



MALE REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

1 92123

EB. =

1 92123

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

para una patente de Invencion, por veinte años, por: " Proce -
dimiento de extracción de Agar-agar de las algas marinas por
predifusión y percolación ácida tamponada = a favor de la Se -
ñora, Doña Simone Tiersonnier Maia, Vda. de Loureiro; residente
en Lisboa -Portugal- Av. Antonio Augusto d'Aguiar, 66 2º izq.

El presente invento se refiere a un procedimiento
industrial de extracción de Agar-agar o Gelosa de las algas
marinas de los géneros Gelidium, Gracilaria, Ahnfeltia, Ptero-
cladia, y otros Rhodophyceae, que por su sencillez y rapidez
5 permite aumentar considerablemente la capacidad de producción
de una batería de extractores, al mismo tiempo que reduce en
una proporción muy elevada los gastos de instalación y de pro -
ducción.

En el procedimiento norteamericano clásico de ex -
10 tracción de agar-agar, de las algas marinas, se obtiene por
cocción prolongada de las algas sencillamente lavadas, un ex -



tracto bruto que, al lado del polisacorião, contiene una gran proporción de impurezas tales como clorofila, xantofila, proteínas, azúcares, sales, minerales, etc. Dicho extracto es turbio, de color pardo verdoso y de olor desagradable. No puede ser utilizado como tal, excepto en unas pocas aplicaciones sin gran interés como la adulteración de los jabones baratos, pero en regla general, tiene que ser sometido a purificación.

En el procedimiento japonés clásico, las algas se someten previamente a un proceso de decoloración parcial por el sol, haciendo alternar humidificaciones por agua blanda y desecaciones en el sol. Sin embargo, el extracto obtenido de las algas así blanqueadas no resulta más puro que el extracto norteamericano; solo es algo más pálido, pero en cambio el gel obtenido del agar-agar así fabricado resulta más blando, debido al proceso de hidrólisis que tiene lugar como consecuencia de la humidificación con agua blanda.

La purificación del extracto bruto se realiza, en el procedimiento japonés, por congelación del extracto, separación de la fibra descongelada y lavado de esa, mientras que en el procedimiento norteamericano, el extracto bruto se somete primero a adsorción por carbono activo, seguida de filtración a presión con adición de adyuvantes de filtración y a continuación se congela, se tritura, se descongela, y por fin se dializa el gel.

Ambos procedimientos exigen numerosas manipulaciones. Especialmente el procedimiento norteamericano resulta complicado y largo, necesitándose numerosos aparatos y cantidades importantes de productos relativamente costosos.

Por lo que a la extracción se refiere, ambos procedimientos tienen otros inconvenientes, a saber: en el procedi-

1 92123



3. -

miento norteamericano, la duración de la misma exige 26 horas, y en el procedimiento japonés la hidrólisis excesiva del polisacorido ocasionada por la adición de ácido acético o sulfúrico.

5 El presente procedimiento suprime todos estos inconvenientes y permite obtener directamente, en pocas horas y con solo un extractor, o una batería de los mismos, un extracto puro, transparente, dando lugar a un gel incoloro u opalescente, de baja concentración en sales y que para la mayoría de las aplicaciones corrientes no necesita purificación alguna. Además resulta fácil regular las propiedades del agar-agar obtenido de 10 una manera muy exacta y constante, para obtener geles más o menos duros según las aplicaciones.

Del punto de vista económico, las ventajas del procedimiento se traducen por un costo de primer establecimiento 15 y un costo de fabricación muchísimo más reducidos. Aplicado en una instalación existente, permite aumentar considerablemente la capacidad de producción y reducir el precio de costo.

El procedimiento es basado sobre los principios y observaciones siguientes:

20 1. - En regla general, resulta más fácil y más económico extraer una sustancia pura de un sustrato, por un tratamiento adecuado, que purificar un extracto obtenido en estado impuro.

25 2. - Para poder extraer directamente la sustancia pura, conviene eliminar previamente del sustrato la mayor cantidad posible de impurezas y esto en condiciones que eviten cualquier pérdida o degradación de la sustancia.

30 3. - En el caso particular del agar-agar, se trata de extraer de las algas un polisacorido de propiedades definidas que existe en las membranas celulares de ciertas algas en



estado de polisacrido insoluble pero que, por hidrolisis, puede ser liberado en forma soluble en caliente. El polisacrido va acompañado de pigmentos, proteínas, azúcares, sales, etc., que conviene eliminar sin solubilizar prematuramente el polisacrido, ni degradarlo.

Una de las observaciones fundamentales del presente invento es que el aumento de la concentración salina y del pH del medio hasta una alcalinidad moderada impide la hidrolisis, mientras que una disminución de los mismos factores la favorece, siendo el efecto anti-hidrolítico de las sales mucho más marcado en medio alcalino que en medio ácido.

Es así que resulta perfectamente posible someter las algas agaríferas a una predifusión por ebullición prolongada en una solución de sal común a una concentración del orden del 5 por ciento o sencillamente en agua de mar alcalinizando con carbonato sódico u otra sal alcalina a un pH del orden de 9, sin provocar pérdida ni degradación apreciables del polisacrido. Se observa una difusión intensa de todas las sustancias solubles contenidas en las algas y al cabo de unos 60 minutos de ebullición se obtiene un caldo moreno oscuro, casi negro, malodorante que se tira a la alcantarilla.

Las algas purificadas por esta predifusión se someten a lavados repetidos con agua dulce para eliminar completamente la solución alcalinosalina.

Para conseguir una extracción rápida y un producto de características óptimas, controlados y constantes, es indispensable llevar la hidrolisis del polisacrido en medio ácido, pero con un pH exactamente graduado y estabilizado, lo que es posible solamente con ciertos ácidos orgánicos.

El estudio profundizado de la solubilidad hidrolí -

1 92123



5. -

tica del agar demuestra que esta procede por escalones sucesivos que corresponden probablemente a una despolimerización progresiva e irreversible del polisacrido.

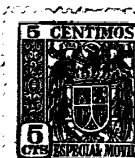
5 Este, primeramente insoluble, dá lugar a medida que va progresando la hidrolisis, primero a un gel transparente muy consistente y elástico pero de difícil y a veces incompleta redisolución y luego a geles opalescentes de resistencia y elasticidad decrecientes, hasta llegar a la fluidez completa.

10 La zona de pH en la cual se cumplen, a la temperatura de ebullición y a presión normal, todas las etapas de la hidrolisis es estrecha. Se sitúa entre 2,5 y 4,5 importando para la calidad de los productos no salirse de estos límites. Más bajo el pH, cuando más rápida la hidrolisis, llegando al extremo que con algas del género Gelidium corneum, al pH 2,7 y a la
15 presión atmosférica, se puede llevar a cabo la extracción con un rendimiento inmejorable en 20 minutos.

La necesidad de controlar exactamente el pH durante toda la duración de la extracción, unido a las consideraciones de economía del procedimiento, conducen lógicamente a la elección entre los ácidos suficientemente fuertes para bajar rápidamente y con poca cantidad el pH al nivel conveniente, los que aseguran un máximo de tamponamiento en la zona crítica. Importa evitar un ácido demasiado fuerte que podría provocar en la masa de las algas, una acidificación local excesiva así
20 como oscilaciones molestas en el transcurso de la extracción, debido a los pequeños fragmentos de calcario que quedan siempre adherentes a las algas, a pesar de todos los lavados. Por el contrario, un ácido demasiado débil exigiría cantidades excesivas.
25

30

Como se ha dicho ya, los ácidos inorgánicos, en par -



ricular el sulfúrico, deben ser descartados por lo menos si se utilizan solos, por dar lugar a un pH demasiado bajo y a un cruce excesivamente brusco de la zona crítica.

Entre los ácidos orgánicos corrientes, tales como el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido oxálico, y el ácido tartárico, es este último que resulta el más cómodo y generalmente el más económico. Permite conseguir rápidamente y con pequeñas cantidades el pH 4 por neutralización de las bases contenidas en el sustrato, constituyendo luego las sales tartáricas formadas y el ácido libre un tampón entre los pH 3 y 4, de manera que el ajuste del pH al nivel deseado entre estos últimos exige solamente pequeñas cantidades adicionales de ácido y que, una vez ajustado, el pH se mantiene relativamente estable durante todo el proceso de extracción, lo que importa controlar con regularidad mediante indicadores adecuados, o mejor, por medida electrométrica.

Para conseguir una uniformización rápida del pH en toda la masa de las algas y dado el caso que el ácido no se debe añadir de una vez al agua antes de ponerlo en contacto con las algas, es importante realizar una agitación de las algas, o, lo que resultará más práctico, una circulación del líquido extractivo. Esto se podrá conseguir en las mejores condiciones haciendo filtrar el líquido a través de las algas y volviendo a verter el líquido escurrido encima de la masa de algas. Se realiza así una percolación continua que además de uniformizar rápidamente el pH después de cada adición de ácido, favorece mucho el proceso extractivo y, como se indicará a continuación, la filtración continua del extracto.

No existe inconveniente alguno en trabajar con presión lo que acelera todavía el proceso extractivo o, manteniendo

7. - 1 92123



la misma duración, permite trabajar a un pH ligeramente más elevado con el consiguiente ahorro de ácido.

5 Si se quiere conseguir un agotamiento total de las algas y al mismo tiempo una concentración máxima del extracto, tampoco existe inconveniente alguno en proceder a varias extracciones seriadas, aunque el rendimiento de la mismas apenas justifica más de tres extracciones. En este caso, lo más conveniente será transvasar el extracto obtenido por la hidrólisis por agua ácida de algas ya extraídas una vez, a un segundo percolador que se encuentra cargado con algas sin extraer pero que han sido sometidas a la predifusión y a los consiguientes lavados. En esta extracción se volverá a ajustar el pH del extracto al nivel conveniente.

10

15 Un tercer punto fundamental del procedimiento consiste en la filtración del extracto. Como ya indicado la predifusión alcalinosalina de las algas antes de su extracción, permite obtener, en buenas condiciones de trabajo, un extracto bruto incoloro o casi incoloro. Sin embargo, puede ocurrir que al galificarse el extracto, aparezcan unas manchas gris verdoso que se deben a la floculación de una suspensión coloidal de clorofila o xantofila. Además, al colar el extracto, suele llevarse trocitos de alga. Importa eliminar estas impurezas por filtración y se ha comprobado que el mejor filtro y el más cómodo, lo ofrece la trama celulósica constituida por la filtración de las primeras fracciones del extracto. Aunque esta filtración se pueda realizar fuera del extractor resulta más práctico y eficaz efectuarla el mismo extractor a través de la masa de las algas extraídas o todavía en curso de extracción, lo que se consigue automáticamente y de manera repetida por

20

25

30 el sistema de percolación, indicado anteriormente.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

1 92123

8. -



5 El extracto obtenido en tales condiciones puede ser sometido a desecación directa, por ejemplo en un desecador de cilindro, dando lugar a un agar en escamas que es perfectamente aceptable para la mayoría de las aplicaciones y puede sostener la comparación con los mejores productos del mercado. También se puede desecar en fibras después de gelificar. Solo para ciertas aplicaciones en las cuales se exige una ausencia total de color, olor o sales, interesa someter el extracto a un proceso de purificación pero de todos modos resulta innecesario tratar -
10 lo por carbón activo, siendo suficiente, por ejemplo, la congelación para obtener un agar-agar absolutamente blanco y de inmejorable calidad.

15 A continuación se da un ejemplo de fabricación que hará más clara la aplicación industrial del presente invento sin limitarlo.

Ejemplo. - 50 kgs. de algas secas del género Gelidium Corneum se lavan a chorro con agua, que puede ser agua de mar, para eliminar la arena u otras impurezas que puedan retener. A continuación se ponen en un depósito con 600 litros de agua de mar o 600 litros de agua salada al 5 %, en los cuales se vierten unos 6 kgs. de carbonato sódico. Por inyección de vapor se mantiene a una hora de ebullición y a continuación se evacua el caldo negruzco obtenido y se someten las algas a lavados repetidos a chorro con agua blanda hasta que salga el
20 agua completamente clara.

25 En un percolador adecuado se vierten sobre las algas limpias y cuyo color ha pasado del rojo oscuro al verde, 600 litros de agua, de ser posible agua de condensación o desionizada, y se efectúa una percolación a ebullición cuya duración depende del pH elegido y este a su vez, de la calidad de
30



agar-agar que se pretenda obtener. Para un agar corriente se puede efectuar por ejemplo una percolación de 40 minutos a pH 3,5 que se ajustará mediante la conveniente adición de una solución de ácido tartárico al 10 por cien.

5 Terminada la extracción y después de asegurarse de las calidades del extracto por toma de muestras, se procede a la colada del extracto que ha quedado automáticamente filtrado por su paso repetido a través de la masa de las algas. Se obtiene así unos 500 kgs. de extracto que contendrán unos 10 kg. de agar o más.

10 La parte del extracto que se queda detenida por las algas puede ser recuperada por presión de las mismas o por una segunda extracción con agua acidulada, de no ser que se trabaje por extracciones seriadas en dos percoladores, en cuyo caso el extracto obtenido en las segundas extracciones de las algas es el que se utiliza en lugar de agua, para realizar las primeras extracciones, consiguiendo así un agotamiento casi completo de las algas y un extracto de la máxima concentración.

N O T A

20 Esta patente, consta de las siguientes reivindicaciones:

1. - Procedimiento de extracción de Agar-agar de las algas marinas caracterizado porque éstas se someten a una difusión previa o predifusión, en solución alcalinosalina en caliente, con el objeto de eliminar la mayor parte de las impurezas tales como clorofila, proteínas, azúcares, sales y



análogos, sin que intervenga la solubilización del polisacrido.

2. - Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado además porque la predifusión de las algas se puede efectuar indiferentemente con agua de mar o con agua salada con sal común, ligeramente alcalinizadas con cualquier sal alcalina.

3. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque después de haber sido sometidos a predifusión, en una solución alcalinosalina en caliente y de haber sido lavadas abundantemente con agua, las algas agaríferas se someten a la extracción del agar-agar por hidrólisis ácida controlada en una solución de ácido orgánico y de sus sales, actuando de tampón entre los pH 2,5 y 4,5 a la temperatura de ebullición, con o sin presión.

4. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque la extracción del agar-agar por hidrólisis ácida controlada puede efectuarse sobre las algas frescas o sobre algas ya extraídas, una o varias veces y con agua acidulada por un ácido orgánico o con un extracto obtenido en la extracción de otra partida de algas y ajustando al pH conveniente por un ácido orgánico.

5. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores y caracterizado además porque el ácido orgánico utilizado para ajustar y estabilizar el pH al nivel conveniente y actuando de tampón con sus sales, puede ser preferentemente el ácido tartárico.

6. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado además porque el ácido orgánico puede ser sustituido en parte por un ácido inorgánico tal como el ácido sulfúrico, con tal que la cantidad del mismo sea insuficiente

1 92123

11. -



para que el pH de la solución pase de 4 por debajo y deje al ácido orgánico la posibilidad de actuar, en equilibrio con sus sales, como tampón estabilizante del pH en la zona 4 - 2,5.

5 7. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado además porque el extracto de agar-agar obtenido se somete a filtración repetida a través de la misma masa de algas extraídas o en curso de extracción.

10 8. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque la extracción ácida controlada y la filtración repetida del extracto se pueden conseguir en condiciones óptimas y en un mismo aparato, por percolación continua del líquido a través de la masa de algas, pudiendo realizarse la circulación del líquido por cualquier dispositivo conocido tal como una bomba, un eyector de vapor u otro.

15 9. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el extracto suficientemente claro, transparente y puro así obtenido se somete a la desecación directa en estado fluido, en caliente, o en estado de gel, sin que sea preciso someterlo a absorción, decoloración, congelación, u otros procesos de purificación.

20 10. - Procedimiento de extracción de Agar-agar de las algas marinas por predifusión y percolación ácida tamponada. -

25 Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Consta esta memoria descriptiva de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 de Marzo de 1950. -