

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE CIENCIAS MARINAS.**

EL CENTRO DE CIENCIAS MARINAS
DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
I.P.N.
BIBLIOTECA

**“REDUCCION DEL CONSUMO DE AGUA DULCE EN EL PROCESO DE
EXTRACCION DE ALGINATOS A PARTIR DE
Macrocystis Pyrifera
MEDIANTE RECIRCULACIONES DE LOS LIQUIDOS RESIDUALES DE LA
PRE-EXTRACCION Y PRECIPITACION”**

TESIS

QUE PRESENTA EL INGENIERO BIOQUIMICO

RAUL REYES TISNADO

COMO UN REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
CIENCIAS MARINAS.**

I N D I C E

A. RELACION DE FIGURAS Y TABLAS

A.1 Relación de figuras

A.2 Relación de tablas en anexo

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	2
2.1 Descripción del alga	2
2.2 Distribución y abundancia	2
2.3 Descripción del alginato y propiedades	5
2.4 Usos	8
2.5 Proceso de obtención	9
2.6 Antecedentes	12
3. OBJETIVOS	15
3.1 Determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida, en la misma etapa . .	15
3.2 Determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina	15
4. MATERIALES Y METODOS	16
4.1 Para determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida, en la misma etapa . .	16
4.2 Para determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina	18
5. RESULTADOS	19
5.1 Recirculación del líquido residual de la etapa de pre-extracción ácida, en la misma etapa	19

5.2 Recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina	26
6. DISCUSION	30
6.1 Efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida, en la misma etapa	30
6.2 Efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina	35
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	38
8. BIBLIOGRAFIA CITADA	40
ANEXO 1	44

A. RELACION DE FIGURAS Y TABLAS

A.1 Relación de figuras

1. <u>Morfología de una planta adulta de <i>Macrocystis pyrifera</i></u>	3
2. <u>Distribución Mundial de <i>Macrocystis</i> spp</u>	4
3. <u>Fórmulas clásicas de las dos unidades monoméricas del ácido alginico</u>	6
4. <u>Fórmulas de las dos unidades monoméricas del ácido alginico, expresadas en forma de silla</u>	6
5. <u>Formas C1 y 1C del anillo tetrahidropiranos</u>	6
6. <u>Bloques G</u>	7
7. <u>Bloques M</u>	7
8. <u>Producción de alginato de sodio</u>	10
9. <u>Proceso del ácido alginico modificado</u>	14
10. <u>Reactor de pre-extracción</u>	17

11. Mgs de calcio acumulado en el liquido residual empleado en la etapa de pre-extracción del alsinato en función del tiempo de tratamiento, utilizando 5 grs. de muestra de alga seca	20
12. Variación de la normalidad del HCl (liquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, para sin recirculación, recirculacibn 1, 2 y 3	22
13. Variación de la normalidad del HCl (liquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, para las recirculaciones 4, 5 y 6	23
14. Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-6..	24
15. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-6	25
16. pH de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-6	25
17. Variación de la viscosidad del extracto en función del tiempo de tratamiento en la etapa de extracción alcalina, , para sin recirculación y recirculaciones 1-3 del liquido residual de la precipitación	27
18. Variación de la viscosidad del extracto en función del tiempo de tratamiento en la etapa de extracción alcalina, para las recirculaciones 4-7 del líquido residual de la precipitación	28
19. Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculacibn y recirculaciones 1-7..	29
20. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-7	31
21. pH de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para loe tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-7	31

A.2 Relación de tablas en anexo

- 1. Mgs de calcio acumulado en el líquido residual empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, utilizando 5 grs. de muestra de algas secas 45**

- 2. Variación de la normalidad del HCl (líquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento 46**

- 3. Variación de la viscosidad (cps) del extracto en función del tiempo de tratamiento en la etapa de extracción alcalina, al recircular el líquido residual de la etapa de precipitación..... 47**

1. RESUMEN

Con el propósito de minimizar el consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginato de sodio, se estudió la recirculación del líquido residual de la etapa de pre-extracción y precipitación en muestras de Macrocystis pyrifera.

Los ensayos de las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de pre-extracción, demostraron que al recircularlos hasta en 3 ocasiones, se obtuvo un rendimiento alrededor de 27.33% es decir semejante al obtenido sin recirculación, con ahorros del 25% del consumo de agua dulce del proceso y de 56.25 % en el consumo de ácido clorhídrico concentrado en esta etapa.

Se estudió la reacción de intercambio iónico $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ para transformar el alginato de calcio dentro del alga en ácido alginico, con la finalidad de analizar la eficiencia de la etapa de pre-extracción. Los rendimientos del producto final tuvieron poca variación debido a que la etapa de extracción alcalina fue lo suficientemente eficiente (pH 10), para extraer el alginato de sodio obtenido.

Los ensayos de las recirculaciones de los líquidos residuales de la precipitación en la etapa de extracción alcalina mostraron que al recircularlos hasta en 3 ocasiones, se presentó un decremento promedio de un 5.64% en relación al rendimiento base de 34.37% (sin recirculación). De la cuarta a la séptima recirculación los rendimientos mostraron un decremento mayor, desde 7.56% hasta 17.68% al parecer a consecuencia de que las recirculaciones disminuyeron el pH de la extracción alcalina desde pH 10 hasta pHs de 7-8, disminuyendo la eficiencia de extracción del alginato de sodio.

Es factible reducir 50% el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante 3 recirculaciones del líquido residual de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina.

Los alginatos de sodio obtenidos presentaron una alta viscosidad (mayor de 800 centipoises) y valores de pH alrededor de 7, comprendidos dentro del rango de mayor estabilidad (pH 5-9).

2. INTRODUCCION

2.1 DESCRIPCION DEL ALGA

La mayoría de las grandes algas marinas caféas (Feofíceas) son fuentes potenciales de alginatos, con propiedades que varían de una especie a otra. A nivel mundial los géneros explotados comercialmente son: Ascophyllum, Durvillaea, Fcklonia, Laminarin, Lessonia, Macrocystis, Sarsassum y Turbinaria. De batos los más importantes son Macrocystis, Laminarin Y Ascophyllum (McHugh, 1987).

Macrocystis pyrifera (Linneo) C. Agardh, es un organismo de la división Phaeophyta, orden Laminariales, familia Lessoniaceae (Abbott y Hollenberg, 1976), con ciclo de vida heteromórfico, en el que el gametofito haploide es microscópico; la fase esporofítica diploide es macroscópica y constituye la planta conocida como Sargazo gigante que a veces alcanza una longitud de 50 metros o más (Fig. 1). El esporofito consiste de un conjunto de frondas y un rizoide perenne compuesto de hapteras con las cuales se fija al sustrato. Cada fronda esta compuesta de un estípite y numerosos filoides con apariencia de hojas. Cada filoide consiste de una lamina y un neumatocisto o flotador lleno de gas, el cual está adherido al estípite por un corto pedicelo. Cerca de la base se presentan largos internodos y van siendo más cortos hacia la superficie (Clendenning, 1971), resultando una agrupación de tejido fotosintético en la parte superior más iluminada que forma una gruesa capa vegetal denominada manto, la cual puede constituir desde 30% hasta 95% del organismo (Lobban, 1978; McCleneghan y Houk, 1985).

2.2 DISTRIBUCION Y ABUNDANCIA

Macrocystis pyrifera se encuentra en áreas rocosas a lo largo de la costa Oeste de Norteamérica desde Alaska hasta la Península de Baja California, México, la costa Oeste de Sudamérica desde Perú hasta el Estrecho de Magallanes y la costa Este en Argentina, la costa Oeste de Suddfrica al Norte de Cabo Town, la costa Este y Sur de Australia y Tasmania y alrededor de las costas de Nueva Zelanda (Fig. 2) (Chapman y Chapman, 1980).

En la costa occidental de la Península de Baja California, México, se cuenta con una importante existencia de M. pyrifera, distribuida desde la frontera con 103 Estados Unidos de América, en las Isla3 Coronado B.C., hasta Punta San Hipólito en B.C.S. (Guzmán Del Proo et al., 1971). En el verano de 1982, la cosecha total estimada fue de 80,000 ± 15,000 toneladas, correspondiendo la mayor parte a la zona sur (de Isla de Cedros a San Hipólito) con 64,722 toneladas (Casas et al., 1985). Datos más recientes reportan un incremento en el potencial cosechable estimado en 99,626 ± 6,631 toneladas en verano y 36,000 ± 2,260 toneladas para invierno (Hernández, 1988).

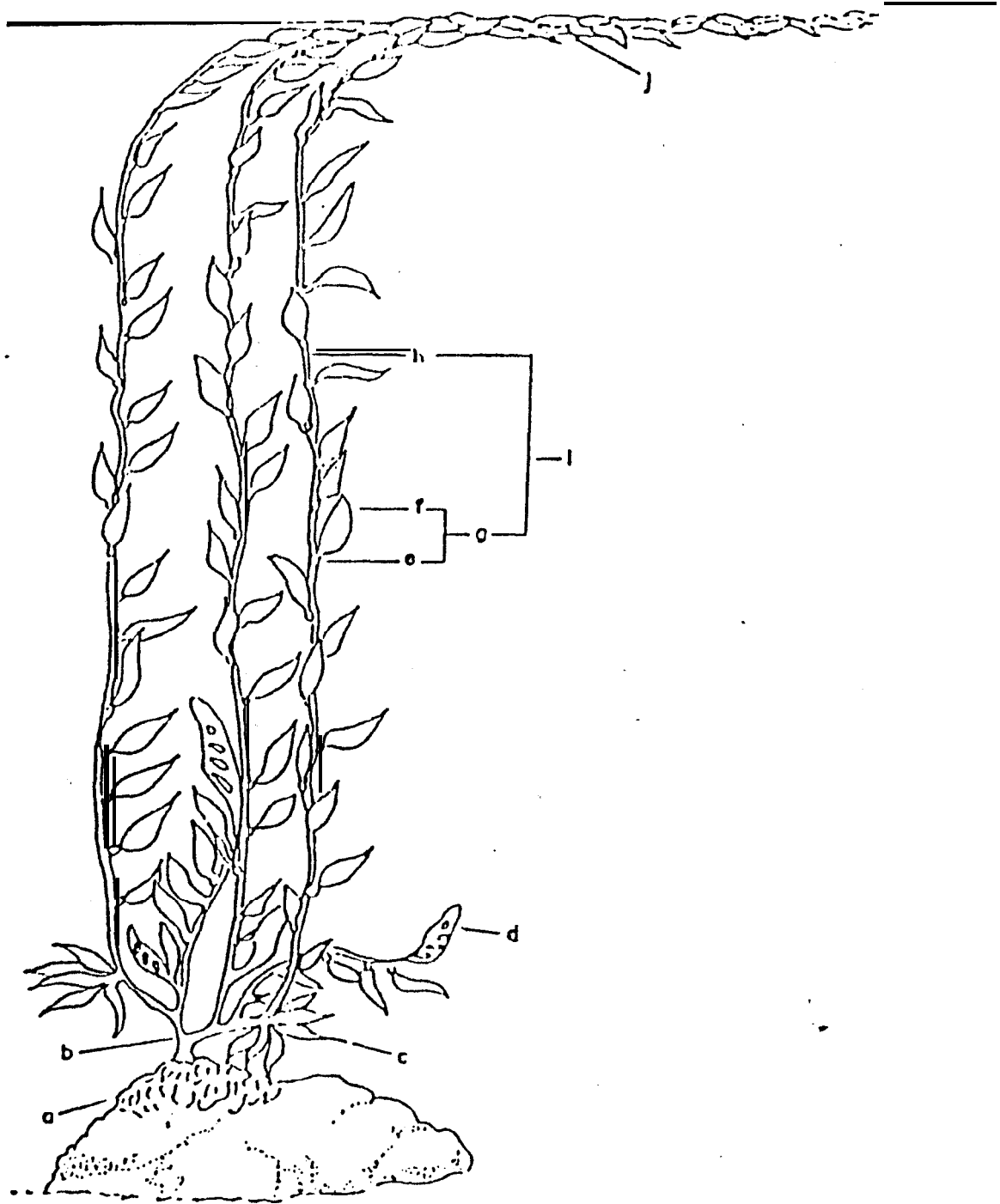


Fig. 1.- Morfología de una planta adulta de *Macrocyctis pyrifera* a) rizoides; b) estípite primario; c) esporofilo; d) lámina apical; e) neumatócisto; f) lámina; g) filóide; h) estípite; i) fronda; j) planta. Tomado de Hernández, 1988.

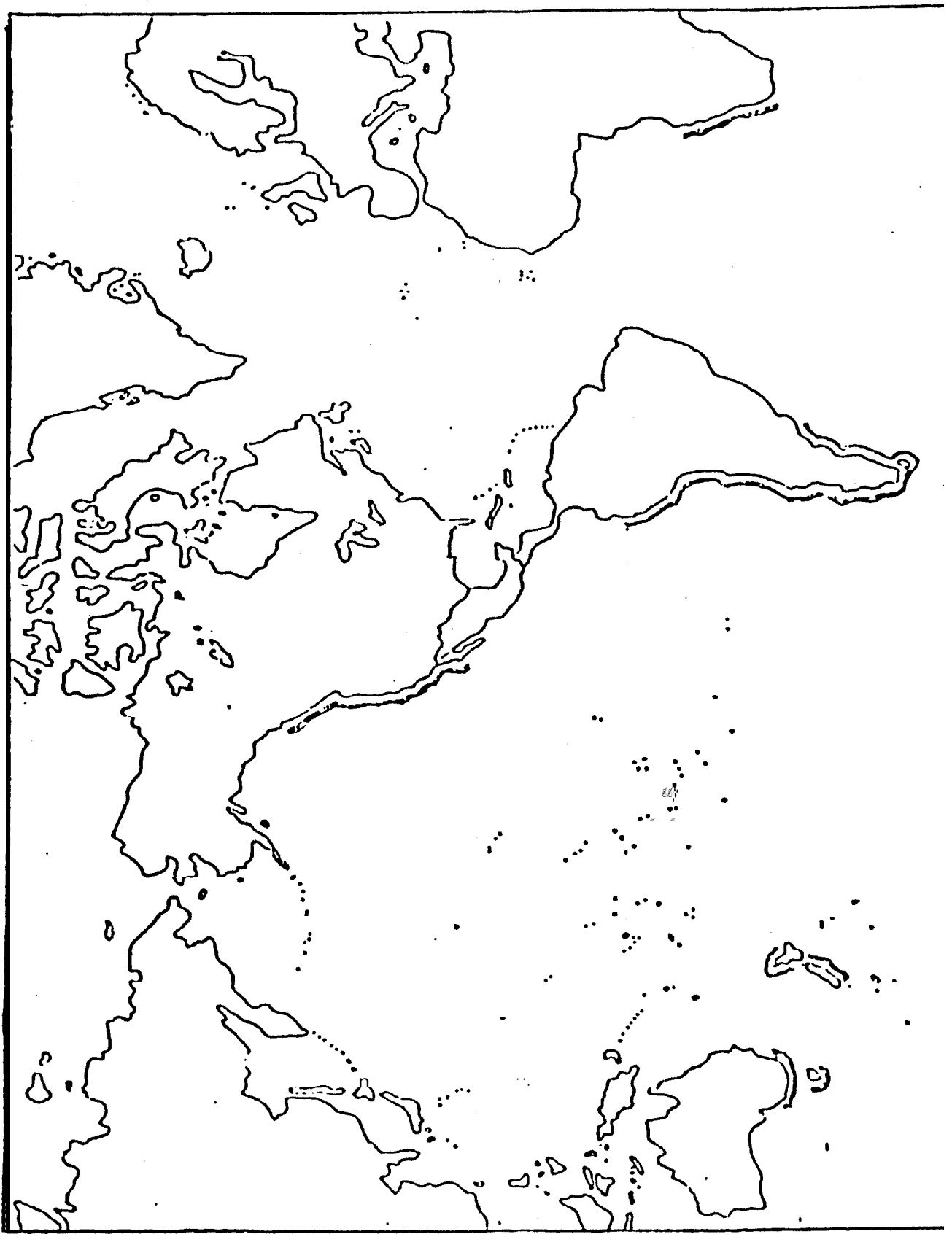


Fig. 2.-Distribución Mundial de *Macrocyctis* spp. según Chapman (1970).
Tomado de Hernández (1988). Escala: 1: 130,000,000.

2.3 DESCRIPCION DEL ALGINATO Y PROPIEDADES

El alginato es la sal del ácido alginico; este es un polisacárido constituido por un polímero lineal basado en dos unidades monoméricas, el ácido β -D-manurónico y α -L-gulurónico. Las conformaciones clásicas de Haworth para estos monómeros se muestran en la Figura 3, mientras que en la Figura 4 se ilustran las conformaciones de silla, las cuales nos revelan una descripción más clara del arreglo tridimensional de la molécula. La estructura básica de cada monómero es el anillo tetrahidropiranosico y este tiene dos posibles formas de silla, $1C_1$ y $1C_4$ (Figura 5). El ácido β -D-manurónico asume la conformación $1C_1$; donde los grupos $-\text{COOH}$ del C5 y $-\text{OH}$ del C3 están en posición ecuatorial y esto hace a la molécula más estable. Por otra parte, el ácido α -L-gulurónico asume la conformación $1C_4$, donde los grupos antes mencionados están en posiciones axiales originándose una interacción estérica que inestabiliza la molécula (Perunan y Sanderson. 1972; Atkins *et al.*, 1973, 1973a; citados en McHugh, 1987).

El polímero de alginato está formado por las uniones de estos monómeros en las posiciones del C-1 y C-4. Un puente de éter-oxígeno une el carbono de la posición 1 de una molécula con el de la posición 4 de la otra molécula. Esto significa que la cadena polimérica está constituida por tres clases de regiones o bloques: los bloques G contienen solo unidades derivadas del ácido α -L-gulurónico (Figura 6). los bloques M están constituidos totalmente del ácido β -D-manurónico (Figura 7) y los bloques MG están formados de la alternancia de las unidades de los ácidos β -D-manurónico y α -L-gulurónico (Haug *et al.*, 1966, 1974; Grasdalen *et al.*, 1981).

Debido a que los bloques M están formados de la unión de los grupos ecuatoriales (C-1 y C-4), este es un polímero relativamente recto, como una cinta plana. Sin embargo, los bloques G están formados de la unión de los grupos axiales (C-1 y C-4), resultando cadenas con dobleces. éstas son de importancia en la formación de geles de las soluciones de alginatos. Por lo tanto, una molécula de alginato puede ser considerada como un copolímero de bloques M, G y MG, la proporción de estos varía dependiendo del tipo de alga que se use. Se ha demostrado que las propiedades físicas de los alginatos dependen de la proporción relativa de los tres tipos de bloques (Haug *et al.*, 1967; Smidsrod y Haug, 1972; Smidsrod *et al.*, 1972).

Por ejemplo: La formación de geles, por adición de iones calcio, exige que los bloques G estén en más alta proporción para que se genere una mayor fuerza de gel; la solubilidad del alginato en un medio ácido depende de la proporción de los bloques MG presentes; la utilización industrial de algún alginato en particular dependerá de las propiedades de éstos y además de la composición de los ácidos urónicos que contenga. Para *M. pyrifera*



Fig. 3. Fórmulas clásicas de las dos unidades monoméricas del ácido algínico. *

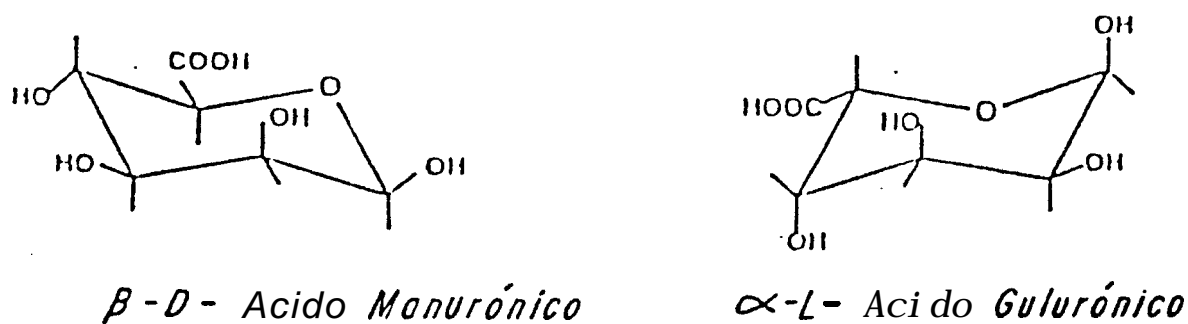


Fig. 4. Fórmulas de las dos unidades monoméricas del ácido algínico expresadas en forma de silla. *

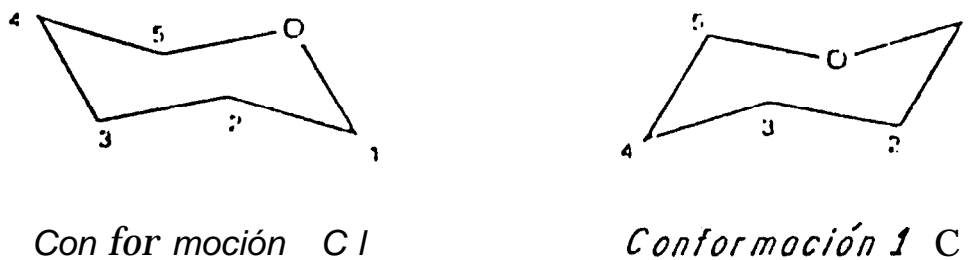


Fig. 5. Formas C1 y 1C del anillo tetrahidropiranososo. *

* Tomado de Mc Hugh, 1987.

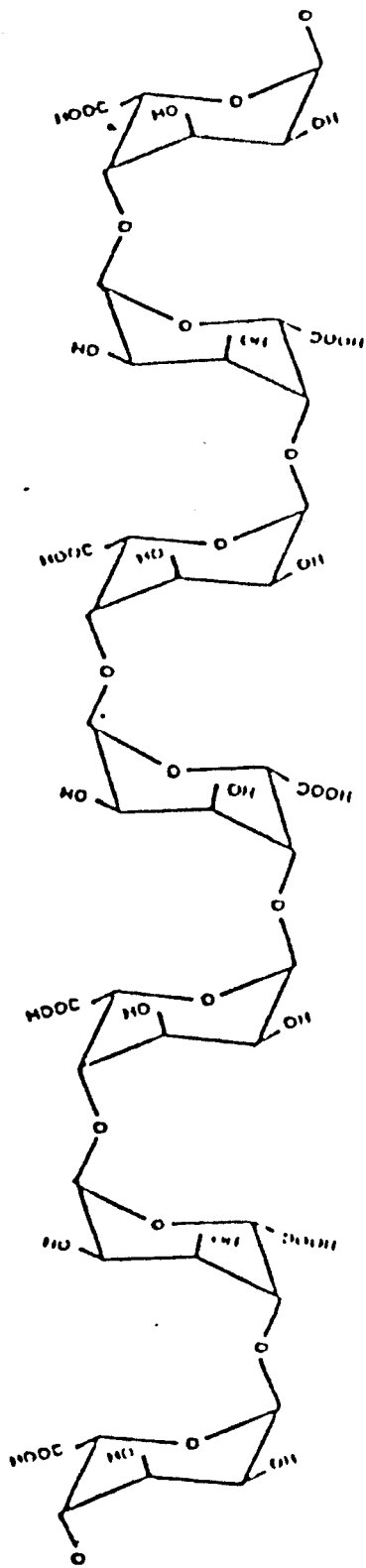


Fig. 6. Bloque G. *

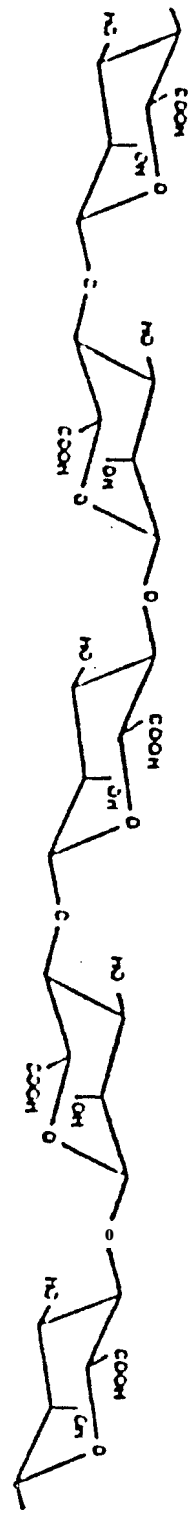


Fig. 7. Bloque M. *

* Tomado de McHugh, 1987.

El porcentaje de los bloques M es 40.6, bloque G 17.7 y bloque MG 41.7 (Penman y Sanderson, 1972; citado en McHugh, 1987), mientras que Morris *et al.*, (1980) reportan para los bloques M 36.5%, bloques G 18.5% y Bloques MG 45% .

La relación M/G ha sido alterada a escala de laboratorio, tratando 81 alginato con (manurónico C-5 epimerasa), enzima aislada de una bacteria del suelo, *Azotobacter vinelandii*. Esta enzima convierte los residuos de ácido manurónico en residuos de ácido gulurónico en la cadena polimérica y los alginatos resultantes forman geles fuertes (Larsen y Haug, 1971; Skjak-Braek, 1984; citados en McHugh, 1987). Este método no ha sido aplicado a escala industrial.

2.4 USOS

De la demanda mundial total de alginatos el 50% se usa en las impresiones textiles, 30% en la industria de los alimentos, 6% en la industria del papel, 5% en varillas para soldar, 5% en la industria farmacéutica y 4% en otros usos (ITC, 1981; citado en McHugh, 1987).

Impresiones textiles: Los alginatos son usados como un espesante para la pasta que contiene 81 tinte que se aplica a las telas mediante el equipo de impresión.

En alimentos: Los alginatos son usados como gelificantes en postres de leche, gelatinas instantáneas, betunes y alimentos para animales; también como espesante en salsas, jarabes, nieves, mezclas preparadas para pasteles, carne y vegetales enlatados. Los alginatos aseguran la textura suave y 81 descongelamiento uniforme en los alimentos congelados. La espuma de la cerveza es estabilizada con alginatos. Uno de los más recientes usos es como agente ligante en productos cárnicos reestructurados y en productos imitación de mariscos como el análogo de camarón y carne de cangrejo a partir de pasta de pescado o proteína de Boya 0 caseinato de sodio. Los alginatos también son usados en la elaboración de papas sintéticas, caviar y queso cottage; así como para mejorar pastas de arroz y de vegetales. El alginato de calcio como precipitado fibroso es usado para simular la textura de frutas y vegetales naturales.

Industria del papel: El alginato es usado en el revestimiento del papel, dándole un aspecto liso continuo con menos esponjamiento. Además con adhesivo de almidón es usado para hacer cubiertas corrugadas.

Varillas para soldar: Los alginatos son aplicados a varillas para soldar o electrodos; los ingredientes secos de la cubierta son mezclados con silicato de sodio y alginatos, extruidos en la varilla para su secado y horneado.

Industria farmacéutica: El ácido algínico es insoluble en agua, pero se hincha cuando se coloca en ésta. Esta propiedad lo hace un útil agente desintegrador en tabletas. El alginato de sodio en medicinas líquidas incrementa la viscosidad y mejora la suspensión de sólidos; el alginato de propilén glicol puede mejorar las emulsiones medicinales. Los alginatos son empleados también en las impresiones dentales. Los alginatos se utilizan en la elaboración de vendajes médicos, favoreciendo la cicatrización de la herida por el intercambio de calcio de la fibra por 81 sodio de los fluidos del cuerpo.

Otros usos: Los alginatos son empleados como controladores de la liberación de herbicidas químicos y biológicos. Una mezcla de alginato-arcilla e iones de calcio ha sido usada para encapsular microorganismos (principalmente hongos), lo cual es un potencial para el control de enfermedades de las plantas. Muchas síntesis y conversiones químicas son realizadas mejor usando biocatalizadores como enzimas o células enteras; éstas últimas es más económico y efectivo inmovilizarlas con geles de alginatos (McHugh, 1987)

2.5 PROCESO DE OBTENCION

Los procesos para la producción de alginato de sodio a partir de algas cafés se enmarcan en dos categorías. La Figura 8 es un diagrama de los procesos simplificados para mostrar sus diferencias esenciales. En el de la izquierda, los principales intermediarios son el alginato de calcio y el ácido algínico. En el de la derecha, no es obtenido el alginato de calcio, solamente el ácido algínico.

La ventaja del primer proceso consiste en que el alginato de calcio puede ser precipitado en una forma fibrosa, que puede ser separada rápidamente y convertida en ácido algínico fibroso. Una ventaja adicional de este proceso es, que puede permitirse que alguna cantidad de alginato de calcio permanezca en 81 alginato de sodio final producido. Esto dá al productor otro método de control de viscosidad del producto final.

El segundo proceso ahorra un paso, la formación de alginato de calcio, pero éste también presenta algunas desventajas: cuando el ácido algínico es precipitado en este proceso, éste forma un precipitado gelatinoso difícil de separar y las pérdidas totales de ácido algínico son generalmente más grandes comparadas con las del primer proceso; la remoción de líquidos ligados a la estructura gelatinosa del ácido algínico también presenta dificultades en este segundo proceso. El contenido de humedad en el ácido algínico prensado es frecuentemente alto, Por eso debe ser usado alcohol como solvente para la conversión a alginato de sodio. Generalmente esto hace al proceso más caro, a menos que la tasa de recuperación del alcohol sea muy buena lo cual no es fácil de lograr (McHugh, 1987).

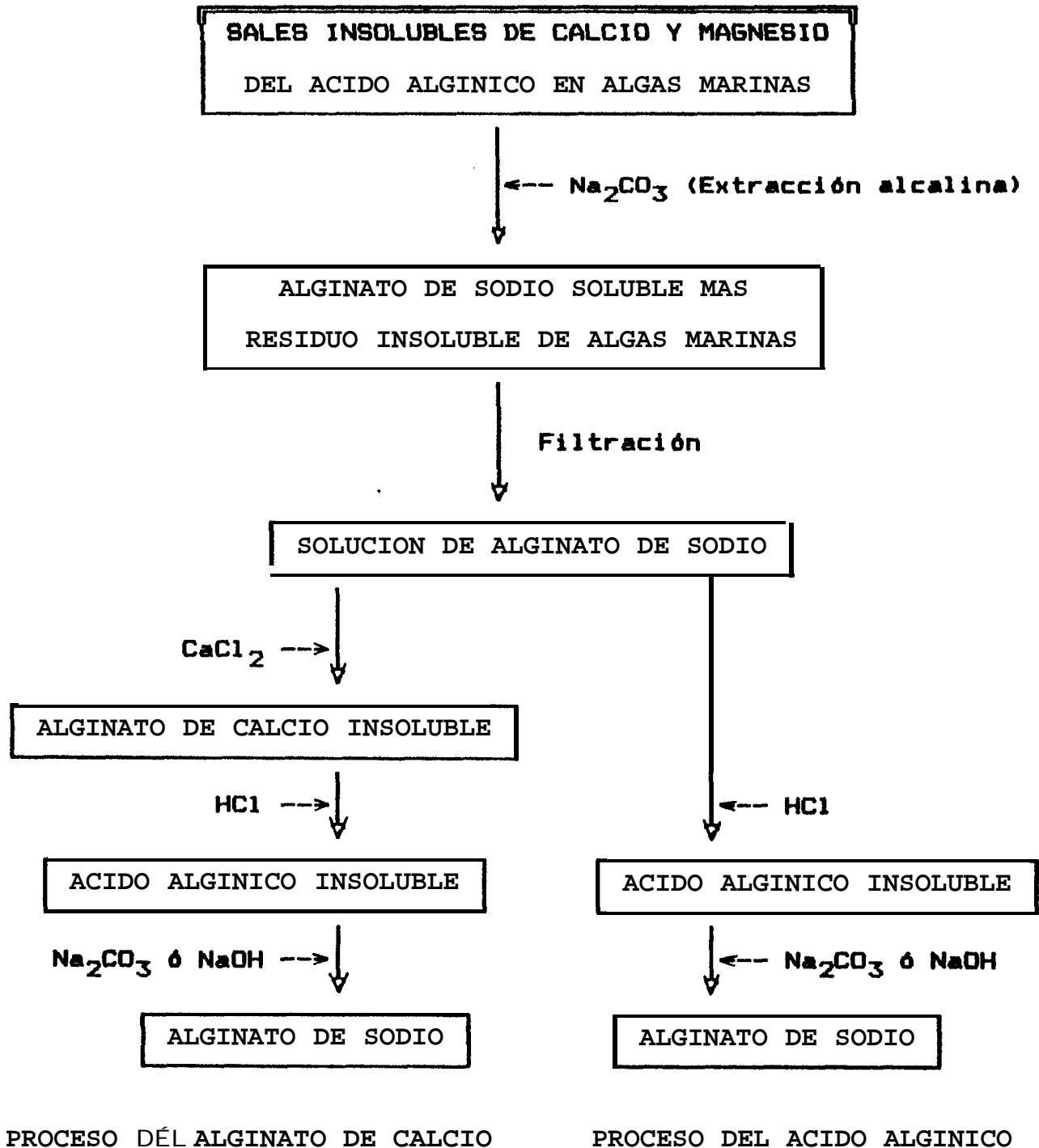
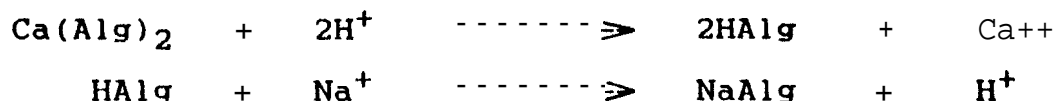


FIG. 8 PRODUCCION DE ALGINATO DE SODIO (McHugh, 1987)

En las algas cafés el ácido alginico esta presente principalmente como una sal de calcio, aunque las sales de magnesio, potasio y sodio pueden también estar presentes. La Figura 8 muestra que el objetivo principal del proceso es convertir las sales insolubles de calcio y magnesio en alginato de sodio soluble. El alga es tratada con un álcali (carbonato de sodio), para la extracción mediante un proceso de intercambio iónico:



Sin embargo se ha demostrado que se obtiene una extracción mas eficiente si se lleva a cabo un pre-tratamiento del alga con un ácido mineral diluido:



Alg representa la unidad monomérica $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{COO}^-$ del ácido alginico sin considerar la configuración del carbono 5.

El alginato de calcio es convertido a ácido alginico dentro del alga y este es extraído más rápidamente. La extracción puede aun ser realizada a pH menor de 7 (Haug, 1964) y para remover a la mismo tiempo todos los compuestos fenólicos ácido-solubles. La remoción de los compuestos fenólicos es importante porque; forman productos poliméricos con el álcali siendo en gran parte responsables de una coloración café y de pérdidas de viscosidad del producto final. El pre-tratamiento ácido del alga antes de la extracción alcalina produce una mejor extracción gracias a que menos compuestos fenólicos están presentes (McHugh, 1987).

Desafortunadamente el Pre-tratamiento ácido no remueve todos los compuestos fenólicos y el oscurecimiento todavía ocurre durante la extracción alcalina. El oscurecimiento puede ser adicionalmente reducido por un tratamiento previo con formaldehido. Este proceso, primeramente usado por Le Gloahec (1939), fue mas ampliamente investigado por Haug (1964), quien encontró que los compuestos fenólicos y el formaldehido reaccionan para dar productos insolubles, descartando la disponibilidad de los grupos fenólicos durante la extracción alcalina (McHugh, 1987).

El propósito de la extracción alcalina es convertir el alginato a una forma soluble para ser separado del resto del alga. Este paso también puede ser usado para el control de la viscosidad del producto final. Las altas temperaturas y largos tiempos de extracción ocasionan el rompimiento de las cadenas de los ácidos urónicos y las consecuentes pérdidas de viscosidad para el alginato de sodio. Green (1936) patentó un proceso donde no usaba calor en la extracción alcalina y obtenía alginatos de muy alta viscosidad, lo valioso de producir esto es debatible; el

producto final (usualmente con 10% de humedad) es mucho más propenso a rompimientos de las cadenas y pérdidas de viscosidad en almacenamiento de 6-12 meses que uno de mediana viscosidad. Algunos productores prefieren alginatos de mediana y baja viscosidad; y para aplicaciones que requieren muy alta viscosidad, se aseguran que sus productos contengan suficiente iones calcio para producir la viscosidad necesaria. El carbonato de sodio es usado generalmente en esta etapa por su bajo costo; si ha sido aplicado el pro-tratamiento ácido anteriormente mencionado, se requiere menos álcali (McHugh, 1987).

2.6 ANTECEDENTES

En México se han realizado estudios previos tendientes a la optimización de un proceso para la obtención de alginatos. Casas (1982), propuso un método de extracción de alginatos a nivel laboratorio adecuado a la poca disponibilidad de agua dulce en Baja California Sur. En este, propone una manera de aprovechamiento de las algas feofíceas directamente en las zonas costeras y una alternativa para su industrialización. Sus resultados nos reportan a Macrocystis pyrifera como la especie más abundante de la región y de la cual se obtienen los mayores rendimientos de alginatos; 39% para la de Ensenada, B.C. y 27% para la de Bahía Tortugas. Dicho autor propone la utilización de una solución de HCl 0.2N como la más adecuada para la pre-extracción ácida, pudiéndose utilizar agua de mar en esta etapa; un tiempo óptimo de 12 horas para la extracción alcalina en el que no se puede utilizar agua de mar; los subproductos del tratamiento alcalino pueden servir como mejoradores de suelos agrícolas; recomienda que en las comunidades rurales se efectúe la cosecha de las algas, el tratamiento con formaldehído al 1% en agua de mar, el secado y el molido y que después de lo anterior el producto sea llevado a otra localidad dentro de la Península, o al macizo continental, donde el problema de escasez de agua dulce no exista y donde se realizarfa el resto del proceso.

Herndndez y Vilchis (1987) analizaron la etapa de pretratamiento ácido del proceso de extracción de alginatos en M. pyrifera, encontrando que: la reacción sigue una cinética de primer orden; el porcentaje obtenido de alginatos se incrementa al aumentar el tiempo de tratamiento en función del porcentaje de iones calcio intercambiados; la velocidad de la reacción depende de la velocidad de flujo empleada en un sistema continuo, logrando reducir el tiempo de tratamiento a pocos minutos; también determinaron que la concentración de HCl 0.2N es la más apropiada en esta etapa; no existen diferencias en el empleo de distintas velocidades de agitación; el uso de ácido preparado con agua de mar reduce el porcentaje de iones calcio intercambiados, con la consecuente disminución de los rendimientos obtenidos del producto final.

Hernández y Casas (1985), por otro lado, optimizaron la etapa de precipitación del ácido alginico y de conversión a alginato de sodio, determinando los volúmenes óptimos para un máximo rendimiento.

Durante las etapas del proceso de elaboración de alginato de sodio mediante el proceso del ácido alginico (Fig. 9) tienen salida líquidos residuales o de desecho. Por otra parte, en muchas ocasiones se ha mencionado que la principal limitante para la instalación de una planta de producción de alginatos en la región es el gran consumo de agua dulce, sin embargo no se ha considerado el desarrollo tecnológico del manejo de grandes volúmenes de líquidos en operaciones de recirculación; esto permitiría determinar los volúmenes mínimos de agua dulce que se requieren en una planta de producción y daría las bases para determinar la factibilidad técnica y económica para su instalación y para definir su ubicación en base a la disponibilidad del agua dulce.

Cada vez se está haciendo más difícil satisfacer las necesidades de agua de las industrias; debido a que han disminuido las fuentes baratas de agua, los costos de tratamiento se incrementan y las técnicas convencionales alcanzan sus límites de funcionamiento (tratamientos biológicos, clarificación y torres de enfriamiento). Holiday, (1982) describe las aplicaciones, limitaciones y costos relativos de nuevas tecnologías de conservación y reuso del agua a nivel industrial tales como: evaporación con presión de vapor, evaporación con calor, osmosis inversa y ultrafiltración, electrodialisis, arraste con vapor, torres de enfriamiento húmedas/secas, enfriamiento aire/aleta y torres de enfriamiento con ablandamiento lateral. Por ejemplo; la ósmosis inversa y ultrafiltración en la industria metalúrgica se utiliza para la recuperación del agua y su posterior reuso en las etapas de lavado. En la industria del papel se emplea en el limpiado de aguas del licor negro para su reuso, remoción del color y concentración de sólidos del licor blanco.

En la industria del papel es posible recircular el agua de 60 a 80 % después de una etapa de floculación y decantación. Las aguas residuales de las industrias agrícolas y alimentarias presentan contaminación esencialmente orgánica y biodegradable y una tendencia general hacia la acidificación y una rápida fermentación. Su tratamiento fundamental es biológico y generalmente se recirculan las aguas de lavado y transporte, para ello se intercalan en el circuito decantadores-espesadores, con el fin de reducir el contenido de materia en suspensión del agua. En la industria es muy común utilizar el agua en primer lugar en la refrigeración de intercambiadores o condensadores y después, en operaciones de lavado o aclarado. Otro ejemplo es utilizar las aguas residuales después de un tratamiento, en sistemas de refrigeración abiertos Degremont, (1979).

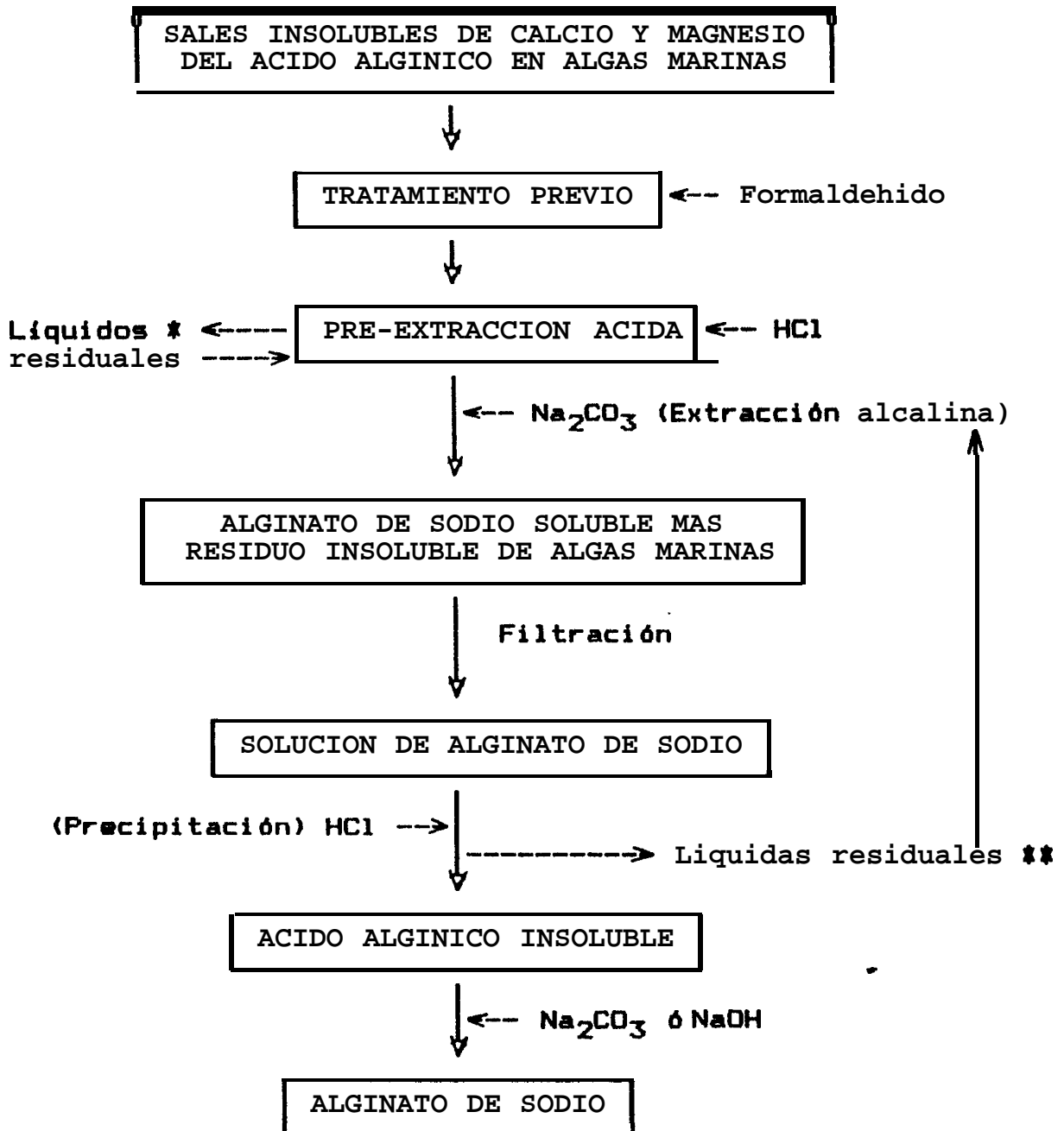


FIG.9 PROCESO DEL ACIDO ALGINICO MODIFICADO (Hernández, et al, 1988)

* 6 recirculaciones de los Acidos de la pre-extracción.

** 7 recirculaciones de los Acidos de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina.

3. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es reducir el consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginatos a partir de Macrocystis pyrifera, mediante recirculaciones de los líquidos residuales de las etapas de pre-extracción ácida y precipitación.

Objetivos específicos:

- 3.1 Determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida (en la misma etapa) en:
 - 3.1.1 El porcentaje de iones calcio intercambiados, en cada recirculación.
 - 3.1.2 La variación de la normalidad del HCl, en cada recirculación.
 - 3.1.3 Los rendimientos en base seca de los alginatos obtenidos de cada recirculación.
 - 3.1.4 La viscosidad y el pH de los alginatos obtenidos de cada recirculación.
- 3.2 Determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación (en la etapa de extracción alcalina) en :
 - 3.2.1 La variación de la viscosidad en la etapa de extracción alcalina, en cada recirculación.
 - 3.2.2 Los rendimientos en base seca de los alginatos obtenidos de cada recirculación.
 - 3.2.3 La viscosidad y el pH de los alginatos obtenidos de cada recirculación.

4. MATERIALES Y METODOS

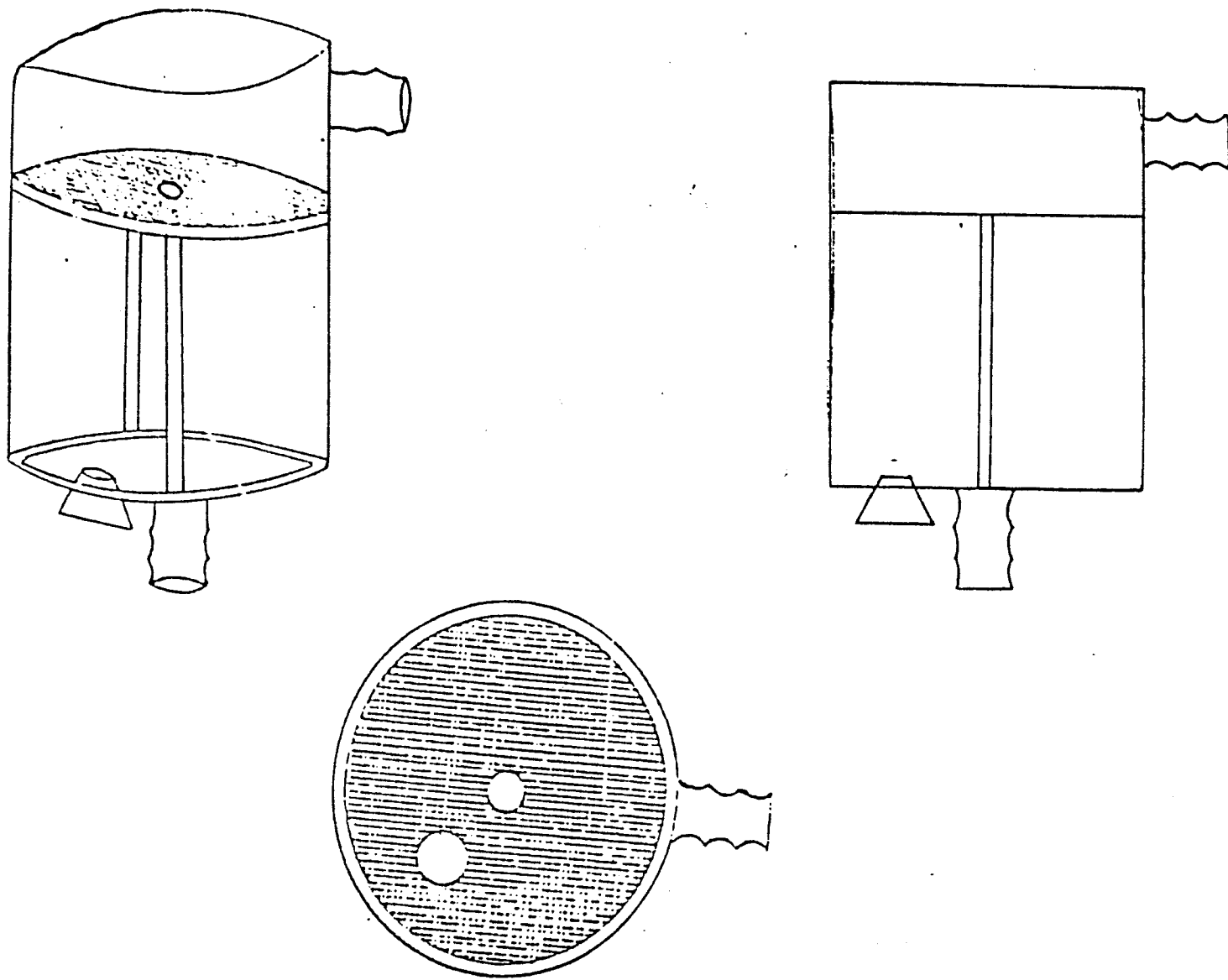
4.1 Determinación del efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida.

Tratamiento previo: Se pesaron 3 muestras de 5 gramos de algas (*M. pyrifera* de Bahía Tortugas B.C.S., Julio 1987 y Punta San Roque B.C.S., septiembre de 1989) secas y molidas hasta un tamaño de partícula de malla 40 (0.42 mm o 0.0165 pulgs de abertura de malla) que fueron tratadas con 0.2 partes de formaldehído (37%) por una parte de alga durante un tiempo de 8 horas (Hernández, et al., 1988).

Pre-extracción ácida: Las replicas fueron luego colocadas en un reactor de pre-extracción de 60 ml (Figura 10), con un sistema de flujo continuo, empleando una solución de HCl 0.2N, la cual se bombeó al reactor con un flujo de 40 ml/min, en una proporción de 40 partes de solución ácida por 1 parte de alga y manteniendo una agitación constante de 800 rpm. La malla del reactor impidió que las partículas de alga se salieran, favoreciendo la reacción de intercambio iónico en la cual la mezcla de sales de alginato es convertida a la forma de ácido algínico (Hernández y Vilchis, 1987). Se tomaron fracciones de 40 ml del afluente durante cada minuto para analizar su contenido de calcio y determinar la cantidad de iones intercambiados en función del tiempo en cada recirculación mediante un espectrofotómetro de absorción atómica a una longitud de onda de 422.7nm. Se determinó la variación de la normalidad del ácido clorhídrico que indica el consumo de iones hidrógeno durante el intercambio por titulación empleando una solución valorada de NaOH 0.1N y fenofaleína como indicador. Estos análisis fueron realizados por triplicado, además se preparó un blanco con el agua empleada, que se restó a las concentraciones resultantes. Se realizaron 6 recirculaciones del líquido residual, ajustándolo a la concentración original (0.2N) en cada corrida.

Extracción alcalina: Las réplicas después del tratamiento anterior, se colocaron en un reactor de digestión (vaso de precipitado de 500 ml) y se les añadió una solución de carbonato de sodio al 1% en una proporción de 50 partes de ésta por 1 parte de alga. Se agitó la mezcla a una velocidad de 800 rpm por un tiempo de 2 horas y se dejó que permaneciera sin agitación 22 horas más (Haug, 1964; Hernández, et al., 1988)

Filtración: Los extractos se calentaron a una temperatura de 70 grados centígrados y se le agregó tierra de diatomeas para facilitar su filtración: esta fue realizada empleando filtros whatman # 1, en embudos de filtración aplicando vacío.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
C. Q. I. Q.
RIBIQUIM 1987

Fig. 10. Reactor de pre-extracción, tomado de Hernández y Vilchis, 1987.

Precipitación: Los filtrados fueron agregados a un volumen igual de etanol al 96% y precipitados como alginato de sodio, se separaron mediante un tamiz y se prensaron (Haug, 1965).

Lavado y secado: El alginato de sodio prensado fue desmenuzado, lavado con etanol al 50%, lavado con etanol al 96% y secado en un horno a 55 grados centígrados por un tiempo de 12 horas.

Los rendimientos del alginato de sodio obtenido fueron calculados mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Alginato de sodio (en base seca)} = \frac{\text{Peso del alginato de sodio}}{\text{Peso del alga - humedad}} \times 100$$

La viscosidad de los alginatos de sodio obtenidos fue medida preparando una solución al 1% de éstos a 25 grados centígrados con un viscosímetro de Brookfield LVT, a una velocidad de 12 rpm, utilizando la aguja # 3. El pH fue medido con un potenciómetro Orion 701 A y con papel pH.

4.2 Para determinar el efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina se procedió de la siguiente manera:

Tratamiento previo: Igual al anterior.

Pre-extracción ácida: Igual al anterior, pero sin realizar los análisis del contenido de calcio y normalidad del líquido residual.

Extracción alcalina: Igual al anterior, pero además fue medida la viscosidad de las muestras a los 5, 20, 50, 120 min y 24 horas de extracción.

Precipitación: El extracto de la etapa anterior fue filtrado y precipitado con una solución de HCl1N, en una proporción de 0.1 partes de solución ácida por 1 parte de solución de alginato (pH 1.5 a 2.01, con agitación constante de 400 rpm (Hernández, et al., 1988). El ácido algínico precipitado se separó del líquido residual, éste se reutilizó en la preparación de la solución de carbonato de sodio al 1% de la etapa de extracción alcalina y se observó los efectos midiendo viscosidad y pH de los extractos durante el tiempo de extracción como anteriormente se describió. Se realizaron 7 recirculaciones del líquido residual en mención. Después de cada corrida el ácido algínico precipitado se separó, se prensó y se desmenuzó.

Neutralización: El ácido alginico se colocó en un recipiente con una solución de etanol al 40%. hasta cubrirlo completamente, después se le agregó lentamente una solución de carbonato de sodio al 10% hasta alcanzar un pH de 7-8 para convertir el ácido alginico a alginato de sodio. Posteriormente fue separado mediante un tamiz y desmenuzado (McHugh, 1987).

Lavado y secado: Igual al anterior.

Cálculo de rendimientos, viscosidad y pH del alginato de sodio final: Igual al anterior.

5. RESULTADOS

5.1 Recirculación del líquido residual de la etapa de pre-extracción ácida.

La figura II muestra la cantidad de calcio acumulado en el líquido residual en la etapa de pre-extracción hasta 6 recirculaciones. En esta etapa ocurre una reacción de intercambio iónico Ca^{++}/H^{+} gobernado por un mecanismo de difusión a través de una fina membrana que envuelve a las partículas de alga (Myklestad, 1968).

Las curvas para el tratamiento sin recirculación y las recirculaciones 1, 2 y 3 muestran un comportamiento muy similar del calcio acumulado en el líquido residual, con un promedio de acumulación para estos 4 tratamientos de 1.0 % de calcio por peso de la muestra de alga seca, con una desviación estandar de 0.147 %. Las pendientes de las curvas fueron más pronunciadas en los primeros minutos de tratamiento, decreciendo posteriormente, a consecuencia de la disminución del gradiente de concentración del calcio dentro del alga por su liberación sucesiva de éste en el líquido residual durante la reacción de intercambio iónico.

Las curvas para las recirculaciones 4, 5 y 6 muestran descensos del calcio acumulado durante el tiempo de tratamiento, lo que indica un comportamiento diferente de la reacción de intercambio iónico. Por una parte no se registra más liberación de calcio por el aumento de la concentración de éste en los líquidos residuales recirculados que frena la reacción de intercambio y además los descensos del calcio acumulado mostrados en estas gráficas pueden deberse a la precipitación del calcio con aniones COO^{-} y SO_4^{--} de sustancias ácido solubles liberadas en la pre-extracción que se acumulan en los líquidos residuales al aumentar las recirculaciones.

En el anexo 1, la tabla 1 muestra los valores de la figura II.

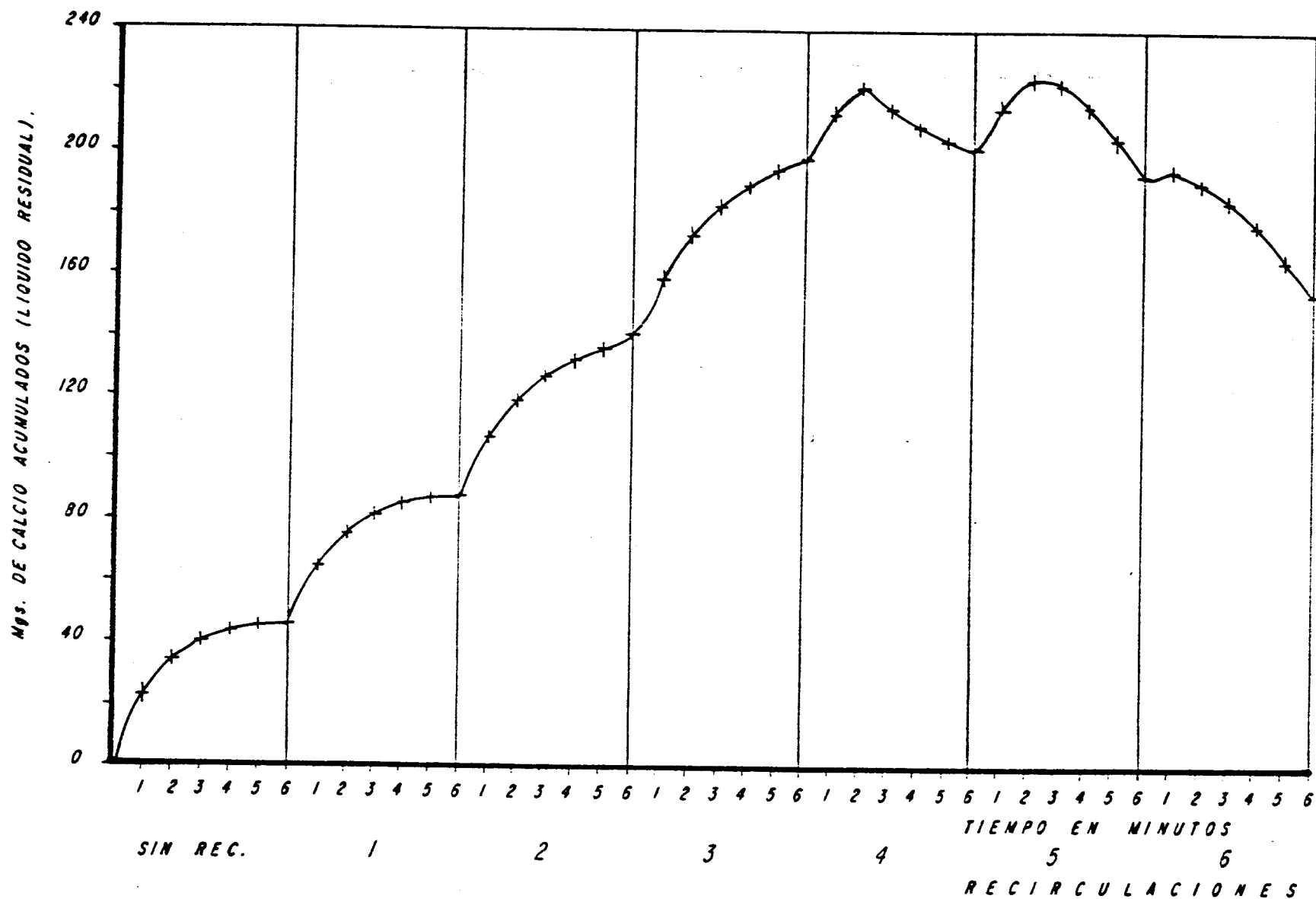


Fig. 11.-Mgs. de calcio acumulado en el líquido residual empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, utilizando 5 grs. de muestra de alga seca.

Las figuras 12 y 13 muestran los valores de la variación de la normalidad del HCl (líquido residual), en función del tiempo. En todos los tratamientos se presentó un mayor descenso de la normalidad en el primer minuto debido a un mayor consumo de iones hidrógeno en la reacción de intercambio $\text{Ca}^{++}/\text{H}^{+}$, atenuándose este descenso en los minutos consecuentes por la disminución del gradiente de concentración del hidrógeno. Todas las curvas presentaron un comportamiento muy similar. El análisis de varianza de una vía con un nivel de confianza del 95 % mostró que no existe variación significativa del cambio de la normalidad del HCl entre todos los tratamientos.

En anexo 1. la tabla 2 muestra los valores de las figuras 12 y 13.

La figura 14 muestra los rendimientos de los alginatos de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos, calculados en porcentaje en base al peso seco del alga. El mayor rendimiento correspondió a la recirculación 1 con 31.04 % y el menor a la recirculación 5 con 26.00 % el rendimiento base (sin recirculación) fue de 27.33%. El rendimiento promedio para todos los tratamientos fue de 27.96 %, con una desviación estandar de 1.62 %.

La figura 15 muestra las viscosidades de las soluciones al 1% del alginato de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos. El mayor valor correspondió a la recirculación 6 con 6000 cps y el menor al tratamiento sin recirculación con 3360 cps. El valor promedio fue de 4544 cps con una desviación estandar de 971 cps. Hay una tendencia de aumento de viscosidad al aumentar las recirculaciones de los líquidos residuales. En todos los casos el producto fue de alta viscosidad ya que las soluciones al 1% de alginato de sodio con viscosidades mayores de 800 cps. son consideradas dentro de esta categoría (Kelco, 1986).

La figura 16 muestra los valores del pH de las soluciones al 1% de alginato de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos. Todos los valores se encontraron alrededor de pH 7, cayendo dentro del rango de mayor estabilidad de los alginatos que corresponden a un pH de 5 a 9 (McDowell, 1977).

Los ensayos de las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de pre-extracción, demostraron que al recircularlos hasta en 3 ocasiones, se mantiene el rendimiento alrededor de 27.33%, es decir semejante al obtenido sin recirculación.

El consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio fue de 750 ml por gramo de alginato producido:

250 ml	etapa de pre-extracción ácida
250 ml	etapa de extracción alcalina
250 ml	dilución para filtrar

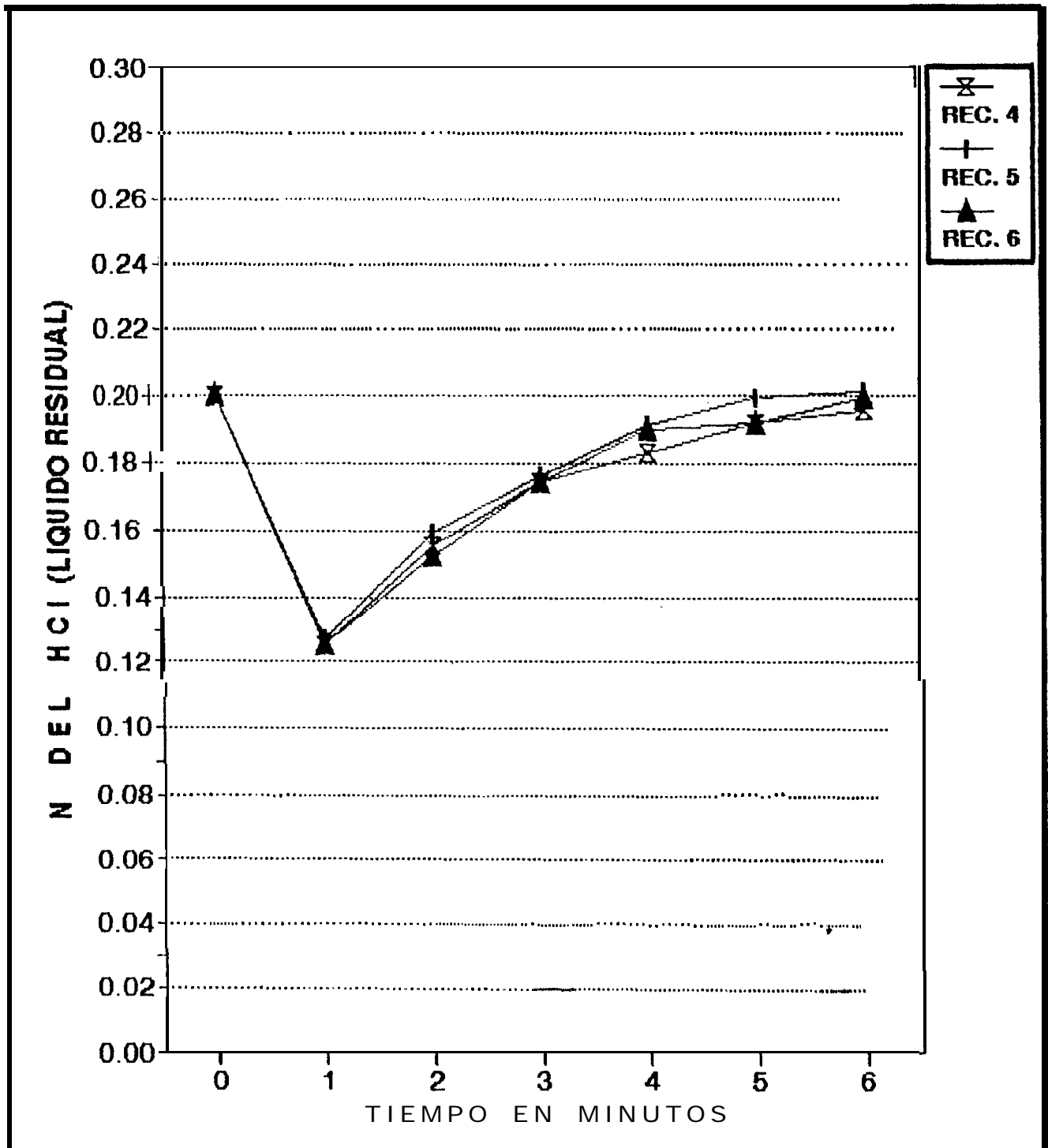


Fig. 13.- Variación de la normalidad del HCl (líquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, por las fecificaciones 4, 5 y 6.

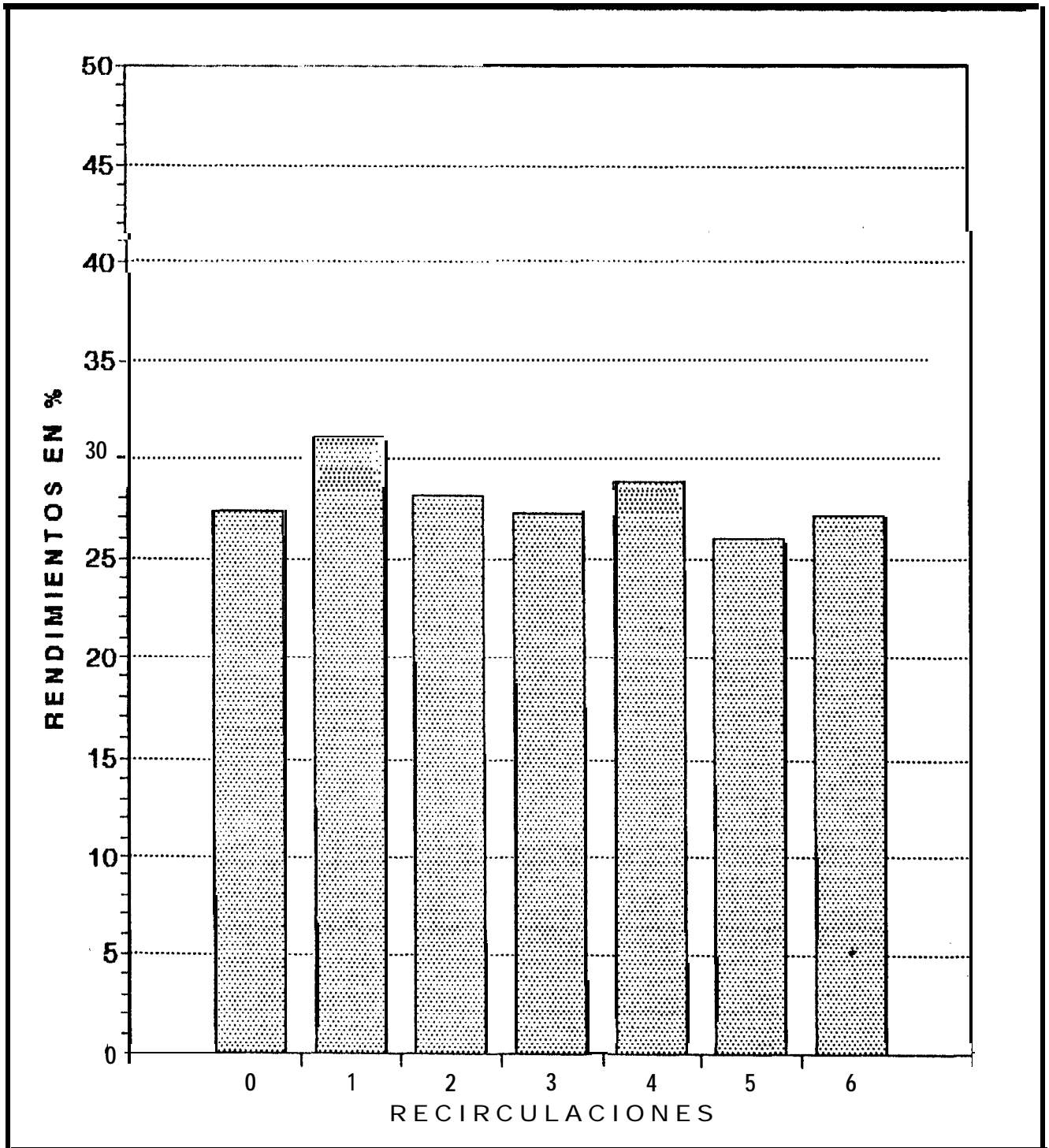


Fig.14.- Rendimientos del alginato de sodio obtenido por a los tratamientos sin fecirculación y recirculaciones 1-6.



Fig. 15. - Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1- 6.

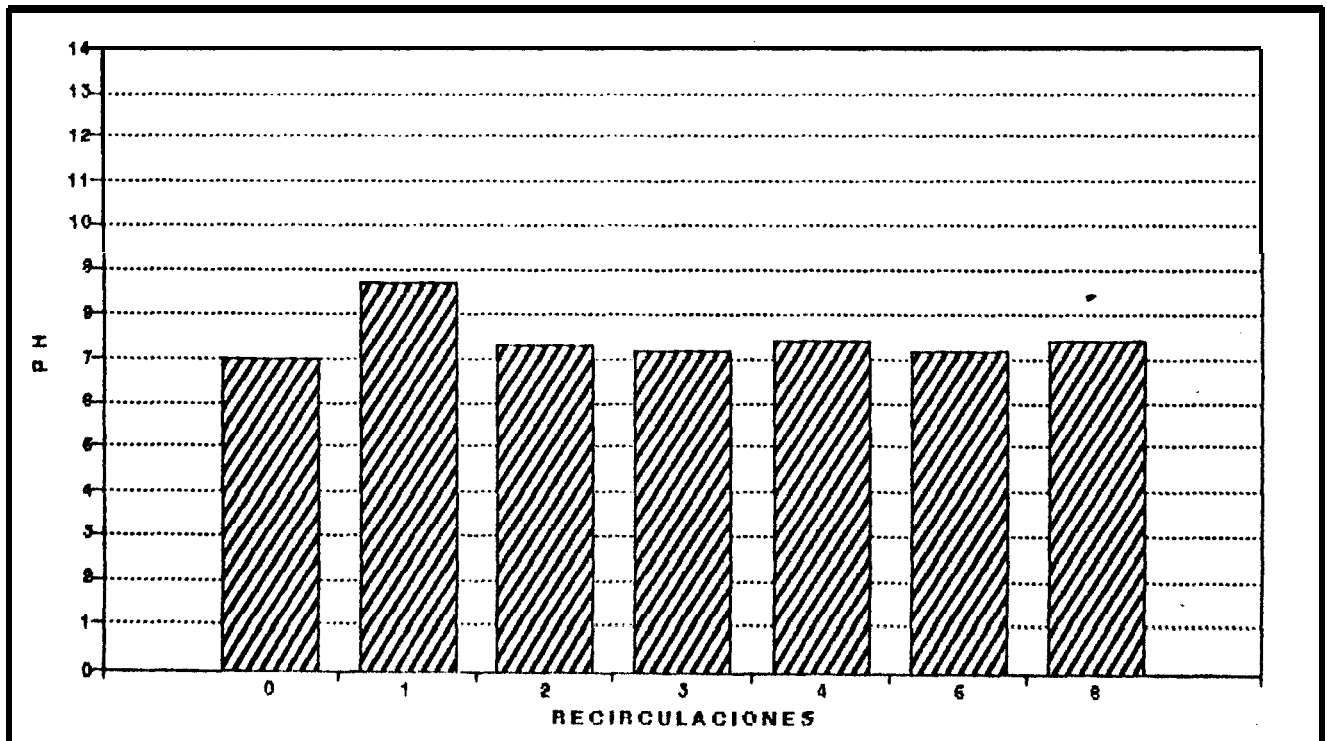


Fig. 16. - pH de la solución al 1% de/ alginato de sodio obtenido para los tratamien f os sin recirculación y recirculacion es 1- 6.

El consumo de agua al realizar 4 veces el proceso sin recirculaciones fue de 3000 ml, por lo que el ahorro mediante 3 recirculaciones del líquido residual de la etapa de pre-extracción fue de 750 ml. esto representa una reducción de 25% en el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante 3 recirculaciones del líquido residual de la pre-extracción .

El líquido residual después de cada tratamiento tuvo una concentración final alrededor de 0.15 N por lo que para regresarlo a normalidad original de 0.20 N en tres recirculaciones se tuvo un ahorro de ácido clorhídrico concentrado de 56.25% , ya que el consumo por realizar 4 veces el proceso sin recirculaciones fue de 66.40 ml de HCl concentrado, cuando se realizaron 3 recirculaciones del líquido residual el consumo fue de 29.05 ml lo que representa un ahorro de 37.35 ml.

5.2 Recirculación del líquido residual de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina.

Las figuras 17 y 18 muestran la variación de la viscosidad en cps, en función del tiempo de tratamiento durante la etapa de extracción alcalina. El análisis de varianza de una vía con un nivel de confianza del 95 % , demostró que no existe una variación significativa entre todos los tratamientos en lo que respecta al cambio de la viscosidad del extracto alcalino con respecto al tiempo, sin embargo se observa en las curvas que en los primeros 5 minutos de extracción se presenta un retraso en el incremento de la viscosidad y una separación de la curva del tratamiento base sin recirculación con respecto a las demás.

En el anexo 1. la tabla 3 muestra los valores de las figuras 17 y 18.

La figura 19 muestra los rendimientos de los alginatos de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos, calculados en base al peso seco del alga. El mayor rendimiento correspondió a la recirculación 1 con 34.58 % y el menor a la recirculación 7 con 28.29 % , el rendimiento base (sin recirculación) fue de 34.37 % , el rendimiento promedio para todos los tratamientos fue de 31.90 % con una desviación estandar de 2.075 % . Hubo una ligera tendencia a la baja de estos rendimientos de 5.64 % en las recirculaciones 2 y 3, en las recirculaciones de 4 a 7 el decremento fue de 7.56 a 17.68 % con respecto al rendimiento base .

La figura 20 muestra las viscosidades de las soluciones al 1% del alginato de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos . El mayor valor correspondió a la recirculación 1 con 2535 cps y el menor a la recirculación 5 con 1047 cps. El valor prome-

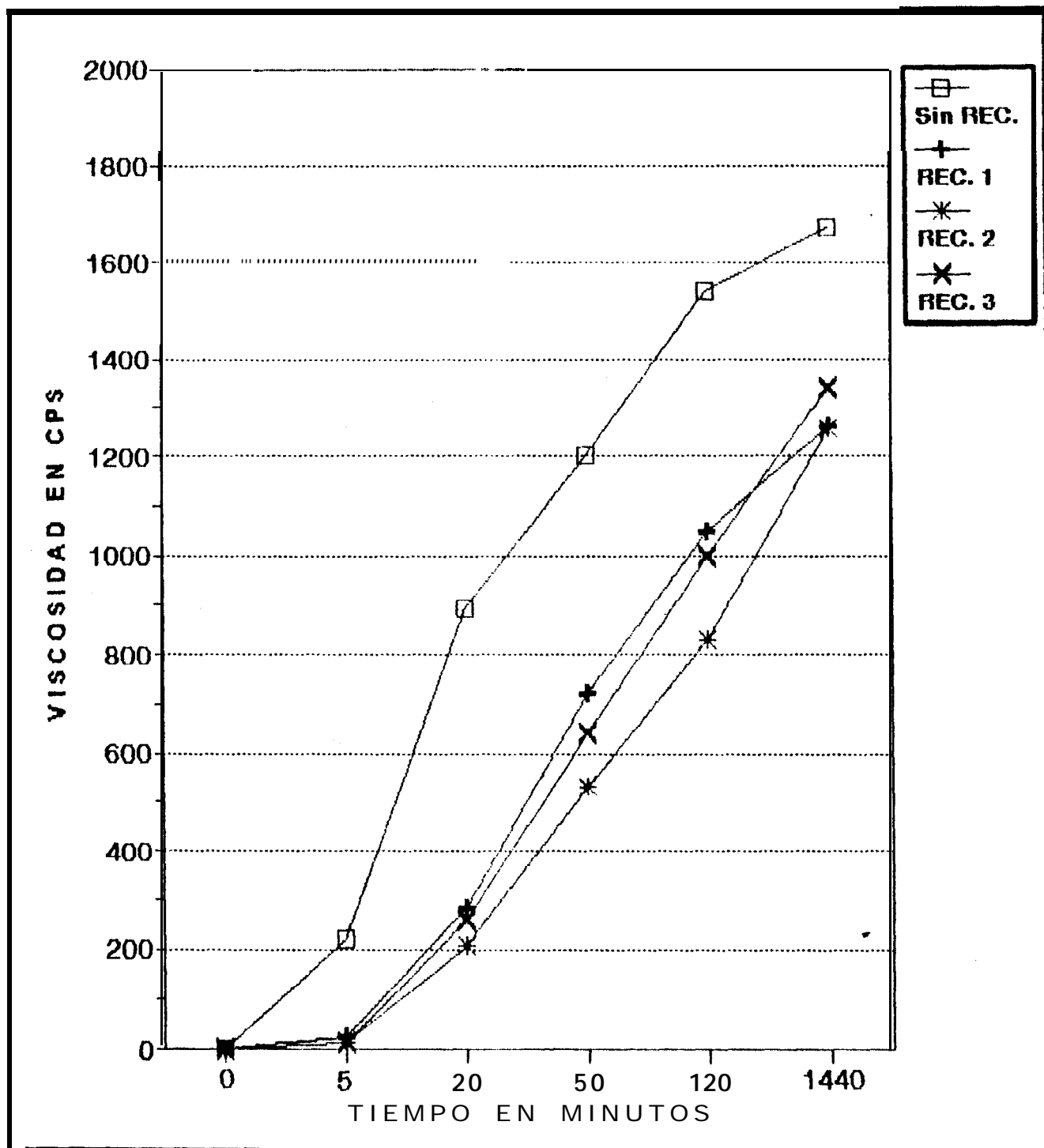


Fig.17.-Variación de la viscosidad del extracto en función del tiempo de frotamiento en la etapa de extracción alcalina, pura sin recirculación y recirculaciones 1-3 del líquido residual de la precipitación.

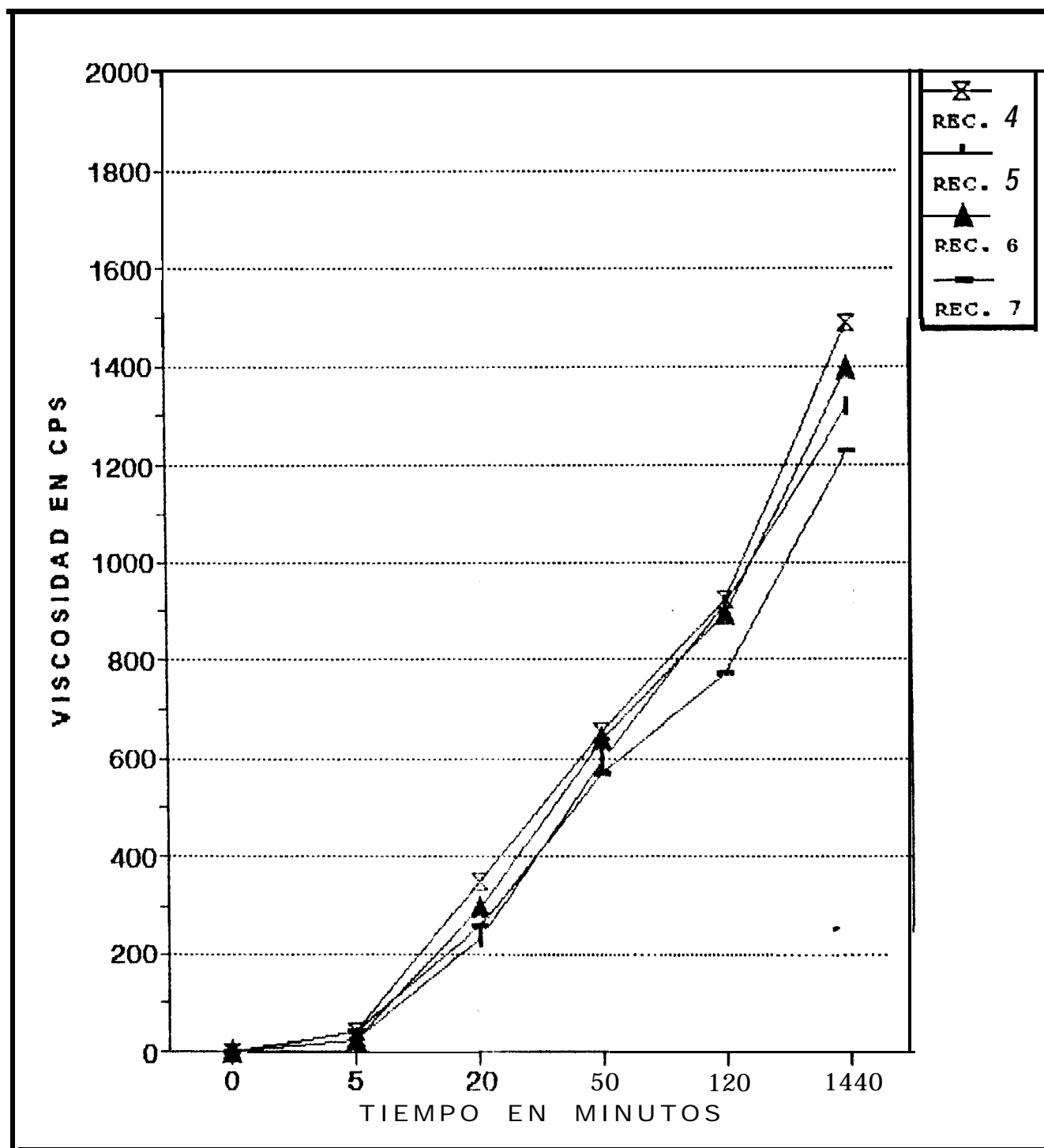
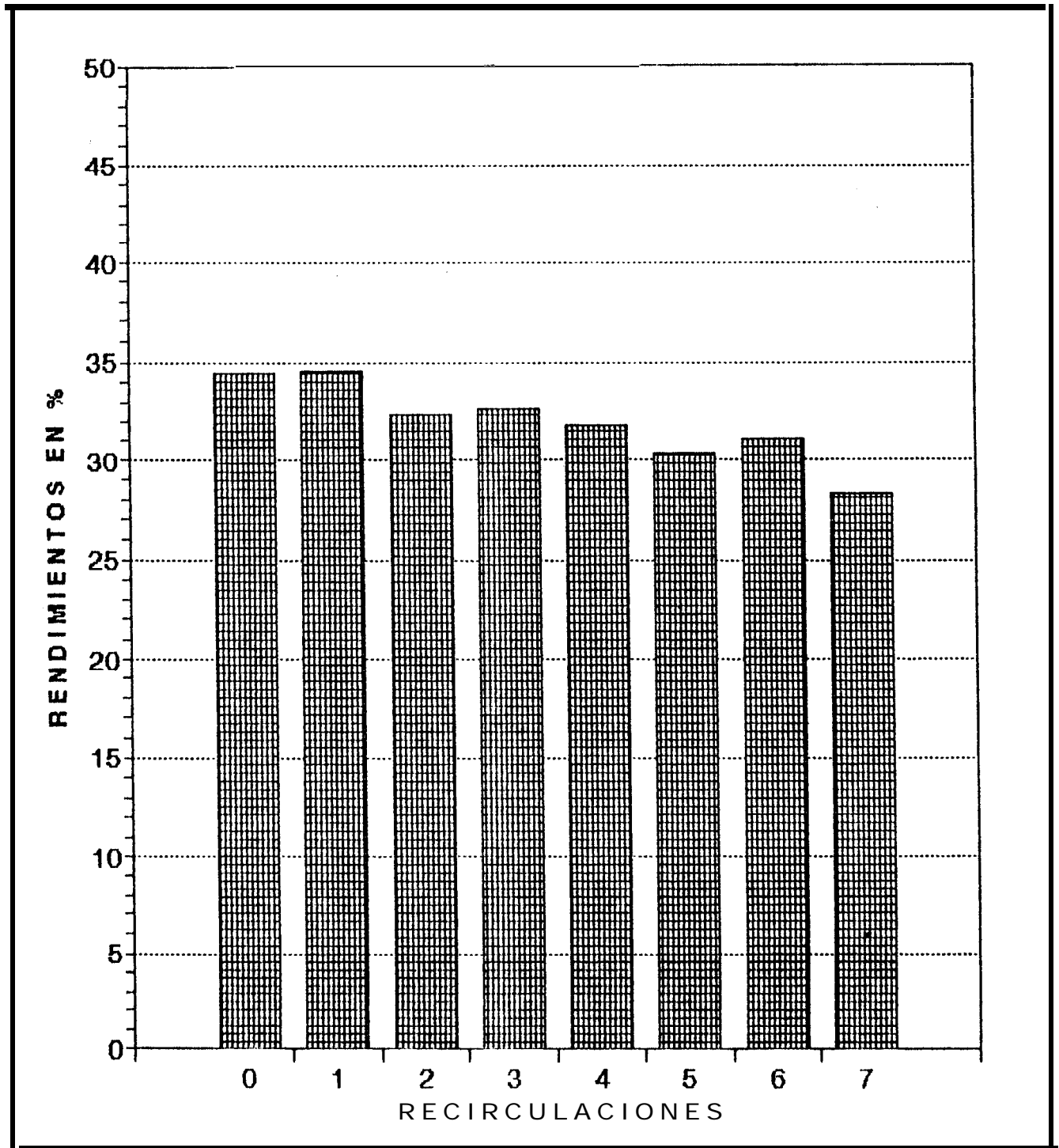


Fig.18.-Variación de lo viscosidad del extracto en función del tiempo del tr otomiento en lo etapa de extracción alcalina, por 0 las recirculaciones 4 - 7 del liquido residual de la pr eci - pitación.



*Fig.19.- Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamient **os sin** recirculación y recirculaciones 1-7.*

dio fue de 1758 cps con una desviación estandar de 353 cps por lo que se consideran de alta viscosidad ya que las soluciones al 1% de alginato de sodio con valores mayores de 800 cps están comprendidas en esta categoría (Kelco, 1986).

La figura 21 muestra los valores del pH de las soluciones al 1 % de alginato de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos. Todos los valores se presentaron alrededor de 7, cayendo dentro del rango de mayor estabilidad de los alginatos que corresponden a pH de 5 a 9 (McDowell, 1977).

Los ensayos de las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de precipitación en la etapa de extracción alcalina mostraron que al recircularlos hasta en 3 ocasiones, se presenta un decremento de un 5.64 % del rendimiento base de 34.37% (sin recirculación).

El consumo de agua al realizar 4 veces el proceso sin recirculaciones fue de 3000 ml el ahorro mediante 3 recirculaciones del líquido residual de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina fue de 1500 ml. esto significa que es factible reducir 50% el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio .

6. DISCUSION

6.1 Efecto de la recirculación del liquido residual de la pre-extracción, en la misma etapa.

En el liquido residual, el promedio de acumulación de calcio fue de 1.0 % en base al peso seco del alga hasta la tercera recirculación, el cual es comparable con los reportados por: Duville, et al. (1974) que obtuvieron liberaciones de calcio de 1.38, 1.34 y 1.27 % para Lessonia fuscescens en la pre-extracción ácida y reportan en los análisis de las algas empleadas un contenido total de calcio de 3.0 % . Kelco, (1986) reportó un contenido de hasta un 2.0 % de calcio por peso seco del alga, en los análisis de los constituyentes minerales de M. pyrifera. Esto indica que en la etapa de pre-extracción se intercambiò alrededor de un 50 % del contenido de calcio del alga por tratamiento con la metodología empleada en el presente trabajo ya que las partes asintotas de las curvas indicaron que la reacción ya no intercambiaba más calcio .

Este proceso de intercambio iónico está gobernado por un mecanismo de difusión del calcio y del hidrógeno a través de una fina membrana que envuelve a las partículas de alga (Myklestad 1968 , Duville et al. 1974). siendo la liberación de calcio en el liquido residual mayor cuando la diferencia de concentraciones es mayor lo que sucede en el primer minuto de reacción, posterior

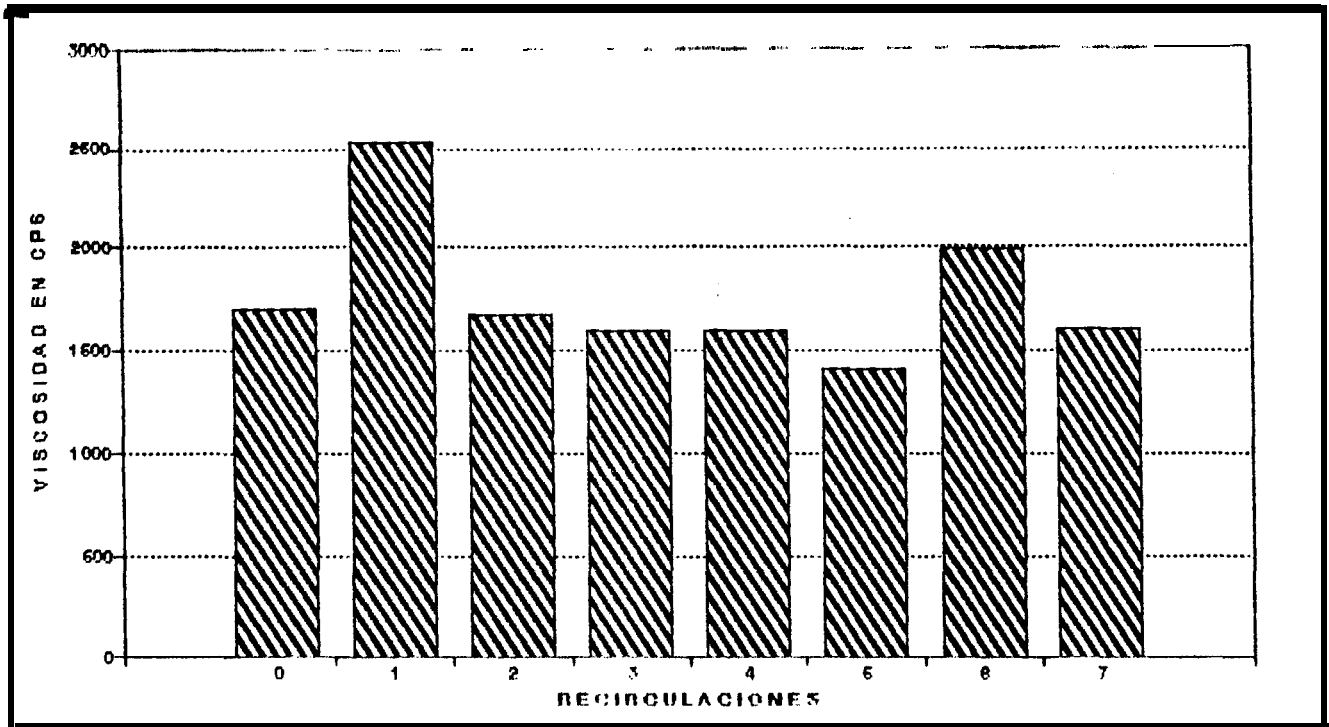


Fig. 20.-Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-7.

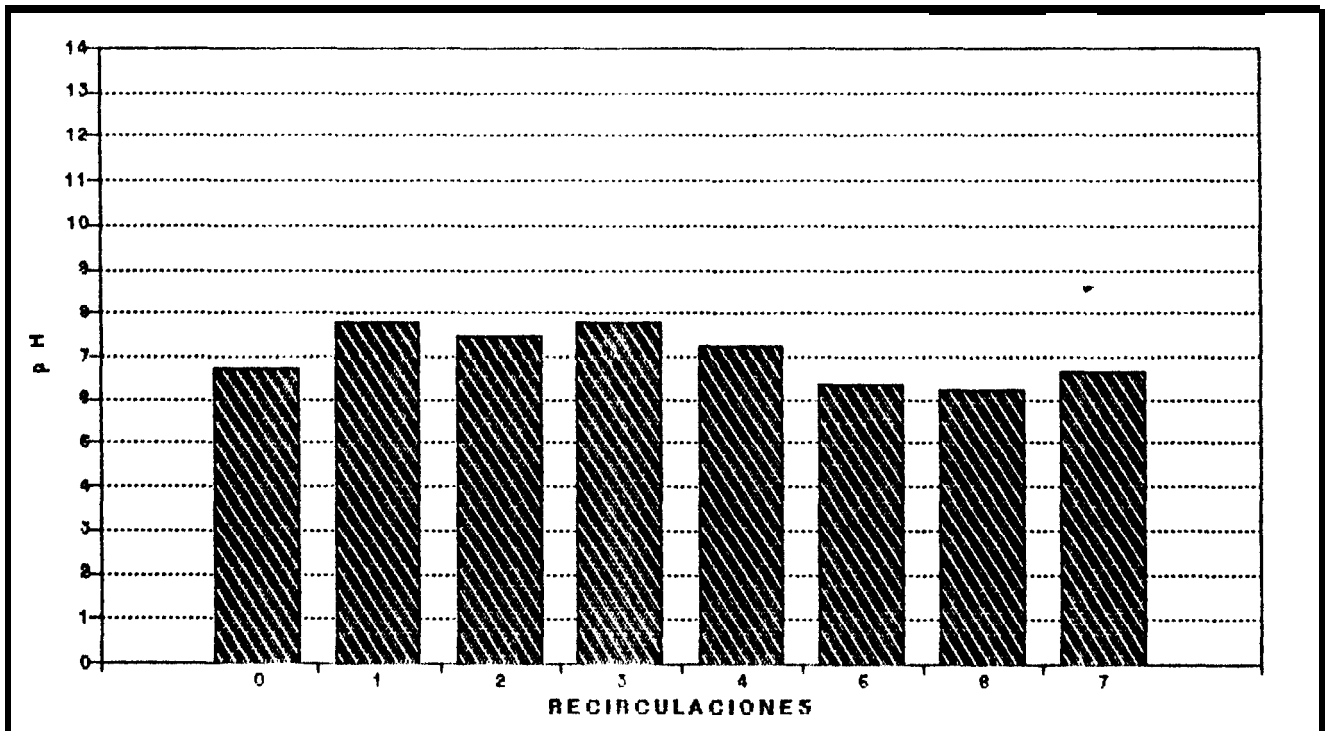


Fig. 21.- pH de la solución al 1% de/ alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-7.

mente la diferencia de concentraciones va disminuyendo por la salida del calcio en el líquido residual y la liberación de calcio va siendo menor hasta que la reacción llega al equilibrio en el último minuto de tratamiento .

Las curvas para las recirculaciones 4, 5 y 6 de la figura II mostraron un cambio en el comportamiento del calcio acumulado en el líquido residual comparadas con los cuatro tratamientos anteriores , los cambios de signo de las pendientes de las curvas indicaron por una parte que la reacción de intercambio iónico no estaba liberando más calcio por la acumulación sucesiva de este en los líquidos residuales recirculados y por otra parte los descensos del calcio se deben probablemente a la precipitación del calcio por compuestos ácido solubles con grupos COO^- y SO_4^{--} , que forman un complejo con el calcio acumulado sucesivamente en los líquidos residuales recirculados, de manera que cuando la cantidad llega a ser muy alta (222 - 225 mgs. de calcio) logra ser precipitado por las sustancias antes mencionadas (Schwieger R.G. , comunicación personal) por lo tanto no tiene sentido realizar estas recirculaciones porque no se cumplirla una de las finalidades de la etapa de pre-extracción que es la de convertir el alginato de calcio a ácido algínico dentro del alga y que este sea mas rápidamente extraído con un álcali. Con este método la extracción puede aún ser realizada a pH menor de 7 (Haug, 1964 y McHugh, 1987).

Hernández y Vilchis, (1987) analizaron la etapa de pre-extracción empleando condiciones que afectan el comportamiento de la reacción, encontrando que cuando se empleaba agua dulce en la preparación del ácido se obtiene una reacción que libera iones de calcio en el líquido residual, pero cuando empleaban agua de mar (con un mayor contenido de calcio que el agua dulce) encontraron que ocurría un comportamiento anormal en el intercambio iónico $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$, con un efecto similar a lo que ocurrió en este experimento por la acumulación de calcio en las recirculaciones .

El consumo de hidrógeno en la reacción de intercambio iónico fue mayor en el primer minuto de reacción lo cual se vio reflejado, en una mayor disminución de la normalidad del HCl (figuras 12 y 13), y en los minutos sucesivos disminuyó el consumo de hidrógeno por la caída de gradiente de concentración de calcio durante el tratamiento. Todas las curvas presentaron un comportamiento muy similar según el análisis de varianza que indicó que no hubo variación significativa del cambio de la normalidad del HCl entre todos los tratamientos, debido probablemente a la regeneración del HCl a 0.2N después de cada recirculación que restablecía el gradiente de concentración en cada tratamiento .

Duville, et al. (1974) reporta que no todo el consumo de iones hidrógeno es por el intercambio con los iones calcio y magnesio; solo un 67.30 % y lo demás corresponde a sustancias

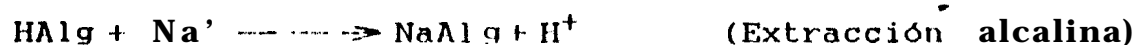
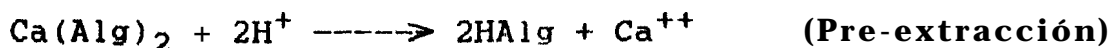
como fucoidano, un polisacárido sulfatado soluble en ácido y a otros iones asociados al ácido algínico. Schwieger, (1967) reporta que los líquidos residuales de la Pre-extracción ácida contienen fucoidano el cual está compuesto principalmente por residuos sulfatados de L-fructosa, compuestos de bajo peso molecular en M. pyrifera, además pequeñas cantidades de laminaran, manitol, ácido succínico, glicerol, taurina y varios aminoácidos. Whyte, (1988) reporta que los lavados con ácido diluido (HCl) remueven polisacáridos solubles como fucoidano y laminaran, cationes polivalentes y compuestos de bajo peso molecular como manitol, azúcares, aminoácidos y péptidos.

De acuerdo con los estudios mencionados, la similitud entre las curvas de variación de la concentración del HCl, se puede deber a la interacción con otros compuestos y se enmascara la detención de intercambio iónico Ca^{++}/H^+ , por lo que este factor no puede emplearse como índice de la eficiencia de la reacción.

En las algas cafés el ácido algínico está presente principalmente como una sal de calcio, aunque las sales de magnesio, potasio y sodio pueden también estar presentes. El objetivo principal del proceso de obtención de alginato de sodio es convertir las sales insolubles de calcio y magnesio en alginato de sodio soluble. El alga es tratada con un álcali (carbonato de sodio), para la extracción mediante un proceso de intercambio iónico :



Sin embargo se ha demostrado que se obtiene una extracción más eficiente si se lleva a cabo un primer tratamiento del alga con un ácido mineral diluido HCl (etapa de pre-extracción):



(McHugh, 1987)

Los primeros en usar la pre-extracción ácida fueron Clark y Green (1936). Le Gloahec y Herter (1938) recomienda una pre-extracción con ácido clorhídrico diluido al 5 % antes de la extracción alcalina. Duville, et al. (1974) estudiaron la pre-extracción ácida encontrando que favorecía a la extracción posterior mejorando los rendimientos de los alginatos obtenidos.

Los rendimientos obtenidos de alginato de sodio de las recirculaciones 1, 2, y 3 fluctuaron alrededor del rendimiento base del 27.33% (sin recirculación de ácido residual) inclusive en la recirculación 1 el rendimiento fue de 31.04%, esto confirma que estas 3 recirculaciones de los líquidos residuales no afectan

ni a la etapa de pre-extracción ni tampoco a los rendimientos del producto final.

Las recirculaciones 4, 5 Y 6 presentaron rendimientos aceptables, alrededor del rendimiento base, esto indicó que aunque la etapa de pre-extracción fue deficiente, como se mostró en el análisis de liberación de calcio anteriormente discutido, la extracción alcalina fue lo suficientemente efectiva para lograr los rendimientos obtenidos en estas 3 últimas recirculaciones. El alto rendimiento sin una liberación eficiente de Ca^{++} , se puede deber al tiempo prolongado que se dejó en la extracción como se mencionó en la metodología empleada, permitiendo que ocurriera la conversión del alginato de calcio y magnesio insoluble a alginato de sodio soluble en el medio alcalino, sin embargo en procesos comerciales no se puede dejar tanto tiempo, de aquí la importancia del intercambio en la etapa de pre-extracción. Otra causa del rendimiento alto puede ser debido también al calentamiento de la solución antes de filtrar ya que la temperatura acelera la extracción del alginato en el medio alcalino.

Es interesante mencionar que algunos procesos industriales no utilizan una pre-extracción, sino tres lavados a pH 4, pero su etapa de extracción alcalina la realiza con calor a una temperatura de alrededor de 80 °C sin verse afectados los rendimientos del alginato de sodio obtenido (Schwieger R.G., comunicación persona 1).

En relación a los rendimientos de los alginatos obtenidos en este trabajo se pueden considerar como buenos. Hernández, (1985) reportó para esta misma especie de alga de la zona de Bahía Tortugas B.C.S., rendimientos que varían durante el año entre 26.56 a 30.36 %, con un 30.36% para las cosechadas en septiembre utilizando similar metodología. Rodríguez, (1989) reportó para esta misma especie de alga de la zona de Bahía Tortugas B.C.S., rendimientos de 19.50 % para primavera, 20.00 % para verano, 26.50 % para otoño y 23.88 % para invierno. Ortega Y Zaragoza, (1983) reportaron rendimientos de 32.20 % González, (1983) de 22.02 % para *M. pyrifera* de Baja California y Etcheverry Y López (1982) reportan en muestras de Chile 15.6 %.

Lo anterior nos indica que hay variaciones en el contenido de alginato de la especie en mención, los rendimientos obtenidos en Plantas industriales fluctúan alrededor del 25 % (Schwieger R.G. comunicación personal) lo que indica que los rendimientos de alrededor del 27 %, obtenidos en esta primera parte del trabajo son aceptables.

Las soluciones al 1 % de los alginatos de sodio obtenidos presentaron alta viscosidad que corresponden a valores mayores de 800 cps (Kelco, 1986). Se presentó un incremento de la viscosidad

en el alginato al aumentar las recirculaciones de los líquidos residuales, esto pudo ser ocasionado por una acumulación sucesiva de formaldehído en los líquidos residuales recirculados ya que al inicio de cada tratamiento se adicionó 0.2 partes de este por 1 parte de alga (Hernández *et al.*, 1988). Este formaldehído reacciona con los compuestos fenólicos para dar productos insolubles, evitando la pérdida de viscosidad del alginato durante la extracción alcalina y el oscurecimiento oxidativo del producto final (McHugh, 1987). Este proceso con formaldehído fue primeramente usado por Le Glonhec, (1939), también Lukachyor y Pochkalov (1965) utilizaron un tratamiento con formaldehído antes de la extracción alcalina para los fines antes descritos. Obtener alginatos con viscosidades altas es importante porque muchas aplicaciones de los alginatos se basan en que las soluciones a bajas concentraciones de éstos tienen propiedades espesantes, gelificantes y emulsificantes (McHugh, 1987).

Los estándares de muestras de alginato Kelgin de la industria Kelco, dieron en promedio para el de mediana viscosidad (MV) 714 cps y para el de alta viscosidad (HV) 1340 cps.

Los valores de pH de las soluciones al 1% de los alginatos de sodio obtenidos fueron de alrededor de 7, encontrándose dentro del rango de mayor estabilidad (5-9) o de menor degradación de las cadenas de los ácidos urónicos durante el almacenamiento (McDowell, 1977). La viscosidad del alginato no es afectada a pHs de 5 a 10; a pH menor de 5 los iones COO^- se protonan (COOH) reduciéndose la repulsión electrostática entre las cadenas que se juntan formando puentes de hidrógeno hasta formar un precipitado gelatinoso, a pH mayores de 10 las cadenas se depolimerizan con una consecuente caída de la viscosidad (King, 1983).

Con los estándares de Kelco antes mencionados se registró un pH de 7.33 para el alginato MV y pH de 7.15 para el de HV.

Las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de pre-extracción, en la misma etapa demostraron que es posible recircularlos hasta en 3 ocasiones, manteniendo el rendimiento alrededor de 27.33%, es decir semejante al obtenido sin recirculación, siendo factible reducir 25% el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio y además un ahorro en el HCl concentrado utilizado en esta etapa de 56.25 %.

6.2 Efecto de la recirculación de los ácidos residuales de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina.

Se observa en las curvas (figuras 17 y 18) de los tratamientos con recirculaciones que en los primeros 5 minutos de

extracción se presenta un retraso en el incremento de la viscosidad y una separación de la curva del tratamiento base sin recirculación con respecto a las demás, esto puede deberse a una acumulación sucesiva de NaCl en los líquidos residuales recirculados de la precipitación, ya que NaCl se forma del sodio del alginato y el cloro del HCl utilizado para precipitar el ácido alginico, lo cual ocasiona problemas de hidratación de las algas durante la extracción alcalina dificultando la reacción con Cl aumentando el retraso de la viscosidad del extracto alcalino al aumentar las recirculaciones (Schwieger R.G, comunicación personal), sin embargo en todos los casos la viscosidad aumentó considerablemente al final de la reacción, esto indica que la viscosidad no se vio afectada debido a que se trabajó a temperatura ambiente durante la etapa de extracción alcalina.

Al recircular el líquido de la precipitación que tiene pHs de 1.5 a 2, modifica el pH de la nueva solución de carbonato de sodio utilizada en la etapa de extracción de alrededor de 10 hasta pHs de 7.34 a 8.25, porque parte del carbonato es utilizado para la neutralización disminuyendo la eficiencia de extracción del alginato de sodio lo cual se reflejó en una mayor disminución de los rendimientos a partir de la cuarta recirculación. Probablemente también la acumulación sucesiva de NaCl en los líquidos residuales recirculados dificultó la reacción como anteriormente se mencionó, con la consecuente disminución de los rendimientos al aumentar las recirculaciones (Schwieger R.G, comunicación personal).

La diferencia de los rendimientos base (sin recirculación de ácido residual) de 27.33 % de la primera parte del trabajo (recirculación de los líquidos residuales de la Pre-extracción) con 34.37 % de esta segunda parte del trabajo (recirculación de los líquidos residuales de la precipitación en la etapa de extracción alcalina), puede ser debida a que en la primera parte se utilizaron muestras de Bahía Tortugas B.C.S., Julio de 1987 con dos años de almacenamiento y puede tener mayor degradación del alginato y en la segunda parte se emplearon muestras recientes de Punta San Roque B.C.S., septiembre de 1989. Además puede haber variaciones del contenido de alginato en las algas entre diferentes localidades y estaciones del año (Hernández, 1985 y Rodríguez, 1989).

Las soluciones al 1% de los alginatos de sodio obtenidos presentaron también una alta viscosidad y no se presentó un efecto significativo debido a las recirculaciones de los líquidos residuales de la precipitación en la etapa de extracción alcalina. La precipitación como es una etapa posterior a la extracción alcalina sus líquidos residuales no contienen compuestos fenólicos que ocasionen pérdidas de viscosidad en los alginatos durante la extracción alcalina.

Se obtuvieron viscosidades más altas en la primera parte del trabajo de las soluciones al 1 % del alginato de sodio final debido a que en esta parte el alginato de sodio fue precipitado con etanol directamente y en la segunda parte del trabajo se precipitó con HCl a ácido alginico y posteriormente se neutralizó a alginato de sodio usando agitación y condiciones de pH que degradan a las cadenas de alginato con la consecuente pérdida de viscosidad. Además como ya se mencionó anteriormente en la primera parte del trabajo, la acumulación sucesiva de formaldehído en los líquidos recirculados de la etapa de pre-extracción protege al alginato de pérdidas de viscosidad, ya que este formaldehído reacciona con los compuestos fenólicos para dar productos insolubles, evitando la pérdida de viscosidad del alginato durante la extracción alcalina y el oscurecimiento oxidativo del producto final (McHugh, 1987).

Los valores de pH de las soluciones al 1% de los alginatos de sodio obtenidos fueron alrededor de 7 y están comprendidos dentro del rango de mayor estabilidad ya antes discutido.

A nivel industrial se considera un máximo de disminución del rendimiento del alginato de sodio producido de aproximadamente 7% , debido al costo que esto representa, por lo que se recomienda 3 recirculaciones con una disminución de 5.64% del rendimiento base de 34.37 % (sin recirculación).

Se puede decir que, las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de precipitación en la etapa de extracción alcalina mostraron que es posible recircularlos hasta en 3 ocasiones , siendo factible reducir 50% el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio .

De todas las industrias, la química es la que más agua usa y el mayor consumo es en los sistemas de enfriamiento que por lo general se recupera. En las industria procesadoras de, alimentos las que más consumen agua son: la azucarera, de bebidas, procesamiento de frutas y verduras, carne y aves, procesamiento de granos, grasas y aceites y la de lácteos. El 75% del agua en la industria azucarera se usa para enfriamiento, ésta se reusa para etapas de lavado y transporte (Kemmer y McCallion, 1979). En la industria del papel es posible recircular el agua de un 60 a 80 % después de un tratamiento de floculación y decantación. (Degrémont, 1979).

Es generalmente imposible el reuso completo o indefinido de las aguas residuales. La cantidad del efluente que puede ser reusado depende de la disponibilidad y costo del agua, transporte y costo de tratamiento (Metcalf & Eddy INC, 1979).

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Es factible minimizar el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante 3 recirculaciones del líquido residual de la pre-extracción en la misma etapa, teniendo un ahorro de 25% y un ahorro del HCl concentrado de 56.25% utilizado en esta etapa .
- La cantidad de agua dulce consumida en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante 3 recirculaciones del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina representa un ahorro del 50% .
- Las 3 recirculaciones de los líquidos residuales no afectan a los rendimientos del producto final.
- Las soluciones al 1% de estos alginatos de sodio obtenidos presentaron una alta viscosidad (mayor de 800 cps).
- Se recomienda realizar ensayos a nivel planta piloto y comparar los resultados con los de este trabajo.
- Se recomienda un experimento similar con un tiempo de tratamiento alcalino menor y sin calentar el extracto antes de filtrar para conocer el efecto de la pre-extracción sobre el rendimiento.
- Se recomienda un experimento combinando las recirculaciones de los líquidos residuales de la Pre-extracción en la misma etapa y de la precipitación en la extracción alcalina, en un solo proceso a nivel laboratorio y planta piloto.
- Se recomienda un experimento donde se analicen además del calcio, lo que sucede con los otros iones (Mg^{++} , K^+ y Na^+) en la etapa de Pre-extracción .
- Se recomienda hacer un estudio donde se identifiquen todas las sustancias ácido solubles presentes en los líquidos residuales de la pre-extracción y la probable precipitación con calcio en el líquido residual .
- Se recomienda hacer un estudio sobre el aprovechamiento de sustancias de bajo peso molecular solubles en ácido presentes en los líquidos residuales de la pre-extracción; como fucoidano el cual está compuesto principalmente por residuos sulfatados de L-fructosa, laminaran, manitol, yodo, ácido succínico, glicerol, taurina y varios aminoácidos.

- Se recomienda hacer un estudio de tratamiento de aguas de desecho (residuales) en el Proceso de obtención de alginato de sodio utilizando resinas de intercambio iónico para eliminar los iones calcio y magnesio, carbón activado Para eliminar Pigmentos y analizar el costo del mejor tratamiento y como afectaría los costos de Producción.

- Se recomienda realizar un estudio donde se combinen recirculaciones de líquidos residuales con algún tratamiento de aguas de desecho de poco costo.

- Se recomienda hacer un estudio donde se utilizen un sistema de reactores de pre-extracción en serie, de manera que el mismo ácido pueda circular a través de cuatro reactores y las algas se desplacen en sentido contrario a la circulación del ácido .

- Se recomienda hacer un estudio de ahorro de agua dulce en las etapas del proceso de obtención de alginato de sodio por el proceso de alginato de calcio ya que en este trabajo se utilizó el proceso del ácido alginico .

8. BIBLIOGRAFIA CITADA

- Abbott, A.I. y G.J. Hollenberg, 1976. Marine algae of California. Stanford University Press Sandford, California, U.S.A.: 244-258.
- Casas Valdez, M., 1982. Avance para la industrialización de los alginatos en Mexico, CICIMAR Serie Técnica No. 1, Mexico, 30 p.
- Casas Valdez, M., G. Herndndez C., J.R. Torres V. e I. Sánchez R 1985. Evaluación de los mantos de Macrocystis pyrifera (Sargazo gigante) en la Península de Baja California. (Verano de 1982) Inv. Mar. CICIMAR 2(1) :1-17.
- Chapman, V.J. y D.J. Chapman, 1980. Seaweeds and their uses. Chapman & Hall. Londres, Nueva York, 334 p.
- Clark, D.E. y H.C. Green, 1936. Alginic acid and process of making same. U.S. Patent 2,036,922.
- Clendenning, K.A., 1971. Photosynthesis and general development in Macrocystis pyrifera. In: North, W.J. (ed.). The biology of giant kelp beds (M. pyrifera) in California. Nova Hedwigia Alemania: 169-190.
- Degrémont, (ed.), 1979. Tratamientos de aguas y efluentes industriales en: Manual Técnico del agua. Artes gráficas Grijelmo. Bilbao, España: 705-864.
- Duville, C.A., J.L. Duville, E. Panzarasa. 1974. Estudios básicos sobre ácido alginico de algas pardas del litoral patagónico. 1: Pre-tratamiento ácido, su influencia y aplicación. CIBIMA. Contribución Tec. 16. Buenos Aires, Argentina. 16 p.
- Etcheverry. D.H. y L. López, 1982. Estudios químicos en Macrocystis pyrifera (L.)C. Ag. Constituyentes inorgánicos y orgánicos. Rev. Biol. Mar., 18(1): 73-99.
- González, F.J.G., 1983. Variaciones individuales en la composición química y determinación del tamaño mínimo de muestra en mantos de Macrocystis pyrifera (L.)C. Ag. Tesis de Licenciatura. UABC, México. 45 p.
- Guzmán Del Proo, S.A., S. de la Campa y J.L. Granados, 1971. El sargazo gigante (Macrocystis pyrifera) y su explotación en Baja California. Rev. Soc. Mex. de Hist. Nat. México. 32:15-49.
- Grasdalen, H., B. Larsen y O. Smídsrod, 1981. C-NMR studies of monomeric composition and sequence in alginates. Carbohydr. Res., 89:179-191 .

- Green, H.C., 1936. Process for making alginic acid and product. U.S. Patent 2,036,934.
- Haus, A., 1964. Composition and properties of alginates. Rep. Norw. Inst. Seaweed Res. (30): 123 p.
- Haug, A., 1965. Alginic acid. In: Methods in carbohydrate chemistry, V. analysis and preparation of sugar, Whistle Roy L. and M.L. Wolfrom, Academic Press, Londres: 69-73 .
- Haug, A., B. Larsen y O. Smidsrod, 1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. Acta Chem.Scand., 20:183-190.
- Haug, A., B. Larsen y O. Smidsrod , 1967. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Norw. Inst. Seaweed Res. N .T. H. Trondheim; Norway Act. Chem. Scand., 21(3);691-704 .
- Haug, A., B. Larsen y O. Smidsrod, 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. Carbohydr.Res., 32:217-225.
- Hernández, C.,G., 1985. Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur, Mexico. Inv. Mar. Cicimar 2(1):29-45
- Hernández, C.G. y M.M. Casas, V., 1985. Precipitación del ácido algínico y su conversión a alginato de sodio en muestras de Macrocystis pyrifera. Inv. Mar. CICIMAR, 2(1):18-28 .
- Hernández, C.,G. y M.A. Vilchis, 1987. Propiedades de intercambio iónico del alga café Macrocystis pyrifera durante la pre-extracción ácida, en el proceso de extracción de alginato. Inv. Mar. CICIMAR, 3(2):53-64.
- Hernández, C.G., M.M. Casas, V. y M.A. Vilchis, 1988: Procedimiento para la obtención de polvo soluble de alginato de sodio a partir del alga Macrocystis pyrifera. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S., México (Pat. pend.).
- Hernández, C.G., 1988. Evaluación, Crecimiento y Regeneración de mantos de Macrocystis pyrifera en la Costa Occidental de la Península de Baja California, Mexico. CICIMAR-IPN. Tesis de Maestría. 150 p.
- Holiday, A.D., 1982. Conserving and reusing water. In: Chemical Engineering. McGraw-Hill Publication, April 19, U.S.A. : 118-137.
- Kelco, 1986. Kelco algin hydrophilic derivatives of alsinic acid for scientific water control. San Diego, Kelco Division of Merck and Co. Inc., 56 p.

- Kemmer, F.N. y J. McCallion, 1979. Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. McGraw-Hill Publication, U.S.A.:26-1 a 26-9.
- King, A.H., 1983. Brown Seaweed extracts (alginates). In Food Hydrocolloids, Ed. by M. Glicksman. Boca Raton, Florida, CRC Press, U.S.A.:115-188.
- Le Gloahec, V.C.E. y J.R. Herter, 1938. Método de tratamiento de algas. U.S. Patente 2,128,551.
- Le Gloahec, V.C.E., 1939. Fixation of chlorophyllian colored matter. U.S. Patent 2,163,147.
- Lobban. C.S., 1978. The growth and death of the Macrocystis sporophyte (Phaeophyceae, Laminariales). Phycologia Canada. 17(2):196-212.
- Lukachyor, O.P. y V.K. Pochkalov, 1965. Método para la obtención de alginato de las algas café. Patente 200,416 URSS.
- McCleneghan, K. and J.L. Houk, 1985. The effect of canopy removal on holdfast growth in Macrocystis pyrifera Phaeophyta: Laminariales. Calif. Fish and Game U.S.A. 71(1):21-27.
- McDowell, R.H., 1977. Properties of alginates. 4th. ed., Alginate industries Ltd., London, 67 p.
- McHugh, D.J. (ed.), 1987. Production and utilization of products from commercial seaweeds. FAO Fish Tech. Pap. (288):189 p.
- Metcalf & Eddy INC, 1979. Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse. Second Ed., McGraw-Hill Publication, U.S.A.:829-864.
- Morris, E.R., D.A. Rees and D. Thom. 1980. Characteristics of alginate composition and block-structure by circular dichroism. Carbohydr.Res., 81:305-314.
- Myklestad S., 1968. Ion-exchange properties of brown algae. 1. Determination of rate mechanism for calcium-hydrogen ion exchange for particles from Laminaria hyperborea and Laminaria digitata. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Noruega. J. Appl. Chem. 18:30-36.
- Ortega, G. y A. Zaragoza, 1983. Determinación de los parámetros de extracción de ácido alginico del alga café Macrocystis pyrifera. Tesis de Licenciatura, UABC, México, 103 p.

- Rodríguez M., Y.E., 1989. **Variación estacional y geográfica en la composición química de Macrocystis pyrifera**. en la costa occidental de Baja California, **México. Tesis de Licenciatura, UABCS**, 80 p.
- Smiderod, O. and A. Haug, 1972. Dependence upon the gel-sol state of the ion-exchange properties of alginates. **Acta Chem. Scand.**, 26:2063-2074.
- Smidsrod, O., A. Haug and S.G. Whittington, 1972. The molecular basis for some physical properties of polyuronides. **Acta Chem. Scand.**, 26:2563-2564.
- Schwieger, R.G., 1967. Low Molecular Weight Compounds in **Macrocystis pyrifera**, a Marine Alga. **Archives of Biochemistry and Biophysics** 118, U.S.A.: 383-387.
- Whyte, J.N.C., 1988. **Extraction of alginic acid from a brown seaweed**. Experimental Phycology: A Laboratory Manual. **Canada:168-173.**

A N E X O 1

Tabla 1. Mgs de calcio acumulados en el liquido residual empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, utilizando 5 grs de muestra de algas secas.

R E C I R C U L A C I O N E S							
	*	1	2	3	4	5	6
TIEMPO (MIN.)							
0	0.00	47.64	88.36	141.20	199.24	201.72	193.00
1	23.20	66.60	108.20	160.40	213.96	216.64	195.80
2	35.92	77.64	120.88	174.24	222.04	225.48	191.48
3	40.60	83.40	128.44	182.92	215.92	223.72	185.96
4	44.08	87.44	132.92	189.40	208.92	214.84	176.52
5	46.12	88.24	137.08	194.48	204.20	204.60	166.04
6	47.64	88.36	141.20	199.24	201.72	193.00	154.48

* Sin recirculación de liquido residual.

Tabla 2. Variación de la normalidad del HCl (líquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento.

R E C I R C U L A C I O N E S							
	*	1	2	3	4	5	6
TIEMPO (HIN.)							
0	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
1	0.1042	0.1260	0.1248	0.1209	0.1248	0.1267	0.1248
2	0.1417	0.1547	0.1545	0.1516	0.1555	0.1593	0.1522
3	0.1597	0.1753	0.1814	0.1708	0.1747	0.1766	0.1747
4	0.1710	0.1860	0.1920	0.1824	0.1833	0.1910	0.1900
5	0.1753	0.1891	0.1977	0.1900	0.1920	0.1996	0.1920
6	0.1785	0.1948	0.1996	0.1958	0.1958	0.2000	0.1996

* Sin recirculación de líquido residual

Tabla 3. **Variación de la viscosidad (cps) del extracto en función del tiempo de tratamiento en la etapa de extracción alcalina , al recircular el líquido residual de la etapa de precipitación.**

	R E C I R C U L A C I O N E S							
	*	1	2	3	4	5	6	7
TIEMPO (MIN.)								
0	0	0	0	0	cl	0	0	0
5	220	27	11	13	4 3	23	27	43
20	890	283	207	260	350	233	297	260
50	1197	720	530	640	653	593	637	570
120	1540	1050	830	997	923	913	893	770
1440	1673	1258	1257	1337	1487	1320	1392	1230

* Sin recirculación de líquido residual

CENTRO INTERDISCIPLINARIO
CIENCIAS MARINAS
BIBLIOTECA