultiva y recolecta el alga. De entre las diversas especies de algas pardas, se extraen alginatos con diferentes propiedades, principalmente debido a la variación del ratio M/G y de la composición estructural. Las fuentes comerciales más comunes son las especies de algas *Ascophyllum*, *Durvillae*, *Ecklonia*, *Laminaria*, *Lessonia*, *Macrocystis*, *Sargassum* y *Turbinaria*. La especie *Macrocystis* se recolecta principalmente en la costa oeste de Norte América (México y Estado Unidos); la especie *Laminaria*, en el norte de Europa (Francia, Irlanda, Noruega, Escocia) y en el este asiático (China, Japón y Korea); la especie *Ascophyllum*, en Escocia e Irlanda; y las especies *Durvillae*, *Lessonia* y *Ecklonia*, en Australia y Chile.² En el Perú, se vienen recolectando las especies *Macrocystis pyrifera*, *Lessonia trabeculata* y *Lessonia nigrescens* en la zona centro-sur del litoral, principalmente en la región Ica.³

Una vez recolectada el alga, esta puede usarse húmeda o seca. El alga húmeda se corta en pequeños pedazos, se trata con solución diluida de formol y puede almacenarse en tanques de concreto por varios meses. El alga seca generalmente se tritura y se puede almacenar por meses. Cuando va a ser usada, se la hidrata remojándola por varias horas. No obstante, algunos productores emplean el alga intacta. En general, la tri-

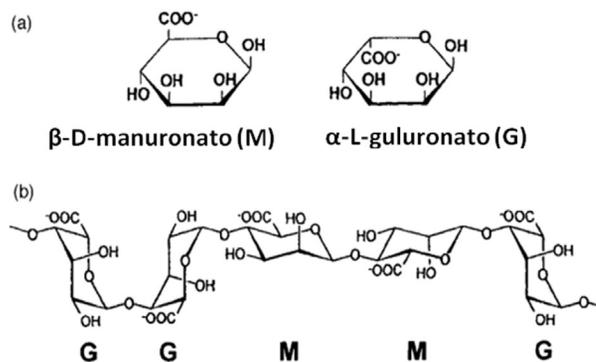
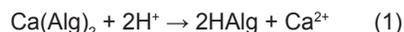


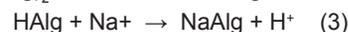
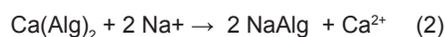
Figura 2. Estructura del alginato: (a) monómeros constituyentes; (b) diversas formas estructurales en el polímero dependiendo de la secuencia adoptada por los monómeros.

turación es más ventajosa pues permite un manejo más sencillo a nivel de planta, e incrementa la superficie de reacción en los tratamientos posteriores.²

El alginato en el alga se encuentra principalmente como la sal de calcio, la cual es insoluble en agua, y en mucha menor medida como sales de sodio, potasio, magnesio, estroncio y bario. En un pre-tratamiento (Figura 3a), se trata el alga con una solución de formol para remover los compuestos fenólicos que dan un color oscuro indeseable, y se remoja en HCl diluido por periodos cortos de tiempo para convertir el alginato de calcio a ácido algínico, según la reacción (1):



La conversión no es total, pero busca remover la mayor cantidad de calcio sin degradar el alginato.² El resultado del pre-tratamiento es un lodo de alga que se separa por medio de un filtro de tambor rotatorio. La extracción del alginato como su sal de sodio se realiza con un tratamiento alcalino con una solución de carbonato de sodio Na_2CO_3 , los detalles se muestran en la Figura 3b. En este paso compiten procesos de intercambio iónico y neutralización ácido-base:²



Las condiciones de reacción afectan la viscosidad final del alginato. El alginato de sodio se disuelve formando una solución muy viscosa, mientras que la celulosa y otros compuestos del alga quedan en suspensión. Para separar los residuos insolubles primero es necesario diluir el extracto entre 4-6 veces su volumen con agua. Luego, se puede emplear la flotación, con ayuda de un floculante, o la filtración, con perlita o tierra diatomea.²

Una vez que se tiene la solución de alginato de sodio, se pueden emplear dos métodos de purificación, como se muestra en la Figura 3c: i) el proceso del alginato de calcio y ii) el proceso del ácido algínico. En el primer método, la solución de alginato de sodio se añade a una solución de cloruro de calcio CaCl_2 , lo que da lugar a la obtención de fibras. Si se desea

2. McHugh, D. J.: "Production, Properties and Uses of Alginates". en McHugh, D. J., (Ed). "Production and utilization of products from commercial seaweeds". FAO Fisheries Technical Paper 288; Fisheries and Aquaculture Department of the United Nations: Rome, 1987; Capítulo 2. (↗, consultado 08 Marzo, 2014).

3. "Estudios de Poblaciones de Macroalgas". Instituto del Mar del Perú: Dirección de Investigaciones en Recursos Naturales Demersales y Litoral – Unidad de Investigaciones en Biodiversidad. (↗, consultado 15 Marzo, 2014)

los valores N_M y $N_{M>1}$. En general, se puede lograr una buena caracterización determinando F_G y $N_{G>1}$, lo que es importante pues el contenido de ácido gúlrónico está relacionado directamente con las propiedades del gelificación del alginato, que son las propiedades más importantes desde el punto de vista de su aplicación.⁴ Adicionalmente, se ha reportado el uso de la espectroscopia infrarroja FT-IR como método alternativo para determinar la estructura secuencial.⁵

Otro factor determinante en la caracterización del alginato es su masa molar promedio. Las mediciones de viscosidad intrínseca de un polímero se relacionan con su masa molecular promedio por medio de la ecuación de Mark-Houwink (4):

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (4)$$

Donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, M es la masa molar promedio de viscosidad, y K y α son constantes para un sistema polímero/solvente en particular.⁶ Adicionalmente, se emplea la cromatografía de permeación en gel (GPC), con columnas de exclusión molecular por tamaño, para determinar la distribución de masas molares.⁷ En conjunto, la composición, estructura secuencial y masa molar determinan la utilidad del alginato para una determinada aplicación.

Propiedades y usos: los alginatos en la vida diaria

En general, las aplicaciones de los alginatos se relacionan con su hidrofiliicidad, su capacidad de formar geles y su biocompatibilidad. Tres de sus derivados son de importancia comercial: el alginato de sodio, el alginato de calcio y el alginato de propilenglicol. No obstante, también se producen en bajas cantidades las sales de amoniaco, potasio, magnesio y trietanolamina.² Sus presentaciones comerciales son, por lo general, en forma de polvo granulado de un color blanco a marrón amarillento. Los derivados del alginato son considerablemente estables y pueden durar por varios meses si se mantienen en un ambiente seco, fresco y sin exposición al sol.¹

Su capacidad de formar geles es quizá su propiedad más resaltante, y la más explotada en la industria. Los alginatos tienen gran afinidad por cationes multivalentes, principalmente debido al efecto quelato de los bloques poligúlrónicos del polímero, con lo cual se pueden formar geles por entrecruzamiento iónico (ver Figura 4). Los geles formados son resistentes a la

4. ASTM Standard F2259, 2010 (2012)e1, “Standard Test Method for Determining the Chemical Composition and Sequence in Alginate by Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) Spectroscopy”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. (□)
 5. Leal, D. y col.: *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 308-316. (□)
 6. Abd El-Rehim, H.A. y col. *Carbohydr. Res.* **2011**, *86*, 1439-1444. (□)

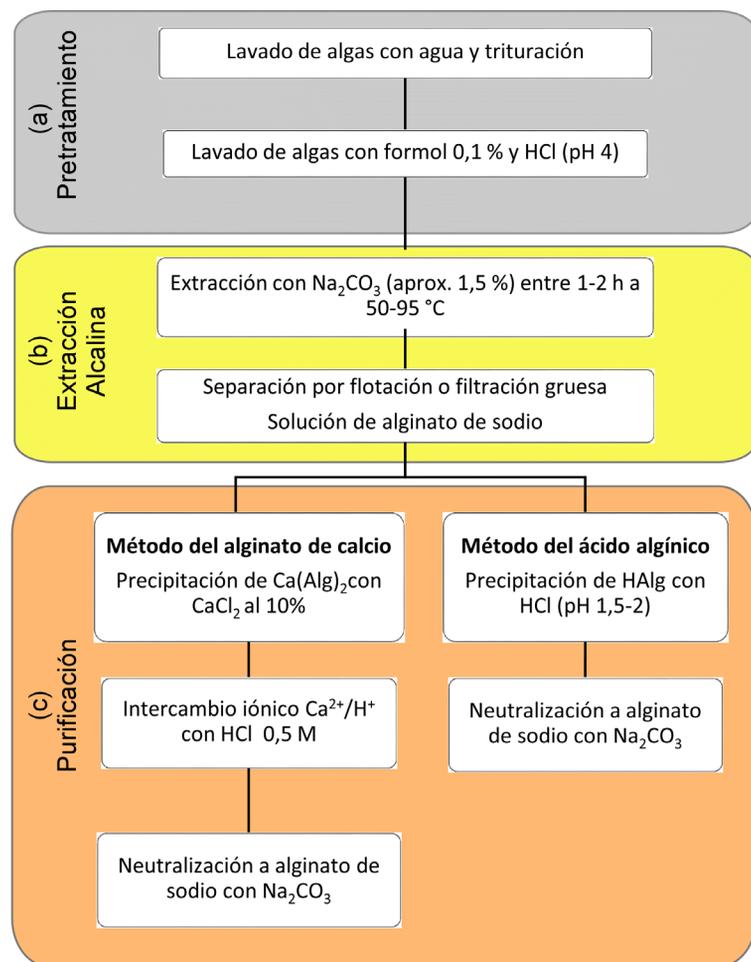


Figura 3. Las diferentes etapas del proceso de extracción y purificación del alginato de sodio en base a la referencia 2.

decolorar el alginato, este se puede tratar con una solución de hipoclorito de sodio. Luego, se reemplaza a los iones Ca^{2+} con H^+ por adición de ácido clorhídrico diluido, lo que da lugar al ácido algínico, que es también insoluble. Finalmente, se convierte el ácido algínico a alginato de sodio por neutralización con álcali en solución acuosa, formándose una pasta. En el segundo método, se precipita directamente el ácido algínico de la solución de alginato de sodio y se sigue el mismo procedimiento que en el caso anterior. La pasta de alginato de sodio resultante se pulveriza y se seca. En un método alternativo, la conversión a alginato de sodio se puede realizar con álcali en suspensión con un alcohol (metanol, etanol o 2-propanol).²

Una vez extraído el alginato, este debe ser caracterizado. Para ello se emplean diversas técnicas analíticas. Realizando una hidrólisis parcial con ácido y empleando la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de alta resolución de 1H y ^{13}C , uni- y bidimensional, se pueden determinar las frecuencias de las mónadas FG (fracción de unidades de gúlrónico), F_M (fracción de unidades de manuronato), los dúos F_{GG} , F_{MG} , F_{GM} , F_{MM} , y las triadas F_{GGG} , F_{GGM} , F_{MGG} , F_{MGM} , F_{MMM} , F_{MMG} , F_{GMM} , F_{GMC} . Utilizando estas frecuencias se pueden determinar valores como la longitud promedio en número de los bloques-G (N_G), la longitud promedio en número de los bloques-G sin considerar los singuletes -MGM- ($N_{G>1}$), y de forma equivalente,

temperatura, es decir, no se descomponen ni pierden su forma; tal es así que se usan para hornear cremas. Existen, no obstante, otros métodos alternativos de gelificación que incluyen el entrecruzamiento químico, la reducción del pH para formar el gel del ácido alginico, y la interacción electrostática con polielectrolitos (i.e. polímeros cargados).¹

Los alginatos tienen diversas aplicaciones en la industria y, aunque no sea evidente, nos encontramos con ellos frecuentemente:

- La industria textil emplea los alginatos como agentes espesantes en pastas para teñir textiles. Su gran aplicabilidad en esta industria es debida a que el alginato tiene afinidad por la celulosa y no reacciona con los colorantes, como sí lo hace el almidón.²
- En la industria alimentaria, el alginato se añade en pequeñas cantidades como agente espesante o estabilizante en salsas, mayonesas, postres horneados, helados, productos lácteos en general, etc. Suelen aparecer en muchos alimentos codificados con los números SIN, desde el SIN-400 (ácido alginico) al SIN-405 (alginato de propilenglicol).⁸ En alimentos con pH ligeramente básico o neutro se emplea el alginato de sodio (SIN-401), mientras que aquellos con pH ligeramente ácido, se emplea el alginato de propilenglicol pues este es más estable en esas condiciones de pH.² En la actualidad, el alginato ha tomado gran cabida en la cocina debido a sus interesantes propiedades de gelificación y biocompatibilidad, particularmente en el área de cocina molecular. De hecho, se pueden formar gelatinas comestibles de alginato de calcio con variados ingredientes (ver Cuadro 1: del relleno de olivas al Cuba Libre molecular).

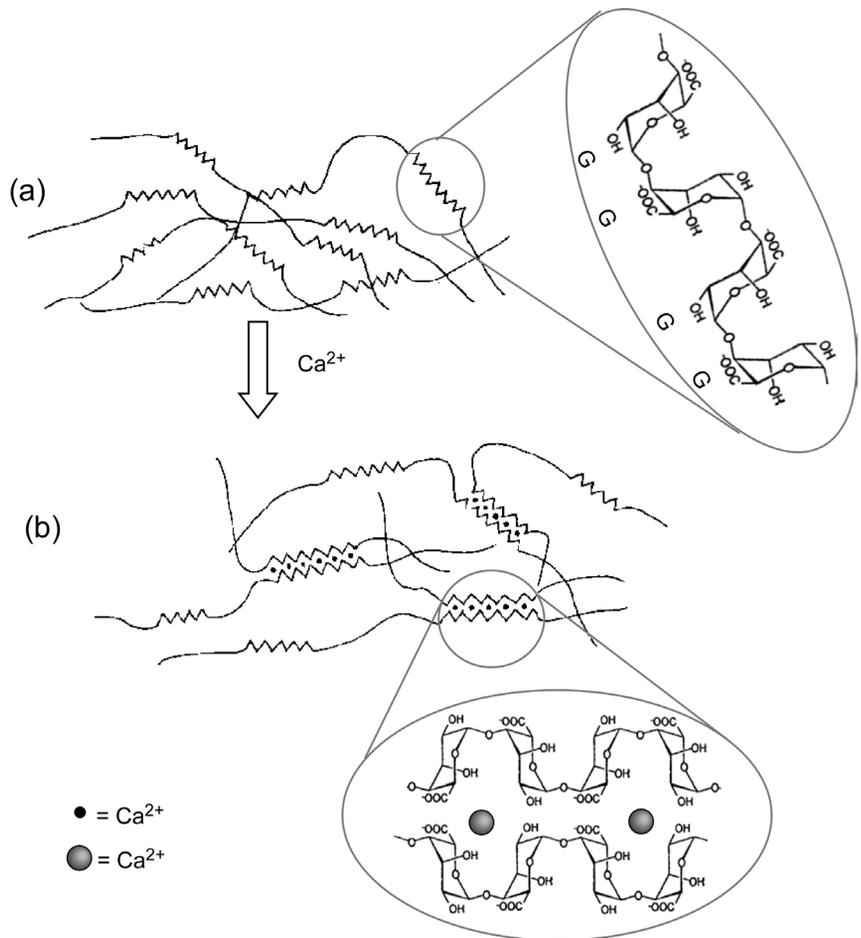


Figura 4. Diagrama del proceso de gelificación iónica (a) solución de alginato de sodio, con las secuencias poligulurónicas representadas como sierras; (b) efecto quelato de las secuencias poligulurónicas sobre los iones Ca^{2+} causan el entrecruzamiento y, por ende, la gelificación. Basado en la referencia 2.

7. ASTM Standard F2605, 2008e1, "Standard Test Method for Determining the Molar Mass of Sodium Alginate by Size Exclusion Chromatography with Multi-angle Light Scattering Detection (SEC-MALS)", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
8. El número SIN es el número del Sistema Internacional de Numeración de aditivos alimentarios. En muchos lugares del mundo el número viene precedido por la letra E, en vez de la abreviatura SIN, pero el número y el aditivo es el mismo. Para la lista completa véase: "Lista de especificaciones del Codex relativas a los aditivos alimentarios". Organización Mundial de la Salud y Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación. Reporte CAC/MISC 6-2013. (📄) (Consulta: Julio 2014)

- El alginato también tiene aplicaciones biotecnológicas como inmovilizador de agentes catalíticos para síntesis química, e.g. catalizadores organometálicos o enzimas, o incluso células vivas. Por ejemplo, se usa en la conversión de glucosa a fructosa, en la producción de penicilinas y en la conversión de almidón a etanol en la industria cervecera, entre otras.²
- En la medicina y la industria farmacéutica, las aplicaciones son variadas. Fibras de alginato de calcio, de considerable fuerza, son usadas por sus propiedades antibacterianas y hemostáticas. Además, son fácilmente absorbibles por el cuerpo humano, o se pueden retirar aplicando solución salina de sodio. El ácido alginico en polvo se añade a comida dietética, pues en presencia de agua se hincha y da una sensación de "lleno". También se añade en algunas pastillas para el reflujo gástrico. Los odontólogos emplean alginato de calcio para hacer moldes dentales. Algunas medicinas son encapsuladas en alginato ya que este permite una liberación paulatina y controlada.²

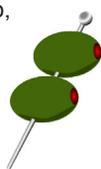
Como se ve, el alginato es un polímero natural abundante en muchas partes del mundo, y también en el Perú. Posee propiedades interesantes y variadas posibilidades de aplicación.

Cuadro 1.: Del relleno de olivas al Cuba Libre molecular

La cocina molecular (o gastronomía molecular), que combina los estudios científicos con la elaboración de recetas, se ha puesto de moda en la alta cocina. Es quizás Ferran Adriá uno de sus máximos exponentes y principal valedor a nivel mundial. No obstante, la ciencia lleva influyendo en la gastronomía desde el primer momento en que se empezaron a añadir productos químicos como la sal, hace miles de años, para la conservación del pescado. El uso de los alginatos va más allá de los aditivos y nos permite desarrollar recetas llamativas e interesantes.

Aceitunas rellenas de alginato... y algo de rocoto

En el mercado vemos aceitunas rellenas de rocoto, anchoa, castaña, etc... ¿Es todo el relleno el ingrediente anunciado? No siempre. En muchas ocasiones el relleno tiene más aditivo que ingrediente: lo que suele hacerse es una mezcla de alginato de sodio con el ingrediente deseado, en mucha menor proporción de la que sería necesaria si solo fuera el único componente del relleno, de tal manera que el producto final es una masa espesa más estable y duradera que el relleno original y más económico para el productor. Para hacer un kilo de relleno de pimienta, por ejemplo, bastan 18g de alginato de sodio, 300 g de pimienta asada, 10 g de goma guar y el resto, hasta un kilo,... ¡agua! (*)



Cuba Libre molecular

Un uso más recreativo, y quizás de mayor interés para una parte de la población, es el de la creación de cócteles moleculares siguiendo el proceso de esferificación de alginatos. Se muestra debajo cómo preparar un Cuba Libre usando ese principio. (**)

Aditivos:

- 1 sachet de goma de xantano
- 1 sachet de lactato de calcio
- 1 sachet de alginato de sodio



Imagen del Cuba Libre formado por esferas ("caviar") de alginato que contienen el sirope de cola. (Reproducida con permiso de Saveurs MOLECULE-R Flavours inc, Canada, )

Ingredientes:

- 1 cucharada de azúcar impalpable
- 300 mL de ron blanco
- 1¼ + 4 (300 mL + 1 L) tazas de agua por separado
- 1½ (400 mL) tazas de Coca-Cola

Procedimiento:

1. En un bowl, mezclar la goma de xantano y el azúcar impalpable.
2. Añadir al bowl 1¼ taza de agua y el ron blanco, y mezclar fuertemente.
3. Refrigerar por 1 hora.
4. En otro bowl, disolver el alginato de sodio con la Coca-Cola. Llamamos a esto sirope de Coca-Cola.
5. En otro bowl, disolver el lactato de calcio en 4 tazas de agua.
6. Llenar una pipeta con el sirope de Coca Cola y gotear sobre la solución de lactato de calcio. Se formará un "caviar de Coca Cola"
7. Recoger el "caviar" de Coca-Cola y colocarlo en un vaso.
8. Añadir al vaso la mezcla inicial de ron blanco.

Fuentes

*Teixidó, C.L.: "Aceitunas rellenas de hidrocoloide". SciLogs (Scientific American), 01 de diciembre de 2013. ( Consulta: julio 2014)

** Esta receta ha sido reproducida de: Saveurs MOLECULE-R Flavors inc, Canada. Reproducida con permiso. (<http://molecule-r.com>). ()

Acceda al video en este link: ()

Su industrialización crece a paso lento cada año, y aumentará a medida que se descubran otras novedosas aplicaciones.

Recibido: 19 marzo 2014

Aceptado en versión final: 1 septiembre 2014

Bibliografía Esencial

Draget, K. I.: "Alginates", en Phillips, G. O. y Williams, P.A.: "Handbook of hydrocolloids", Woodhead publishing Limited y CRC Press: Cambridge, 2000; pp 379-395.

McHugh, D. J.: "Production, Properties and Uses of Alginates". en McHugh, D. J., (Ed). "Production and utilization of products from commercial seaweeds". FAO Fisheries Technical Paper 288; Fisheries and Aquaculture Department of the United Nations: Rome, 1987; Capítulo 2.