



SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS



**CICIMAR**

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE  
CIENCIAS MARINAS  
**BIBLIOTECA**  
**I.P.N.**  
DONATIVO

**OPTIMIZACION DEL PROCESO DE EXTRACCION DE  
ALGINATO DE SODIO, A PARTIR DEL ALGA CAFE**

*Macrocystis pyrifera*

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
CON ESPECIALIDAD EN CIENCIAS MARINAS

PRESENTA

**DORA LUZ ARVIZU HIGUERA**

LA PAZ, B.C.S., AGOSTO DE 1993

INDICE	PAGINA
A. GLOSARIO .....	i
B. RELACION DE FIGURAS .....	iii
1. RESUMEN .....	ix
ABSTRACT.....	x
2. INTRODUCCION .....	1
3. ANTECEDENTES .....	5
4. JUSTIFICACION .....	10
5. OBJETIVOS .....	10
6.1 MATERIALES Y METODO .....	15
6.2. VARIACIONES DEL METODO .....	21
7. RESULTADOS .....	25
8. DISCUSION .....	47
9. CONCLUSIONES .....	64
10. RECOMENDACIONES .....	67
11. BIBLIOGRAFIA CITADA .....	68

**BIBLIOTECA**  
**I.P.N.**  
 CENTRO DE INVESTIGACIONES Y  
 AVANZADAS DE CIENCIAS  
 DONATIVO

## **A. GLOSARIO.**

**ALGINA:** Es un ficocoloide que por medio de un álcali se extrae de las algas caféas, en especial del orden de las laminariales. Existe como mezcla de ácido algínico y ciertas sales. Algina es el nombre que se le daba anteriormente a lo que hoy se le conoce como alginatos.

**COLOIDE:** Nombre de las sustancias que no cristalizan y cuyas soluciones no se difunden a través de una membrana orgánica como lo hacen los cristaloides. En dichas soluciones las partículas de las sustancias permanecen en suspensión y están animadas de movimiento browniano; éstas tienen dimensiones de algunas decenas hasta algunos millares de  $\text{Å}^0$ , y llevan además cargas eléctricas positivas o negativas, que les confieren su conductibilidad eléctrica y la posibilidad de una neutralización eléctrica, la cual implica su coagulación (floculación) o su precipitación. Un coloide en solución se llama sol (hidrosol si es en agua); un coloide precipitado se llama gel (hidrogel si es en agua).

**COMPUESTOS FENOLICOS:** Nombre genérico de varios compuestos análogos al fenol y derivados de otros hidrocarburos del benceno.

**COPOLIMERO:** Polímero que contiene dos o más tipos de monómeros.

**DEPOLIMERIZACION:** (Despolimerización) Fenómeno inverso a la polimerización, que consiste en la descomposición de un polímero dejando libres las moléculas monómeras que lo forman.

**HIDROLISIS:** Reacción en la cual uno de los reactivos pierde agua. Desdoblamiento de la molécula de ciertos compuestos orgánicos, por acción del agua o por presencia de un fermento o ácido.

**MONOMERO:** Molécula individual que se combina con otros de su tipo para formar una unidad molecular más grande, o polímero.

**OPTIMIZACION:** Acción y efecto de buscar el rendimiento máximo en una operación industrial o de otra clase. Ajuste de un proceso buscando la combinación de condiciones más favorables.

**POLIMERIZACION:** Condensación de moléculas de un compuesto con formación de otro de peso molecular múltiple (polímero) dotado de propiedades químicas y físicas diferentes.

**POLIMERO:** Unidad molecular de gran tamaño formada por el enlace covalente de unidades pequeñas idénticas (monómeros).

**POLISACARIDO:** Grupo de glúcidos constituido por la polimerización de numerosas moléculas de monosacáridos, o de sus derivados unidos con enlaces glucosídicos. Proceden casi exclusivamente de la polimerización de pentosas y hexosas. No son reductores, salvo en los extremos de sus cadenas, y no tienen sabor dulce, aunque si lo tienen sus productos de hidrólisis. Algunos son solubles en agua, otros dan lugar a soluciones coloidales y un tercer grupo son insolubles en agua; sus moléculas suelen ser de tamaño considerable y polidispersas en cuanto a su peso molecular.

**B. RELACION DE FIGURAS.****PAGINA**

<b>FIG.1. Rendimiento del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de pre-extracción en carga y flujo continuo.....</b>	<b>25</b>
<b>FIG.2. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de pre-extracción en carga y flujo continuo.....</b>	<b>26</b>
<b>FIG.3. pH de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de pre-extracción en carga y flujo continuo.....</b>	<b>27</b>
<b>FIG.4. Miligramos de calcio intercambiado en la etapa de pre-extracción con los tratamientos en carga y flujo continuo, utilizando una muestra de 10 gramos de alga seca.....</b>	<b>27</b>
<b>FIG.5. Rendimiento del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de extracción en frío (28°C) y en caliente (80°C).....</b>	<b>28</b>

- FIG.6. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido con los  
tratamientos de extracción en frío (28°C) y en caliente (80°C)..... 29**
- FIG.7. pH de la solución al 1% de los alginatos de sodio obtenidos con los  
tratamientos de extracción en frío (28°C) y en caliente (80°C)..... 30**
- FIG.8. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función del tiempo  
de extracción a T = 80°C..... 31**
- FIG.9. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio en  
función del tiempo de extracción a T = 80°C..... 31**
- FIG.10. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función del  
tiempo de extracción a T = 80°C..... 32**
- FIG.11. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función de la cantidad de  
cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio..... 33**

- FIG.12. Variación de la viscosidad en solución al 1% de alginato de sodio en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio..... 34**
- FIG.13. Variación del pH en solución al 1% de alginato de sodio en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio.....34**
- FIG.14. Miligramos de calcio retenidos en el producto final, en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio..... 35**
- FIG.15. Rendimiento del alginato de sodio obtenido con los dos reactivos para la precipitación: con ácido clorhídrico y con cloruro de calcio..... 36**
- FIG.16. Viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio obtenido con los dos reactivos para la precipitación: con ácido clorhídrico y con cloruro de calcio..... 36**
- FIG.17. pH de la solución al 1% de alginato de sodio obtenido con los dos reactivos para la precipitación: con ácido clorhídrico y con cloruro de calcio..... 37**

- FIG.18. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función del volumen de mezcla alcohol-agua (1:1), empleado en la conversión a alginato de sodio..... 38**
- FIG.19. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio en función del volumen de mezcla alcohol-agua (1:1), empleado en la conversión a alginato de sodio..... 39**
- FIG.20. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función del volumen de mezcla alcohol-agua (1:1), empleado en la conversión a alginato de sodio..... 39**
- FIG.21. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función de la proporción alcohol-agua empleada en la conversión a alginato de sodio..... 40**
- FIG.22. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio en función de la proporción alcohol-agua, empleada en la conversión a alginato de sodio..... 41**

- FIG.23.** Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función de la proporción alcohol- agua, empleada en la conversión a alginato de sodio..... 42
- FIG.24.** Variación del rendimiento del alginato de sodio, en función del pH en la conversión a alginato de sodio..... 42
- FIG.25.** Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio, en función del pH en la conversión a alginato de sodio..... 43
- FIG.26.** Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función del pH en la conversión a alginato de sodio..... 44
- FIG.27.** Variación del rendimiento del alginato de sodio, en función del tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio..... 45
- FIG.28.** Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio, en función del tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio..... 45

<b>FIG.29. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio, en función del tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio.....</b>	<b>46</b>
<b>FIG.30. Proceso optimizado para la obtención de alginato de sodio .....</b>	<b>66</b>

## 1. RESUMEN

Para llevar a cabo la optimización del proceso de extracción, a partir del proceso modificado de Hernández, et al. (1988), el cual es utilizado en el laboratorio de Planta Piloto del Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, se realizaron nueve experimentos, en cuatro etapas del proceso de obtención de alginato de sodio, a partir del alga café Macrocystis pyrifera, con la finalidad de reducir el consumo de reactivos y tiempos de proceso. Las etapas que se trabajaron fueron: pre-extracción, extracción, precipitación y conversión a alginato de sodio; con ellas se determinó que: el proceso de extracción ácida en carga proporciona mejor calidad y mayor rendimiento que la pre-extracción en flujo continuo, además de tener un menor gasto de ácido y agua, es decir, un ahorro de 85% y 25% respectivamente; con el proceso de extracción en caliente (80°C) se obtiene un producto de mejor calidad y rendimiento que con el proceso de extracción en frío (28°C); el tiempo óptimo de extracción en caliente es de 105 minutos, logrando reducir 15 minutos del proceso testigo; el proceso de precipitación con cloruro de calcio proporciona un producto de mejor calidad y rendimiento que el proceso de precipitación con ácido clorhídrico, además de tener un consumo menor de reactivos en el proceso global; la cantidad mínima necesaria de cloruro de calcio para precipitar el alginato de calcio es de 0.45 miliequivalentes de cloruro de calcio por gramo de alga, lo que representa una reducción del 33% de la cantidad empleada en el proceso testigo; en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio, el volumen mínimo de la mezcla alcohol-agua necesario para la conversión es de 10 ml por gramo de alga, lográndose una reducción del 33% con respecto al volumen de mezcla utilizado en el proceso testigo; la proporción alcohol-agua requerida para realizar la conversión es de 1:1, misma que es empleada en el proceso testigo; el pH óptimo de conversión no varió, siendo este de 8.0; el tiempo mínimo de conversión se logró reducir 30 minutos del tiempo del proceso testigo.

## OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING SODIUM ALGINATE FROM BROWN SEAWEED Macrocystis pyrifera.

### ABSTRACT

Nine experiments on four different stages of the process of obtaining sodium alginate from Macrocystis pyrifera were made to study the reduction of the consumption of reagents and process times to optimize the modified process of Hernandez et al (1988). We studied the pre-extraction, extraction, precipitation and the conversion to sodium alginate stages. We found that an acid bath pre-extraction gives better results than a continuous flow acid pre-extraction and saves 85% of the HCl and 25% of the fresh water needed in the reference process. We got the best quality and yield of final product by increasing the temperature for the extraction to 80°C and decreasing the time by 15 minutes. We reduced the quantity of calcium chloride used in the precipitation step by one third. Though we found the alcohol:water ratio of 1:1 used in the reference process to be optimal, we reduced the volume needed in converting alginic acid to sodium alginate by one third. The optimal pH of 8.0 of that step in the reference process was unchanged, but we halved the conversion time to 30 minutes.

## 2. INTRODUCCION

Las algas cafés (Feoficeas) son fuente potencial de alginatos, con propiedades que varían de una especie a otra, la cosecha se basa en la disponibilidad de las especies y en las propiedades de los alginatos que contienen. Las principales fuentes comerciales son: Ascophyllum, Durvillaea, Ecklonia, Laminaria, Lessonia, Macrocystis, Sargassum y Turbinaria. De estas las más importantes son Laminaria, Macrocystis y Ascophyllum (McHugh, 1987).

En México, dentro del grupo de las feofitas la especie más importante es Macrocystis pyrifera debido a su alto contenido de alginatos (Casas, 1975; Hernández, 1985; Rodríguez, 1991) y por su gran abundancia en la Península de Baja California (Guzmán del Proo, et al., 1971; Casas et al., 1985; Hernández et al., 1989a, b; Hernández et al., 1991).

Macrocystis se encuentra en zonas rocosas a lo largo de la costa occidental de Norteamérica desde Alaska hasta la Península de Baja California en México, en la costa occidental de Sudamérica desde Perú hasta el Estrecho de Magallanes y la costa Este de Argentina, en la costa oeste de Sudáfrica al Norte de cabo Town, en la costa Este y Sur de Australia y Tasmania y alrededor de las costas de Nueva Zelanda (Chapman y Chapman 1980; North, 1989).

En México se distribuye desde la frontera con Estados Unidos, hasta Punta San Hipólito, B.C.S. (Guzmán del Proo et al., 1986). Esta especie se cosecha desde 1956 con un promedio anual de 32000 toneladas húmedas, y ha ido en continuo aumento hasta alcanzar en 1988, 44000 toneladas húmedas (Productos Pesqueros del Pacífico, 1987 y 1993). Durante el tiempo que ha sido cosechada esta especie el volumen de captura no ha permanecido constante, se han presentado altibajos debido a varios factores, entre estos, el más conocido es el fenómeno de "EL NIÑO" como el ocurrido en 1982 -83. Actualmente toda la cosecha es exportada a Estados Unidos donde es procesada para la obtención de ácido algínico y sus derivados (Hernández,

1987). En base a un estudio de evaluación, en el verano de 1982, la cosecha total estimada fue de 80000  $\pm$  15000 toneladas, correspondiendo la mayor parte a la zona sur (de Isla de Cedros a San Hipólito) con 64722 toneladas (Casas et al., 1985). Datos más recientes reportan un incremento en el potencial cosechable estimado en 36000  $\pm$  2260 toneladas para invierno (Hernández et al., 1989a) y 99626  $\pm$  6631 toneladas en verano (Hernández et al., 1991). La cosecha se efectúa en la costa occidental de la Península de Baja California, desde la frontera con Estados Unidos de Norteamérica hasta el Rosario, Baja California y queda disponible casi el 50% del recurso para su explotación, en el área de las Islas San Benito, B.C., a Bahía Asunción, B.C.S. (Hernández, et al., 1989b).

A pesar de que no se conocen con precisión los precios de venta de Macrocystis pyrifera, se estima que cosechada con barco, tiene un costo de 30 dólares la tonelada húmeda, con un contenido de agua de 90%, por lo que la tonelada seca costaría 300 dólares, esto sin tomar en cuenta el costo del secado (Productos Pesqueros, com. personal).

El sargazo gigante (Macrocystis pyrifera), contiene un mucílago localizado en la pared celular y en los espacios intercelulares, el cual tratado con carbonato de sodio y ácido mineral, produce ácido algínico, que es un complejo poliurónico muy estable a la hidrólisis e insoluble en agua (Fernández, 1979).

El alginato es la sal del ácido algínico que se encuentra en la planta como una mezcla de sales de calcio y magnesio como iones principales (Wasseman, 1948, citado por Myklestad, 1968). El ácido algínico es un polisacárido constituido por un polímero lineal, basado en dos unidades monoméricas, ácido  $\beta$ -D-manurónico y  $\alpha$ -L-gulurónico, unidas por enlaces 1-4 (Hirst, et. al., 1964).

La estructura básica de cada monómero es el anillo tetrahidropiranosico y tiene dos posibles formas de "silla", C1 y 1C, el ácido  $\beta$ -D-manurónico tiene la forma C1 y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico

toma la forma 1C (Pernas y Sanderson, 1972, citados por McHugh, 1987). La cadena polimérica está formada por tres tipos de bloques. Los bloques G contienen sólo unidades derivadas del ácido gulurónico, los bloques M de ácido manurónico y los bloques MG con ambos ácidos alternados (Haug et al, 1966). 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, involucra los bloques G, 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 Macrocystis pyrifera de la costa americana se ha estimado una razón M/G de 1.56 (61% de ácido manurónico y 39% de ácido gulurónico) (Haug y Larsen, 1962).

El alginato de mayor importancia a nivel industrial es la sal de sodio, pero también se encuentran usos importantes para las sales de potasio, amonio y calcio (Steiner y McNeely, 1950). El único derivado sintético de ácido algínico que encuentra un amplio uso y aceptación como aditivo alimenticio es el alginato de propilenglicol. Este se forma por la reacción del óxido de propileno con ácido algínico (Steiner, 1947, citado por McHugh, 1987). La aplicación del ácido algínico y sus derivados es muy amplia. 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 (CCI, 1981).

Los alginatos son utilizados ampliamente en la industria alimenticia: Para darle consistencia y aspecto adecuado a productos lácteos, postres, geles y productos enlatados; En alimentos congelados las propiedades de los alginatos aseguran la textura suave y el descongelamiento uniforme; La estabilización de la espuma en cervezas es una de las funciones más usuales de los alginatos; Para las impresiones en tela se usan como espesantes de la pasta que contiene la tinta; En la fabricación de papel produce una película suave, continua y una superficie con

menos pelusa; Los alginatos también encuentran uso en la fabricación de varillas para soldar; como agente desintegrador en tabletas medicinales y en la elaboración de vendas para heridas que son absorbidas por el cuerpo y no tienen que ser removidas. La versatilidad del uso de los alginatos no ha quedado limitada y con frecuencia son incorporados a nuevos procesos y productos (McPeak y Glantz, 1984).

El proceso de producción de alginatos se basa en una serie de reacciones de intercambio iónico para extraer el alginato de sodio del alga y purificarlo. La algina natural es insoluble en agua, pero con una solución de sosa se convierte en la sal sódica hidrosoluble. Por consiguiente se digieren las algas con solución de carbonato o hidróxido sódicos, se separa del residuo el líquido viscoso que resulta y después se precipita el ácido algínico añadiendo un ácido mineral fuerte. Para facilitar la purificación y el blanqueo del producto, algunos fabricantes forman por precipitación alginato cálcico antes de precipitar el ácido. Como el ácido algínico es muy inestable, por lo general, se fabrica alginato de sodio, para lo cual basta tratar el ácido algínico en solución de carbonato de sodio (Tseng, 1945).

Unos cuantos países en el mundo controlan la producción de ácido algínico y sus derivados, los cuales son: alginato de sodio, potasio, calcio y alginato de propilenglicol. Entre los principales países figuran: Estados Unidos, Inglaterra, Francia, Bélgica, Canadá, España, Alemania Occidental, Japón y Noruega. Nuestro país importa todos estos productos principalmente para las industrias alimenticia, farmacéutica, textil, del papel, cervecera y de pintura (Guzmán del Proo<sub>x</sub> et<sub>x</sub> al., 1986).

### 3. ANTECEDENTES

El ácido algínico fue descubierto por el inglés E.C.C. Standford en el año de 1881, mientras hacía investigaciones sobre productos aprovechables de las algas marinas. En 1883 llevó a cabo un proceso para la obtención de alginatos utilizando como materia prima Laminaria. El alga se trataba con agua fría, para disolver la materia soluble como iodo, hidróxido de potasio y otras sales inorgánicas. El alga residual se maceraba y se sometía a digestión con solución de carbonato de sodio al 10% por 24 horas, la masa se filtraba y al filtrado se le adicionaba un ácido mineral fuerte para precipitar a ácido algínico, el cual era lavado, prensado y secado (Tseng, 1945).

Standford produjo dicho alginato con el fin de desarrollar sus aplicaciones, pero la compañía que él había formado fracasó. En 1886, Krefting logró la comercialización de este producto, sin embargo, la producción a gran escala empezó en 1929 por la compañía Kelco de San Diego, California, E.U.A. (Mena, 1971).

Clark y Green (1936) patentaron para la Compañía Kelco, un proceso de obtención de ácido algínico y alginato de sodio, en el cual el alga fresca se somete a un tratamiento con agua fría y ácido clorhídrico. Después de separada el alga se muele y se digiere con una solución de carbonato de sodio calentando la solución hasta reducir el alga a una pulpa rugosa, la cual es diluida con agua y filtrada para obtener una solución clara de alginato de sodio, que es puesta en contacto con una solución de cloruro de calcio al 10% manteniendo agitación constante para obtener un precipitado de alginato de calcio. Posteriormente el precipitado se trata con un blanqueador y se hace reaccionar con ácido clorhídrico al 5% para convertirlo en ácido algínico, que después se transforma en alginato de sodio con una solución de carbonato de sodio al 10%.

Para la producción de ácido algínico y sus sales existen otros dos procesos básicos: el proceso en frío de Green (1936) y el proceso de Le Gloahec y Herter (1938).

Green (1936) hizo una mejora al proceso patentado por Clark y Green (op. cit.), considerando básicamente la diferencia en las temperaturas empleadas, principalmente en las etapas de digestión y clarificación donde empleó una temperatura de 10°C, mientras que en el proceso de Clark y Green se mantienen en 82° y 49°C respectivamente.

En el proceso de Green (op. cit.) las algas son tratadas a baja temperatura (10°C) con ácido clorhídrico. El líquido es separado y las algas molidas son digeridas con una solución de sosa a pH 10. La primera digestión ocupa 30 minutos y después se repite. La pulpa cruda se muele nuevamente y se le añaden seis volúmenes de agua tratada a un pH de 9.6 a 11. En este punto el material fibroso puede ser secado y vendido como alginato de sodio crudo. Para obtener el producto puro, el licor es filtrado y se le añade lentamente una solución de cloruro de calcio, se separa el precipitado del líquido y se le adiciona más agua y un blanqueador. Al precipitado se le añade una solución de ácido clorhídrico para convertir el alginato de calcio en ácido algínico, el cual es filtrado y almacenado o convertido a una sal por tratamiento con el carbonato o el hidróxido adecuado.

Le Gloahec y Herter (1938), patentaron un proceso para la obtención de ácido algínico y alginatos para la Compañía Algin Corporation of America de Dover, Delaware, E.U.A. Este proceso fue desarrollado para utilizar como materia prima las algas pardas del género Laminaria.

En el proceso de Le Gloahec y Herter, las algas frescas o secas son tratadas con una solución de cloruro de calcio frío o caliente para remover el laminarín, manitol y otras sales; se separa la solución, se lava con agua dulce y se tratan las algas con ácido clorhídrico, para disolver los residuos de sales alcalinas, se lavan nuevamente con agua dulce y después se digieren con una

solución de sosa al 4% durante dos horas a 40°C y al mismo tiempo se maceran para obtener una pasta que se diluye con agua, se agita hasta tener una suspensión homogénea y se aerea vigorosamente. El líquido pasa a través de una centrífuga donde se carga de aire, pasa a un tanque de clarificación y después de 10 horas se separa el líquido de la capa de partículas de celulosa que flotan, el líquido se decolora con un gel absorbente y posteriormente se separa por centrifugación. El ácido algínico se obtiene precipitando con ácido clorhídrico a un pH de 2.8-3.2, se coloca en canastas, se drena y finalmente es purificado con solventes como el alcohol y posteriormente se seca (Tseng, 1945).

Estos procesos han sido estudiados por otros investigadores que han modificado algunas etapas o las han mejorado. Bashford, et al. (1950) y posteriormente Haug (1964), plantearon la transformación del ácido algínico insoluble a alginato soluble mediante el empleo de dos etapas de intercambio iónico. Durante la primera etapa de pre-extracción, el alginato insoluble es transformado en ácido algínico insoluble; en la segunda etapa se transforma a su forma soluble de alginato de sodio con solución de carbonato de sodio al 1%. La solución viscosa resultante puede ser precipitada mediante la adición de un ácido mineral, cloruro de calcio o etanol.

Actualmente, para la fabricación de alginato de sodio se tienen dos procesos. En uno se efectúa la precipitación empleando una solución de cloruro de calcio para obtener un precipitado de alginato de calcio. En el otro se emplea una solución de ácido fuerte (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), para obtener ácido algínico. La ventaja del primer proceso es que el precipitado se separa más fácilmente pero con el inconveniente de que requiere un paso adicional (McHugh, 1987).

La etapa de pre-extracción ácida fue investigada en detalle por Myklestad (1968) en Noruega y por Duville, et al., (1974) en Argentina. En México existen algunos trabajos que abordan el tema de extracción de alginatos (Casas, 1982; Casas, 1985; Hernández, 1985; Ortega y Zaragoza, 1983; y Hernández y Vilchis, 1987).

Clark y Steiner (1949) patentaron un proceso de producción de fibras de alginatos solubles en agua, en el cual las fibras mantienen su estructura durante las etapas de conversión y secado, reportando que la proporción mínima de alcohol-agua en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio es de 40:60.

En lo que respecta al pH de conversión de ácido algínico a alginato de sodio, ninguna de la bibliografía revisada lo menciona, solo McHugh (1987) expresa que cuando se tiene un pH de 6, la reacción de conversión es completa. Algunos autores solo indican el uso de un pH neutro (Clark y Steiner, 1949; Mc Neely, 1959; Hernández y Casas, 1985), mientras que otros mencionan que el pH del producto seco debe estar en el rango de 5-10 para mayor estabilidad (Mc Dowell, 1977; King, 1983; Kelco, 1986).

A pesar de que se han publicado los principios generales de los procesos, ninguno revela los secretos a nivel industrial. Existen otros procesos desarrollados por las principales potencias como Francia, Australia, Japón, Noruega y Rusia, todos ellos basados en los mismos principios con técnicas un poco diferentes entre ellas (Hernández, et al., 1987).

Entre los trabajos que se han realizado en México existen estudios previos tendientes a la optimización de un proceso para la obtención de alginatos. Casas (1982), propuso un proceso de extracción de alginatos a nivel laboratorio adecuado a la poca disponibilidad de agua dulce en B.C.S. En este, propone una manera de aprovechamiento de las algas feofíceas directamente en las zonas costeras y una alternativa para su industrialización. Dicho autor propone la utilización de una solución de ácido clorhídrico 0.2N como la más adecuada para la pre-extracción ácida, pudiéndose utilizar agua de mar en esta etapa.

Hernández y Vilchis (1987) analizaron la etapa de pretratamiento ácido del proceso de extracción de alginatos en Macrocystis pyrifera, encontrando que la reacción sigue una cinética

de primer orden; el porcentaje de alginatos obtenido 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.

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

Reyes (1992), encontró que es factible minimizar el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante tres recirculaciones del líquido residual de la pre-extracción en la misma etapa con un ahorro del 25% además de un ahorro de HCl del 56.25% y un ahorro del 50% al recircular tres veces el líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina.

En la pre-extracción también se presenta una disminución del volumen de ácido clorhídrico que se requiere para preparar nuevamente el ácido en cada recirculación, ya que el ácido residual tendrá una normalidad menor a la inicial, por lo que para regresarlo a su normalidad original, en tres recirculaciones se tiene un ahorro de ácido clorhídrico concentrado de casi 60% (Hernández, et al., 1992).

#### 4. JUSTIFICACION:

Como se ha mencionado algunos investigadores han realizado estudios de algunas etapas del proceso para obtener ácido algínico y sus derivados. Sin embargo, en ningún caso se propone un proceso global, que pueda ser aplicado a nivel industrial. No se han estudiado las etapas en conjunto, ni la variación de los factores que influyen en el proceso, excepto patentes que se publican hasta después de varios años.

Otro de los factores que se debe tomar en cuenta son los reactivos empleados en la extracción, los cuales elevan el costo del producto terminado, por ello se busca optimizar también la cantidad de reactivos, determinando los requerimientos mínimos de reactivos en la extracción de alginatos, también se pretende reducir el tiempo de proceso, ya que este es un factor importante que incrementa los costos de un producto .

#### 5. OBJETIVO:

El objetivo general del presente trabajo consiste en optimizar el proceso para la obtención de alginato de sodio, disminuyendo al máximo el consumo de reactivos y empleando los tiempos mínimos que permitan obtener un producto de mejor calidad, con mayor rendimiento y el menor costo de producción. Para este fin se trabajó con las etapas de pre-extracción, extracción, precipitación y conversión a alginato de sodio, por considerar estas como las más importantes dentro del proceso.

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE  
CIENCIAS MARINAS  
**BIBLIOTECA**  
I.P.N.  
DONATIVO

**OBJETIVOS PARTICULARES:**

5.1.- Determinar el efecto que tiene la pre-extracción en flujo continuo, comparada con los tratamientos ácidos en carga.

1. Determinar el porcentaje de calcio intercambiado en el sistema de flujo continuo y comparar con el sistema en carga.
2. Determinar los gastos de ácido en la pre-extracción en flujo continuo y en carga.
3. Determinar el efecto que tiene la pre-extracción en flujo continuo y en carga sobre el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.

5.2.- Determinar la variación de la calidad y rendimiento del alginato en la etapa de extracción alcalina en un proceso en frío (28°C) y en caliente (80°C).

1. Determinar el efecto que tiene la temperatura de extracción sobre el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.

5.3.- Determinar el efecto de la extracción en caliente (80°C) en función del tiempo de tratamiento.

1. Determinar el tiempo mínimo de extracción en el cual se obtiene un producto de alta calidad y rendimiento.

2. Determinar el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.

5.4.- Determinar el requerimiento mínimo de cloruro de calcio durante la etapa de precipitación a alginato de calcio.

1. Determinar la cantidad de calcio presente en los líquidos residuales después de la precipitación a alginato de calcio.

2. Determinar el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.

3. Determinar la cantidad mínima de cloruro de calcio que puede ser empleada sin que provoque efectos desfavorables sobre el rendimiento y calidad del producto.

5.5.- Determinar la variación de la calidad y rendimiento del producto, variando el reactivo para la precipitación: precipitación con ácido clorhídrico y precipitación con cloruro de calcio.

1. Determinar el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.

2. Determinar el efecto que produce el reactivo para la precipitación (precipitación con ácido y precipitación con cloruro de calcio) en el rendimiento y calidad del producto.

3. Determinar los gastos de ácido en ambos procesos y hacer una comparación.

**5.6.- Determinar el volumen mínimo de la mezcla alcohol-agua que se requiere para realizar la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.**

**1. Determinar el efecto que tiene el volumen de la mezcla alcohol-agua sobre el rendimiento y calidad del producto.**

**2. Determinar el rendimiento, viscosidad y pH del producto final.**

**5.7.- Determinar la proporción mínima de alcohol-agua que se requiere para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.**

**1. Determinar la proporción mínima de alcohol-agua con la cual se puede obtener un producto de buena calidad y buen rendimiento y además que sea manejable durante la conversión.**

**2. Determinar el rendimiento, viscosidad y pH del producto final.**

**5.8.- Determinar el pH óptimo en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.**

**1. Determinar el pH óptimo en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.**

**2. Determinar el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.**

**5.9.- Determinar el tiempo mínimo requerido para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.**

- 1. Determinar el tiempo mínimo que se requiere para realizar la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.**
- 2. Determinar el rendimiento, la viscosidad y el pH del producto final.**

## **6.1. MATERIALES Y METODO:**

El siguiente proceso se tomó como base (**proceso testigo**) para la realización de todos los experimentos, por lo que en cada uno se mencionará solo la etapa que se esté variando.

Dicho proceso es una modificación del proceso de Hernández, et al. (1988), Pat. en trámite, el cual es utilizado en el laboratorio de Planta Piloto de CICIMAR, basado en experimentos preliminares realizado por el grupo de investigadores del CICIMAR, bajo la asesoría del Dr. R. Schweiger, experto de la FAO en la extracción de alginatos, y de acuerdo con la información bibliográfica disponible.

### **1.- PREPARACION DE MATERIA PRIMA:**

La reducción de partículas se hace con el fin de que los reactivos usados reaccionen más fácil y rápidamente dentro de la estructura del alga y permita un manejo más adecuado.

Las muestras de algas se secan y se muelen hasta un tamaño de partícula de 40 mallas (0.84 mm de abertura de malla).

### **2.- HIDRATAACION:**

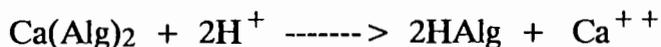
Es importante tener en cuenta que existen una serie de factores que interfieren en la calidad del alginato y en especial sustancias reductoras como los compuestos fenólicos que causan

degradación. Smidsrod et al. (1963) demostraron el efecto degradativo de estos compuestos sobre la molécula de alginato así como el efecto positivo de agregar formaldehído para evitarlo.

Una muestra de alga seca (Macrocystis pyrifera de Bahía Tortugas, B.C.S., de otoño de 1990) es colocada en un vaso de precipitado e hidratada con una solución de formaldehído al 0.1%, en una proporción de 9 partes de solución de formaldehído por una de algas, durante un tiempo de 12 horas.

### 3.- PRE-EXTRACCION CON TRATAMIENTOS ACIDOS EN CARGA:

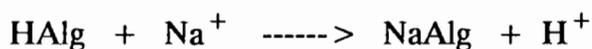
Esta etapa permite la transformación de las sales de alginato a ácido algínico mediante un intercambio iónico en el que se liberan principalmente iones calcio (Haug, 1964; Myklestad, 1968).



La muestra hidratada es colocada en un vaso de precipitado, se suspende en agua destilada y se ajusta el pH a 4 con HCl 1N, manteniéndose en agitación durante 15 minutos. Se elimina el exceso de agua y se repite el tratamiento 2 veces más.

#### 4.- EXTRACCION:

En esta etapa el ácido algínico es convertido a alginato de sodio, el cual se solubiliza en la solución a medida que se lleva a cabo la extracción (Haug, 1964).



Las muestras después del tratamiento ácido son colocadas en un vaso de precipitado con un volumen de agua de 25 partes por una de algas. Se ajusta el pH a 10 con una solución de carbonato de sodio al 10%. La muestra se mantiene en agitación y en baño maría a 80°C durante 2 horas.

#### 5.- DILUCION:

La pasta obtenida de la extracción alcalina se coloca en un vaso de precipitado y se diluye con agua caliente, con el fin de facilitar la filtración.

#### 6.- FILTRACION:

Para obtener un producto claro, es necesario separar de la solución todo el material sólido insoluble.

La pasta diluida se filtra al vacío, con ayuda de tierra de diatomeas y papel filtro de poro abierto.

## 7. - PRECIPITACION CON CLORURO DE CALCIO:

El alginato de sodio en solución es precipitado a su forma de alginato de calcio sólido, para su mejor manejo en las etapas posteriores (McHugh, 1987).

La solución filtrada se precipita en caliente, añadiendo una solución de cloruro de calcio al 10%, en una cantidad de 0.676 miliequivalentes de cloruro de calcio por gramo de alga utilizada, manteniendo una agitación constante.

## 8.- CONVERSION A ACIDO ALGINICO:

El propósito de esta etapa es obtener un ácido algínico fibroso, el cual pueda ser fácilmente separado y drenado. Esto requiere de un intercambio iónico ( $\text{Ca}^{++} \rightarrow \text{H}^+$ ) en el alginato de calcio y este es llevado a cabo con un ácido mineral diluido (Haug, 1964).

La muestra precipitada se filtra y las fibras son colocadas en un vaso de precipitado y suspendidas en 20 partes de agua por una parte de algas empleadas, se ajusta el pH a 2 con una solución de HCl y se mantiene en agitación por 15 minutos. Posteriormente la muestra se drena y se repite el lavado dos veces más, ajustando el pH a 1.8.

## 9.- CONVERSION A ALGINATO DE SODIO:

El alginato de sodio del extracto alcalino original purificado y concentrado en la forma de ácido algínico sólido puede ser convertido a alginato de sodio sólido (Green, 1936; Clark y Steiner, 1949; Haug, 1964; McHugh, 1987; Hernández et al., 1988).

Las fibras de ácido algínico son colocadas en un vaso de precipitado y se adiciona una mezcla de alcohol-agua en una proporción 1:1, en un volumen de 15 ml por gramo de alga. Se añade solución de carbonato de sodio al 10% hasta obtener un pH de 8. La muestra se mantiene en agitación durante una hora, utilizando un agitador magnético.

## 10.- LAVADO Y SECADO:

El alginato de sodio obtenido se filtra y se elimina el exceso de agua, posteriormente se lava con alcohol etílico y se prensa. Las fibras se separan y se secan en un horno a 50°C por 12 horas.

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE  
CIENCIAS MARINAS  
BIBLIOTECA  
I.P.N.  
DONATIVO

## RENDIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD:

Se realizaron las pruebas convencionales de control de calidad para todas las determinaciones:

**RENDIMIENTO:** Se calculó el porcentaje de alginato en función del peso del alga mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Alginato de sodio} = (\text{Peso del alginato} / \text{Peso del alga}) \times 100$$

(Base Seca)

## CONTROL DE CALIDAD:

**VISCOSIDAD:** Se determinó preparando una solución de alginato al 1%, ajustando a una temperatura de 25°C y midiendo en un viscosímetro Brookfield LVT, a una velocidad de 60 rpm con la aguja adecuada. También se determinó la viscosidad agregando 0.5 g de hexametáfosfato de sodio a la solución con la finalidad de secuestrar el calcio presente en la muestra y determinar la viscosidad real de la solución.

$$\text{Viscosidad en centipoises (cps)} = \text{Lectura} \times \text{Factor}$$

**pH:** Se preparó una solución de alginato al 1%, se ajustó a una temperatura de 25°C y se midió con un potenciómetro digital con resolución de 0.001 unidades.

## **6.2. VARIACIONES DEL METODO:**

### **1.- Determinación del efecto de la pre-extracción ácida en flujo continuo y en carga.**

Para la pre-extracción ácida en carga, se realizó el proceso base mencionado anteriormente y se tomaron muestras de los líquidos residuales después de los lavados ácidos para determinar el contenido de calcio.

Para la pre-extracción en flujo continuo se usó el sistema descrito por Myklestad (1968), Hernández y Vilchis (1987). Las muestras fueron colocadas en un reactor con un sistema de flujo continuo, empleando una solución de HCl 0.2 N la cual se bombeó al reactor con un flujo de 40 ml/minuto, durante 5 minutos, manteniendo una agitación constante de 800 r.p.m.. La malla del reactor impide que las partículas salgan, permitiendo que ocurra una reacción de intercambio iónico, en la cual la mezcla de sales de alginato es convertida a la forma de ácido algínico dentro del alga, con la liberación de iones calcio y magnesio en el efluente de ácido.

Se tomaron muestras del efluente durante cada minuto para analizar su contenido de calcio para determinar el porcentaje de iones intercambiados por titulación complejométrica usando EDTA como quelante y eriocromo negro T como indicador (método de Schwarzenbach, 1960, citado por Haug, 1964).

El proceso indica el uso de ácido 0.2 N, con un flujo de 40 ml/min., pero éste se modificó a 0.05N con un flujo de 50 ml/min., debido a que se realizaron en el laboratorio experimentos previos en los cuales se determinó la velocidad de flujo y la normalidad mínima del ácido clorhídrico con la que se obtiene una liberación de calcio de aproximadamente 80%. La cual de acuerdo con Hernández y Vilchis (1987), es suficiente para obtener un rendimiento alto.

## 2. Determinación del efecto de la extracción en un proceso en frío y en caliente.

La extracción en caliente se llevó a cabo por el proceso testigo anteriormente mencionado. Para la extracción en frío las muestras después del tratamiento ácido se colocaron en un vaso de precipitado y se suspendieron en agua con 25 partes por una de algas. Se ajustó el pH a 10 con solución de carbonato de sodio al 10%. La muestra se mantuvo en agitación constante a 800 r.p.m. a una temperatura de 28°C, por un tiempo de 2 horas. Posteriormente se dejó en reposo por 22 horas a temperatura ambiente (Haug, 1964; Hernández et al., 1988).

## 3. Determinación del efecto de la extracción en caliente en función del tiempo de tratamiento.

Para determinar el tiempo óptimo de extracción se realizaron extracciones en caliente (80°C) variando los tiempos de tratamiento, desde 90 hasta 165 minutos, con intervalos de 15 minutos.

## 4. Determinación del requerimiento mínimo de cloruro de calcio en la etapa de precipitación a alginato de calcio.

En la determinación del requerimiento mínimo de calcio, la solución clarificada se precipitó con solución de cloruro de calcio al 10%, empleando diferentes cantidades de cloruro de calcio por gramo de alga seca, que van desde 0.36 hasta 0.676 miliequivalentes en orden ascendente.

## 5. Determinación de la variación de la calidad y rendimiento del producto variando el reactivo para la precipitación.

Para la precipitación con cloruro de calcio se utilizó el proceso testigo.

Para la precipitación con ácido la solución clarificada se precipitó añadiendo una solución de HCl 1N hasta un pH de 1.8 y manteniendo en agitación por 15 minutos. Posteriormente las fibras de ácido algínico se prensaron y se separaron para pasar a la siguiente etapa.

6. Determinación del volumen mínimo de la mezcla alcohol-agua en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Para determinar el volumen mínimo de la mezcla de alcohol-agua, se agregó a las muestras de ácido algínico diferentes volúmenes de la mezcla alcohol-agua en proporción 1:1. Los volúmenes empleados fueron 15, 14, 13, 12, 11, 10 y 9 ml por cada gramo de alga empleada, siendo el primero el volumen testigo.

7. Determinación de la proporción mínima de alcohol-agua en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

A las fibras de ácido algínico se les adicionó un volumen de 15 ml de una mezcla de alcohol-agua por gramo de alga, empleando diferentes proporciones de alcohol en la mezcla: 50:50, 47:53, 44:56, 40:60 y 37:63, teniendo como testigo la primera. Posteriormente se añadió solución de carbonato de sodio al 10% hasta obtener un pH de 8. La muestra se mantuvo en agitación durante una hora, utilizando un agitador magnético.

8. Determinación del pH óptimo en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

A las fibras de ácido algínico se les adicionó un volumen de 15 ml de una mezcla de alcohol-agua por gramo de alga, en proporción 1:1. Posteriormente se añadió solución de carbonato de sodio al 10% ajustándose a diferentes valores de pH los cuales fueron: 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 y 10.0. La muestra se mantuvo en agitación durante una hora, utilizando un agitador magnético.

9. Determinación del efecto del tiempo de conversión en la etapa de conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

A las fibras de ácido algínico se les adicionó un volumen de 15 ml de una mezcla de alcohol-agua por gramo de alga, en proporción 1:1. Posteriormente se añadió solución de carbonato de sodio al 10% ajustándose el pH a 8.0. Las muestras se mantuvieron en agitación durante diferentes tiempos los cuales fueron 20, 30, 40, 50 y 60 minutos, utilizando un agitador magnético, siendo este último el tiempo testigo.

## 7. RESULTADOS:

Todos los resultados presentados en las gráficas (figura 1 - figura 29) se refieren a los valores promedio obtenidos de tres réplicas.

1. Determinación del efecto de la pre-extracción en flujo continuo, comparada con los tratamientos ácidos en carga.

Se obtuvo un rendimiento promedio mayor cuando el tratamiento se realiza en flujo continuo (28.47%), que cuando se realiza la pre-extracción con tratamientos ácidos en carga (27.84%), sin embargo, la diferencia es 0.63% , por lo que se puede considerar que no existe diferencia entre los dos tipos de tratamiento (figura 1).

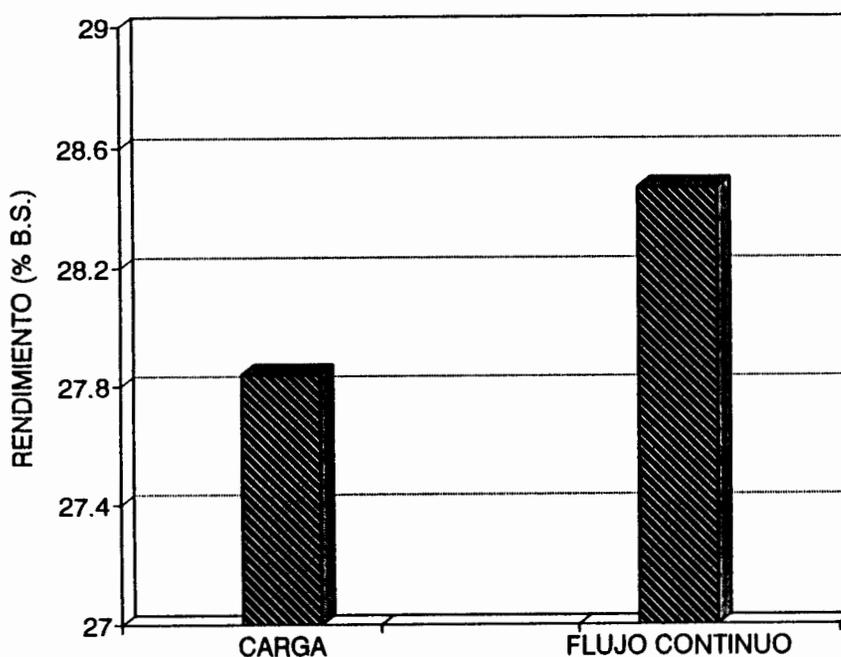


Fig. 1. Rendimiento del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de pre-extracción en carga y flujo continuo.

La viscosidad promedio mayor se obtuvo con los tratamientos ácidos en carga, con 837 cps, mientras que en el tratamiento ácido en flujo continuo fue de 376 cps, que representan una diferencia de 55.07% (figura 2).

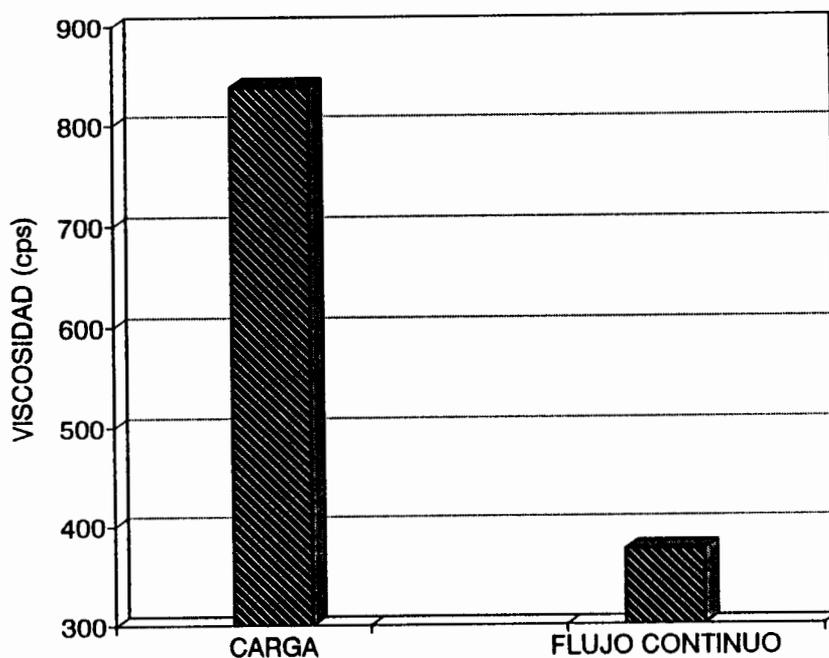


Fig.2. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de pre-extracción en carga y flujo continuo

El pH de las soluciones de alginato de sodio al 1% presenta valores similares para ambos tratamientos, como se observa en la figura 3.

Con respecto a la liberación de calcio en la pre-extracción se tiene que con los tratamientos ácidos en carga se liberó un promedio de 234.98 mg totales de iones calcio y la pre-extracción en flujo continuo 352.93 mg totales, lo que representa una diferencia de 33.42% (figura 4).

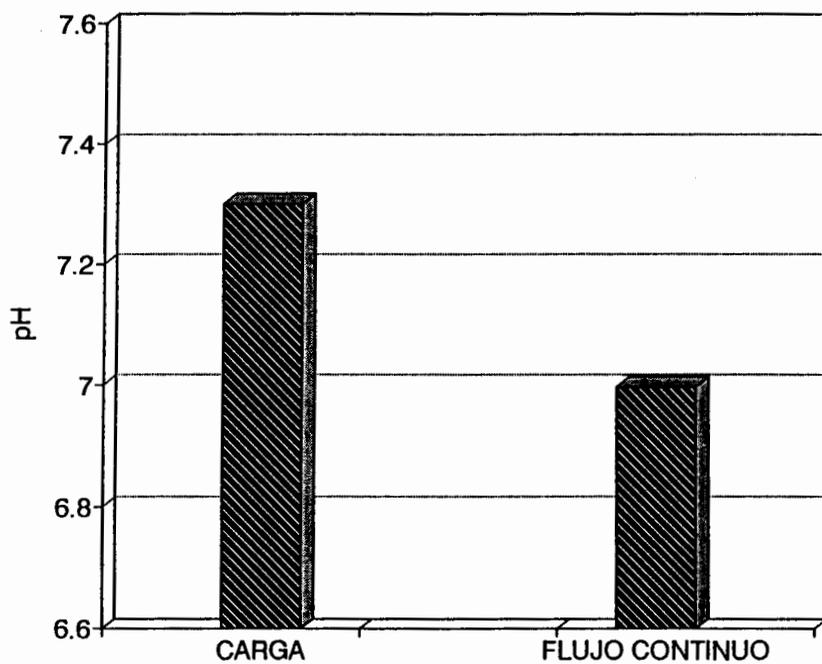


Fig.3. pH de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de pre-extracción en carga y flujo continuo.

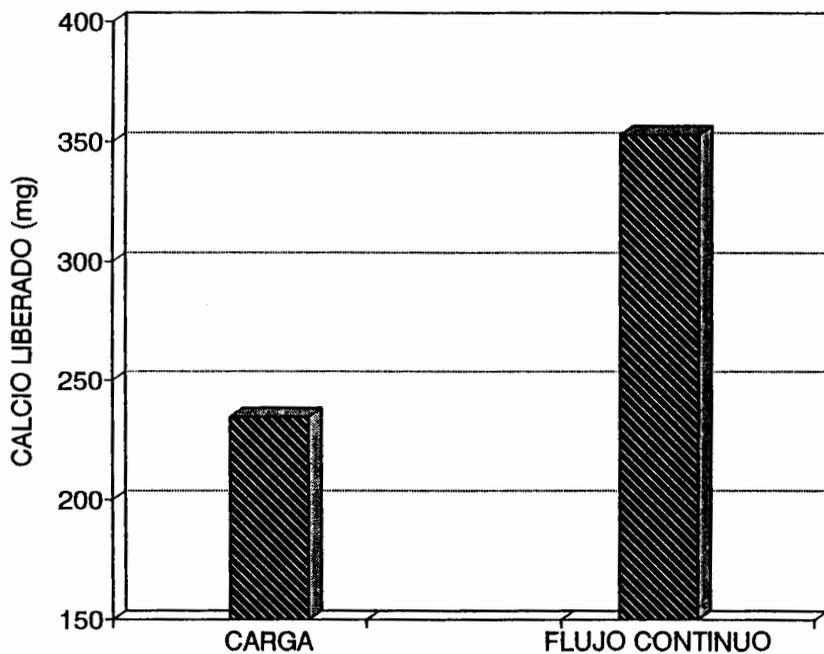


Fig. 4. Miligramos de calcio intercambiado en la etapa de pre-extracción con los tratamientos ácidos en carga y flujo continuo, utilizando una muestra de 10 gramos de alga seca.

El gasto de ácido clorhídrico al 37% (grado analítico) fue de 0.036 ml para pre-extracción en carga y 0.256 ml para flujo continuo, por gramo de alga, lo que indica una diferencia de 85.7%. Por otra parte, el gasto de agua dulce para pre-extracción en carga fue 25% menor que en flujo continuo.

2.- Determinación de la variación de la calidad y rendimiento del alginato en la etapa de extracción en un proceso en frío y en caliente.

Con la extracción en caliente se obtuvo un rendimiento mayor (27.84%) que la extracción en frío (18.42%), siendo la diferencia de 9.42% (figura 5).

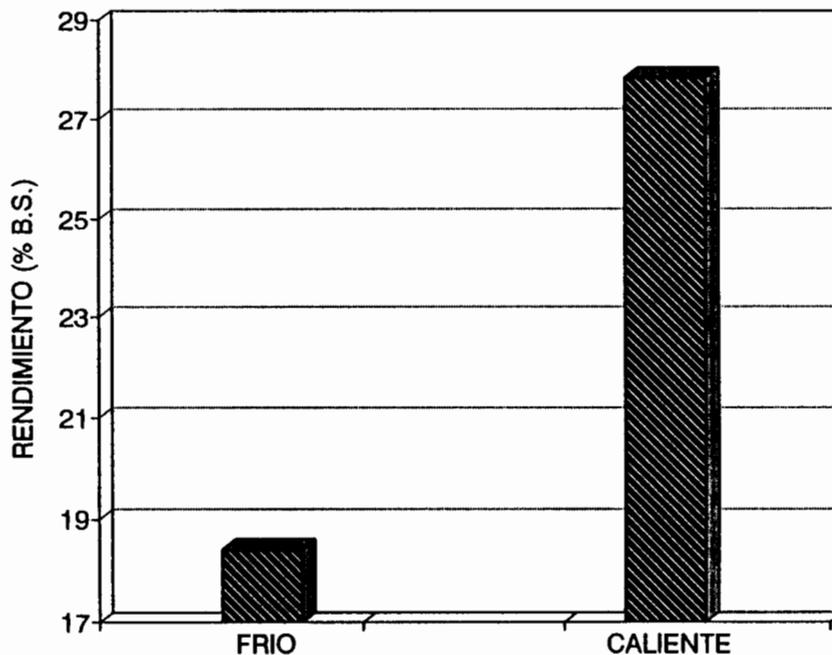


Fig. 5. Rendimiento del alginato de sodio obtenido con los tratamientos de extracción en frío (28<sup>o</sup>C) y en caliente (80<sup>o</sup>C).

La diferencia de viscosidad es considerablemente grande entre ambos métodos. Para el proceso en frío se tiene una viscosidad promedio de 256 cps y para el proceso en caliente 837 cps, representando esta diferencia el 69.41% (figura 6).

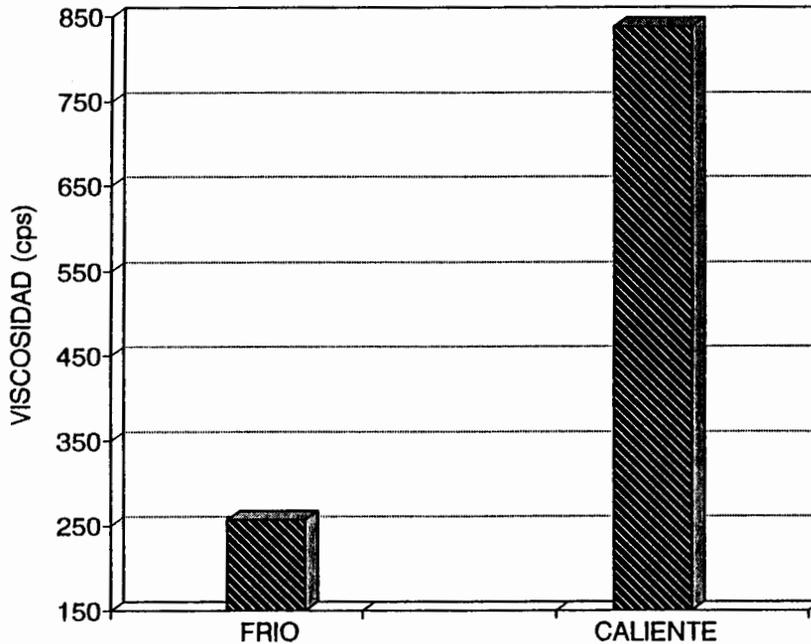


Fig. 6. Viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio obtenido con los tratamientos de extracción en frío ( $28^{\circ}\text{C}$ ) y en caliente ( $80^{\circ}\text{C}$ ).

Los valores de pH obtenidos en ambos procesos son similares, encontrándose estos cercanos a un pH neutro, como se observa en la figura 7.

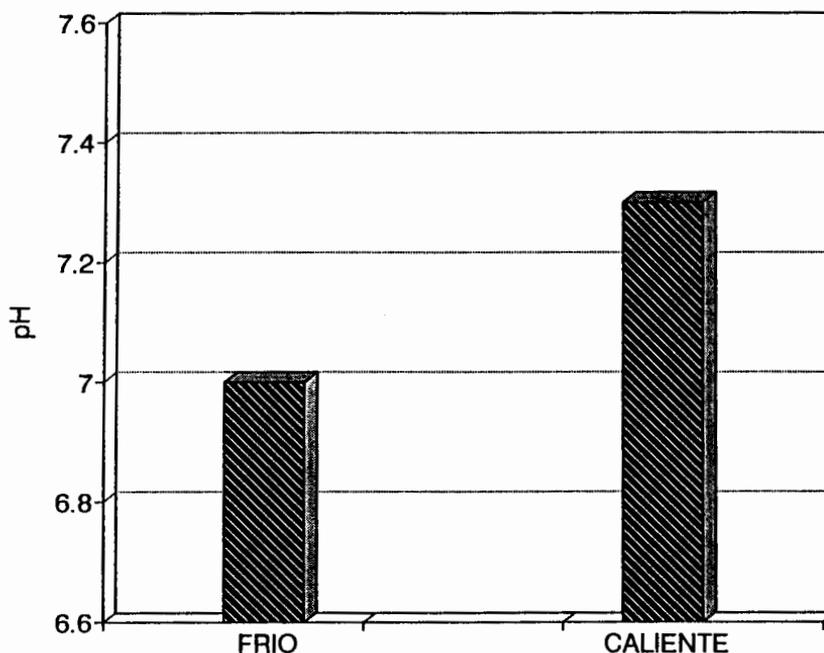


Fig. 7. pH de la solución al 1% de los alginatos obtenidos con los tratamientos de extracción en frío (28<sup>o</sup>C) y en caliente (80<sup>o</sup>C).

### 3.- Determinación del efecto de la extracción alcalina en función del tiempo de tratamiento.

El rendimiento obtenido en los diferentes tiempos de extracción es menor a los 90 minutos y se mantiene constante entre los 105 y 165 minutos, con excepción de los 120 minutos donde se presenta un aumento de 0.8% (figura 8).

La viscosidad aumenta a los 105 minutos, posteriormente disminuye y se mantiene constante (figura 9). Las viscosidades obtenidas entre los 105 y 120 minutos se encuentran dentro de las viscosidades altas (mayor de 800 cps) y las obtenidas en los otros tiempos se consideran viscosidades medias (mayor de 400 y menor de 800 cps).

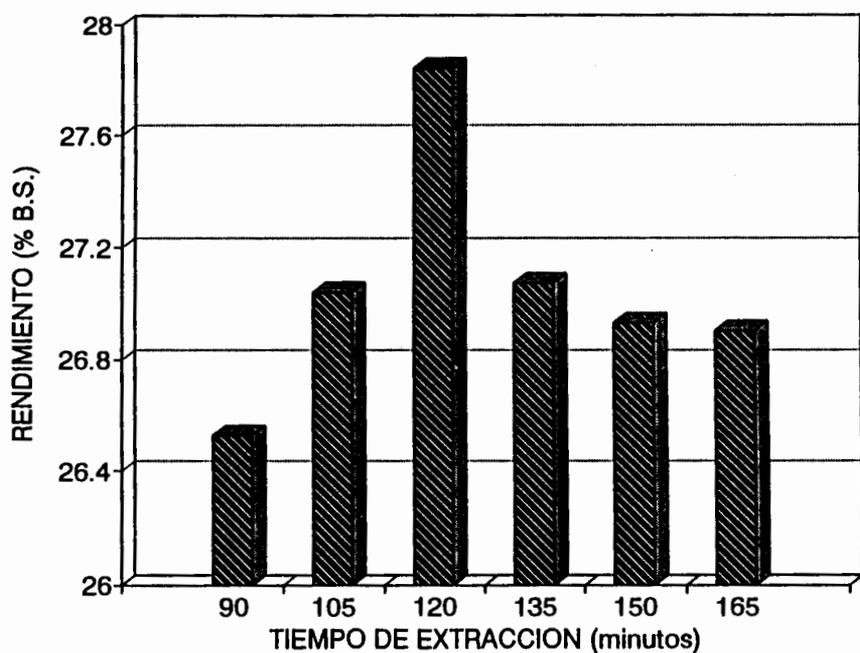


Fig. 8. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función del tiempo de extracción a  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

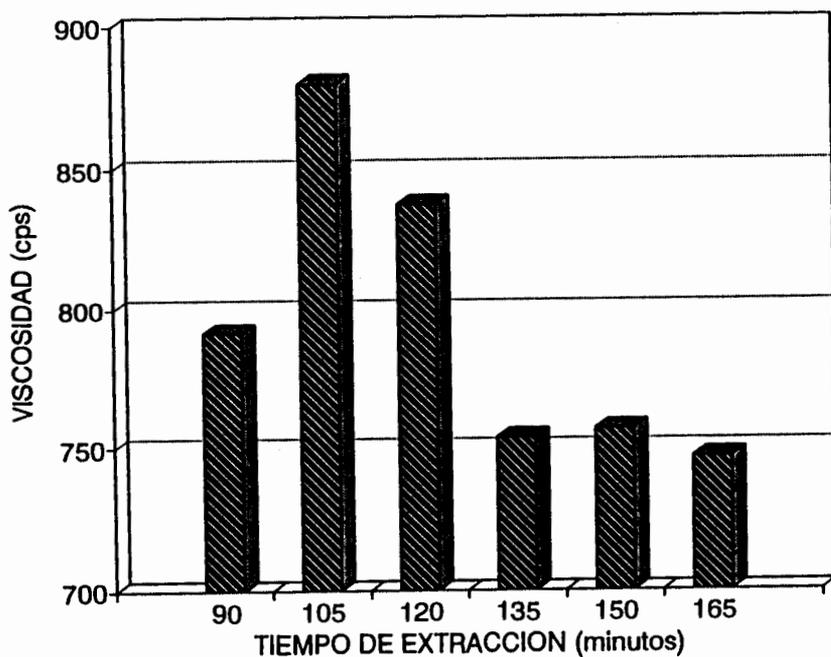


Fig. 9. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio en función del tiempo de extracción a  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

El tiempo de tratamiento alcalino no presentó efecto sobre el pH del producto final, este se mantiene con poca variación y dentro de un rango estable como se muestra en la figura 10.

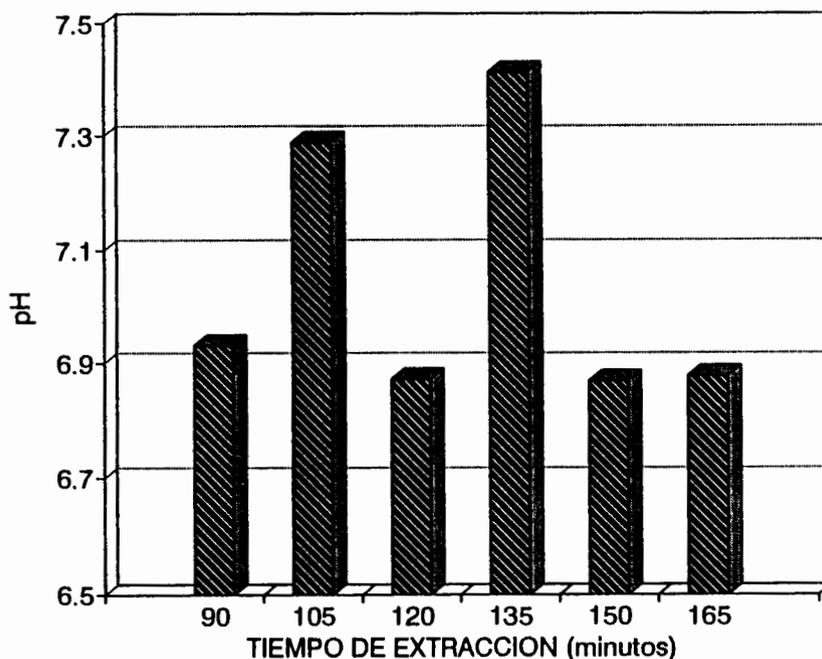


Fig. 10. Variación del pH de la solución al 1% del alginato de sodio en función del tiempo de extracción a  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

4.- Determinación del requerimiento mínimo de cloruro de calcio durante la etapa de precipitación a alginato de calcio.

Los mayores rendimientos se obtienen utilizando las cantidades 0.54 y 0.676 miliequivalentes de cloruro de calcio por gramo de alga seca. La menor proporción empleada 0.36 meq, tiene una diferencia en rendimiento de 1.15% con respecto a la proporción testigo 0.676 meq. (figura 11).

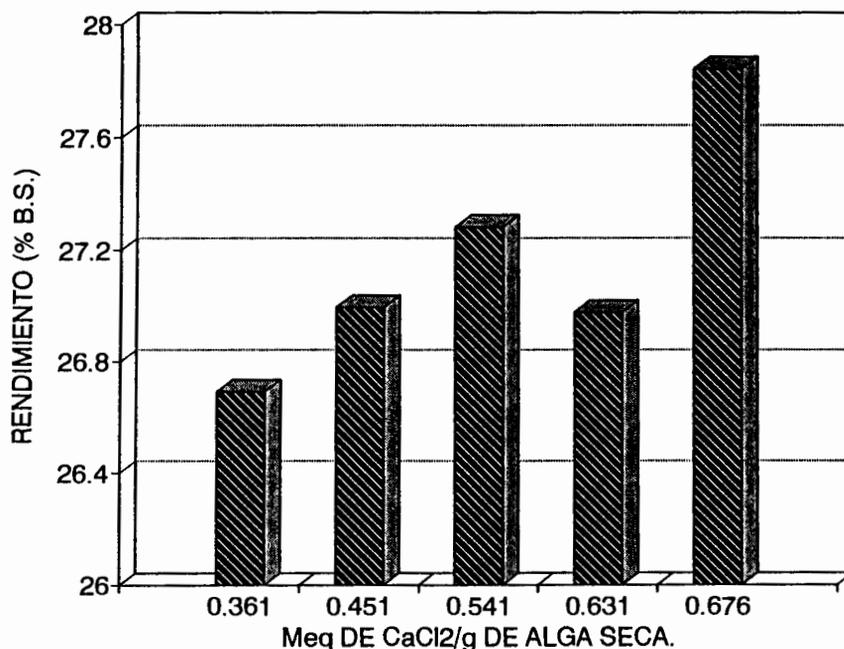


Fig. 11. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio

Con todas las cantidades de cloruro de calcio utilizadas se obtuvieron viscosidades altas y relativamente constantes, entre los 837-885 cps, sin embargo, la viscosidad promedio mayor se obtuvo con la menor cantidad, 0.36 meq. por gramo de alga empleada (figura 12).

El pH de los productos se mantiene prácticamente sin variación para todas las cantidades de cloruro de calcio experimentadas, se puede decir que éste se encuentra cerca del pH neutro para todos los tratamientos (figura 13).

Se observa que la cantidad de calcio retenido en el producto final, esto es, considerando la cantidad de calcio agregado a la muestra para la precipitación a alginato de calcio y la cantidad de calcio liberado después de los lavados ácidos en la conversión a ácido algínico, es mayor a medida que aumenta la cantidad de calcio empleada para la precipitación (figura 14).

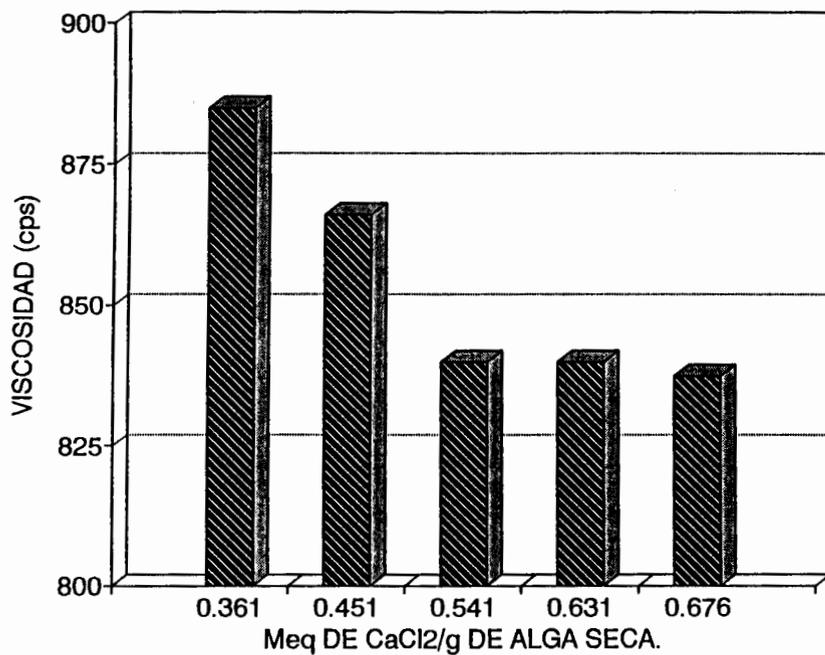


Fig. 12. Variación de la viscosidad en solución al 1% de alginato de sodio en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio.

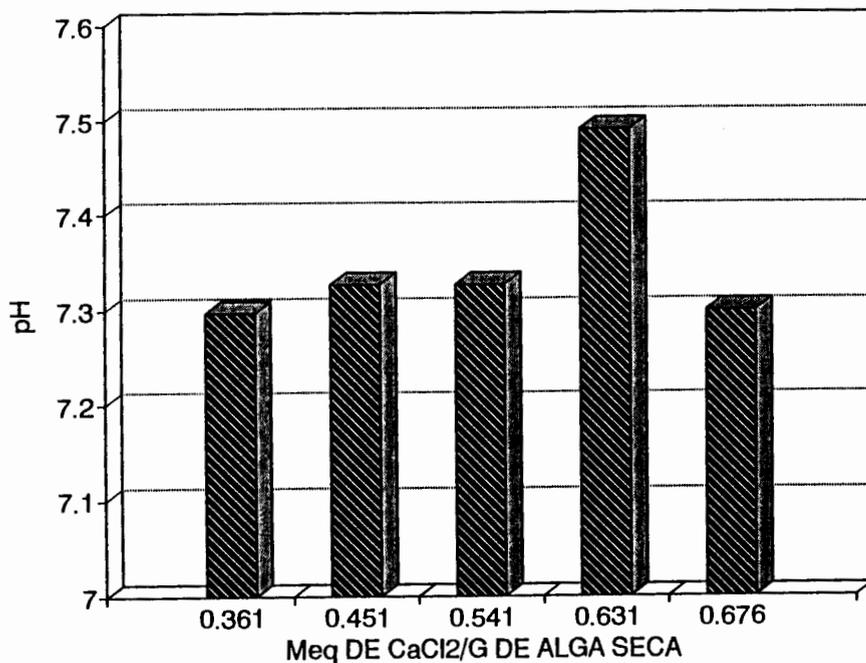


Fig. 13. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio.

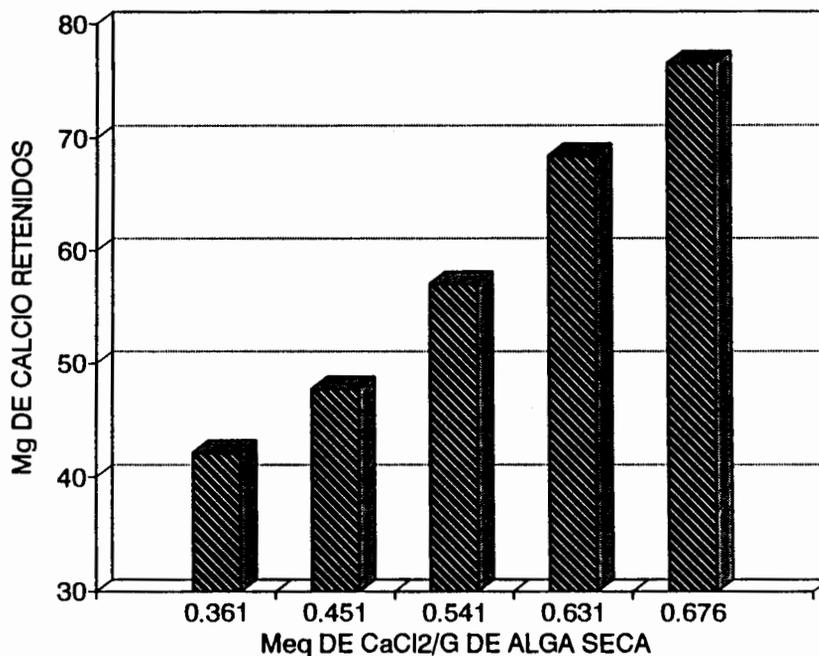


Fig. 14. Miligramos de calcio retenidos en el producto final, en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar alginato de calcio.

5.- Determinación de la variación de la calidad y rendimiento del producto, variando el reactivo para precipitación: precipitación a ácido algínico y precipitación a alginato de calcio.

El rendimiento promedio obtenido con la precipitación con cloruro de calcio (27.84%) es prácticamente igual que con la precipitación con ácido clorhídrico (27.80), con una diferencia de 0.04% (figura 15).

La viscosidad promedio mayor fue de 837 cps con la precipitación con cloruro de calcio, mientras que la viscosidad promedio de la muestra precipitada con ácido clorhídrico fue de 561 cps, lo que indica una diferencia de 276 cps que representa un 32.97% (figura 16).

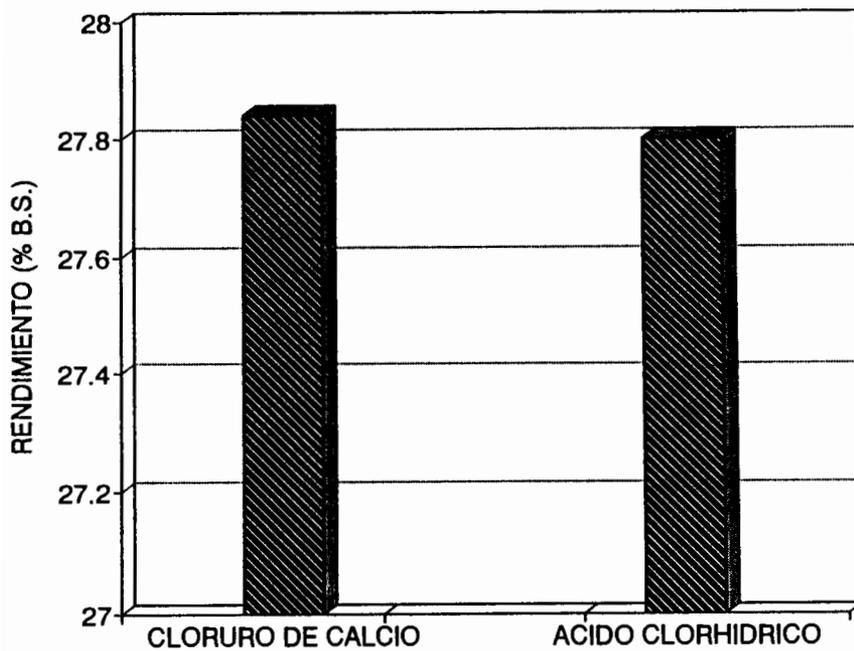


Fig. 15. Rendimiento del alginato de sodio obtenido con los dos reactivos de precipitación: con ácido clorhídrico y con cloruro de calcio.

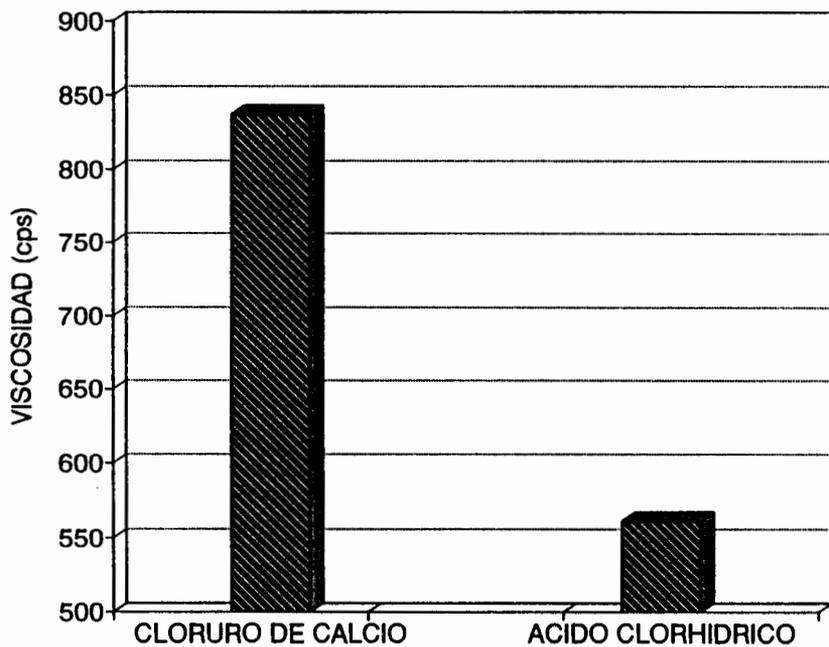


Fig. 16. Viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio obtenido con los dos reactivos de precipitación: con ácido clorhídrico y con cloruro de calcio.

El pH del producto final obtenido con los dos reactivos de precipitación es similar para ambos, encontrándose este alrededor de un pH neutro (figura 17).

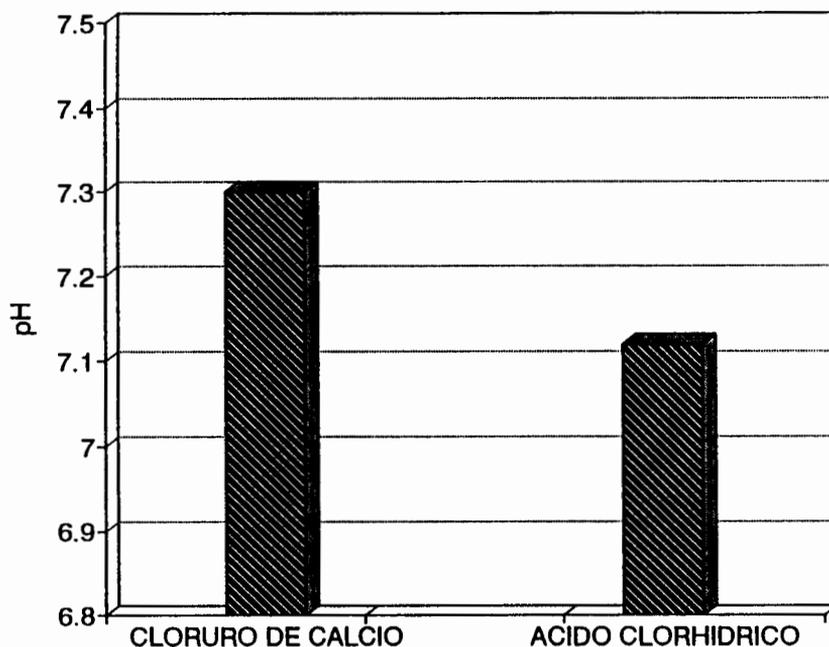


Fig. 17. pH de la solución al 1% de alginato de sodio obtenido con los dos reactivos de precipitación: con ácido clorhídrico y cloruro de calcio.

El gasto promedio de ácido en la precipitación con ácido clorhídrico fue de 4.8 ml HCl 1N por gramo de alga y para la precipitación con cloruro de calcio el ácido gastado en la conversión a ácido algínico fue de 0.44 ml HCl 1N por gramo de alga empleada.

6.- Determinación del volumen mínimo de la mezcla alcohol-agua que se requiere para realizar la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Los rendimientos obtenidos en este experimento presentan una ligera tendencia a aumentar conforme aumenta el volumen de la mezcla alcohol-agua, el rendimiento promedio mayor se obtuvo empleando un volumen de mezcla de 15 ml por gramo de alga (28.10%), el cual es el volumen testigo y el rendimiento menor (26.46%) con el volumen de 10 ml, lo que presenta una diferencia de 1.64% (figura 18).

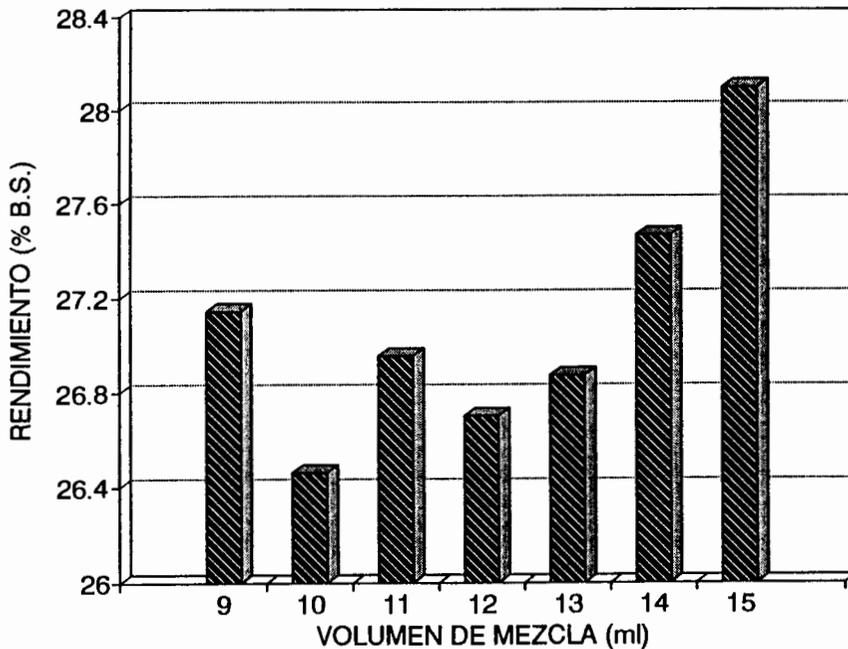


Fig. 18. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función del volumen de mezcla alcohol- agua (1:1), empleado en la conversión a alginato de sodio.

En lo que respecta a la viscosidad el valor promedio mayor se obtuvo con el volumen de 15 ml por gramo de alga (testigo). Al compararlo con el volumen de 9 ml que tiene la menor viscosidad, se tiene una diferencia de 100 cps, lo cual representa un diferencia de 14.28% (figura 19).

El pH de los alginatos obtenidos se encuentra en un rango de 6.7 -7.2 (figura 20).

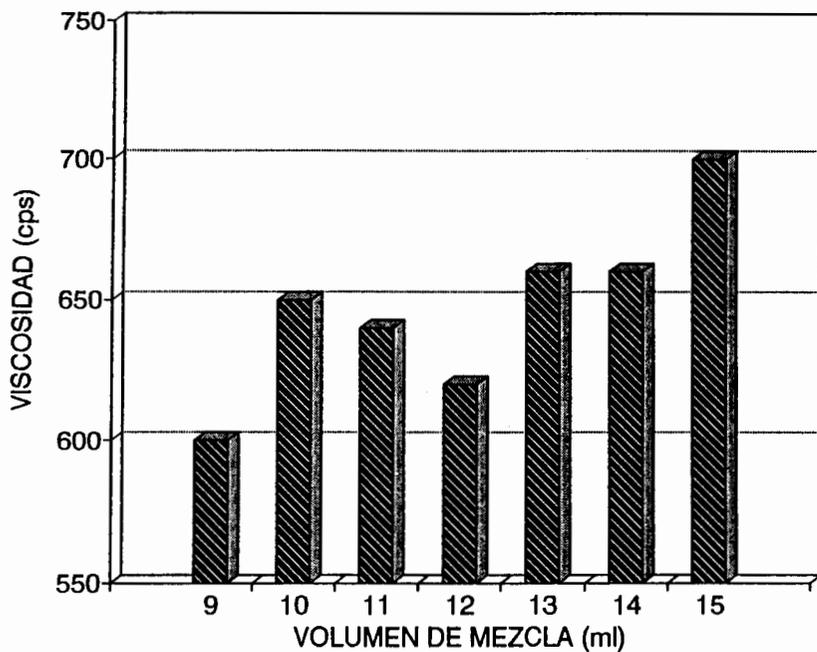


Fig. 19. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio en función del volumen de mezcla alcohol-agua (1:1), empleado en la conversión a alginato de sodio.

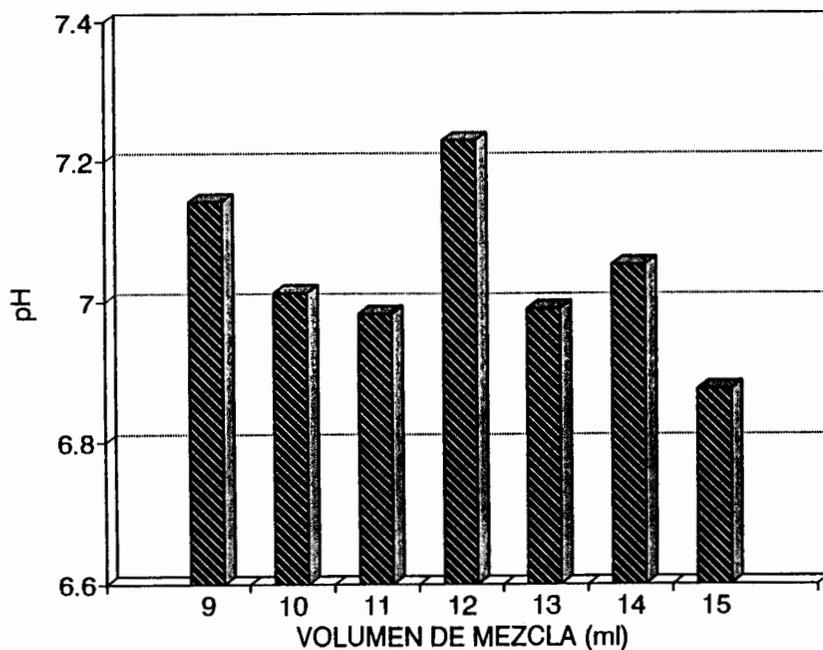


Fig. 20. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función del volumen de mezcla alcohol-agua (1:1), empleado en la conversión a alginato de sodio.

7.- Determinación de la proporción mínima de alcohol-agua que se requiere para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Los rendimientos promedio disminuyen conforme disminuye la proporción de alcohol en la mezcla. Los rendimientos más altos se obtuvieron con la proporción 50:50, utilizada como testigo, y con la proporción 47:53, que implica una reducción de 6% de la proporción alcohol-agua (figura 21).

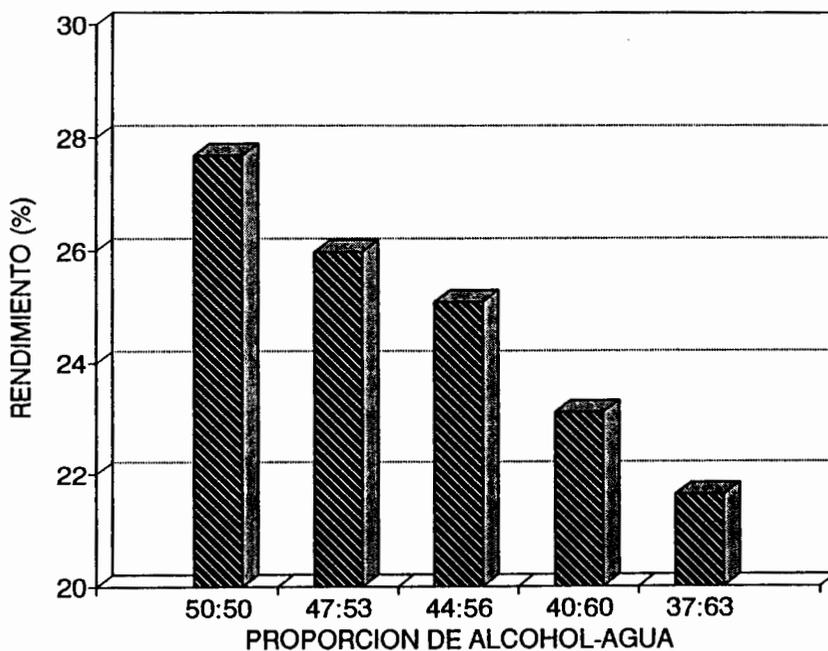


Fig. 21. Variación del rendimiento del alginato de sodio, en función de la proporción alcohol-agua empleada en la conversión a alginato de sodio.

La viscosidad se mantiene constante con todas las proporciones empleadas, la viscosidad más alta aparte del testigo se obtuvo con la proporción 40:60 con una diferencia de 25 cps, lo que representa un 3.7%, con respecto a la proporción testigo 50:50, que además presentó la mayor viscosidad de todos los tratamientos, como se observa en la figura 22.

BIBLIOTECA  
 I.P.N.  
 DONATIVO

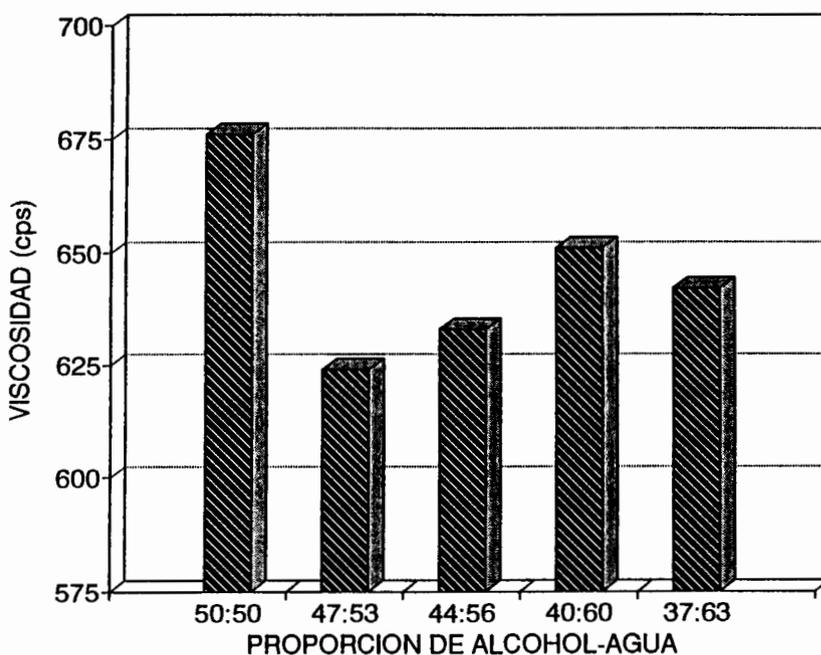


Fig. 22. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio en función de la proporción alcohol-agua empleada en la conversión a alginato de sodio.

Las proporciones 40:60 y 37:63 presentaron solubilidad en la muestra.

En lo que respecta al pH del producto final, este se encuentra entre 6.6 y 7.1, encontrándose dentro de un rango estable, alrededor de 7.0, el valor mínimo lo presenta la proporción 37:63 y el máximo 44:56 (figura 23).

#### 8.- Determinación del pH óptimo en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Los rendimientos se encuentran entre 27.07 y 27.89, siendo los mayores cuando se empleó un pH de 7.0 y 10.0 en la conversión, seguido de pH 8.0, pH testigo (figura 24).

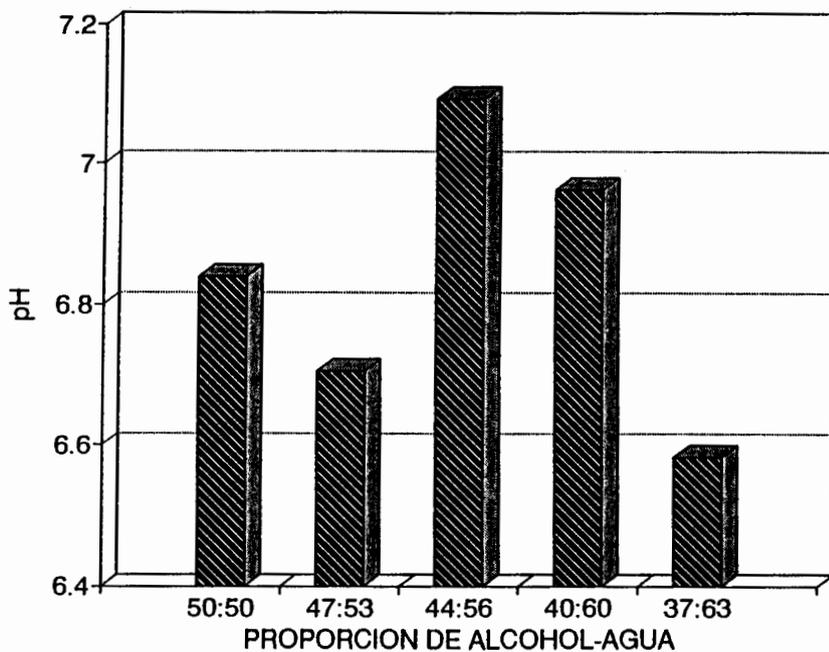


Fig. 23. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función de la proporción de alcohol-agua empleada en la conversión a alginato de sodio.

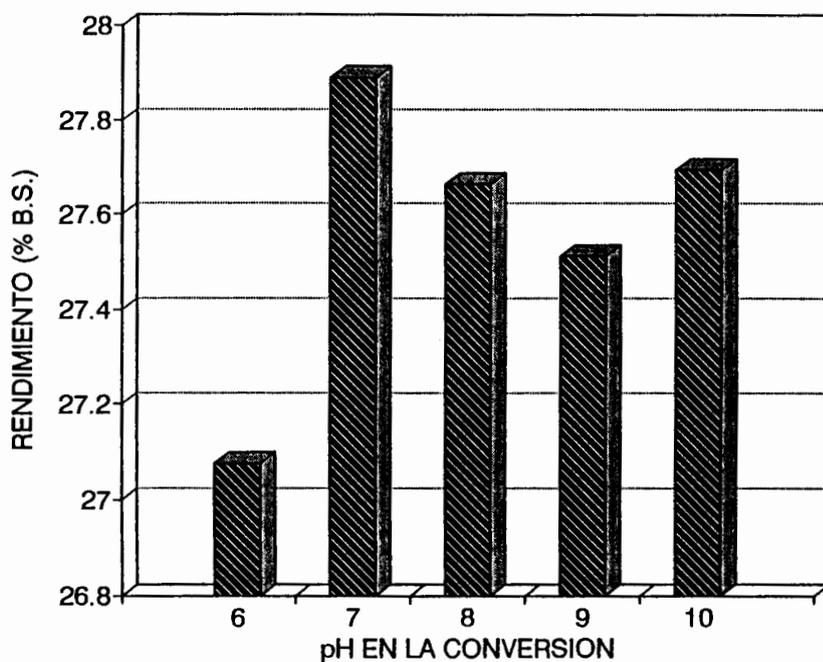


Fig. 24. Variación del rendimiento del alginato de sodio, en función del pH en la conversión a alginato de sodio.

La viscosidad va en aumento hasta pH 8.0 y posteriormente disminuye. Por lo tanto la mayor viscosidad se encuentra en un pH de 8.0 y las viscosidades mínimas en 6.0 y 10.0. (figura 25)

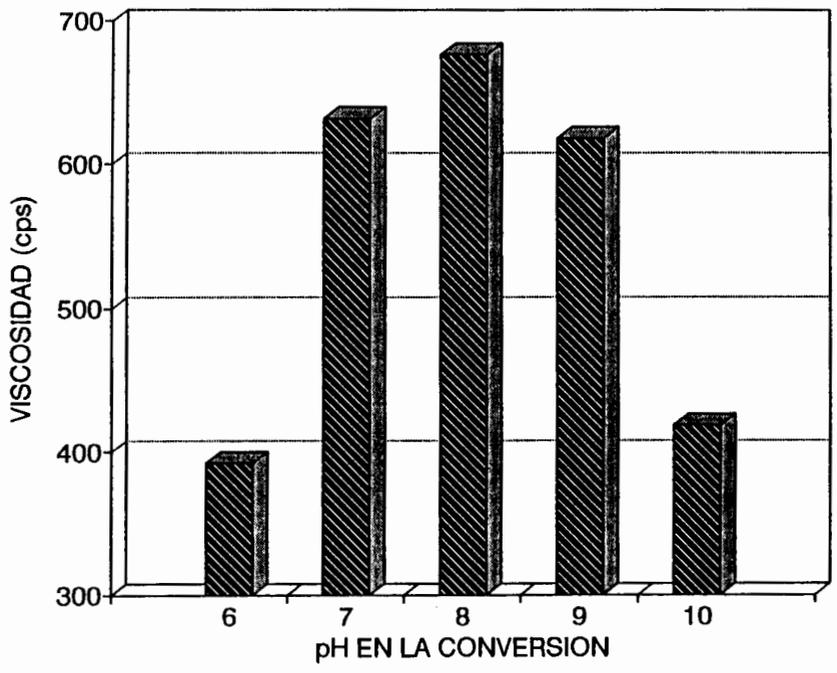


Fig. 25. Variación de la viscosidad de la solución al 1% de alginato de sodio, en función del pH en la conversión a alginato de sodio.

Se puede observar que el pH del producto final disminuye aproximadamente una unidad del pH que se obtuvo durante la conversión (figura 26).

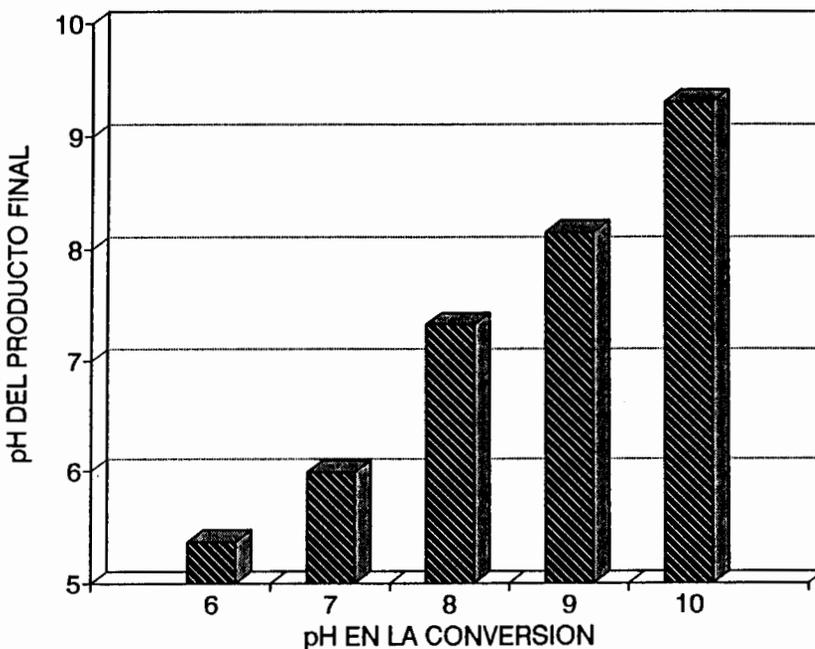


Fig. 26. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio, en función del pH de la conversión a alginato de sodio.

#### 9.- Determinación del tiempo mínimo requerido para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Se observa en la figura 27 que el rendimiento se mantiene con poca variación en todos los tiempos de conversión, los mayores resultados se encuentran en 60 minutos. Si comparamos los resultados de la muestra testigo (60 minutos), 27.66%, con la muestra que presenta valores mínimos (20 minutos), 27.07% tenemos que hay una diferencia de 0.59% en rendimiento.

La viscosidad varía entre 676 y 689 cps, siendo el tiempo de 50 minutos el que presenta el valor mayor, con una diferencia de 13 cps con respecto al tiempo testigo de 676 cps, representando una diferencia de 1.8% (figura 28).

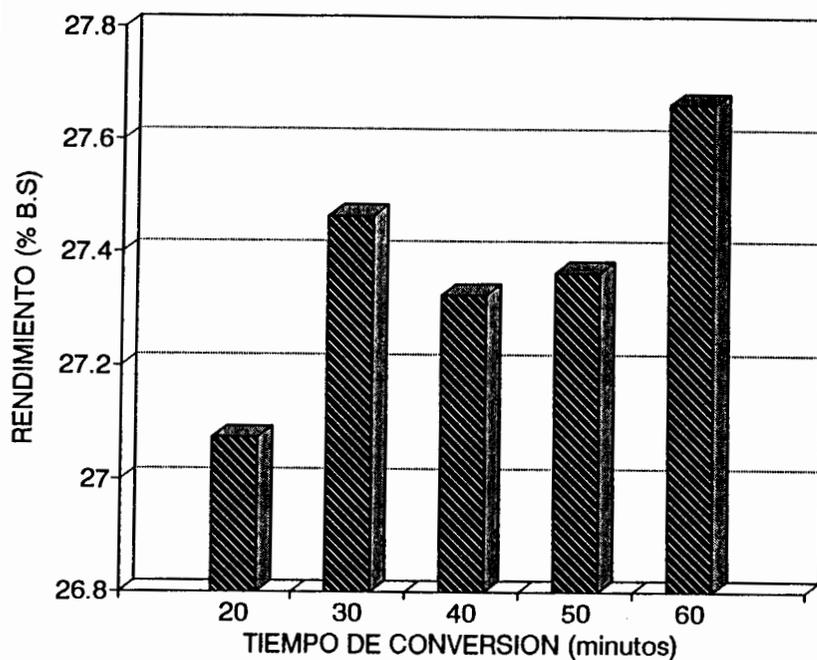


Fig. 27. Variación del rendimiento del alginato de sodio en función del tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

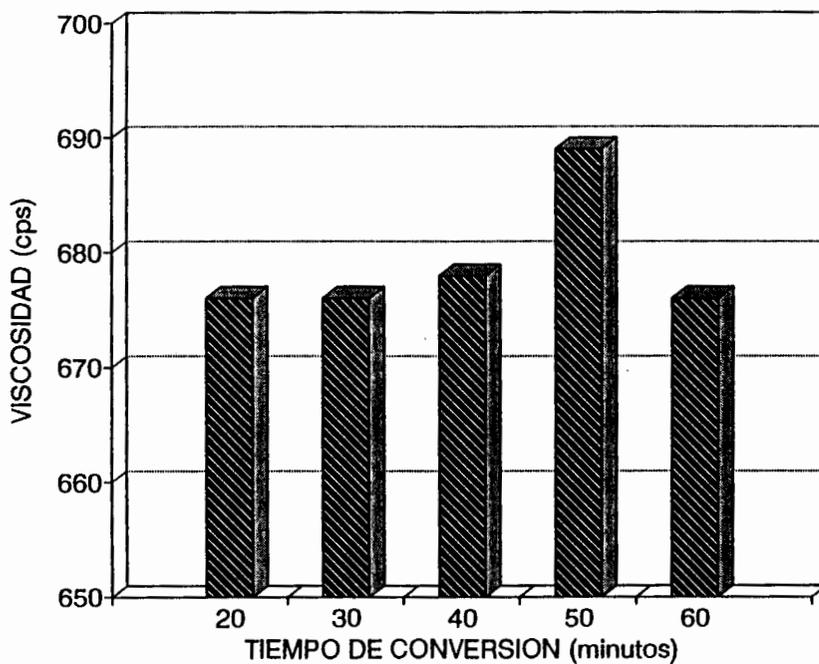


Fig. 28. Variación de la viscosidad en solución al 1% de alginato de sodio en función del tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

El pH tiende a aumentar conforme aumenta el tiempo de conversión. El mejor pH se obtiene con un tiempo de 60 minutos, el cual es el tiempo establecido del proceso testigo (figura 29).

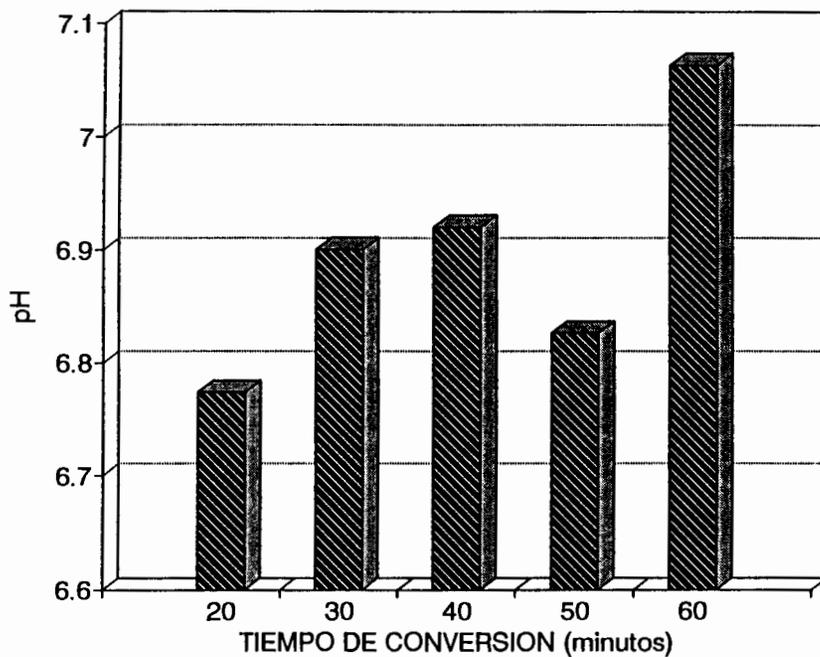


Fig. 29. Variación del pH de la solución al 1% de alginato de sodio en función del tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

## 8. DISCUSION:

En el presente trabajo se utilizó una misma muestra de algas para cada uno de los tratamientos, los cuales se hicieron por triplicado. La muestra fue colectada en Bahía Tortugas, B.C.S., en otoño de 1990, se secó, se molió y posteriormente se mezcló para homogenizarla para eliminar variaciones individuales, debidas a factores ecológicos o biológicos (Baardseth y Haug, 1953), ya que lo que interesa es la variación que presenta el proceso de extracción y no la variación estacional o geográfica.

Rodríguez (1991) realizó los cálculos estadísticos para determinar el tamaño mínimo de muestra para Macrocystis pyrifera, a partir de los valores obtenidos por Ortega y Zaragoza (1983), encontrando que un número mínimo de 3 réplicas es suficiente para obtener un resultado confiable, del tamaño mínimo de muestra.

Para determinar si los productos obtenidos son de buena calidad, los valores de viscosidad y pH se compararon con las normas de calidad presentadas por Kelco (1986), y los boletines técnicos de Planta Piloto-CICIMAR presentados por Hernández y Schweiger (1991), derivados a su vez del anterior (Kelco), además de otros autores como son McDowell (1977) y King (1983). Según Kelco (op. cit.), el rango de pH que debe tener un alginato de sodio de buena calidad es de 6.5 a 7.8 y el rango de viscosidad es baja: 80-400 cps; media: 400-800 cps y alta: arriba de 800 cps.

1.- Determinación del efecto de la pre-extracción en flujo continuo, comparada con los tratamientos ácidos en carga.

Haug (1964) demostró que se obtiene una extracción más eficiente si se lleva a cabo un pre-tratamiento del alga con un ácido mineral diluido. El alginato de calcio es convertido a ácido algínico dentro del alga y éste es extraído más rápidamente, además el ácido remueve al 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), y el alcali utilizado en la reacción no se comparte con estos.

Casas (1982) y Hernández y Vilchis (1987), encontraron que el incremento de la normalidad del ácido en el tratamiento en flujo continuo puede incrementar la liberación de calcio, siendo 0.2N la que presenta una mayor liberación. Sin embargo, esto implicaría usar una mayor cantidad de carbonato de sodio durante la extracción para neutralizar el ácido y lograr un pH 10, lo cual incrementa los costos del proceso.

En trabajos realizados en el laboratorio de tecnologías del CICIMAR (1990, informes internos) se experimentaron diferentes normalidades del ácido clorhídrico en la etapa de pre-extracción para determinar la normalidad óptima, con la cual se obtuviera un buen rendimiento del producto y una liberación de calcio considerable, resultando que es posible reducir la normalidad del ácido hasta 0.01N sin afectar el rendimiento del producto, pero con una baja liberación de calcio (20%). La menor concentración de ácido que produce una liberación de 80% de calcio es de 0.05N. Por lo anterior, se utilizó dicha concentración de ácido para realizar la determinación del efecto de la pre-extracción en flujo continuo sobre el rendimiento y calidad de los alginatos, comparada con la pre-extracción ácida en carga.

Duville, et al. (1974) reportaron que no todo el consumo de iones hidrógeno es por el intercambio con los iones calcio y magnesio; solo un 67.3% y el resto corresponde al

intercambio con otras sustancias como fucoidina, un polisacárido sulfatado soluble en ácido y otros iones asociados al ácido algínico. Schweiger (1967) reporta que los líquidos residuales de la pre-extracción ácida contienen fucoidina, compuestos de bajo peso molecular en Macrocystis 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 fucoidina y laminaran, cationes polivalentes y compuestos de bajo peso molecular como manitol, aminoácidos y péptidos. De acuerdo con estos estudios, la similitud entre las curvas de variación de la concentración del ácido clorhídrico, se puede deber a la interacción de otros compuestos y se enmascara la detección de intercambio iónico  $\text{Ca}^{++}/\text{H}^{+}$ , por lo que este factor solo refleja parte de la eficiencia de la reacción (McHugh, 1987).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que el tipo de pre-extracción ácida en carga y en flujo continuo tiene poco efecto sobre el rendimiento y el pH del producto final, no así sobre la viscosidad, la cual disminuye en forma considerable (55% aprox.) con la pre-extracción en flujo continuo. Esto es debido a que las algas cuando se tratan en flujo continuo son sometidas a un tratamiento ácido más severo (pH 1.3) mientras que en el tratamiento en carga se usa un pH de 4 y el alginato sufre menor degradación, a pesar de ser un tiempo más largo al emplear lavados ácidos en carga. Por esta misma razón, la liberación de los iones calcio fue mayor con la pre-extracción en flujo continuo, ya que de acuerdo con Hernández y Vilchis (1987) a mayor concentración de ácido mayor liberación de calcio.

Los valores de pH de las soluciones al 1% de los alginatos de sodio obtenidos fueron cercanos a 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).

El incremento de la normalidad del ácido en el tratamiento en flujo continuo o la disminución del pH en el tratamiento en carga puede incrementar la liberación de calcio (Hernández y

Vilchis, 1987), sin embargo, esto implicaría usar una mayor cantidad de carbonato de sodio durante la extracción para neutralizar el ácido y llegar a pH 10, lo que incrementa los costos del proceso. La ventaja de la pre-extracción en flujo continuo es que la etapa de extracción se puede realizar en frío, pero en tiempos prolongados (24 horas) mientras que el proceso en carga requiere de alta temperatura para extraer el alginato del alga, pero el tiempo de reacción es menor (2 horas).

La bibliografía revisada recomienda una pre-extracción ácida para obtener una mejor extracción y se dan las concentraciones óptimas para la máxima liberación de los iones calcio, con los resultados obtenidos en el presente trabajo se demuestra que hay una considerable diferencia (55% aprox.) entre la cantidad de calcio liberado en los dos procesos, siendo mayor en el de flujo continuo. Sin embargo, no existe diferencia significativa entre los rendimientos de ambos procesos, y la calidad del alginato usando el tratamiento ácido en carga es mejor, por lo que no se requiere estrictamente una liberación alta de iones calcio para lograr un alto rendimiento, si la extracción se realiza en caliente.

Debido a que el gasto de ácido y agua usando tratamientos ácidos en carga es menor que en flujo continuo y también se tiene un producto de mejor calidad, se recomienda el primer proceso, aun cuando se requiere de un tiempo mayor. Esto se puede solucionar en Planta si se realiza un proceso continuo, es decir, que después de terminar el primer lavado ácido, es posible iniciar con otra carga.

2.- Determinación de la variación de la calidad y rendimiento del alginato en la etapa de extracción en un proceso en frío y en caliente.

En éste segundo experimento se compararon los tratamientos de extracción en frío y en caliente, encontrándose que la extracción en caliente tiene efectos favorables sobre el

No obstante que el ácido algínico es hidrolizable con mayor facilidad en soluciones calientes, perdiéndose de esta manera algunas características principales del producto (Green, op cit.), se demostró que los alginatos presentaron una mejor calidad y un mayor rendimiento en la extracción en caliente que en frío.

El mayor rendimiento en caliente se debe a que son condiciones más severas que facilitan la extracción de alginato del alga, es decir, con el tratamiento en frío el alga sufre menor rompimiento que en caliente, lo que hace que parte del alginato quede dentro del alga. La viscosidad más alta es debido a que a pesar de que se aplica alta temperatura, el tiempo de exposición es corto, de tal forma que no hay tiempo suficiente como para degradar la molécula, mientras que en el proceso en frío el tiempo es muy prolongado y es más factible que se degrade por acción microbiana.

### 3.- Determinación del efecto de la extracción en caliente, en función del tiempo de tratamiento.

El tiempo de extracción alcalina en caliente presentó poco efecto sobre el rendimiento del producto final, manteniéndose prácticamente constante con un promedio de 27% para todos los tiempos de tratamiento empleados en el experimento, no así sobre la viscosidad, la cual disminuye notablemente después de 120 minutos, que es el tiempo que se empleó como testigo.

La calidad de los alginatos baja debido a la alta temperatura por tiempos prolongados, por lo que se debe minimizar el tiempo de operación para disminuir el tiempo de exposición a temperaturas elevadas (Schweiger, com. personal).

Las altas temperaturas y los tiempos de extracción prolongados conducen al rompimiento de las cadenas de ácidos urónicos con la consecuente pérdida de viscosidad del alginato de sodio (McHugh, 1987). Sin embargo, este factor es empleado para controlar la viscosidad del producto final, dependiendo del tipo de alginato que se desea obtener, y el conocimiento de las variaciones de viscosidad en función del tiempo de tratamiento permite tomar decisiones en el proceso de producción para lograr la viscosidad deseada. Esto depende del tipo de alga que se emplee, ya que puede presentar la misma tendencia, pero los valores de viscosidad en función del tiempo son diferentes, por lo que cada especie que se emplee debe ser analizada para obtener su curva de reducción.

En cuanto a la calidad del producto, el tiempo de extracción en el cual se tiene la mayor viscosidad fue de 105 minutos que comparado con el tiempo mínimo empleado en el experimento existe una diferencia de 89 centipoises que representa 10% de disminución. Si se compara el tiempo testigo (120 minutos) con el tiempo de máxima viscosidad (105 minutos), la diferencia es de 43 centipoises que representa una reducción de 4.88%.

De acuerdo con estos resultados, el tiempo óptimo de extracción es de 105 minutos, ya que con este se obtiene la máxima viscosidad y un rendimiento alto que solo es menor en 0.8% al rendimiento más alto obtenido a los 120 minutos.

4.- Determinación del requerimiento mínimo de cloruro de calcio durante la etapa de precipitación a alginato de calcio.

Cuando se adiciona la solución de alginato de sodio a la solución de cloruro de calcio, se precipita alginato de calcio en forma de fibras. Estas fibras pueden ser fácilmente separadas sobre una malla, lavarse con agua y después tratadas con ácido mineral diluido, los iones  $\text{Ca}^{++}$  son intercambiados por iones  $\text{H}^{+}$ , y se producen fibras de ácido algínico.

El rendimiento de los alginatos precipitados a diferentes concentraciones de cloruro de calcio presenta una ligera tendencia a aumentar a medida que aumenta la cantidad de miliequivalentes de  $\text{Ca}^{++}$  empleado. Sin embargo, esto puede deberse al manejo de la muestra, en especial la que se precipitó con 0.36 miliequivalentes por gramo de alga, que fue la cantidad mínima empleada, ya que presentó una consistencia menos fibrosa, es decir, tendiendo a ser gelatinosa. Esto provoca dificultad en el manejo de las fibras, por lo que no es recomendable emplear una concentración por debajo de 0.36 meq./g de alga para precipitar el alginato, ya que esto provocaría una muestra con fibras muy finas difíciles de separar y como consecuencia una pérdida en el rendimiento del producto final.

Por lo que respecta a la viscosidad esta también se mantiene prácticamente constante entre los 885-837 cps, encontrándose entre la categoría de alginatos de viscosidad alta, arriba de 800 cps (Kelco, 1986). Sin embargo, la mayor viscosidad se obtuvo con la menor concentración empleada, 0.36 meq/g de muestra, aunque, como se mencionó anteriormente esta concentración provoca dificultades en el manejo de las fibras de alginato de calcio.

El alginato de calcio obtenido se convierte a ácido algínico mediante un tratamiento con ácido (McHugh, 1987), sin embargo parte del calcio permanece en las fibras de ácido algínico.

Si se desea un producto con alta viscosidad "aparente", se puede controlar la etapa de conversión del alginato de calcio a ácido algínico, dejando sin reaccionar cierta cantidad de calcio, lo que producirá un alginato de mayor viscosidad, siempre que su aplicación no implique el uso de un secuestrante de calcio.

El efecto del calcio sobre la viscosidad de un alginato es difícil de predecir y normalmente se encuentra por experimentación. Esto depende de la composición de ácidos urónicos y el grado

de polimerización del alginato; los alginatos con alto peso molecular y/o alta razón M/G producen cambios más grandes de viscosidad (Mc Dowell, 1960, citado por McHugh, 1987).

El producir alginatos de alta viscosidad es debatible; el producto seco es mucho más propenso a romperse y perder viscosidad, en almacén de 6-12 meses, que un alginato de viscosidad media. Por lo tanto, algunas fábricas producen alginatos de viscosidad media o baja y para aplicaciones que requieren viscosidades muy altas, se aseguran que el producto contenga suficientes iones calcio para producir la viscosidad necesaria (McHugh, 1987).

En resumen se recomienda que para la precipitación del alginato de calcio se emplee una concentración de 0.45 meq de cloruro de calcio por gramo de muestra, para obtener un producto de consistencia adecuada y evitar un exceso de calcio que implique un mayor consumo de ácido en la etapa de conversión a ácido algínico.

5.- Determinación de la variación de la calidad y rendimiento del producto, variando el reactivo para la precipitación: precipitación con cloruro de calcio y precipitación con ácido clorhídrico.

La precipitación con cloruro de calcio tiene la ventaja de que las fibras de alginato de calcio son más fáciles de manejar que el ácido algínico, el cual retiene una gran cantidad de agua muy difícil de eliminar y que hace que el volumen de alcohol en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio sea mayor (McHugh, 1987), lo que repercute en el costo del producto final.

El gasto de ácido en la etapa de conversión de alginato de calcio a ácido algínico en el proceso de precipitación con cloruro de calcio es menor que en la precipitación del ácido algínico del proceso de precipitación con ácido clorhídrico. Aunque el segundo no requiere de cloruro de

calcio. Si comparamos los gastos de reactivos en ambos procesos, tenemos que en el primero se gastan 0.375 g de  $\text{CaCl}_2$  y 0.036 ml de HCl concentrado por gramo de alga y en el segundo 0.398 ml de HCl concentrado por gramo de alga. Pero si consideramos los gastos de alcohol en la conversión se tiene en el primer proceso un gasto de 75 ml y en el segundo 160 ml/10 g de muestra.

Otra desventaja del proceso de precipitación con ácido es que se obtienen fibras gelatinosas difíciles de manejar, además de requerir un mayor consumo de alcohol en la conversión, (que supera en costo al consumo de cloruro de calcio en la precipitación con cloruro de calcio), debido a que el ácido algínico retiene un mayor volumen de agua aun después de prensado, por lo que se requiere más alcohol para sustituir el agua remanente antes de iniciar la etapa de conversión del ácido algínico a alginato de sodio (McHugh, 1987).

Por otra parte, en el proceso de precipitación con ácido, el producto está expuesto mayor tiempo a valores de pH bajos que degradan el ácido algínico y disminuye la calidad del producto final, ya que la calidad de los alginatos baja debido a la exposición a pH bajos por tiempos prolongados, por lo que se debe minimizar el tiempo de operación durante el manejo del ácido algínico para disminuir el tiempo de exposición (Schwaeger, com. personal).

Este efecto de degradación se ve acentuado si la producción se lleva a cabo en un clima cálido, con temperaturas superiores a  $28^{\circ}\text{C}$ , como es el caso de Baja California Sur, por lo que, especialmente en esta zona es más recomendable la precipitación con cloruro de calcio, que soporta mayores temperaturas sin presentar degradación.

Los alginatos obtenidos por el proceso de ácido algínico contienen cantidades insignificantes de calcio, así que si se requiere un incremento en la viscosidad a una concentración fija de alginato, se puede agregar una pequeña cantidad de una sal de calcio poco soluble tal como

sulfato de calcio o citrato de calcio. Sin embargo, el proceso de precipitación con cloruro de calcio permite controlar la cantidad de calcio que se desea mantener en el producto para obtener una viscosidad determinada (McHugh, 1987).

6.- Determinación del volumen mínimo de la mezcla alcohol-agua que se requiere para realizar la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

En lo que respecta al volumen mínimo de mezcla alcohol agua para la conversión de ácido algínico a alginato de sodio, McHugh (1987) menciona que el volumen de alcohol que debe emplearse en esta etapa debe ser suficiente para permitir una mezcla adecuada de la pasta, sin embargo, no se encontró alguna referencia sobre el volumen mínimo que puede emplear.

La máxima diferencia en rendimiento fue con la muestra en la que se empleó un volumen de 9 ml por gramo de muestra, donde la diferencia fue de 14.28 %, por lo que se puede considerar que este factor afecta el rendimiento al disminuir el volumen de mezcla a menos de 10 ml por gramo de muestra.

La viscosidad de las soluciones para los diferentes tratamientos fue de 647 centipoises en promedio, lo que significa que la conversión de ácido algínico a alginato de sodio fue eficiente en todos los casos a excepción de la muestra tratada con un volumen de 9 ml que presentó dificultad para moverse con un agitador magnético, por lo que disminuir el volumen aun más no permite una agitación eficiente, evitando que la reacción sea completa. A nivel planta piloto o industrial se puede seleccionar un equipo que agite la pasta adecuadamente para lograr un mezclado uniforme.

La viscosidad promedio para todos los tratamientos fue una viscosidad media, entre 400-800 cps de acuerdo con las normas de calidad de Kelco (1986). En resumen, el rendimiento y la viscosidad del producto final no se vieron afectados con la disminución del volumen de la mezcla alcohol-agua hasta el nivel en que el contenido corresponde a 10 ml/ g de muestra, ya que en el de 9 ml se presentaron problemas para la mezcla homogénea del producto.

De acuerdo con estos resultados, el volumen mínimo indispensable para realizar una conversión eficiente de ácido algínico a alginato de sodio es de 10 ml/ g de muestra, el cual permite agitar la mezcla y asegurar que la reacción sea completa. En este nivel es recomendable usar un mezclador de pastas.

El pH de las soluciones de alginato al 1% se mantuvo constante en todos los tratamientos, encontrándose este alrededor del pH neutro 7.

En conclusión se ha demostrado que la reducción del volumen de mezcla alcohol-agua en los niveles experimentados no afectó la calidad ni el rendimiento de los alginatos obtenidos, pero al reducir más de 10 ml el volumen por gramo de alga la conversión se hace difícil puesto que no se logra una buena agitación. Sin embargo, se redujo el volumen de alcohol y agua hasta un 33.3% en base al volumen del tratamiento testigo (15 ml por gramo de muestra), que fue el volumen original propuesto.

7.- Determinación de la proporción mínima de alcohol-agua que se requiere para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

De acuerdo con McHugh (1987) el ácido algínico con 25% o más de sólidos puede ser convertido, usando agua como solvente por el método del proceso de alginato de calcio. La mayoría de las fábricas que usan el proceso de ácido algínico tienden a usar alcohol como solvente para la conversión porque el contenido de agua en el ácido algínico es alto. El ácido algínico se suspende en alcohol a temperatura ambiente y se añade una solución concentrada de hidróxido de sodio. El intercambio de  $H^+$  y  $Na^+$  es lento ya que ni el ácido algínico ni el alginato de sodio son apreciablemente solubles. No es fácil obtener una neutralización homogénea porque esto depende de que tan bien pueda penetrar el alcali las partículas de ácido algínico.

Usualmente el alginato de sodio producido por el proceso de ácido algínico está en la forma de fibras finas, debido a que es la forma del ácido algínico original. Una de las desventajas de este método es que el espesor de estas fibras impone limitaciones sobre el tamaño máximo de partícula que puede ser obtenido después de la molienda. Las fibras y los polvos finos de alginato de sodio son difíciles de disolver porque ninguno se dispersa fácilmente en el agua. La facilidad de disolverse es un factor muy importante para la aceptación de los consumidores. Un polvo más granular o grueso, el cual se disuelve rápidamente, puede obtenerse al moler los granulados obtenidos por el método de conversión de pasta. Un método alternativo de la conversión con alcohol, si el ácido algínico tiene alrededor de 20% de sólidos o más, es colocar el ácido algínico en un mezclador de pastas, añadir una solución concentrada de hidróxido de sodio y después suficiente alcohol para permitir la mezcla del sólido fibroso húmedo. En este método se usan cantidades más pequeñas de alcohol (McHugh, 1987).

Los resultados obtenidos en el experimento realizado para determinar la proporción mínima de alcohol en la mezcla alcohol-agua, para la conversión de ácido algínico a alginato de sodio, muestran que el rendimiento disminuye conforme disminuye la cantidad de alcohol empleada, esto se debe a que las muestras presentaron dificultad en el manejo, principalmente en la filtración del alginato de sodio, el cual, por la consistencia pastosa presentada después de la proporción 47:53. Parte de este alginato se queda adherido a las paredes del equipo utilizado, por lo tanto, esto provoca una disminución en el rendimiento, además de que no todo el

alginato alcanza a reaccionar con el carbonato de sodio por la dificultad de agitación o mezclado de la muestra.

De todas las proporciones de alcohol empleadas para la conversión, solo con las proporciones 50:50 y 47:53 se mantuvo el alginato sin solubilizarse y con facilidad de agitación. Con proporciones más bajas de alcohol se formó una pasta parcialmente soluble, lo cual es difícil de mezclar con la solución de carbonato de sodio, sin embargo, en todos los casos el ácido algínico que se logró convertir a alginato de sodio tiene una buena calidad como se comprueba al medir la viscosidad de las soluciones preparadas con el alginato obtenido, que presentaron una viscosidad constante con un promedio de 634 cps, la cual se encuentra entre los alginatos de viscosidad media, entre 400-800 cps, (Kelco, 1986).

Clark y Steiner (1949), encontraron que una proporción adecuada de alcohol-agua es de 40:60, con la diferencia de que ellos emplearon alcohol isopropílico, por ser más económico. Estos autores mencionan además que en el uso de otros solventes la relación de solvente-agua puede ser determinada mezclando una solución acuosa de alginato con cantidades medidas de solvente y anotando el punto en el cual el alginato se separa en la forma de coágulos, asimismo determinaron que la relación volumétrica que se puede encontrar es entre 35:65 y 50:50.

En nuestro caso, bajo las condiciones establecidas, la mejor proporción encontrada para realizar la conversión de ácido algínico a alginato de sodio es de 50:50, esta proporción permite reducir el volumen empleado, manteniendo la facilidad de agitación en la mezcla, como se discutió anteriormente. Sin embargo, si se cuenta con un mezclador de pastas es posible reducir la proporción de alcohol hasta un mínimo de 47:53, que es donde el rendimiento del producto no es afectado considerablemente.

8.- Determinación del pH óptimo en la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

En lo que respecta al pH óptimo de conversión, los resultados obtenidos muestran que el pH en el cual se obtiene el mejor rendimiento y viscosidad está entre 7 y 8.

A pesar de que algunos autores consideran que un pH estable del alginato como producto final se encuentra entre 5-9 (Mc Dowell, 1977; King, 1983), el óptimo es de 7 (neutro), para evitar degradación por acidez o alcalinidad.

En este experimento se emplearon pH de 6-9, para evitar la degradación de los alginatos, ya que la viscosidad disminuye a pH menor de 7 y mayor de 9. A pH menor de 5 se forma un precipitado gelatinoso (King, 1983) y a valores superiores a 11 se depolimerizan; se ha observado que la velocidad de depolimerización es dependiente también de la fuerza iónica, la naturaleza de los cationes presentes, la concentración de iones  $\text{OH}^-$  y otros aniones básicos como carbonatos y fosfatos (Haug, et al., 1967). En otro trabajo de Haug et al.(1963) se demostró que el mecanismo de degradación era el de  $\beta$ -eliminación de preferencia para pH alcalinos.

Clark y Steiner (1949), indican que el pH del líquido en el cual se suspende el ácido algínico para su posterior conversión a alginato de sodio debe ser de 7.4, lo mismo que las fibras de alginato de sodio. Sin embargo, McHugh (1987) menciona que el pH del alcohol no es una medida del grado de conversión, por lo que es conveniente tomar una pequeña cantidad de muestra y disolverla en agua, cuando el alginato de sodio tiene pH 6, la suspensión puede ser filtrada.

Según McNeely (1959), los valores de pH comprendidos entre 4-10 modifican ligeramente la viscosidad de las soluciones de alginatos solubles en agua, con un ligero incremento cerca de la neutralidad (pH 6-8); debido a los efectos repulsivos de los grupos carboxilos cargados negativamente, la cadena se extiende e incrementa la capacidad de retención de agua. Pero a

pH de 4-5, la viscosidad comienza a incrementarse debido a la menor solubilidad del ácido libre, y a pH más bajo de 4, la viscosidad se incrementa aun más hasta que se forma un gel a pH de 3-3.5. También en una solución altamente alcalina con valores de pH de 11.5-12; se forma un gel si la concentración es de 1-2%, dependiendo del peso molecular del alginato. En una solución de alginato que contenga iones calcio, la viscosidad decrece cuando el pH es llevado a 9 debido a la habilidad de los hidroxilos y carbonatos para retener iones calcio; esta solución es también un gel a pH de 11.5-12.

En este experimento se determinó que el pH óptimo en la etapa de conversión en el cual se obtiene un producto con buen rendimiento, viscosidad aceptable y además un pH neutro, es de 8.0.

9.- Determinación del tiempo mínimo requerido para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los tiempos de conversión empleados no tienen efectos desfavorables en el rendimiento o la viscosidad del producto final, por lo que se debe tener más en cuenta el pH de la conversión, ya que este parámetro es parte de las características de la calidad del producto final.

Considerando que en un tiempo de 60 minutos (tiempo testigo) el pH del producto final disminuye una unidad con respecto al pH durante la conversión, es conveniente que esta etapa se detenga cuando se tiene un pH de 8.0, ya que este fue el pH óptimo encontrado en el experimento anterior. Si se reduce el tiempo de conversión de ácido algínico a alginato de sodio, el pH del producto final disminuye gradualmente conforme disminuye el tiempo de conversión, por lo tanto, si se quiere reducir el tiempo de conversión el pH debe ser ligeramente mayor de 8 para que el pH del producto final sea neutro, es decir, cercano a 7.

Cuando la conversión se realiza con ayuda de un mezclador de pastas la reacción se completa en 10-15 minutos (Mc Hugh, 1987), esto significa que la conversión no requiere mucho tiempo, solo el necesario para que la reacción sea completa.

Clark y Steiner (1949) encontraron que con 10 minutos de agitación en la etapa de conversión, la fase líquida tiene un pH neutro y en ese punto una muestra de las fibras disueltas en agua indica que la conversión ha sido completa.

Con un tiempo de 30 minutos se obtuvieron alginatos con un rendimiento y calidad aceptables, 27.46% con una diferencia en rendimiento de 0.2% y una calidad similar con respecto al tiempo testigo (60 minutos), que fue de 676 cps, y representa una calidad media (Kelco, 1986).

Con un pH neutro los alginatos generalmente tienen una excelente estabilidad en almacén a temperaturas moderadas (25°C o menos). Como cualquier coloide hidrofílico el alginato debe ser almacenado en un lugar frío y seco. La temperatura elevada disminuye la viscosidad, los alginatos de mayor viscosidad tienen un grado mayor de depolimerización que los alginatos de baja viscosidad, estos pueden ser estables por años si se almacenan en un lugar bajo condiciones adecuadas (Kelco, 1986).

## 9. CONCLUSIONES.

El proceso de pre-extracción en carga proporcionó un producto de mejor calidad que el proceso de pre-extracción en flujo continuo, no habiéndose encontrado diferencia en el rendimiento.

El gasto de ácido para la pre-extracción en carga fue menor que en flujo continuo presentando una diferencia de 85%.

El gasto de agua dulce en el proceso de pre-extracción en carga tiene un ahorro de agua dulce del 25%, con respecto al proceso con pre-extracción en flujo continuo.

La extracción en caliente proporcionó un mayor rendimiento y una mejor calidad que la extracción en frío.

El tiempo óptimo de extracción en caliente que se encontró fue de 105 minutos, ya que con este tiempo se obtuvo la máxima viscosidad y un rendimiento de 0.8% menor que el máximo obtenido a los 120 minutos (tiempo testigo), por lo tanto, se tiene un ahorro de tiempo de 15 minutos.

La cantidad mínima de cloruro de calcio necesaria para precipitar el alginato de calcio, con lo que se obtiene un producto de consistencia adecuada (fibras manejables), fue de 0.45 miliequivalentes por gramo de alga seca.

Con el proceso de precipitación con cloruro de calcio se obtuvo un producto de mejor calidad, aunque de igual rendimiento que el proceso de precipitación con ácido clorhídrico.

La reducción del volumen de mezcla alcohol-agua no afectó la calidad y el rendimiento de los alginatos obtenidos hasta el volumen de 10 ml por gramo de alga. Al reducir este volumen la conversión se hace difícil puesto que no se logra una buena agitación. Sin embargo, se redujo el volumen de la mezcla alcohol-agua hasta un 33% en base al volumen del tratamiento testigo (15 ml/g de alga).

De acuerdo con los resultados obtenidos, el volumen mínimo indispensable para realizar una conversión eficiente de ácido algínico a alginato de sodio es de 10 ml de mezcla alcohol-agua, en proporción 1:1, por cada gramo de alga seca utilizada en el proceso.

La mejor proporción de alcohol-agua encontrada para realizar la conversión de ácido algínico a alginato de sodio fue de 50:50 (1:1), la cual es la proporción testigo utilizada, esto indica que no se redujo la cantidad de alcohol en la conversión, pero esta proporción permite reducir el volumen de mezcla alcohol-agua, manteniendo la facilidad de agitación en la mezcla.

El pH óptimo encontrado para la conversión de ácido algínico a alginato de sodio fue de 8.0, con el cual se obtienen alginatos de buena calidad y rendimiento.

El tiempo mínimo requerido para llevar a cabo la conversión de ácido algínico a alginato de sodio fue de 30 minutos.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se propone el siguiente proceso (figura 30) como una mejora al proceso modificado de Hernández, et al. (1988).

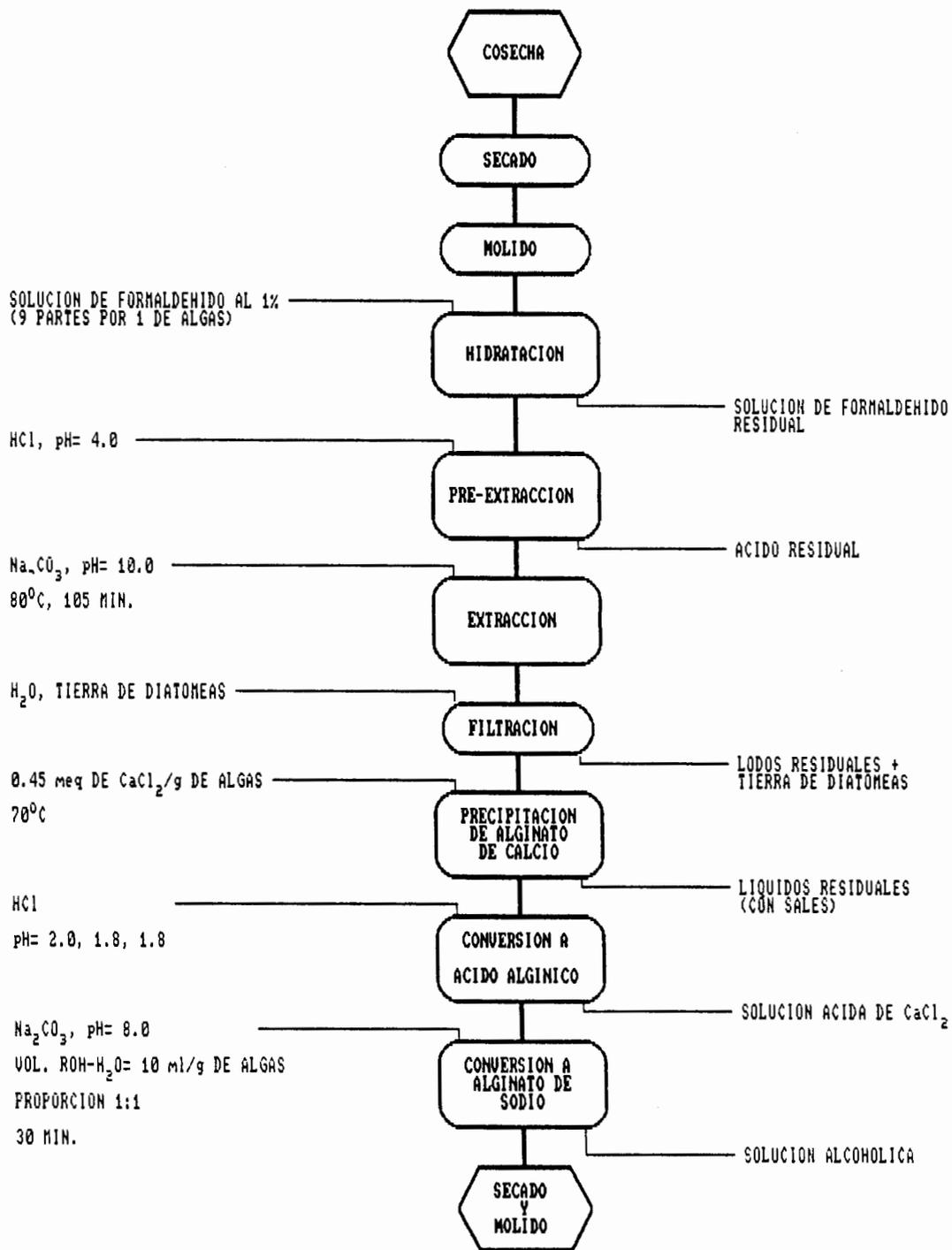


Figura 30. Proceso optimizado para la obtencion de alginato de sodio.

## **10. RECOMENDACIONES.**

Se recomienda hacer un estudio de la etapa de extracción, para determinar la temperatura mínima en la que se tiene una extracción completa de los alginatos o la temperatura máxima en la que el producto no sufre una degradación, y conjuntarla con el tiempo mínimo de extracción.

Se recomienda emplear un mezclador de pastas para la conversión de ácido algínico a alginato de sodio con el fin de reducir el volumen y proporción de alcohol-agua, así como disminuir el tiempo de conversión y hacer más eficiente la conversión.

Se recomienda hacer un estudio del proceso optimizado en el presente trabajo en conjunción con la optimización de uso de agua dulce, por medio de recirculaciones en la etapa de pre-extracción, similar al propuesto por Reyes (1992) y Hernández, et al.(1992) para un proceso con pre-extracción en flujo continuo.

Se recomienda hacer un estudio de costos de producción para el proceso óptimo propuesto en el presente trabajo.

## 11. BIBLIOGRAFIA CITADA.

**BAARDSETH, E. y A. HAUG**, 1953. Individual variation of some constituents in brown algae, and reliability of analytical results. *Norwegian Institute of Seaweed. Res. Norway* (2), 21 p.

**BASHFORD, L.A., THOMAS, R.S., WOODMAN, F.N.**, 1950. Manufacture from brown marine algae. *Joun. Soc. Chem. Ind.* 69:337-343.

**CASAS VALDEZ, M. M.**, 1975. Extracción, cuantificación y caracterización parcial de alginatos procedentes de seis especies de Phaeophytas de las Costas de México. Tesis profesional. ENCB-IPN, México, 38 p.

**CASAS VALDEZ, M.**, 1982. Avance para la industrialización de los alginatos en México. *CICIMAR. Serie Técnica* No. 1. México, 30 p.

**CASAS VALDEZ, M.**, 1985. Cuantificación y caracterización parcial de alginatos de algunas especies de feofitas de las costas de México. *Iny. Mar. CICIMAR*, 2(1):46-58.

**CASAS VALDEZ, M., G. HERNANDEZ C., J.R. TORRES V. e I. SANCHEZ R.**, 1985. Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* (Sargazo gigante) en la Península de Baja California. (Verano de 1982). *Iny. Mar. CICIMAR* 2(1):1-17.

CCI (Centro de Comercio Internacional), 1981. Estudio piloto sobre la industria y el comercio mundiales de algas. Ginebra, UNCTAD/GATT, 116 p.

CLARK, D.E. and H.C. GREEN, 1936. Alginic acid and process of making same. U.S. Patent 2, 036, 922.

CLARK, D.E. y A.B. STEINER, 1949. Production of fibrous water-soluble alginates. U.S.A. Patent 2, 477, 861.

CHAPMAN, V.J. y D.J. CHAPMAN, 1980. Seaweeds and their uses. Chapman y Hall. Londres, Nueva York, 334 p.

DUVILLE, C.A., J.L. DUVILLE, E. PANZARASA, 1974. Estudios básicos sobre ácido algínico de algas pardas del litoral patagónico. 1:pretratamiento ácido, su influencia y aplicación. CIBIMA. Contrib. Téc. 16. Buenos Aires, Argentina, 16 p.

FERNANDEZ GUDIÑO, M.G., 1979. Evaluación económica de una planta para producir alginatos. Tesis profesional. ESQIE-IPN. México, 62 p.

GUZMAN DEL PROO, S.A., DE LA CAMPA, S. y GRANADOS, J.L., 1971. El Sargazo Gigante (Macrocystis pyrifera) y su explotación en Baja California. Rev. Soc. Mex. de Hist. Nat., México, 32(12):15-57.

**GUZMAN DEL PROO, S.A., M. CASAS V., A. DIAZ C., M.A. DIAZ L., J. PINEDA B. y M.E. SANCHEZ R., 1986.** Diagnóstico sobre las investigaciones y explotación de las algas marinas en México. Inv. Mar. CICIMAR. 3(II):1-63.

**GREEN, H.C., 1936.** Process for making alginic acid and product. U.S. Patent 2, 036, 934.

**HAUG, A., 1964.** Composition and properties of alginates. Rept. 30. Norwegian Inst. of seaweed Res. N.T.H., Trondheim, Norway, 123 p.

**HAUG, A. and B. LARSEN, 1962.** Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates. Acta Chem. Scand. (16):1908-1918.

**HAUG, A., B.LARSEN and O. SMIDSROD, 1963.** The degradation of alginates at different pH values. Acta Chem. Scand. 17(5): 1466-1468.

**HAUG, A., B. LARSEN and 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 and O. SMIDSROD, 1967.** Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Acta Chem. Scand. (21):691-704.

**HAUG, A., S. MYKLESTAD and O. SMIDSROD, 1967.** Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. Acta Chem. Scand. 21(3):768-778.

**HERNANDEZ CARMONA, G.**, 1985. Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur, México. Inv. Mar. CICIMAR. 2(1):29-45.

**HERNANDEZ-CARMONA, G.**, 1987. Recuperación de los mantos de "Sargazo Gigante" (Macrocystis pyrifera) en Baja California, después del fenómeno "El Niño" (1982-1983). En: Ramírez Rodríguez (ed.), Memorias del Simposium sobre Investigación en Biología y Oceanografía Pesquera en México, 147-154.

**HERNANDEZ 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.

**HERNANDEZ C., G. y M.A. VILCHIS**, 1987. Propiedades de intercambio iónico de Macrocystis pyrifera durante la pre-extracción ácida, para la extracción de alginatos. Inv. Mar. CICIMAR. 3(2):53-64.

**HERNANDEZ C., G., M. AGUIRRE V., E. RODRIGUEZ M. y C. GARCIA P.**, 1987. Anteproyecto constructivo "PLANTA PILOTO DE PRODUCCION DE ALGINATO DE SODIO". CICIMAR-IPN, 80 p.

**HERNANDEZ C., G., M. CASAS V. y M. AGUIRRE V.**, 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.).

**HERNANDEZ-CARMONA, G., RODRIGUEZ-MONTESINOS, Y.E., TORRES-VILLEGAS, J.R., SANCHEZ-RODRIGUEZ, I. y VILCHIS, M.A., 1989a.** Evaluación de los mantos de Macrocystis pyrifera (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. I. Invierno 1985-1986. Ciencias Marinas, 15(2):1-27.

**HERNANDEZ-CARMONA, G., RODRIGUEZ-MONTESINOS, Y.E., TORRES-VILLEGAS, J.R., SANCHEZ-RODRIGUEZ, I., VILCHIS, M.A. y GARCIA DE LA ROSA, O., 1989b.** Evaluación de los mantos de Macrocystis pyrifera (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. II. Primavera 1986. Ciencias Marinas, 15(4):117-140.

**HERNANDEZ-CARMONA, G., RODRIGUEZ-MONTESINOS, CASAS-VALDEZ, M.M., Y.E., VILCHIS, M.A. y SANCHEZ-RODRIGUEZ, I., 1991.** Evaluación de los mantos de Macrocystis pyrifera (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. III. Verano 1986 y variación estacional. Ciencias Marinas, 17(4):121-145.

**HERNANDEZ C., G. y E. RODRIGUEZ M., 1990.** Los alginatos: Un producto útil a partir de algas marinas. Boletín No. 4. CICIMAR-IPN, 2 p.

**HERNANDEZ, C.G., M.A. VILCHIS y Y.E. RODRIGUEZ M., 1992.** Recirculación del ácido residual de la etapa de pre-extracción en el proceso de obtención de alginato de sodio. Ciencias Marinas, 18(1):125-137.

**HIRST, E.L., E. PERCIVAL and J.K. WOLD, 1964.** The structure of alginic acid. Part 4. Partial hydrolysis of the reduced polysaccharide. J. Chem. Soc., 1493-1994.

**KELCO**, 1986. Kelco algin hydrophilic derivatives of alginic acid for scientific water control. San Diego, Kelco Division of Merck and Co. Inc., 56 p.

**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.

**LeGLOAHEC, V.C.E. and J.R. HERTER**, 1938. Method of treating seaweeds. U.S. Patent 2, 128, 551.

**McDOWELL, R.H.**, 1977. Properties of alginates. 4th. ed., Alginate industries. Ltd., London, 67 p.

**McHUGH, D.J.**, 1987. Production, properties and uses of alginates. En: Production and utilization of products from commercial seaweeds. FAO. Fish. Tech. pap., (288):189 p.

**McNEELY, W.H.**, 1959. Polysaccharides and their derivatives in industrial gums. R.L. Whistler, Academic Press, New York and London: 61-79.

**McPEAK, R. and D. GLANTZ**, 1984. Harvesting California's Kelp forestets. Oceanus. 27(1):401 p.

**MENA MULLERID, M.A.**, 1971. Alginato de sodio. Estudio técnico económico y anteproyecto de una planta. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM., 100 p.

**MYKLESTAD, S.**, 1968. Ion-exchange of brown algae. Determination of rate mechanism for calcium hydrogen ion exchange for particles from Laminaria hyperborea and Laminaria digitata. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Norway. J. Appl. Chem. 18:30-36.

**NORTH, W.J.**, 1989. Biology of the Macrocystis resource in North America. (Publicación en trámite).

**ORTEGA C., G. y A. ZARAGOZA G.**, 1983. Determinación de los parámetros de extracción de ácido algínico del alga café Macrocystis pyrifera. Tesis profesional. Univ. Autónoma de Baja California. México, 47 p.

**PRODUCTOS PESQUEROS DEL PACIFICO, S.A.**, 1987. Informe de las explotaciones de los mantos de Sargazo (Macrocystis pyrifera), durante el período de 1972-1986.

**PRODUCTOS PESQUEROS DEL PACIFICO, S.A.**, 1993. Informe de las explotaciones de los mantos de Sargazo (Macrocystis pyrifera), durante el período de 1987-1992.

**REYES TISNADO, R.**, 1992. Reducción del consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginatos a partir de Macrocystis pyrifera (PHAEOPHYTA, LAMINARIALES), mediante recirculaciones de los líquidos residuales de la pre-extracción y precipitación. Ciencias Marinas. 18(3):105-124

**RODRIGUEZ MONTESINOS, Y.E.**, 1991. Variación estacional y geográfica en la composición química de Macrocystis pyrifera en la costa occidental de Baja California. Ciencias Marinas. 17(3):91-107.

**SCHWEIGER, R.G.**, 1967. Low molecular weight compounds in Macrocystis pyrifera, a marine alga. Archives of Biochemistry and Biophysics 118, U.S.A.:383-387.

**SMIDSROD, O., A. HAUG, and B. LARSEN**, 1963. The influence of reducing substances on the rate of degradation of alginates. Acta Chem Scand. 17(5):1473-1474.

**SMIDSROD, 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.

**STEINER, A.B. and W.H. McNEELY**, 1950. High-stability glycol alginates and their manufacture. U.S. Patent 2,494,911.

**TSENG, C.K.**, 1945. Algina. En: Enciclopedia de la Tecnología Química. I., 1961. Ed. UTEHA. México, 899-909.

**WHYTE, J.N.C., 1988. Extraction of alginic acid from a brown seaweed. Experimental Phycology: A laboratory manual. Canada: 168-173.**