

# ANÁLISE COMPARATIVA DOS FICOCOLÓIDES PRODUZIDOS POR ALGAS CARRAGENÓFITAS USADAS INDUSTRIALMENTE E ALGAS CARRAGENÓFITAS PORTUGUESAS

*Leonel Pereira (\*)*; Alan T. Critchley; Ana M. Amado & Paulo J.A. Ribeiro-Claro

IAV/IMAR, Departamento de Botânica, Universidade de Coimbra

Caçada Martim de Freitas, P-3004-516 Coimbra

(\*) Tel +351-239 855 229 Fax +351-239 855 211 e-mail: leonel@bot.uc.pt

**Palavras-chave:** macroalgas, ficocolóides, carragenanas, FTIR-ATR, FT-Raman

**Resumo:** As Carragenanas (E-407) constituem um dos principais aditivos usados pela indústria alimentar, como agentes gelificantes, emulsionantes, estabilizantes e espessantes. São ingredientes naturais, usados há várias décadas na área alimentar e são considerados como seguros, tendo obtido a classificação GRAS (*Generally Recognised As Safe*). Neste trabalho foram analisadas a percentagem de peso seco e a composição química (por FTIR e FT-Raman) das carragenanas produzidas pelas carragenófitas (Gigartinales, Rhodophyta) oriundas de diversos países: *Kappaphycus alvarezzi* (Tanzânia, Indonésia, Filipinas); *Kappaphycus striatum* (Madagáscar); *Eucheuma denticulatum* (Tanzânia, Filipinas e Madagáscar); *Betaphycus gelatinum* (Filipinas); e *Sarcothalia crispata* (Chile). Para comparação foram também analisadas algas carragenófitas da costa portuguesa (Gigartinales, Rhodophyta): *Chondrus crispus*, *Mastocarpus stellatus*; *Gigartina pistillata*; *Chondracanthus teedei* var. *lusitanicus*; *Chondracanthus acicularis*; *Calliblepharis jubata*; *Gymnogongrus crenulatus*; e *Ahnfeltiopsis devoniensis*. Os principais resultados a reter são: a maior percentagem de peso seco em carragenanas foi obtida a partir das algas carragenófitas *Kappaphycus alvarezzi* (Filipinas), com 84.4% e *Gigartina pistillata* (Praia do Norte, Viana do Castelo), com 65.4%. Relativamente à natureza dos ficocolóides produzidos pelas carragenófitas estudadas, as nossas análises espectroscópicas permitiram determinar a presença de um leque diversificado de carragenanas: carragenana iota pura; carragenana kappa quase pura; uma série de carragenanas híbridas kappa-iota, com diferentes rácios iota/kappa; carragenanas kappa-beta, xi-tetha e xi-lambda.

## 1. INTRODUÇÃO

As carragenanas constituem o terceiro hidrocolóide mais importante na área alimentar, logo a seguir à gelatina (de origem animal) e ao amido. A produção mundial total de carragenófitas é de cerca de 168 mil toneladas de peso seco, da qual se extraem aproximadamente 26 mil toneladas de carragenanas, com um valor estimado de 310 milhões de euros (dados referentes a 2001). O mercado das carragenanas tem apresentado, durante os últimos anos, um crescimento anual de 3 % [1,2].

Grande parte das carragenanas é extraída hoje do *Kappaphycus alvarezii* e da *Eucheuma denticulatum*. A fonte original de carragenanas era o *Chondrus crispus*, alga que continua a ser usada mas em quantidades limitadas. O *Betaphycus gelatinum* é usado para a extracção de um tipo particular de carragenana, a beta ( $\beta$ ). Algumas espécies sul americanas, usadas anteriormente em quantidades reduzidas, ganharam recentemente a preferência dos produtores de carragenanas, pois estes procuram aumentar a diversificação das espécies usadas, de forma a possibilitar a extracção de novos tipos de carragenana [2]. A *Gigartina skottsbergii*, a *S. crispata* e a *Mazzaella laminaroides* são actualmente as espécies mais valiosas, todas elas

colhidas a partir de populações naturais do Chile. Pequenas quantidades de *Gigartina canaliculata* são colhidas no México e a *Hypnea musciformis* tem sido usada no Brasil [3].

A apanha de algas carragenófitas é uma tarefa laboriosa feita, em grande parte, manualmente [4,5]. Esta actividade é realizada sazonalmente e em locais com populações algais de grande densidade, recolhendo-se algas destacadas pelas ondas, na época das tempestades, ou arrancando-as das rochas durante a maré baixa (*Iridaea*, *Gigartina* e *Chondracanthus*). A apanha de *C. crispus* é feita à mão ou com o auxílio de dragas. A apanha feita a partir de barcos foi desenvolvida no Canadá e permite a colheita de algas frescas e de boa qualidade [6]. As algas flutuantes, como por exemplo a *Furcellaria*, são facilmente colhidas por arrasto. A colheita de algas arrojadas na zona das marés tem as suas limitações, pois a quantidade disponível é limitada e a sua decomposição inicia-se rapidamente devido à exposição à chuva e aos raios solares.

Hoje, cerca de uma dúzia de taxa são comercialmente cultivados, promovendo uma diminuição na pressão exercida sobre as populações naturais. Um exemplo de sucesso neste campo está patente nas Filipinas, onde Maxwell Doty foi pioneiro na maricultura de espécies pertencentes aos géneros *Eucheuma* e *Kappaphycus* [7]. Pequenos talos, de uma variedade que cresce rapidamente e com boa resistência às doenças, são atados a longas cordas. Estas cordas são depois colocadas na zona interior dos recifes, onde as algas podem crescer sem serem arrastadas. As algas são depois colhidas quando atingem um peso (peso fresco) individual de cerca de 1 Kg (peso fresco) [5]. A actual produção de cultivares de *Eucheuma* e *Kappaphycus* representa a quase totalidade da produção de carragenanas nas Filipinas, sem haver necessidade de recorrer à colheita de recursos naturais [8].

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material algal estudado

Todas as algas estudadas pertencem à ordem Gigartinales, grupo taxonómico amplamente representado no litoral português. Para além das espécies carragenófitas com interesse industrial, foram estudadas outras espécies representativas da flora marinha portuguesa (ver Tabelas 1 e 2).

Para comparação com as carragenófitas portuguesas foram escolhidas 10 espécies usadas a nível industrial, pertencentes a 8 géneros e a 3 famílias distintos. A lista das espécies e respectivas origens geográficas consta da Tabela 2. Estas carragenófitas foram amavelmente cedidas pela unidade industrial de extracção e ficocolóides da *Degussa* ([www.degussa.com](http://www.degussa.com)), sediada em Bauppte (França).

### 2.2 Localização geográfica das carragenófitas portuguesas

Para o estudo da distribuição geográfica das principais carragenófitas portuguesas (zona Centro e Norte de Portugal) e da variação geográfica do conteúdo em carragenanas, foram feitas colheitas nas seguintes estações de colheita (de Sul para Norte) (Tabela 1): Baleal (Peniche), S. Martinho do Porto, S. Pedro de Moel, Baía de Buarcos (Figueira da Foz), Aguda, Miramar, Valadares, Lavadores (Salgueiros, Gaia), A-Ver-o-Mar (Póvoa do Varzim), Aguçadoura, Apúlia, Praia do Norte (Viana do Castelo), Afife, Vila Praia de Âncora e Moledo.

## **2.3 Preparação de amostras de alga seca moída para análise em FTIR-ATR e FT-Raman**

As amostras de cada carragenófito foram lavadas em água destilada de forma a eliminar o sal e os outros contaminantes da superfície dos talos. Estas algas, depois de separadas em 3 grupos (gametófitos femininos, talos não frutificados e tetrasporófitos), com o auxílio de uma lupa binocular, são secas numa estufa a 60 °C até atingirem peso constante. As algas secas foram depois moídas num moinho de café, de forma a tornar a amostra uniforme. Para a análise, por FTIR-ATR, as amostras de alga moída não necessitaram de nenhum tratamento adicional, tendo sido analisadas directamente [9,10].

A análise por FT-Raman implica que as amostras se encontrem despigmentadas. A despigmentação pode ser feita por secagem ao sol (processo usado pelos colectores/produtores de carragenófitos comerciais) ou por tratamento laboratorial, durante 30 a 60 s, com uma solução de hipoclorito de cálcio a 4 % [11].

## **2.4 Extracção alcalina das carragenanas**

Antes da extracção dos ficocolóides, as amostras moídas de alga seca foram re-hidratadas e, em seguida, tratadas com uma mistura de metanol 100 % e acetona 100 %, para eliminar a fracção organo-solúvel [11,12]. Para a extracção alcalina, as amostras foram colocadas numa solução (150 mL g<sup>-1</sup>) de NaOH (1 M), em banho-maria a 85 °C, durante 3 horas. A solução de carragenanas foi depois neutralizada (pH 6-8) com HCl (0.3 M). A solução foi depois filtrada a quente, sob sucção, através de pano e de fibra de vidro. O extracto obtido em solução foi, em seguida, evaporado no vácuo até um terço do volume inicial. Após a adição do dobro do volume em etanol (96 %) a carragenana precipita, formando um coágulo esbranquiçado. Finalmente este coágulo foi seco numa estufa a 60 °C, por um período de 48 h [9]. A pesagem, para cálculo da percentagem de carragenana, foi feita numa balança analítica Kern 510 [9].

## **2.5 Análise das carragenanas por espectroscopia vibracional (FTIR -ATR e FT-Raman)**

Os espectros FTIR foram obtidos num espectrómetro IFS 55, usando um sistema “Golden Gate single reflection diamond ATR”, sem necessidade de preparação prévia da amostra. Os espectros são o resultado da média de duas contagens, com 128 “scans” cada e uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup> [9,10].

Os espectros de FT-Raman foram obtidos num espectrómetro Bruker RFS-1000, usando um laser nd-YAG com excitação ao comprimento de onda de 1064 nm. Cada espectro resultou de duas medições repetidas de 150 “scans” cada e uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup> [9].

# **3 RESULTADOS**

## **3.1 Localização geográfica das carragenófitas portuguesas**

A lista das carragenófitas presentes em cada uma das estações de colheita encontra-se descrita na Tabela 1.

## **3.1 Análise dos ficocolóides produzidos pelas carragenófitas portuguesas**

As informações sobre a família, espécie, geração, tipo e quantidade de carragenana produzida por cada uma das algas estudadas, encontram-se na Tabela 2. Estes dados dizem respeito a

amostras colhidas em Buarcos (Figueira da Foz), no período de Dezembro de 2000 a Abril de 2002.

O conteúdo máximo em carragenana foi encontrado numa amostra de talos não-frutificados de *Gigartina pistillata*, colhida na Praia do Norte (Viana do Castelo) em Agosto de 2002, com 65.4 % do peso seco.

### 3.2 Análise dos ficocolóides produzidos pelas carragenófitas usadas a nível industrial

A informação sobre as espécies, geração, os países de colheita, tipo e quantidade de carragenana produzida por cada uma das algas estudadas, encontra-se na Tabela 3.

Os espectros FTIR-ATR (Figura 1) do pó de alga do *Kappaphycus alvarezii* (Solieriaceae), principal fonte de carragenana kappa a nível industrial, apresentam bandas de forte absorção na região 930  $\text{cm}^{-1}$  (C-O da 3,6-anidrogactose) e na região 845  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-SO<sub>4</sub> no C<sub>4</sub> da gactose), típicas da presença de carragenana kappa. Estes espectros apresentam reduzida absorvância na região 805  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-SO<sub>4</sub> no C<sub>2</sub> da anidrogactose), o que significa a presença de pequenas quantidades de carragenana iota. O rácio entre as bandas de absorção 805 e 845  $\text{cm}^{-1}$  foi calculado e usado como parâmetro para determinar o grau de hibridação iota/kappa. O rácio variou de 0.59 (K1) e 0.72 (F), estas variações do rácio estão relacionadas com a duração da cultura da alga e com a quantidade de precursor (mu) presente à data da colheita do *K. alvarezii* [12].

Tabela 1 – Localização das carragenófitas na costa portuguesa<sup>1</sup>

Carragenófitas	C.	G.	C.	C.	M.	A.	G.	C.
Local	<i>crispus</i>	<i>pistillata</i>	<i>teedei</i>	<i>acicularis</i>	<i>stellatus</i>	<i>devoniensis</i>	<i>crenulatus</i>	<i>jubata</i>
Baleal			•	•				
S. M. Porto	•							
S. P. Moel	•	•						
Buarcos	•	•	• (2)	•	•	•	•	•
Aguda	•	•	• (2)	•	•	•	•	•
Miramar	•		• (2)		•	•	•	•
Lavadores	•		• (2)		•	•	•	•
Valadares	•	•	• (2)		•	•	•	•
A-Ver-o-Mar	•	•	• (2)		•	•	•	•
Aguçadoura	•	•	• (2)	•	•	•	•	•
Apúlia	•		• (2)		•	•	•	•
P. Norte	•	•	• (2)	•	•	•	•	•
Afife	•				•	•	•	•
V. P. Âncora	•	•	• (2)	•	•	•	•	•
Moledo	•		• (2)		•	•	•	•

1 – Zona compreendida entre Peniche e Moledo; 2 – var. *lusitanicus*.

Tabela 2 – Composição das carragenanas produzidas pelas algas portuguesas estudadas, determinada por espectroscopia vibracional (FTIR-ATR e FT-Raman)

Família	Espécie	Geração	Origem	Carragenana <sup>1</sup>		
				% peso seco	Alcalina	Composição Nativa <sup>2</sup>
Gigartinaeae	<i>Chondrus crispus</i>	NF	Buarcos	14.0	kappa - iota	kappa - iota (mu/nu)
Gigartinaeae	<i>C. crispus</i>	GF	Buarcos	23.2	kappa - iota	kappa - iota (mu/nu)
Petrocelidaceae	<i>Mastocarpus stellatus</i>	G	Buarcos	20.3	kappa - iota	kappa - iota (mu/nu)
Gigartinaeae	<i>Gigartina pistillata</i>	GF	Buarcos	49.8	kappa - iota	kappa - iota (mu/nu)
Gigartinaeae	<i>G. pistillata</i>	H (♀)	Buarcos	58.5	-	kappa - iota (mu/nu)
Gigartinaeae	<i>Chondracanthus teedei</i> var. <i>lusitanicus</i>	NF	Buarcos	35.0	kappa - iota	kappa - iota (mu/nu)
Gigartinaeae	<i>C. teedei</i> var. <i>lusitanicus</i>	GF	Buarcos	43.6	kappa - iota	kappa - iota (mu/nu)
Phylloporaceae	<i>Ahnfeltiopsis devoniensis</i>	G	Buarcos	13.6	iota - kappa	iota - kappa (nu)
Phylloporaceae	<i>A. devoniensis</i>	NF	Buarcos	11.5	iota - kappa	iota - kappa (nu)
Phylloporaceae	<i>Gymnogongrus crenulatus</i>	TB	Buarcos	9.7	kappa - iota	-
Phylloporaceae	<i>A. devoniensis</i>	G	Buarcos	11.5	iota - kappa	-
Cystocloniaceae	<i>Calliblepharis jubata</i>	NF	Buarcos	10.8	iota - kappa	iota - kappa (nu)
Cystocloniaceae	<i>C. jubata</i>	T	Buarcos	28.4	iota - kappa	-
Cystocloniaceae	<i>C. jubata</i>	GF	Buarcos	24.2	iota	iota (nu)
Phylloporaceae	<i>G. crenulatus</i>	TB	Buarcos	11.0	iota - kappa	-
Gigartinaeae	<i>C. crispus</i>	T	Buarcos	36.6	lambda	lambda
Gigartinaeae	<i>G. pistillata</i>	H (♂)	Buarcos	58.5	-	ksi - lambda
Gigartinaeae	<i>G. pistillata</i>	T	Buarcos	55.6	ksi - lambda	-
Gigartinaeae	<i>Chondracanthus acicularis</i>	T	Buarcos	36.6	ksi - tetha	ksi - tetha
Gigartinaeae	<i>C. teedei</i> var. <i>lusitanicus</i>	T	Buarcos	36.6	ksi - tetha	ksi - tetha

T – Tetrasporófitos; GF – Gametófitos Femininos; G – Gametófitos; NF – Talos Não-Frutificados; TB – Talos Tetrasporófitos; H – Talos Heterosporófitos; (ramos ♀) - ramos portadores de cistocarpos; (ramos ♂) - ramos portadores de soros de tetrasporófitos; 1 - As carragenanas encontram-se identificadas por letras do alfabeto grego; as letras entre parêntesis ( ) correspondem aos precursores biológicos das carragenanas, presentes nas amostras de pó de alga; 2 – A identificação da composição nativa das carragenanas foi feita com base na análise por FT-Raman do pó de alga seca.

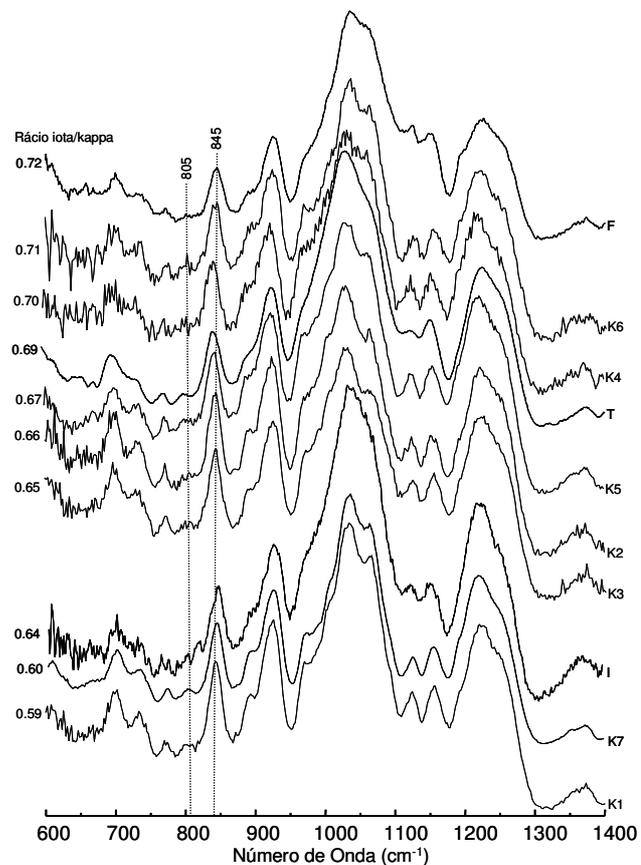


Figura 1 – Espectros FTIR-ATR: (K1 – K7) carragenana nativa de *K. alvarezii* do Panamá (carragenana extraída e analisada após períodos crescentes de cultura da alga); (I) pó de alga de *K. alvarezii* da Indonésia; (T) pó de alga de *K. alvarezii* da Tanzânia; (F) pó de alga de *K. alvarezii* das Filipinas.

**Tabela 3** – Composição das carragenanas produzidas pelas algas usadas a nível industrial, determinada por espectroscopia vibracional (FTIR-ATR e FT-Raman)

Família	Espécie	Ger.	Origem	% peso seco	Carragenana <sup>1</sup>	
					Análise por FTIR-ATR (rácio iota/kappa)	Composição Nativa <sup>2</sup>
Solieriaceae	<i>Kappaphycus alvarezii</i>	-	Tanzânia (C)	18.7	0.69	kappa/iota (mu)
Gigartinaceae	<i>Sarcothalia crispata</i>		Chile	16.7	-	kappa/iota (mu/nu)
Solieriaceae	<i>K. alvarezii</i>	-	Indonésia (C)	20.0	0.64	kappa/iota (mu)
Solieriaceae	<i>K. alvarezii</i>	-	Filipinas (C)	30.4	0.72	kappa/iota (mu)
Solieriaceae	<i>K. striatum</i>	-	Madagáscar (C)	75.6	-	kappa/iota (mu)
Gigartinaceae	<i>Chondrus crispus</i>	G + T	Canadá (S)	33.8	kappa/iota (mu/nu) lambda	kappa/iota (mu/nu) lambda/alfa
Solieriaceae	<i>K. alvarezii</i>	-	Filipinas (C)	84.4	-	-
Solieriaceae	<i>Eucheuma denticulatum</i>	-	Tanzânia (C)	31.5	0.88	iota/kappa (nu)
Solieriaceae	<i>E. denticulatum</i>	-	Filipinas (C)	39.7	0.92	iota (nu)
Solieriaceae	<i>E. denticulatum</i>	-	Madagáscar (C)	35.3	-	iota (nu)
Gigartinaceae	<i>Chondracanthus chamissoi</i>	GF	Chile (S)	14.2	0.79	kappa/iota (mu/nu)
Gigartinaceae	<i>C. chamissoi</i>	T	Chile (S)	24.6	-	ksi/theta
Gigartinaceae	<i>C. chamissoi</i>	NF	Chile (S)	13.5	0.77	kappa/iota (mu/nu)
Solieriaceae	<i>Betaphycus gelatinum</i>	-	Filipinas (C)	71.0	kappa/beta 1.004	kappa/beta (mu/gamma)
Solieriaceae	<i>B. gelatinum</i> (carragenana NaOH)	-	Filipinas (C)	71.0	kappa/beta 1.004	kappa/beta <sup>5</sup>
Gigartinaceae	<i>S. crispata</i>	NF	Chile (S)	14.6	-	kappa/iota (mu/nu)
Gigartinaceae	<i>S. crispata</i>	GF	Chile (S)	5.4	-	kappa/iota (mu/nu)
Petrocelidaceae	<i>Mastocarpus papillatus</i>	GF	Chile (S)	5.4	-	kappa/iota (mu/nu)
Solieriaceae	<i>Eucheuma isiforme</i>	-	Colômbia (C)	20.4	-	kappa/iota (mu)
Solieriaceae	<i>K. alvarezii</i> <sup>4</sup>	-	Panamá (C)	-	0.50 – 0.71 <sup>(3)</sup>	kappa/iota (mu)

T – Tetrasporófitos; GF – Gametófitos femininos; G – Gametófitos; NF – Talos não-frutificados; C – Alga cultivada; S – Alga selvagem; 1 - As carragenanas encontram-se identificadas por letras do alfabeto grego; as letras entre parêntesis ( ) correspondem aos precursores biológicos das carragenanas, presentes nas amostras de pó de alga; 2 – A identificação da composição nativa das carragenanas foi feita com base na análise por FT-Raman do pó de alga seca; 3 – Análise de carragenana nativa (extração aquosa); 4 – Alga submetida a períodos crescentes de cultura; 5 – análise da carragenana híbrida kappa/iota (obtida por extração alcalina, ou seja, sem precursores) por FT-Raman.

## Discussão e Conclusões

A combinação de um elevado teor em carragenana (ver Tabela 2) e a presença quase generalizada nas estações costeiras desde Buarcos até Moledo (ver Tabela 1), em Portugal e

na Galiza, até A Coruña [13], permite-nos considerar que o *C. teedei* var. *lusitanicus* constitui uma potencial fonte industrial de co-polímeros de carragenana kappa/iota e xi/theta (ver Tabela 2), em adição às carragenófitas tradicionalmente colhidas no Noroeste da Península Ibérica (costa Norte de Portugal e Galiza) [14-16]. Outras das algas estudadas, como por exemplo a *G. pistillata* e o *C. acicularis*, devido ao seu elevado conteúdo em carragenana, poderão também elas constituir uma fonte de co-polímeros, tanto de carragenana kappa/iota, como de lambda/theta/xi (ver Tabela 2) e, por isso, serem colhidas em conjunto com o *C. teedei*, tal como é feito em Marrocos (Thierry Givernaud, *com. pessoal*).

No entanto, na actividade de apanha de algas marinhas, em populações selvagens existentes no patamar médiolitoral, existe o risco de sobre-colheita e subsequente perda económica, para além da redução ou até destruição da biodiversidade algal. Numa altura em que a indústria de ficocolóides tem por base espécies de águas tropicais (ou subtropicais) (cerca de 88.3 %), em particular de espécies cultivadas na Indonésia e nas Filipinas, em detrimento das espécies selvagens de águas frias, a procura de carragenófitas produtoras de co-polímeros de carragenana kappa/iota veio renovar o interesse dos colectores e das grandes companhias de aditivos alimentares nas espécies de água fria, sobretudo das carragenófitas produtoras de co-polímeros de carragenana kappa/iota (Alan Critchley, *com. pessoal*) [17-19]. Nesta perspectiva há, actualmente, um renovado interesse na cultura (em tanques e em *open-water*) de carragenófitas de água fria, como é o caso de experiências feitas com *C. crispus* [20,21] e com outras algas potencialmente interessantes a nível económico.

Um dos factores responsáveis pelo grande sucesso das carragenófitas do género *Kappaphycus* (produtoras de carragenana kappa), *Eucheuma* (produtoras de carragenana iota) e *Betaphycus* (produtoras de carragenana beta), está relacionado com a mono-especificidade das carragenanas produzidas, característica que permite uma substancial poupança nos custos de extracção industrial, pois não implica o uso de técnicas de fraccionamento por KCl.

Com o incremento do número de trabalhos publicados sobre experiências laboratoriais e industriais de pequena escala, na cultura de carragenófitas, é agora possível desenvolver projectos de co-cultura integrada de algas, bivalves, mariscos e peixes. A cultura integrada de algas constitui uma alternativa ao declínio da colheita tradicional de carragenófitas [22-24,15], na qual é possível obter fontes de carragenana pura da família kappa e/ou lambda, de elevada qualidade, em vez de misturas de carragenana kappa/lambda, que resultavam do material algal colhido em populações naturais [21]. Passa também a ser possível obter, simultaneamente, um método natural da descontaminação das águas residuais (biorremediação) resultantes dos processos de aquacultura piscícola intensiva [12].

Relativamente ao estudo comparativo, por nós realizado, da produtividade em carragenanas, das espécies portuguesas e das espécies usadas a nível industrial (ver Tabelas 2 e 3), é interessante verificar que as carragenófitas colhidas na costa Centro/Norte de Portugal têm valores médios de carragenana idênticos e, até, superiores aos das algas actualmente utilizadas pela *Degussa*.

Em jeito de conclusão, podemos referir que o *B. gelatinum*, o *K. alvarezii* (oriundo das Filipinas) e o *K. striantum* (vindo de Madagáscar) são as carragenófitas com maior produtividade em carragenana, com valores que ultrapassam os 70 % do peso seco. Todas as outras espécies apresentam valores na ordem dos 30 %, como é o caso da *E. denticulatum* (de Madagáscar, Filipinas e Tanzânia - produtora de carragenana predominantemente iota), do *K. alvarezzi* (da Indonésia - produtora de carragenana predominantemente kappa) e do *C. crispus* (do Canadá). As carragenófitas restantes apresentam conteúdos relativamente baixos, com valores a variar entre os 5.4 % da *S. crispata* GF e do *M. papillatus* GF (do Chile) e os 24.6 % do *C. chamissoi* (também do Chile). De referir que todos os possíveis “concorrentes” das

algas carragenófitas portuguesas, apresentam um teor inferior em carragenana: 33.8 % do *C. crispus* do Canadá, contra os 38 % de valor médio nas amostras colhidas em Buarcos no Verão; 24.6 % do *C. chamissoi* NF e 14.6 % da *S. crispata* NF do Chile, contra os 45.6 % de média nos talos de *C. teedei* var. *lusitanicus* colhidos em Buarcos no Verão [12].

Os nossos resultados (análises espectroscópicas) contradizem no entanto, a ideia defendida por alguns investigadores, de que as espécies da família Solieriaceae, cultivadas em águas tropicais da Ásia (Indonésia, Filipinas, etc.), produzem carragenanas quantitativa e qualitativamente independentes de factores geográficos e/ou sazonais. A unidade de extracção de carragenanas da *Degussa* (Baupte, França) usa, por exemplo, dois tipos diferentes de tratamento/processamento para o *K. alvarezii* vindo das Filipinas e o vindo da Indonésia, pois este último material algal possui uma elevada percentagem da fracção iota e uma grande quantidade de precursores (nu). A variabilidade da composição das carragenanas, extraídas da mesma espécie, ficou bem patente nos resultados das nossas análises, sendo possível constatar que o rácio kappa/iota das carragenanas obtidas das espécies do género *Kappaphycus* e *Eucheuma* varia consoante a origem geográfica das algas.

### Referencias

- [1] – F. van de Velde & G.A. de Ruiter – *Carrageenan* in E.J. Vandamme, S.D. Baets & A. Steinbèuchel (eds.) – *Biopolymers v. 6. Polysaccharides II, polysaccharides from eukaryotes*, Wiley, Chichester (2002) 245-274
- [2] – D.J. McHugh – *A guide to the seaweed industry*, FAO Fisheries Technical Paper 441 (2003) 52-72
- [3] – M.R. Furtado – *Química e Derivados* **377** (1999) 20-29
- [4] – G.H. Therkelsen – *Carrageenan* in R.L. Whistler & J.N. Bemiller (eds.) - *Industrial gums: polysaccharides and their derivatives*, Academic Press, San Diego (1993) 145-180
- [5] – B. Rudolph – *Seaweed products: red algae of economic significance* in R.E. Martin (ed.) – *Marine & freshwater products handbook*, Technomic Pub. Co., Lancaster (2000) 515-529
- [6] – R. Perez, R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaraux – *La Culture des algues marines dans le monde*, IFREMER, Plouzane, (1992) 613
- [7] – B. Santelices – *Hydrobiologia* **399** (1999) 15-23
- [8] – D.F. Kapraun – *Hydrobiologia* **399** (1999) 7-14
- [9] – L. Pereira, A. Sousa, H. Coelho, A.M. Amado & P.J.A. Ribeiro-Claro – *Biomol. Eng.* **20 (4-6)** (2003) 223-228
- [10] – L. Pereira & J.F. Mesquita – *J. Appl. Phycol.* **16 (5)** (2004) 369-383
- [11] – L. Pereira – *Identification of phycocolloids by vibrational spectroscopy* in A.T. Critchley, M. Onho & D.B. Largo (eds.) – *World seaweed resources, an authoritative reference system*, ETI Information Services Ltd., Berkshire (2006)
- [12] – L. Pereira – *Estudos em macroalgas carragenófitas (Gigartinales, Rhodophyceae) da costa portuguesa – aspectos ecológicos, bioquímicos e citológicos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra (2004)
- [13] – I. Barbara & J. Cremades – *Bot. Mar.* **39 (4)** (1996) 371-388
- [14] – R. Santos & P. Duarte – *J. Appl. Phycol.* **3 (1)** (1991) 11-18
- [15] – I. Sousa-Pinto – *The seaweed resources of Portugal* in A.T. Critchley & M. Ohno (eds.) – *Seaweed resources of the world*, Japan International Cooperation Agency, Yokosuka (1998) 176-184
- [16] – L. Pereira & J.F. Mesquita – *Biomol. Eng.* **20 (4-6)** (2003) 217-222
- [17] – H.J. Bixler, K. Johndro & R. Falshaw – *Food Hydrocolloid* **15 (4-6)** (2001) 619-630
- [18] – R. Falshaw, H.J. Bixler & K. Johndro – *Food Hydrocolloid* **17 (2)** (2003) 129-139
- [19] – M.C. Nunes, P. Batista, A. Raymundo, M.M. Alves & I. Sousa – *Colloid Surface* **31 (1-4)** (2003) 21-29
- [20] – T. Chopin & C. Yarish - *World Aquaculture* **29** (1998) 31-33 e 60-61
- [21] – T. Chopin, A. Hourmant, J.Y. Floch & M. Penot – *Can. J. Bot.* **68 (3)** (1990) 512-517

[22] – T. Chopin – *The seaweed resources of Eastern Canada* in A.T. Critchley & M. Ohno (eds.) – *Seaweed resources of the world*, Japan International Cooperation Agency, Yokosuka (1998) 273-302