INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS

CICIMAR

RECIRCULACIÓN DE AGUA ACIDULADA EN DOS ETAPAS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ALGINATOS, A PARTIR DE *Macrocystis pyrifera* (L.) C. Agardh

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

YOLOXOCHITL ELIZABETH RODRÍGUEZ MONTESINOS

LA PAZ, B.C.S., DICIEMBRE 1998.

CONTENIDO

GLOSARIO i

Relación de figuras ii

Relación de tablas iv

RESUMEN vi

ABSTRACT vii

1. INTRODUCCIÓN 1

2. ANTECEDENTES 7

3. JUSTIFICACIÓN 15

4. OBJETIVO 17

5. METODOLOGÍA 18

5.1. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente de la preextracción ácida, en la misma etapa 20

5.2. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico, en la misma etapa 23

5.3. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la etapa de preextracción y la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso 25

5.4. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en línea en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso de extracción 25

5.5. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual hasta la cuarta recirculación en línea, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión

del alginato de calcio en ácido algínico, sin reemplazo de agua, efectuadas en un mismo proceso de extracción 29

5.6. Efecto del número de lavados ácidos en la etapa de preextracción: tres lavados (control), dos lavados, un lavado y sin tratamiento 30

5.7. Efecto de llevar a cabo un solo lavado ácido, empleando el volumen de ácido requerido en uno, dos y tres lavados ácidos en la etapa de preextracción 30

5.8. Análisis del agua acidulada residual 31

5.8.1. Determinación de iones calcio 31

5.8.2. Determinación de pH y volumen de agua acidulada residual 32

5.9. Rendimiento y calidad del alginato 32

5.9.1. Determinación del rendimiento 32

5.9.2. Determinación del pH y la viscosidad 32

5.9.3. Determinación del color y turbidez 33

5.9.4. Análisis estadístico 33

6. RESULTADOS 34

6.1. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente de la preextracción ácida, en la misma etapa 34

6.2. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente de la conversión de alginato de calcio en ácido algínico, en la misma etapa 36

6.3. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la etapa de preextracción y la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso 38

6.4. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en línea en la etapa

de preextracción y la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso 41

6.5. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual hasta la cuarta recirculación,en línea, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico sin reemplazo de agua, llevadas a cabo en un mismo proceso 45

6.6. Efecto del número de lavados ácidos, en la etapa de preextracción: tres lavados (control), dos lavados, un lavados y sin tratamiento 48

6.7. Efecto llevar a cabo un solo lavado ácido, empleando el volumen de ácido requerido en uno, dos y tres lavados ácidos en la etapa de preextracción 50

7. DISCUSIÓN 54

7.1. Recirculación de agua acidulada en contracorriente 54

7.2. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en línea en la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso 60

7.3. Efecto del número de lavados ácidos en la etapa de preextracción: tres lavados (control), dos lavados, un lavado y sin tratamiento 64

7.4. Efecto de llevar a cabo un solo lavado ácido, empleando el volumen de ácido requerido en uno, dos y tres lavados ácidos en la etapa de preextracción 66

8. CONCLUSIONES 68

9. RECOMENDACIONES 71

10. BIBLIOGRAFÍA 72

11. ANEXO 80

GLOSARIO

AGUA ACIDULADA RESIDUAL.- Agua residual que se obtiene después de un lavado ácido y cuyo pH esta por debajo de 4.5.

COMPUESTOS FENÓLICOS.- Nombre genérico de varios compuestos análogos al fenol y derivados de otros hidrocarburos del benceno.

CENTIPOISE (CPS).- Medida de viscosidad, expresada en dinas por seg/cm^2 (1 cps = 0.01 pois).

ESPORÓFITO.- Planta reproductora de esporangios y es diploide. En *Macrocystis pyrifera* es la fase macroscópica de su ciclo de vida.

FICOCOLOIDES.- Son polisacáridos de importancia comercial, extraídos de las algas marinas, y en especial de las algas rojas y café. Estos compuestos también se denominan hidrocoloides, debido a que forman sistemas coloidales tales como las jaleas en agua.

MACROALGA.- Organismo plurilocular constituido por células indefinidas, de estructura generalmente tallosa, fijo al litoral o a fondos rocosos, que presenta una gran variedad morfológica y cuyos tamaños van desde unos cuantos centímetros hasta más de 60 m de longitud. Incluye especies de las divisiones Rhodophyta, Phaeophyta y Clorophyta.

POLÍMERO.- Macromolécula formada por la combinación de unidades químicas mas pequeñas y simples que se conocen como monómeros.

POLISACÁRIDO.- Polímeros naturales constituidos por un gran número de unidades de monosacáridos unidos mediante enlaces glucosídicos.

Relación de figuras Página

Fig 1. Unidades monoméricas del ácido algínico..... 4

Fig 2. Sistema de recirculación de agua acidulada residual en la etapa de preextracción..... 21

Fig 3. Sistema de contracorriente en la etapa de preextracción: el agua acidulada residual fluye de derecha a izquierda mientras que las algas fluyen de izquierda a derecha..... 22

Fig 4. Sistema de recirculación de agua acidulada residual en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico..... 24

Fig 5. Sistema de contracorriente en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico: el agua acidulada residual fluye de derecha a izquierda mientras que las fibras de alginato fluyen de izquierda a derecha..... 24

Fig 6. Sistema de contracorriente llevado a cabo en la etapa de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico..... 26

Fig 7. Recirculación de agua acidulada en línea en la etapa de preextracción y en la conversión de alginato de calcio en ácido algínico..... 27

Fig 8. Agua acidulada recirculada en 11 ocasiones en forma lineal llevadas a cabo en la etapa de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico..... 28

Fig 9. Variación del rendimiento y viscosidad de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de preextracción..... 35

Fig 10. Liberación de iones calcio (miligramos), en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de preextracción..... 36

Fig 11. Variación del rendimiento y viscosidad de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico 37

Fig 12. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico 38

Fig 13. Variación del rendimiento y viscosidad de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico 39

Fig 14. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual durante la etapa de preextracción 40

Fig 15. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico 41

Fig 16. Variación del rendimiento y viscosidad de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico con 11 recirculaciones 42

Fig 17. Acumulación de calcio acumulado, durante la etapa de preextracción, del control y con 11 recirculaciones 44

Fig 18. Acumulación de calcio acumulado, durante la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico del control y con 11 recirculaciones 44

Fig 19. Variación del rendimiento y viscosidad de los alginatos obtenidos con

recirculación en contracorriente, en la etapa de precipitación y conversión de alginato de calcio en ácido algínico con 4 recirculaciones 46

Fig 20. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de preextracción con 4 recirculaciones 47

Fig 21. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico con 4 recirculaciones 47

Fig 22. Variación del rendimiento y viscosidad por efecto del número de lavados ácidos en la etapa de preextracción 48

Fig 23. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en la etapa de preextracción 49

Fig 24. Variación del rendimiento y viscosidad por efecto de un lavado ácido y variando el volumen, en la etapa de preextracción 51

Fig 25. Miligramos de iones calcio en el agua acidulada residual de un lavado, variando el volumen del ácido en la etapa de preextracción 51

Relación de tablas Página

Tabla 1. Relación del consumo y ahorro de agua potable, en las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico en los experimentos 1, 2, y 3, empleando 1g/alga seca 52

Tabla 2. Relación del consumo y ahorro de agua potable, en las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico en el experimento 4, empleando 1g/alga seca.....53

Tabla 3. Promedio de análisis de control de calidad realizados a el alginato obtenido en cada uno de los siete experimentos..... 81

RESUMEN

Se experimentó con la recirculación de agua acidulada residual obtenida en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico del proceso de extracción de alginato de sodio, llevando la recirculación a través de un sistema en contracorriente dentro de la misma etapa. Primero: se experimentó en la etapa de preextracción y se obtuvo que es posible utilizar este sistema sin que se afecte el rendimiento (22.28%) y la calidad (765 cps) del producto final obteniendo un ahorro en el consumo de agua del 47% en comparación con el proceso control; Segundo: se recirculó el agua acidulada residual en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, sin efecto adverso en el rendimiento (21.30%) y la calidad del alginato (580 cps), con un ahorro de agua del 54%; Tercero: en un mismo proceso de extracción de alginato, se recirculó el agua acidulada residual en cada una de las dos etapas, sin que se afectara significativamente el rendimiento (21.60%) y la calidad del alginato (581 cps), obteniendo un ahorro en el consumo de agua del 55%; Cuarto: se trabajó nuevamente con las dos etapas, pero en esta ocasión la recirculación de agua acidulada residual fue en un sistema con un flujo lineal hasta 11 recirculaciones para la misma muestra, con reemplazo de agua (30% por recirculación), obteniendo que es posible llevar a cabo la recirculación hasta tres veces con buen rendimiento (21.59%), y viscosidad del alginato (421 cps), recirculando el 77.7% de agua acidulada residual por muestra; Quinto: fue similar al cuarto pero esta vez toda el agua acidulada residual fue usada para la siguiente recirculación (sin reemplazo de agua), en este caso el ahorro de agua fue de 98.6% a 99.6%, los resultados muestran que la viscosidad del alginato fue significativamente afectada a partir de la segunda recirculación (1276 cps) por una gran acumulación de calcio, por lo tanto, no es recomendable este sistema; Sexto: se varió el número de lavados ácidos de 0 a 3, los resultados no muestran un efecto significativo en el rendimiento o viscosidad del alginato en ninguno de los tratamientos; Séptimo: se llevó a cabo un lavado ácido, incrementando el volumen de ácido desde la cantidad empleada en uno, dos y tres lavados ácidos, sin encontrar un efecto significativo en el rendimiento o viscosidad del alginato en ninguno de los tratamientos.

ABSTRACT

The recirculation of the residual acid water obtained in the stage from pre-extraction and the conversion stage from calcium alginate in alginic acid of the extraction process from sodium alginate was studied, carrying out the recirculation of the residual acid water through a system in countercurrent within the same stage. First: it was expermented in the stage of pre-extraction and was obtained that it is possible to use this system without affecting the yield (22.28%) or the quality (765 cps) of the final product.The saving of water consumption with this system was 47%, in comparison with the control process; Second: the residual acid water was recycled in the conversion stage of calcium alginate in alginic acid, without adverse effect in the yield (21.30%) or the quality of the alginate (580 cps), with a water saving of the 54%; Third: in a same process, the residual acid water was recycled in each one of the two stages, without affecting significantly the yield (21.60%) or the quality of the alginate (581 cps), obtaining a saving in the water consumption of the 55%; Fourth: the experiment was carried out again with the two stages, but in this occasion the recirculation of the residual acid water was in a batch system with a linear flow until 11 recirculations for the same sample, with water replacement (30% by recirculation), using this system, it is possible to recycle the residual acid water up to three times with high yield (21.59%), and viscosity of the alginate (421 cps), recycling 77.7% of the residual acid water by sample; Fifth: it was similar to the fourth but this time all the residual acid water was used for the following recirculation (without water replacement), in this case the water saving was of 98.6% to 99.6%, the results show that viscosity of the alginate was significantly affected from the second recirculation (1276 cps), because a great calcium accumulation therefore it is not recomendable this system; Sixth: in this experiment the number of acid washes was varied from 0 to 3, the results showed no significant effect in the yield or viscosity of the alginate in none of the treatments; Seventh: it was carried an acid wash, increasing the volume of acid from the quantity employed in one, two and three acid washes, without effect afecting the yield or viscosity of the alginate in none of the treatments.

1. INTRODUCCIÓN

Se han producido algunos acontecimientos económicos importantes para el mercado mundial de los productos de la industria química. Entre los factores determinantes figura el repentino aumento de los costos de las materias primas y de la energía. Esto ha inducido a muchos países a dedicar mayor atención a la explotación de distintas fuentes naturales de materias primas renovables (CCI, 1981).

Las algas marinas son uno de los recursos naturales de creciente importancia para un gran número de países en desarrollo. La demanda de algas, especialmente para la elaboración de algunos ficocoloides importantes (alginatos, agar, carragenina y furcelaran) ha aumentado con rapidez en los últimos 30 años (CCI, *op cit*).

La mayoría de las grandes algas marinas cafés (feófitas) son fuentes potenciales de alginatos. Las propiedades de éstas algas varían de una especie a otra y para seleccionar cual podría ser cosechada, se debe considerar su potencialidad y las características de los alginatos que contienen (Kenneth, 1993). A nivel mundial las algas explotadas comercialmente para la producción de alginatos son: *Ascophyllum*, *Durvillea*, *Ecklonia*, *Laminaria*, *Lessonia*, *Macrocystis*, *Sargassum* y *Turbinaria*. De estas las mas importantes son *Laminaria*, *Macrocystis* y *Ascophyllum* (McHugh, 1987).

En México la especie mas importante es *Macrocystis pyrifera* debido a su alto contenido de alginatos (Casas-Valdez, 1975; Rivera-Carro, 1978; Hernández-Carmona, 1982; Rodríguez-Montesinos y Hernández-Carmona, 1991) y por su gran abundancia en la Península de Baja California (Gúzman del Proo *et al.*, 1971; Casas-Valdez *et al.*, 1985; Hernández-Carmona *et al.*, 1989a; Hernández-

Carmona *et al.*, 1989b, Hernández-Carmona *et al.*, 1991).

Los principales factores ecológicos que afectan las poblaciones de *Macrocystis pyrifera* en orden de importancia son el movimiento del agua y acción del oleaje, disponibilidad de nutrientes, temperatura del agua, competencia, organismos ramoneadores, intensidad luminosa y sedimentación (North, 1987).

Esta alga se distribuye desde las Islas Coronado, en el extremo noroeste de la Península de Baja California, hasta la Isla San Roque, Baja California Sur. Dividiendose en 16 zonas algales susceptibles de explotación, que son: Playas de Tijuana, Islas Coronado, Punta Salsípuedes, Bahía de Todos Santos, Bahía Soledad, Punta Mezquite, San Miguel Sauzal, Punta Banda, Santo Tomás, Punta China, Punta San José, Punta San Isidro, Cabo Colnett, Punta San Telmo, Isla San Martín y Bahía de Rosario; y cuatro zonas que no se explotan: Isla Cedros, Punta Eugenia, Isla Natividad y Bahía Tortugas (Manzano y Rosales, 1989).

Hernández-Carmona *et al.* (1989a, 1989b y 1991), estimaron un volumen de cosecha de 36,000 a 100,000 t (peso húmedo) anuales, encontrando que las estaciones mas productivas fueron primavera y verano, y que prácticamente el 50% del recurso se encontraba en Isla Cedros, Punta Eugenia, Isla Natividad y Bahía Tortugas que corresponde a la parte sur de su distribución (Hernández-Carmona *et al.*, 1991).

Este recurso esta subutilizado en México, ya que solo se explotan en promedio 30,000 t anuales en peso fresco, que se exportan a Estados Unidos para la producción de alginatos (Productos del

Pacífico, comunicación escrita).

El término alginato se aplica a las sales del ácido algínico, de las cuales las más importantes son la de sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio y el alginato de propilenglicol. El ácido algínico es un polímero líneal constituido principalmente por unidades monoméricas del ácido ß-D-manurónico y el ácido α-L-gulurónico (Fig. 1), fue aislado en su estado puro por Cretcher y Nelson (1930, citados por Chapman y Chapman, 1980). Se pueden encontrar tres tipos de bloques: 1) los que están constituídos por secuencias monoméricas del ácido L-gulurónico, conocidos como bloques G; 2) los que están constituidos por secuencias monoméricas del ácido D-manurónico, conocidos como bloques M y 3) los que están conformados de la alternancia de ambos ácidos, conocidos como bloques MG (Haug *et al.*, 1966; Haug *et al.*, 1967a; Haug *et al.*, 1967b ; Haug, 1974; Grasdalen *et al.*, 1981; Rivera-Carro, 1984; Smidsrod y Draget, 1996). Esta estructura primaria depende, entre otros aspectos, de la especie y de su estado de maduración y es la base de las aplicaciones y usos de estos compuestos naturales (McHugh, 1987).

La variedad de usos de los alginatos es muy amplia, por ejemplo, son aplicados en diversas industrias en aquellos procesos en los que actúan como agente suspensor, gelificante, emulsificante, formador de películas, entre otros.

La producción de ácido algínico y sus derivados, como el alginato de sodio, potasio, calcio y alginato de propilenglicol, prácticamente es controlada por Estados Unidos, Reino Unido, Noruega, Francia, Dinamarca, España, República de Alemania y Japón (SECOFI, comunicación escrita). Así, nuestro país importa todos estos subproductos del ácido algínico, principalmente para la industria alimenticia,

farmacéutica y la de cosméticos, reposteria, textil, del papel, hulera, dental medica, cerveza y de pintura (Guzmán del Proo *et al.*, 1986).

Acido ß - D - Manurónico

Acido α - L - Gulurónico

Figura 1. Unidades monoméricas del ácido algínico.

En 1971, Silverthone y Sorensen (citados por Dawes, 1986), estimaron que la producción de ácido algínico en Estados Unidos para 1970 fue aproximadamente de 13,000 t, con un valor de 2.75 USD/kg. Para 1978, el valor era mayor a 3.74 USD/kg. y la producción había aumentado hasta 15,000 t (Dawes, op cit.). En 1981 la producción mundial de alginatos llegó a 22,000 t (CCI, op cit.). Para 1991 la producción alcanzó las 27,000 t, con un costo de USD$250,000,000 (Vásquez y Fonck, 1993), y se ha mantenido en el intervalo de 15,000 - 20,000 t/año (Clare, 1993).

En México la importación de alginatos alcanzó su máximo valor en 1981 con 323.8 t. A partir de entonces disminuyó constantemente hasta que en 1987 se llegó al valor mas bajo con 19.6 t. Sin embargo, en los últimos años estos valores se han incrementado, de tal manera que en 1991 se importaron 189.8 t, con un valor de USD$1'480,624, es decir 7.8 USD/kg. (SECOFI, Comunicación escrita). En el período de enero a octubre de 1995, se importaron 185.80 t de alginatos con un costo

promedio de 15.63 USD/kg.

El agua como factor limitante en la industrialización de alginatos.

Uno de los grandes problemas que atañe a la Península de Baja California es la escasa disponibilidad de agua potable, lo cual limita en gran parte el desarrollo industrial. En algunos lugares como Bahía Tortugas, B.C.S. y el Rosarito, B.C. se han instalado desaladoras para minimizar este problema. A nivel nacional, la falta de agua también se agrava ya que cada vez es más difícil satisfacer las necesidades de agua a las industrias; los costos de tratamiento de aguas residuales se incrementan y las técnicas convencionales alcanzan fácilmente sus límites, generando así desechos industriales.

El término "desechos industriales" es sumamente amplio, pues incluye todos los desechos sólidos, líquidos y gaseosos que producen las industrias y otras actividades transformadoras de materias primas. Desde el punto de vista del industrial, los desechos que se generan en su establecimiento son su responsabilidad y por lo tanto deberá procurar disponer de ellos lo más rápidamente posible y al menor costo. Los desechos industriales constituyen un riesgo para la salud y además pueden ocasionar daños a las instalaciones de las plantas en donde se lleva a cabo su tratamiento. La disposición de los desechos industriales contribuyen también a la contaminación de suelos, aire, ríos y mares (Falcón, 1990).

El importante problema de recolección, tratamiento y disposición de desechos industriales en Baja California Sur no es aún de gran magnitud, pero deben de tomarse todas las medidas necesarias de sanidad para evitar o minimizar los potenciales daños ecológicos.

Por otra parte, el suministro adecuado de agua potable es uno de los servicios públicos más importantes en esta época de expansión urbana e incipiente industrialización estatal. De ahí que el manejo y buen uso de este recurso es vital para que pueda darse un desarrollo industrial sustentable.

En la producción industrial de alginatos se requiere de un considerable abastecimiento de agua para el tratamiento del producto y agua para la operación de su caldera. Paralelamente se tienen salidas de volúmenes similares de líquidos residuales o de desecho. Debido al virtual encarecimiento del agua potable en Baja California Sur, se requiere estudiar las diferentes formas en que estos líquidos residuales puedan ser reutilizados en el proceso.

Por ejemplo durante la etapa de preextracción en el proceso de obtención de alginato de sodio, el requerimiento de agua es muy alto, por lo que se han implementado técnicas, en donde se han llevado a cabo recirculaciones del ácido residual utilizando un sistema de flujo continuo, obteniendo un ahorro considerable de agua (75%) y de ácido clorhídrico (60%) (Hernández-Carmona *et al.*, 1992; Reyes-Tisnado *et al.*, 1992). O bien se han analizado técnicas diferentes de llevar a cabo la etapa de preextracción como son el sistema de flujo continuo y sistema en carga, encontrando que en el primer sistema el gasto de agua es un 25% mas en relación al segundo sistema (Arvizu-Higuera *et al.*, 1995).

Por lo anterior, el propósito de esta investigación fue determinar la posible reutilización de líquidos residuales en la producción de alginato de sodio, para minimizar los requerimientos de agua potable en el proceso de extracción mediante recirculaciones de los ácidos residuales en las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio a ácido algínico.

2. ANTECEDENTES

El primer uso industrial de las algas marinas al parecer tuvo lugar en Francia durante el siglo XVII, donde algunas algas café eran quemadas, especialmente especies de *Laminaria*, para obtener sodio y potasio. Así, las algas que tuvieron gran demanda fueron aquellas conocidas como "kelp" o algas grandes como *Laminaria*, *Saccorhiza*, *Fucus* y *Ascophyllum*. Sin embargo, cuando se descubrieron los depósitos de nitratos en Chile, la industria de las algas declinó, pero durante la Primera Guerra Mundial, la demanda de potasio y fertilizantes se elevaron tan rápidamente que la colecta y procesamiento de mantos algales, tales como *Macrocystis* y *Laminaria* se reanudaron (Dawes, 1986).

Se considera a Stanford (1880, citado por Black, 1948) el pionero en la industria del ácido algínico ya que dio un enfoque diferente al uso de las algas con el fin de desarrollar sus aplicaciones; pero la compañía que él había formado fracasó. Años mas tarde Krefting (1896, citado por Mena-Mullerid, 1971), logró la comercialización parcial de éste producto, sin embargo, la producción a nivel industrial empezó hasta 1929 por la compañía Kelco de San Diego, California, E.U.A..

En tiempos más recientes, Merck y Co., Inc., adquirieron y fusionaron las compañías Kelco y las Industrias de Alginato Ltd. El mayor desarrollo del procesamiento industrial de algas café que surgió fue en la República Popular de China (Clare, 1993).

Parte de la información básica sobre el proceso de extracción del alginato se ha obtenido de las primeras patentes, las cuales incluyen el proceso de preextracción y/o la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico como las de Thornley y Walsh (1931, citado por McHugh, 1987);

Le Gloahec y Herter (1938); Clark y Green (1936); Green (1936); Clark y Steiner (1949); Secconi (1967).

A partir de entonces, se han realizado una gran variedad de investigaciones encaminados a la obtención de un proceso mejorado para la extracción del alginato; estudios que conllevan a realizar variaciones desde la hidratación del alga, cuando esta se emplea seca, hasta el secado del producto final (alginato). Como por ejemplo Bashford, *et al.* (1950), Haug (1964) y Myklestad (1968), plantearon la transformación del ácido algínico insoluble a alginato soluble, mediante el empleo de dos etapas básicas de intercambio iónico.

Myklestad (*op cit.*) llevó a cabo estudios en la etapa de preextracción, mediante un sistema de flujo contínuo utilizando *Laminaria hyperborea* y *Laminaria digitata*, con la finalidad de determinar el proceso de intercambio iónico Ca^{++}/H^{+} ; encontrando que este sigue una reacción de primer orden y que depende de factores tales como la concentración de ácido, tamaño de las partículas del alga, la velocidad de agitación y tiempo de residencia del ácido.

Duville *et al.* (1974) estudió la etapa de preextracción ácida en *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia fuscescens*, variando la concentración de ácido y el tiempo de residencia en este, evidenciando la influencia del tratamiento ácido sobre la extracción alcalina.

McHugh, (*op cit.*) menciona que un tratamiento con ácido antes de la extracción alcalina es conveniente ya que remueve los compuestos fenólicos, los cuales son causantes del color oscuro en el producto final, además de que se tiene menor pérdida de viscosidad del alginato durante la

extracción, y cita que Clark y Green (1936) fueron los primeros en usar este pretratamiento.

En la actualidad, los métodos empleados por las distintas empresas para la extracción del ácido algínico de las algas varían ligeramente. Por ejemplo, Kelco es la única que utiliza algas húmedas, lo cual abarata el proceso de extracción, puesto que se efectúa en las proximidades de la zona de recolección. La mayoría de los demás productores importantes tienen que recurrir a las algas secas, porque el transporte de algas húmedas a grandes distancias no es factible tanto desde el punto de vista técnico como económico (CCI, 1981).

Aunque el proceso general de obtención del ácido algínico y sus sales es conocido, a nivel industrial no se revelan los secretos de su elaboración. En general, el proceso para la obtención del ácido algínico es el siguiente:

a) Hidratación.- El objetivo principal es el de reducir la coloración del alginato, mediante una reacción del formaldehído con los compuestos fenólicos, haciendolos insolubles evitando así una polimerización durante la etapa de extracción, y al mismo tiempo abatir la carga de microorganismos en la superficie del tejido del alga.

b) Preextracción ácida.- En las algas café el ácido algínico está presente principalmente como una sal de calcio del ácido algínico, ya que también se encuentran sales de magnesio, potasio y sodio . El objetivo de la etapa es convertir las sales insolubles de calcio y magnesio a alginato de sodio soluble. Si el alga es tratada con un álcali (generalmente carbonato de sodio), entonces el proceso necesario para la extracción, es un intercambio iónico.

$$\underset{\text{insoluble}}{Ca\,(Alg)_2} + 2Na^+ \rightarrow \underset{\text{soluble}}{2NaAlg} + Ca^{++}$$

Sin embargo, se ha demostrado que se obtiene una extracción más eficiente al emplear un segundo método, en donde las algas son tratadas con un ácido mineral diluido.

$$\underset{\text{insoluble}}{Ca\,(Alg)_2} + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{insoluble}}{2HAlg} + Ca^{++}$$

El alginato de calcio es convertido a ácido algínico y este es más fácilmente extractado con un álcali, que el alginato de calcio original, obteniéndose un producto más claro y además reduce la perdida de viscosidad durante la extracción.

c)Extracción alcalina.- El propósito es convertir el alginato a su forma soluble de manera que pueda ser separado del alga. Este paso puede ser usado para controlar la viscosidad del producto final. Mayores temperaturas y tiempos prolongados conducen a un rompimiento de las cadenas de los ácidos urónicos dando lugar a un alginato de sodio de baja viscosidad.

$$\underset{\text{insoluble}}{Halg} + 2Na^+ \rightarrow \underset{\text{soluble}}{2NaAlg} + H^+$$

d) Separación de partículas.- El alginato de sodio debe ser separado de los residuos de alga insoluble en álcali, los cuales son principalmente celulosa. Para esta etapa se pueden implementar varios sistemas: 1) Flotación, mediante el empleo de un floculante; 2) Centrifugación, pero la claridad de la solución resultante es generalmente pobre; y 3) Filtración, mediante un filtro rotatorio al vacío con el cual se obtiene un nivel de claridad lo suficientemente bueno como para su aplicación en productos alimenticios.

e) Precipitación de la solución clarificada:

i) Precipitación con cloruro de calcio La precipitación con calcio se hace por adición de la solución clarificada de alginato de sodio a una solución de cloruro de calcio, el alginato de calcio puede ser precipitado en forma de fibras, las cuales pueden ser drenadas en un tamiz y posteriormente pasar a la etapa de blanqueado.

$$\underset{\text{soluble}}{2NaAlg} + 2CaCl \rightarrow \underset{\text{insoluble}}{Ca(Alg)_2} + 2\,NaCl$$

ii) Precipitación en ácido algínico.- Existe un segundo proceso en el cual se excluye la etapa de precipitación con cloruro de calcio, precipitándose directamente la solución clarificada con un ácido mineral dando lugar a el ácido algínico. Este proceso tiene algunas desventajas, ya que cuando se precipita el ácido algínico, se obtiene un producto gelatinoso que es muy difícil de separar y las perdidas son mayores que al precipitar con cloruro de calcio.

$$\underset{\text{soluble}}{2NaAlg} + 2H^{+} \rightarrow \underset{\text{insoluble}}{2HAlg} + Na^{++}$$

f) Blanqueado.- Dependiendo del alga, de la etapa de hidratación y preextracción, se puede obtener un producto con poco color, sin embargo, para un alginato de alta calidad es muy importante el color por lo que es necesario llevar a cabo un blanqueado cuando el alginato está en forma de fibra como alginato de calcio, ya que este es mas resistente a la degradación.

g) Conversión de alginato de calcio en ácido algínico.- El propósito de esta etapa es obtener un material fibroso de ácido algínico, el cual puede ser fácilmente separado del agua. En esta etapa se puede controlar la viscosidad que producirá el alginato, variando las condiciones, limitando el intercambio iónico. Si se deja mayor cantidad de calcio se tendrá mayor viscosidad.

$$\underset{\text{insoluble}}{Ca\,(Alg)_2} + 2H^{+} \rightarrow \underset{\text{insoluble}}{2HAlg} + Ca^{++}$$

h) Conversión de ácido algínico en alginato de sodio.- En la práctica el ácido algínico es prensado hasta un 25% de sólidos y es suspendido en alcohol, mezclándose con carbonato de sodio, en una cantidad adecuada para obtener una pasta. El alginato de sodio en cuanto se forma, entra en solución, con la poca cantidad de agua presente, resultando en una pasta pesada. Sin embargo, si el ácido algínico contiene menos del 25% de sólidos, la pasta resultante es muy fluida. La neutralización puede ser fácilmente controlada y el producto ser homogéneo (McHugh, 1987).

En México se han hecho algunos estudios, con el objeto de reducir el consumo de agua potable en el proceso de extracción de alginatos, tal es el caso del estudio elaborado por Casas-Valdez (1982), quien comparó el rendimiento del alginato, al usar agua de mar en la etapa de hidratación de las algas *M. pyrifera* empleando formaldehído al 1% y en la etapa de conversión a ácido algínico usando ácido clorhídrico 0.2N. Estos resultados demostraron que es posible usar agua de mar en el tratamiento con formaldehído obteniendo un 3.74% menos de alginato que al usar agua potable; así mismo se observa que también es posible el uso de agua de mar en el tratamiento ácido, ya que no encontró una diferencia significativa en el rendimiento, sin embargo, no analizó el efecto del tratamiento sobre la calidad del producto.

Ortega-Ceseña y Zaragoza-García (1983) realizaron un estudio con *M. pyrifera* en donde uno de los objetivos fue usar agua de mar en dos etapas diferentes en el proceso de extracción de alginato: (a) en la preparación de ácido, el cual se emplea en el pretratamiento ácido y (b) durante la etapa de extracción alcalina, así mismo se efectuaron pruebas, combinando el uso de agua de mar y agua

destilada en diferentes proporciones. Encontrando que es factible la utilización de agua de mar en el pretratamiento ácido, con una ligera merma en la eficacia de extracción y calidad del producto. Pero en la etapa de extracción alcalina encontraron que no es posible usar agua de mar, ya que la presencia de calcio desplaza al sodio de la molécula del alginato, transformándola en alginato de calcio, que al ser insoluble se mantiene dentro de la pared celular de las algas imposibilitando su extracción.

De igual forma Hernández -Carmona y Aguirre-Vilchis (1987), analizaron el uso del agua de mar en la preparación del ácido que se usa en la etapa de preextracción durante el proceso de obtención de alginatos, mediante la técnica de flujo continuo, sus resultados muestran una disminución en el rendimiento del alginato y un comportamiento impredecible del intercambio de Ca^{++}/H^{+}, cuando se usa agua de mar.

Hernández-Carmona *et al.* (1992) llevaron a cabo un estudio sobre la recirculación del ácido residual en la etapa de preextracción, mediante flujo continuo en el proceso de obtención de alginato de sodio empleando muestras de *M. pyrifera*. El número de recirculaciones fueron seis, observandóse que a partir de la cuarta recirculación disminuye considerablemente el porcentaje de iones calcio intercambiados; cambia la cinética de la reacción y disminuye significativamente el rendimiento de alginatos, por lo que concluyen que el ácido residual puede ser recirculado hasta tres veces teniendo un ahorro de agua del 75%, y de 60% en el consumo de ácido clorhídrico concentrado.

Reyes-Tisnado *et al.* (1992), llevaron a cabo un estudio sobre la reducción del consumo de agua potable mediante recirculaciones del ácido residual, primero en la etapa de preextracción en flujo continuo y después en la etapa de precipitación en el proceso de extracción de alginatos a partir de

M. pyrifera, en la primer etapa se empleó una solución de ácido clorhídrico de 0.2N, encontrando que es posible recircular el ácido residual hasta tres veces teniendo un ahorro de agua del 25% y un ahorro de ácido clorhídrico concentrado de 56.25%; mientras que en la segunda etapa el ahorro de agua fue del 50%.

Arvizu-Higuera *et al.* (1995), estudiaron la preextracción ácida del proceso de producción de alginatos en dos etapas, empleando muestras de *M. pyrifera*. En la primera etapa se varió la concentración del ácido clorhídrico (de 0.2N a 0.006N), encontrando que es posible trabajar con una concentración mínima de 0.05N sin afectar la calidad del alginato. En la segunda etapa se comparó el sistema de flujo continuo bajo las condiciones establecidas en la primera etapa, con un segundo sistema que es de tres cargas y utilizando una solución de ácido clorhídrico 1N. Se encontró que el uso del segundo sistema reduce el consumo de agua en un 25% y el consumo de ácido en un 85.9%, en comparación con el primer sistema.

En la industria del papel es posible recircular el agua de 60 a 80% después de una etapa de floculación y decantación. Las aguas residuales de las industrias agrícolas y alimenticias presentan contaminación esencialmente orgánica y biodegradable y una tendencia general hacia la acidificación y una rápida fermentación. Su tratamiento fundamental es biológico e intercalado con sistemas de decantadores-espesadores, con el fin de reducir el contenido de materia en suspensión en el agua (Degremont, 1979, citado por Reyes-Tisnado, 1991).

3. JUSTIFICACIÓN

Los estudios realizados hasta el momento para reducir el consumo de agua, en el proceso de extracción de alginatos, han abordado la posibilidad de sustituir en forma parcial o total el agua potable por agua de mar. Posteriormente se investigó la recirculación de líquidos residuales en la etapa de preextracción, sin embargo, el proceso de extracción para la obtención de alginatos a nivel laboratorio que se ha empleado se diferencia con la técnica aplicada en este estudio, en que: a) la etapa de preextracción se realizaba mediante un sistema de flujo continuo; b) la etapa de extracción se hacia en frío (24°C), y por un tiempo de mas de 10 horas; y c) se usaban otros reactivos y diferentes concentraciones de los mismos.

En la actualidad se cuenta con una tecnología para la producción de alginatos basada en una serie de estudios en los que se realiza la etapa de preextracción (Arvizu-Higuera *et al.*, 1995; Arvizu-Higuera *et al.*, 1996; Arvizu-Higuera *et al.*, 1997; Hernández-Carmona *et al.* Patente en trámite). Con base en esta metodología y a los estudios realizados sobre la recirculación de líquidos residuales, se planteó para éste estudio el llevar a cabo siete ensayos experimentales para determinar la factibilidad de la recirculación de agua acidulada residual en la etapa de preextracción y en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, a nivel laboratorio y en base a los resultados obtenidos, posteriormente experimentar a nivel planta piloto.

Con este estudio se pretende reducir el consumo de agua potable y de ácido clorhídrico, abaratando así los costos de producción durante el proceso de extracción de alginatos. Otro punto importante es el tiempo que dura la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido

algínico por lo que se determinará si es posible reducir el número de lavados ácidos, sin que se vea afectada la calidad y rendimiento del producto final. En base a esto también se reducirá el volumen de líquido residual del proceso, debido a la recirculación de los líquidos residuales o bien a la disminución en el número de lavados, con lo cual se podría abaratarar el costo por tratamiento de desechos.

4. OBJETIVO GENERAL

Minimizar el consumo de agua potable en el proceso de extracción de alginatos, mediante recirculaciones de los ácidos residuales en las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico, implementando diferentes técnicas de recirculación, o bien reduciendo el número de lavados en la etapa de preextracción.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar el efecto en el rendimiento y calidad del alginato obtenido al recircular agua acidulada en contracorriente y en línea durante la etapa de preextracción y en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico.

- Determinar el efecto en el rendimiento y calidad del alginato obtenido al reducir el número de lavados en la etapa de preextracción: dos lavados ácidos, un lavado ácido y sin ningún lavado ácido.

- Determinar el efecto de incrementar el volumen de ácido, empleado en la etapa de preextracción.

5. METODOLOGÍA

La obtención de alginatos se hizo de acuerdo al proceso general descrito por Hernández-Carmona *et al.* (patente en trámite). En todos los casos se usaron 10 g de algas secas y molidas colectadas en Mayo de 1992 en Bahía Tortugas, B.C.S., y cada experimento se llevó a cabo por lo menos por triplicado.

1.-**Hidratación:** Colocar las algas secas y molidas en un vaso de precipitado e hidratar con una solución de formaldehído al 0.1%, empleando 3 partes de solución por una parte de alga seca y dejar en reposo durante 12 horas. Filtrar la solución en una tela de manta.

2.-**Preextracción (lavados ácidos):** Colocar las algas en un vaso de precipitados con 150 ml de agua y ajustar a un pH de 4 empleando HCl permitiendo que permanezca en agitación durante 15 min, filtrar y prensar, esta operación se repite dos veces más.

3.- **Extracción:** Colocar las algas en un vaso de precipitado con 250 ml de agua y adicionar una solución de carbonato de sodio al 10% hasta lograr un pH de 10 en la solución, colocandola en baño María a 80°C con agitación constante durante dos horas.

4.- **Dilución:** Diluir la pasta con agua destilada hasta 800 ml y agitar hasta homogeneizar la solución.

5.- **Filtración:** Filtrar la solución al vacío, empleando tierra de diatomeas como filtro ayuda y filtros

de poro abierto (UF100).

6.- **Precipitación en alginato de calcio:** Para precipitar el alginato que contiene la solución clarificada, utilizar una solución de cloruro de calcio al 10%, agregando 1.5 g de calcio por 1 parte de alginato, manteniendo una agitación vigorosa para que se formen fibras pequeñas. Al término de la precipitación filtrar el alginato de calcio utilizando una manta.

7.- **Conversión del alginato de calcio en ácido algínico:** Colocar las fibras de alginato de calcio en un vaso de precipitados, suspender en 200 ml de agua y se agrega HCl hasta lograr un pH de 2, manteniendo una agitación constante durante 15 min. Posteriormente filtrar el ácido residual y tratar las fibras de la misma manera dos veces mas a un pH de 1.8.

8.- **Conversión en alginato de sodio:** Suspender las fibras del ácido algínico en 150 ml de una solución de alcohol-agua 1:1, y añadir lentamente carbonato de sodio, manteniendo una agitación constante, hasta lograr un pH de 7 en la solución, posteriormente dejar 2 h en agitación. Al término de la reacción filtrar el alginato de sodio, prensar y separar las fibras.

9.- **Secado:** Colocar las fibras de alginato de sodio en una estufa a 50°C, hasta peso constante, pasarlas a un desecador y posteriormente pesar.

5.1.- Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente de la preextracción ácida, en la misma etapa.

Para llevar acabo este experimento fue necesario realizar el proceso de extracción de acuerdo al proceso general descrito por Hernández-Carmona *et al.* (patente en trámite) para obtener un control, guardándose el agua acidulada del segundo y tercer lavado de la etapa de preextracción. Con lo que se obtuvo un agua acidulada residual con un uso.

Se inició un nuevo proceso de extracción hidratando las algas y se pasaron a la etapa de preextracción, utilizando el agua acidulada del proceso control de la siguiente forma: en el primer lavado las algas se colocaron en un vaso de precipitado con el agua acidulada residual del segundo lavado del proceso control (agua acidulada con un uso, arriba mencionado), ajustando el volumen a 150 ml con agua destilada, bajando el pH a 4 con HCl 1N y agitación por 15 min y posteriormente se drenó el agua acidulada. En el segundo lavado se utilizó el agua acidulada del tercer lavado del proceso control (agua acidulada residual con un uso, arriba mencionado), ajustando nuevamente el volumen a 150 ml con agua destilada y se llevó a pH 4 con HCl y agitación por 15 min, se drenó el agua acidulada (que ahora tiene dos usos) y se conservó. Las algas se colocaron en el vaso de precipitado para realizar el tercer lavado ácido, empleando 150 ml de agua destilada, se ajustó el pH a 4 dejando nuevamente 15 min en agitación. Las algas se filtraron y se obtuvo un agua acidulada con un uso (Fig. 2). Se continuó con el proceso de obtención de alginatos, al final se llevó a cabo el análisis de control de calidad.

Se inició un tercer proceso de extracción, el cual sería el experimental en donde la preextracción se llevó a cabo simulando un sistema en contra corriente, en el que el agua acidulada se desplaza en un sentido y las algas en otro. Una vez hidratadas las algas se realizó el primer lavado ácido en donde

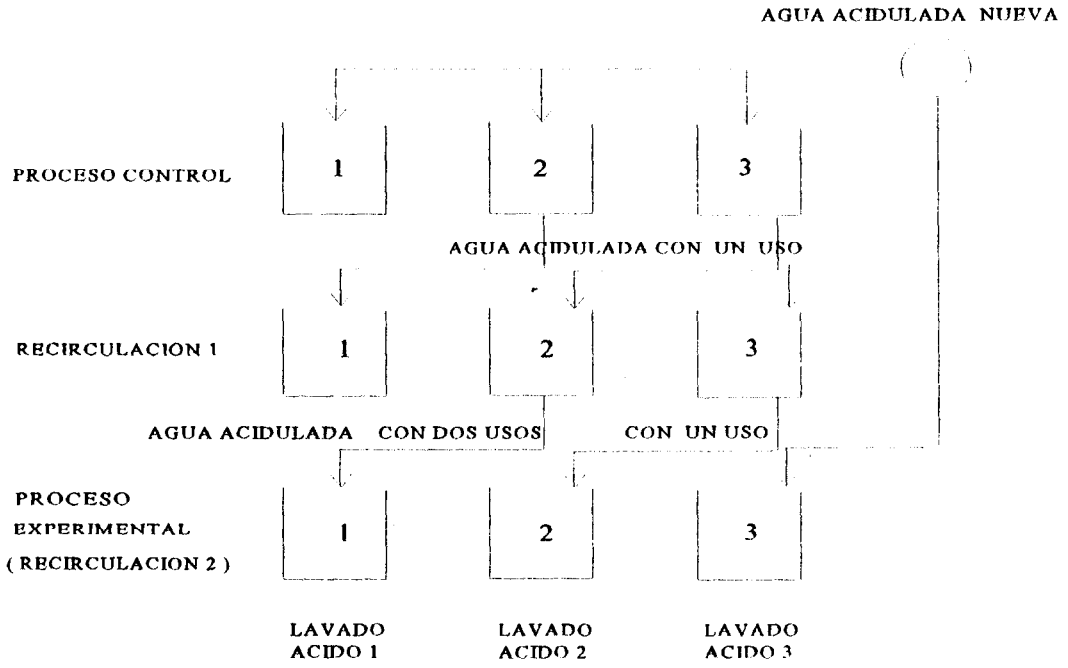

Figura 2. Sistema de recirculación de agua acidulada residual en la etapa de preextracción

se reutilizó el agua acidulada con dos usos. Para el segundo lavado se empleó el agua acidulada con un uso, para el tercer lavado se empleó ácido preparado en agua destilada (Fig. 3). En cada caso se utilizó el agua acidulada residual, y se ajusto con agua destilada a 150 ml, se llevó a pH 4 con HCl 1N y con agitación durante 15 min.

Para observar el efecto del incremento secuencial en el número de recirculaciones en la muestra, todos los tratamientos se sometieron al resto del proceso de obtención de alginato y se determinó el

rendimiento y su calidad en términos de viscosidad, color y turbidez.

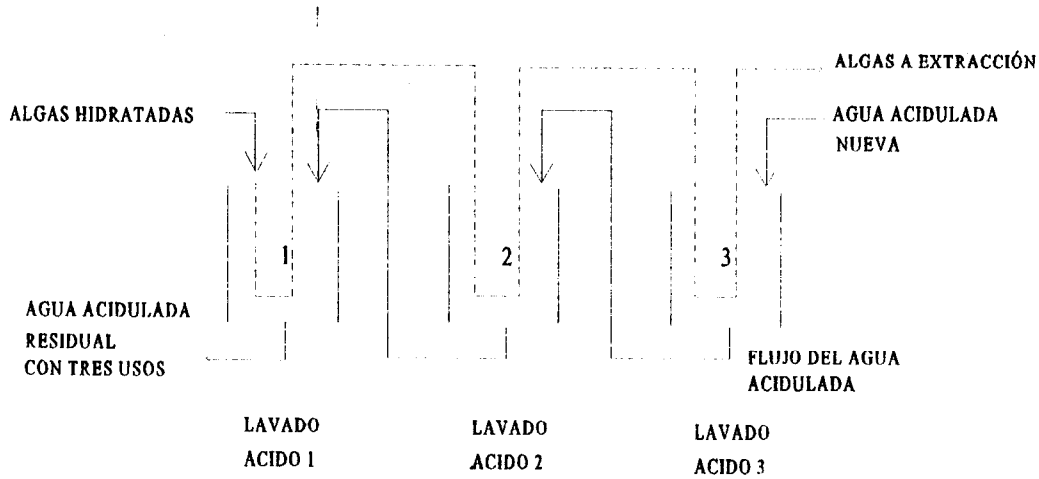

Figura 3. Sistema de contracorriente en la etapa de preextracción: el agua acidulada residual fluye de derecha a izquierda mientras que las algas fluyen de izquierda a derecha.

NOTA: En todos los experimentos consecutivos, en cada una de las etapas se tomaron muestras del agua acidulada residual de todos los procesos de extracción que se realizaron, se les midió el volumen final y pH, se les determinó la concentración de iones calcio.

En los experimentos 1, 2, 3 y 4 el volumen del líquido residual utilizado en cada recirculación es menor al obtenido realmente, esto es, por ejemplo para realizar el primer lavado se requiere de 150 ml de agua destilada y el líquido residual obtenido después del lavado fue de 145 o 195 ml (según el experimento), de aquí se tomaron 40 ml para el análisis de durezas, con lo que el nuevo volumen fue de 105 o de 155 ml siendo así que el volumen de agua destilada necesaria para llevar nuevamente a 150 o 200 ml fue de 45 ml y no de 5 ml lo que representa un reemplazo del 30%.

5.2.- Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la etapa de conversión del alginato de calcio en ácido algínico, en la misma etapa.

Así como en el experimento anterior, fue necesario llevar a cabo un proceso de extracción completo para tomarlo como control y un segundo proceso de extracción para la preparación del agua acidulada residual, que simulan esta etapa en contracorriente como se ilustra en la figura 4. Para llegar a esta etapa se llevó a cabo la hidratación, preextracción, extracción, filtración y precipitación, como se describe en el proceso de Hernández, *op cit*. En este caso el agua acidulada residual que se conserva para la recirculación, corresponden a el agua mas ácido empleado para convertir las fibras de alginato de calcio a ácido algínico, que se obtienen después de la precipitación con cloruro de calcio.

Para llevar a cabo los tres lavados secuenciales del proceso experimental, se realizó lo siguiente: en el primer lavado las fibras del alginato de calcio se transfirieron a un vaso de precipitado y se reutilizó el agua acidulada residual con dos usos, para el segundo lavado se empleo el agua acidulada residual de un uso y el tercer lavado se realizó con agua destilada. Para el primer y segundo lavado fue necesario ajustar el volumen a 200 ml con agua destilada. Los pHs se ajustaron a 2 (primer lavado) y 1.8 (segundo y tercer lavado), con HCl 1N manteniéndolos en agitación durante 15 min, simulando un sistema en contracorriente, en el que el agua acidulada residual se desplaza en un sentido y las fibras de alginato de calcio en otro, como se muestra en la figura 5.

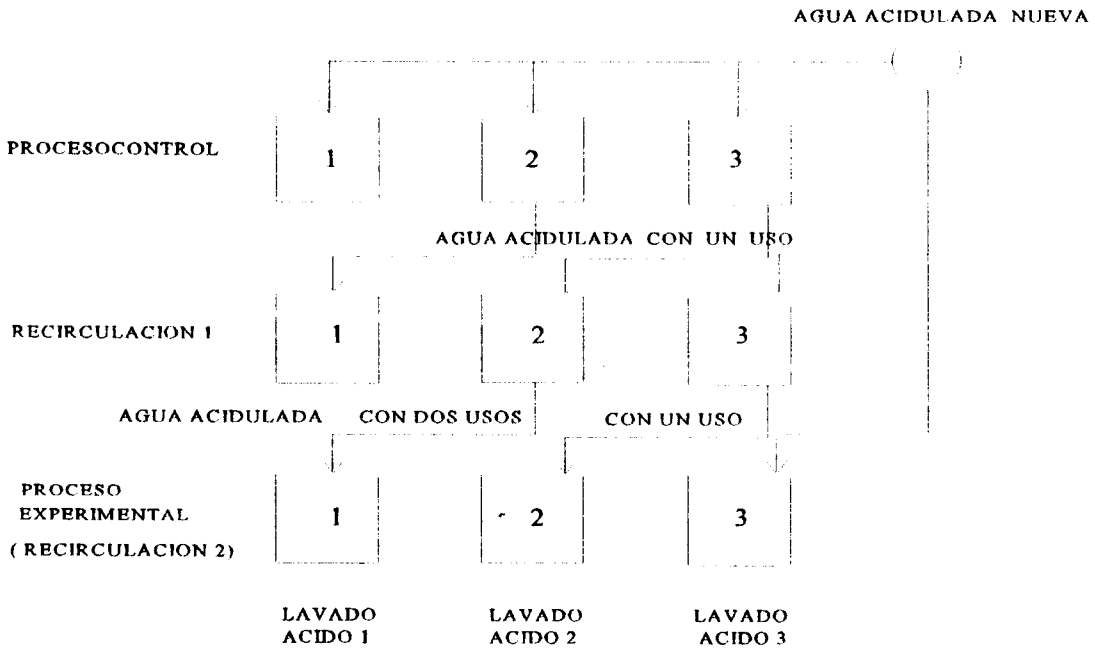

Figura 4. Sistema de recirculación del agua acidulada residual en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico.

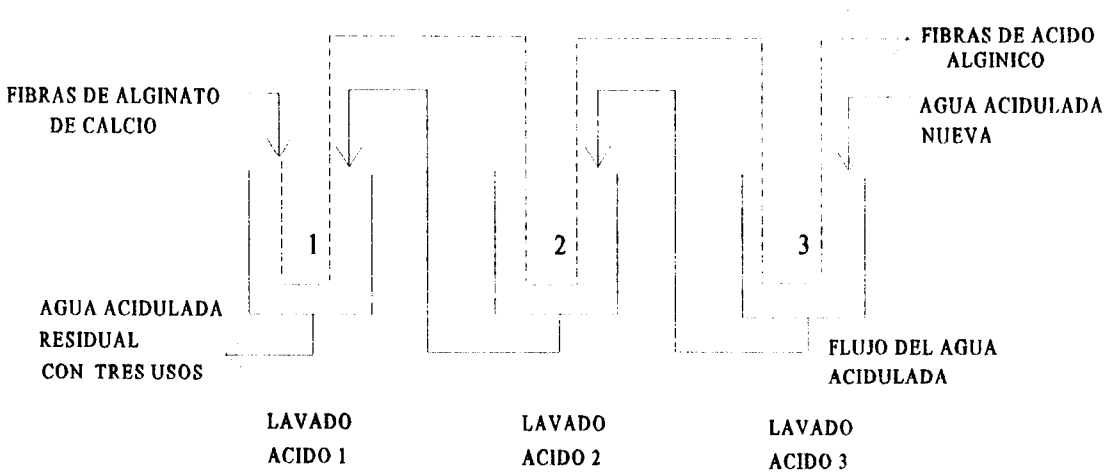

Figura 5. Sistema de contracorriente en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico: el agua acidulada residual fluye de derecha a izquierda, mientras que las fibras de alginato fluyen de izquierda a derecha.

5.3.- Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso.

En este experimento, se siguió un tratamiento similar al descrito en los experimentos 1 y 2, con la diferencia de que se acoplaron en un mismo proceso, es decir, se simuló el sistema en contracorriente en la etapa de preextracción y se continuó el proceso llegando así a la etapa de conversión en ácido algínico, en donde también se simuló la condición de recirculación del agua acidulada residual en contracorriente (Fig. 6). Se realizaron tres tratamientos, el primero fue para el control, en el segundo tratamiento se recirculó el agua acidulada en el primero y segundo lavado (agua acidulada residual obtenida del segundo y tercer lavado ácido del proceso control). De igual forma en el tercer tratamiento se recirculo el agua acidulada residual en el primero y segundo lavado ácido(agua acidulada residual con dos usos y agua acidulada residual con un uso respectivamente). En todos los procesos el tercer lavado fue con agua destilada.

5.4.- Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en línea en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso de extracción.

Se llevó a cabo la recirculación de agua acidulada residual en la etapa de preextracción y en la etapa de conversión en ácido algínico, el sistema empleado en este experimento consistió en que el agua acidulada de ambas etapas se recirculo hacia el mismo vaso, simulando una recirculación en línea, esto

es, el agua acidulada del lavado uno se recuperó y se depositó en un vaso de precipitado y posteriormente fue reutilizado en cada tratamiento del lavado uno, lo mismo se hizo para el lavado dos y tres (Fig. 7).

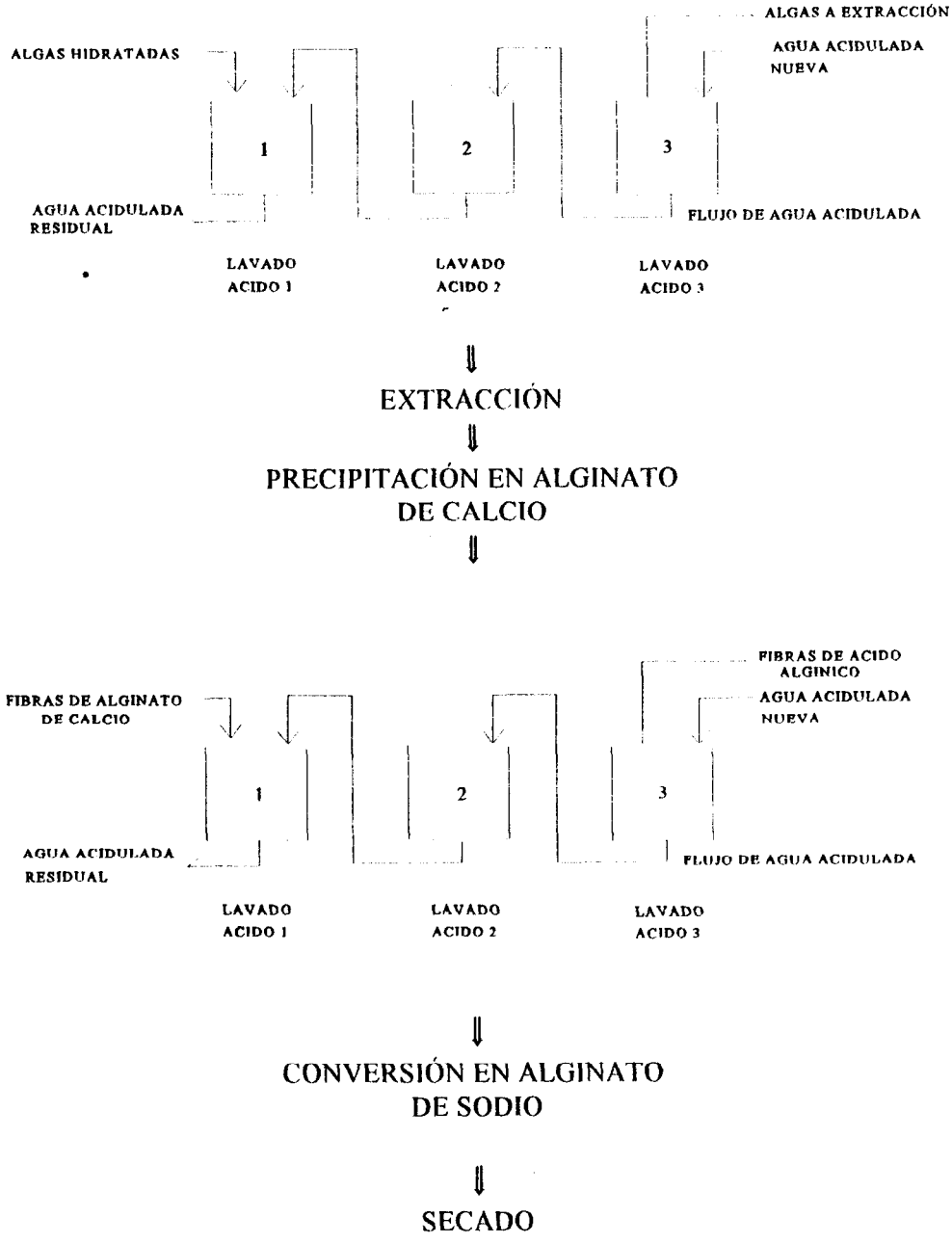

Figura 6. Sistema de contracorriente llevado a cabo en la etapa de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico.

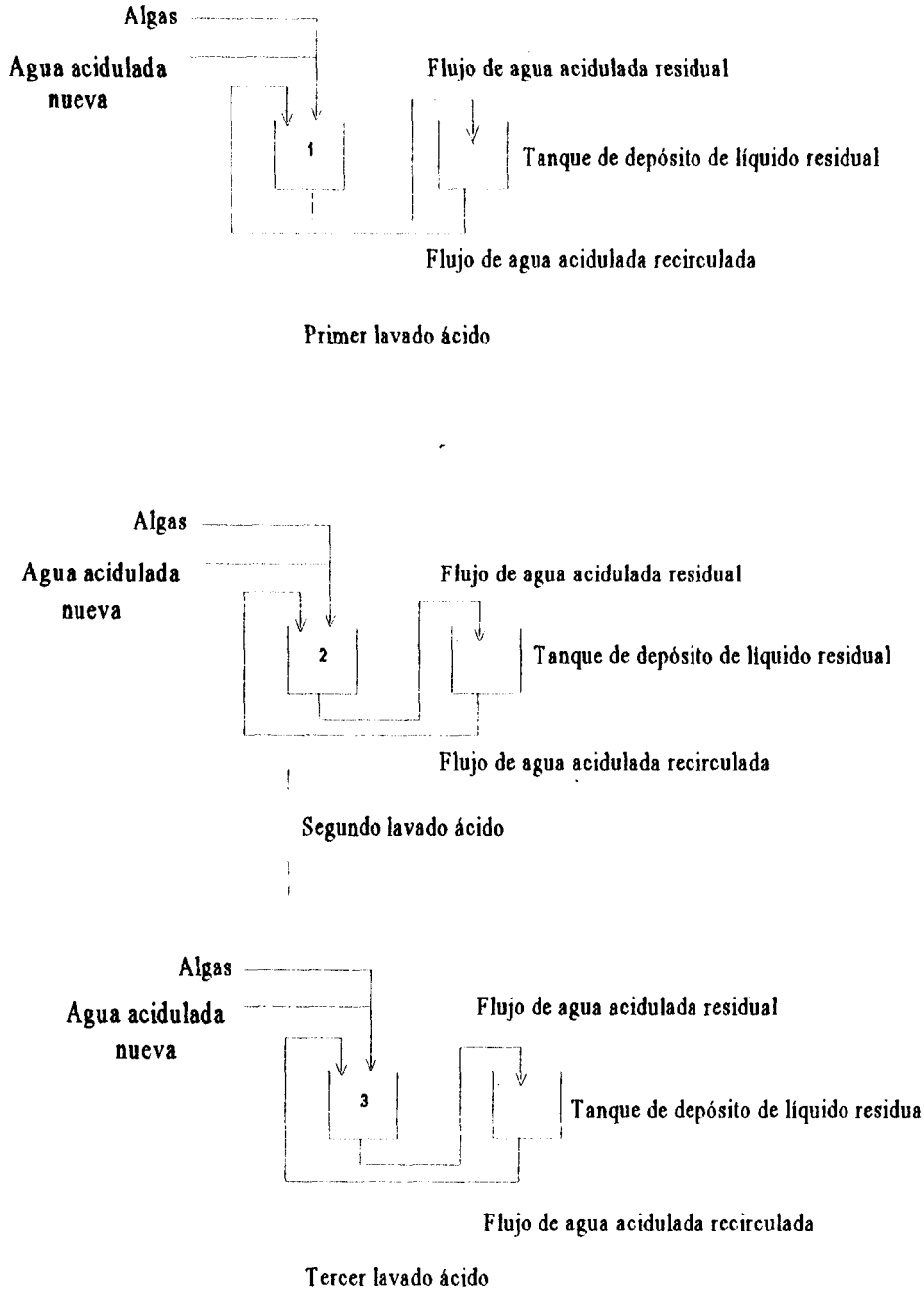

Figura 7. Recirculación de agua acidulada en línea en la etapa de preextracción y en la conversión de alginato de calcio en ácido algínico.

Para lograr esta simulación en la etapa de preextracción, se montaron tres series de muestras en línea para los lavados ácidos 1, 2 y 3. Después de tratar las algas en cada lavado, la muestra continuó hasta la obtención de alginatos y el agua acidulada residual se empleo para tratar la siguiente muestra de algas.

En cada recirculación se adicionó agua suficiente para mantener un volumen total de 150 ml, ajustando el pH a 4 con HCl 1N, con agitación durante 15 min este procedimiento se continuó hasta un total de 11 recirculaciones en línea (Fig. 8).

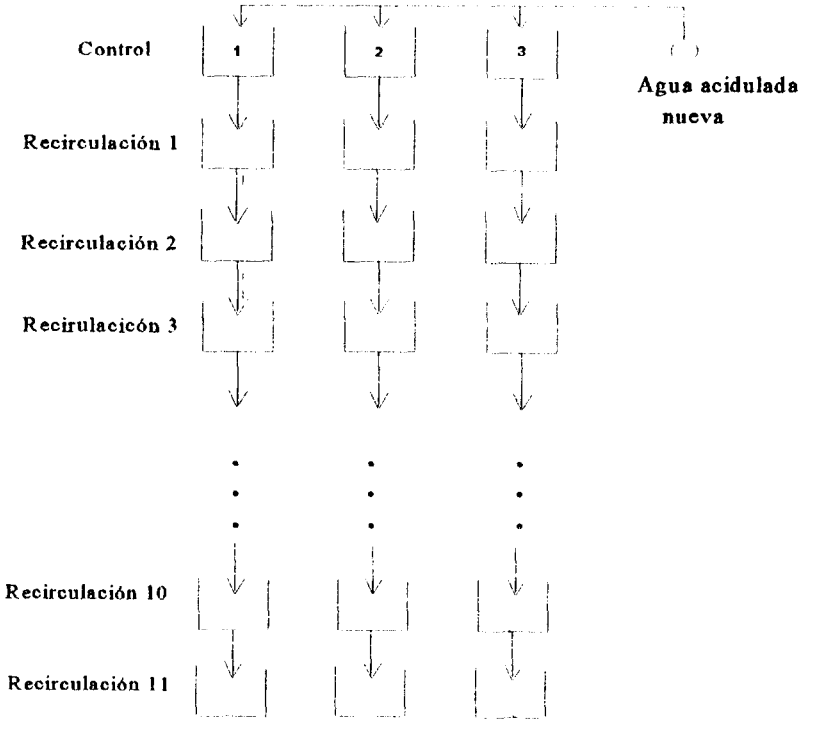

Figura 8. Agua acidulada recirculada en 11 ocasiones en forma lineal llevada a cabo en la etapa de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico.

Para la etapa de conversión de alginato de calcio a ácido algínico se preparó el mismo sistema como el que se describió en la etapa de preextracción. Las fibras se trataron con 200 ml de solución ácida a pH 2 en el primer lavado y a pH 1.8 en el segundo y tercer lavado, manteniendo una agitación durante 15 min. Como en el caso anterior, el agua acidulada se recuperó para ser reutilizada en la siguiente carga hasta un total de 11 recirculaciones en línea.

5.5.- Efecto de la recirculación de agua acidulada residual hasta la cuarta recirculación en línea, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, sin reemplazo de agua, efectuadas en un mismo proceso de extracción.

Este experimento se realizó de la misma forma en que se describió el experimento 4, con la diferencia de que en éste caso el proceso se detuvo en la cuarta recirculación y no se tomaron muestras del agua acidulada residual, solo se tomó la muestra en la última recirculación, con el fin de evitar el efecto del reemplazo del volumen de agua acidulada tomada para los análisis, ya que éste representa el 30% del volumen total y puede en cada tratamiento, enmascarar el efecto de la recirculación.

Con el agua acidulada residual de la última recirculación se analizaron las variables descritas en el experimento 4 y en cada recirculación se determinó el rendimiento de alginato de sodio, su viscosidad, color y turbidez.

5.6.- Efecto del número de lavados ácidos en la etapa de preextracción: tres lavados (control), dos lavados, un lavado y sin tratamiento.

Típicamente en esta etapa del proceso general de extracción de alginatos se llevan a cabo tres lavados ácidos, en este experimento se realizó una reducción gradual del número de lavados ácidos, hasta llegar a cero, esto es, tres lavados (control), dos lavados, un lavado y sin lavado.

Como en otros casos las algas se colocaron en 150 ml de agua destilada y se ajusto a pH 4 con HCl 1N, con agitación durante 15 min. La muestra se filtró, y a los líquidos residuales se les realizó el respectivo análisis. El alga se sometió al resto del proceso de obtención de alginatos y se determinó el rendimiento y su calidad en términos de viscosidad, color y turbidez.

5.7.- Efecto de llevar a cabo un solo lavado ácido empleando el volumen de ácido requerido en uno, dos y tres lavados ácidos en la etapa de preextracción.

Para este experimento se llevó a cabo un lavado ácido de 15 min, variando el volumen de ácido y pasando posteriormente las algas a la etapa de extracción. Se realizaron tres tratamientos, colocando las algas en un vaso con 150 ml de agua, en el primero el lavado ácido se llevó a cabo con el volumen de ácido requerido en un lavado, ajustando el pH a 4, en el segundo tratamiento se agregó el volumen de HCl 1N requerido en dos lavados ácidos; para el tercer tratamiento se agregó el HCl que se requiere en tres lavados ácidos. La muestra continuo con el proceso de extracción de alginatos para determinar si hubo algún efecto en el rendimiento y calidad del alginato obtenido.

5.8. Análisis del agua acidulada residual.

5.8.1. Determinación de iones calcio.

Para la determinación de la concentración de iones calcio en el agua acidulada residual se empleó el método de Schwarzenbach, 1960 (citado por Haug, 1964). En todos los casos se tomó una alícuota de 10 ml de la muestra y se colocó en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml; se le agregó 50 ml de agua destilada; 2 a 3 ml de buffer a pH 10 y eriocromo negro T como indicador, y se tituló con EDTA 0.1N. La concentración en miligramos de iones calcio (como $CaCO_3$ y como $CaCl_2$) se estimó con la siguiente relación:

Cálculos para la etapa de preextracción:

$$\text{ppm Ca} = \frac{(\text{N del EDTA})(\text{ml EDTA})(\text{mEq. del } CaCO_3)(10^6)}{(\text{Volumen de alícuota})}$$

$$\text{mg Ca} = \frac{(\text{ppm } Ca^{++})(\text{Volumen total de la muestra})}{1000 \text{ ml}}$$

Cálculos para la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido alginico:

$$\text{ppm Ca} = \frac{(\text{N del EDTA})(\text{ml EDTA})(\text{mEq. del } CaCl_2)(10^6)}{(\text{Volumen de alícuota})}$$

$$\text{mg Ca} = \frac{(\text{ppm } CaCl_2)(\text{Volumen total de la muestra})}{1000 \text{ ml}}$$

5.8.2. Determinación de pH y volumen de agua acidulada residual.

Una vez colectado el ácido residual de cada lavado, se le midió el pH directamente con un potenciómetro digital Orión modelo 701. En cuanto al volumen, este fue medido con una probeta de 250 ml.

5.9. Rendimiento y calidad del alginato

5.9.1. Determinación del rendimiento.

A partir de 10 g de alga seca, molida y tratada, se determinó el porcentaje de alginato de sodio de acuerdo a la siguiente relación:

$$\% \text{ Alginato} = (Wp/Wo) * 100$$

Wp = peso del alginato seco en g.

Wo = peso de la muestra en g.

5.9.2. Determinación del pH y la viscosidad.

Se preparó una solución de alginato de sodio al 1% y se ajustó a una temperatura de 22°C para determinar su pH en un potenciómetro digital Orion modelo 701, así como la viscosidad empleando un viscosímetro Brookfield LVT con la aguja adecuada a 60 rpm. Posteriormente se hizo una segunda lectura después de agregar 0.5% de hexametafosfato de sodio como secuestrante de calcio para determinar la diferencia de viscosidad.

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

5.9.3. Determinación del color y turbidez.

Para la medición de color se realiza en base a una comparación visual con estándares de color, los cuales han sido previamente preparados de acuerdo a las especificaciones internas del laboratorio de la Planta Piloto de Producción de Alginatos en el CICIMAR. Los valores normales varían de 1 a 4.

De igual manera la turbidez se estima en base a una comparación visual con estándares de turbidez, preparados con silicato de magnesio analítico, los cuales han sido previamente preparados de acuerdo a las especificaciones internas del laboratorio de la Planta Piloto de Producción de Alginatos. Los valores normales varían de 1 a 4.

5.9.4. Análisis estadístico

Para comparar los promedios de rendimiento se sometieron a una prueba t-Student con un nivel de significancia del 95% ($p < 0.05$).

Para determinar si existe diferencia significativa en los valores de viscosidad entre los tratamientos, se empleó un análisis de variancia de una vía con un nivel de significancia de $p < 0.05$. Para determinar entre que tratamientos existe diferencia se empleó el análisis de Tukey. En cada caso se uso el programa de computo "Statistica 5.0".

A lo largo del texto al hablar de "diferencia significativa", estará implícito que el nivel de significancia fue calculado empleando una $p < 0.05$, por lo que se evitará la repetición de esta en cada caso.

6. RESULTADOS

6.1. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente de la preextracción ácida, en la misma etapa.

En la figura 9 se muestra el rendimiento del alginato de sodio para cada una de las recirculaciones del agua acidulada residual. El primer promedio corresponde al tratamiento sin recirculación (proceso control) con 22.43%, con el tratamiento con una recirculación (proceso 2) se obtuvo un rendimiento promedio de 21.55% y en el tratamiento con dos recirculaciones (proceso experimental), fue de 22.28% con una diferencia entre estos dos últimos de 0.73%, que en términos de eficiencia real con respecto al control significa un 3.25%, no encontrándose diferencia significativa para los tres procesos.

El promedio de la variación de viscosidad sin secuestrante de calcio fue de 740 cps para el proceso control, mientras que para la primera recirculación y el proceso experimental se obtuvo 672 y 839 cps respectivamente, representando una diferencia de 167 cps. Estadísticamente los valores de viscosidad del proceso experimental presentaron diferencia significativa con respecto al control y a la primera recirculación.

La viscosidad con secuestrante de calcio fue de 661 cps (control), 610 cps (primera recirculación) y 765 cps, (proceso experimental), con una diferencia entre estas dos últimas de 155 cps. Los porcentajes de reducción fueron de 10.66, 10.75 y 8.78% respectivamente (Anexo, Tabla 3). Se

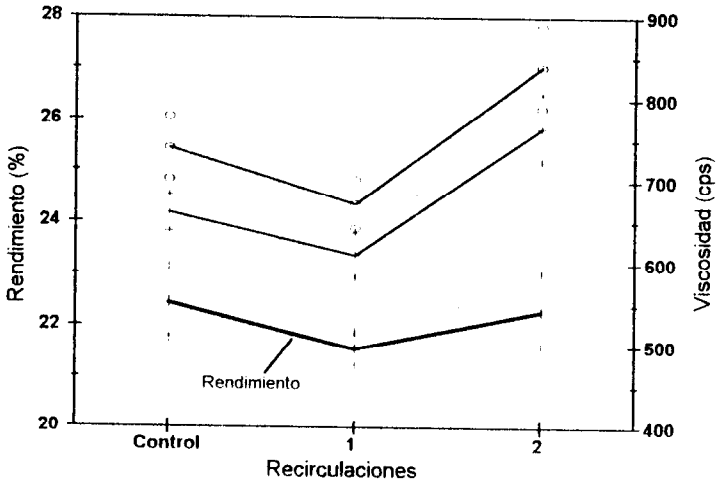

Figura 9. Variación del rendimiento (l), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de preextracción. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

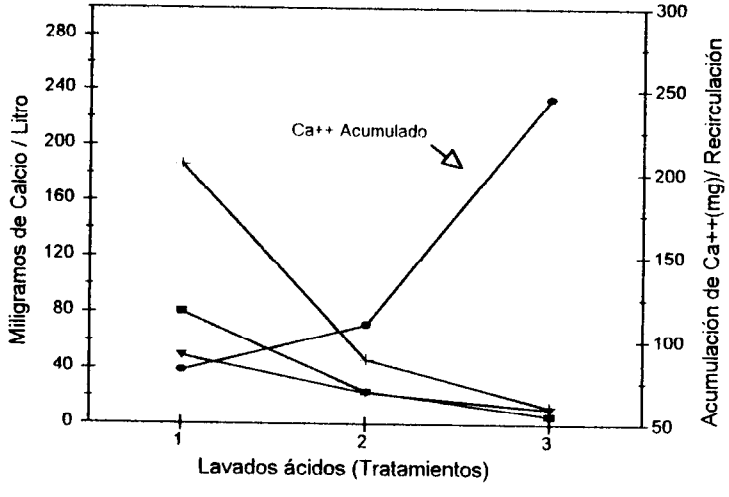

Figura 10. Liberación de iones calcio (miligramos), en el agua acidulada residual en cada uno de tres lavados, en la etapa de preextracción: ▼ Control; ■ Primera recirculación; + Proceso experimental, y (●) Acumulación de calcio en cada recirculación.

encontró diferencia significativa únicamente entre el control y la primera recirculación. En cuanto al color y la turbidez del producto final fue de 2 en todos los casos (Anexo, Tabla 3).

La figura 10 muestra el promedio de calcio liberado en cada uno de los tres lavados ácidos, observándose que la mayor liberación se lleva a cabo en el primer lavado. En la misma figura se presenta la acumulación de calcio en cada una de los tres tratamientos; el primer valor corresponde al control con 81.92 mg de calcio, mientras que para la primera recirculación y al proceso experimental fue de 109.36 y 244.82 mg de calcio respectivamente.

6.2. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la conversión de alginato de calcio en ácido algínico, en la misma etapa.

El promedio de los rendimientos que se obtuvieron en cada uno de los tratamientos (Fig. 11) no difiere con respecto al proceso control, esto es, el valor del control fue de 22.43%, si se compara con el valor más bajo, 20.87%, que corresponde a la primera recirculación, se obtiene una diferencia de 1.56%, mientras que el valor del proceso experimental fue de 21.30%, y produce una diferencia de 1.13%, no encontrándose diferencia significativa en ambos casos.

Los valores de viscosidad sin secuestrante de calcio obtenidos fueron de 740 cps para el control, 651 cps para la primera recirculación y 669 cps para el proceso experimental. Ahora bien, al comparar los valores de viscosidad con secuestrante de calcio, de la primera recirculación y del proceso

experimental (543 y 580 cps) con el control (661 cps), se obtuvieron diferencias de 118 y 81 cps respectivamente. Se observa que la tendencia de ambas viscosidades es la misma. En el mismo orden, los porcentajes de reducción obtenidos fueron de 16.65% y 13.12% (Anexo, Tabla 3). Estadísticamente no se encontró diferencia significativa en ninguno de los tratamientos de las viscosidades sin y con secuestrante de calcio. En cuanto el color y la turbidez del producto final fue de 2, en todos los casos (Anexo, Tabla 3).

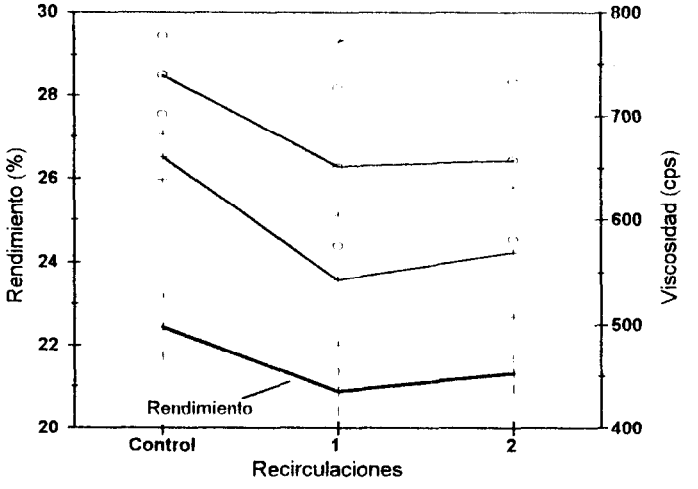

Figura 11. Variación del rendimiento (I), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

En la figura 12 se muestra el calcio liberado en cada uno de los tres lavados ácidos durante la etapa de preextracción, observándose que al igual que en el experimento anterior, la mayor liberación de calcio se llevó a cabo en el primer lavado. En la misma figura se presentan los miligramos totales de calcio acumulados por tratamiento. Se observa la tendencia a incrementarse el calcio, siendo así que el valor acumulado en el proceso control fue de 747.56 mg, mientras que para la primera

recirculación se obtuvo 903.35 mg de calcio y para el proceso experimental fue de 1620.85 mg de calcio.

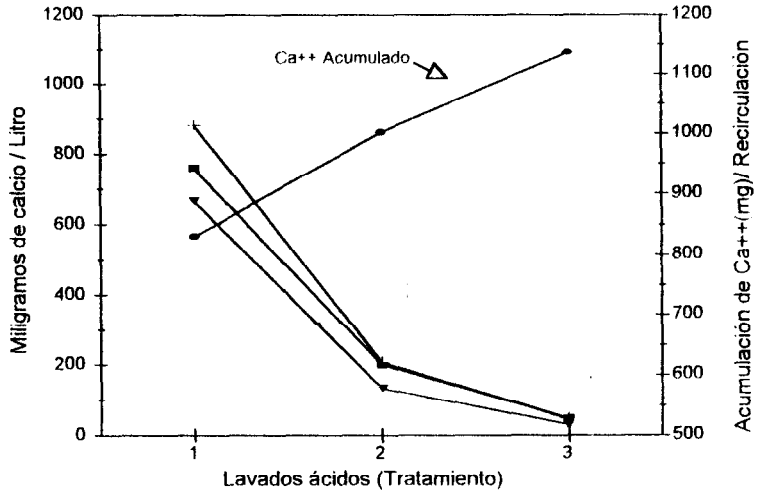

Figura 12.-Liberación de iones calcio (miligramos), en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico: ▼ Control; ■ Primera recirculación; + Proceso experimental, y (●) Acumulación de calcio en cada recirculación.

6.3. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso.

En la figura 13 se muestra el rendimiento que se obtuvo en cada uno de los tratamientos, siendo así que para el proceso control correspondió un rendimiento del 22.43%, para la primera recirculación se observa un decremento a un 20.58% con una diferencia entre estos de 1.85%. Para el proceso

experimental el rendimiento fue de 21.60%, lo que da una diferencia del 0.83% con respecto al control, no encontrándose diferencia significativa entre los tratamientos.

El promedio de viscosidad sin secuestrante de calcio para el control fue de 740 cps, mientras que para la primera recirculación fue de 788 cps, para el proceso experimental la viscosidad fue de 631 cps, al compararlas con el control las diferencias obtenidas fueron de 48 cps para la primera recirculación y 109 para el proceso experimental. En este caso no se encontró diferencia significativa en ninguno de los tratamientos. En cuanto a la viscosidad con secuestrante de calcio los valores obtenidos fueron de 670 y 581 cps para la primera recirculación y el proceso experimental respectivamente, los cuales al compararlas con el control (661cps), dieron una diferencia de 9 y 80 cps, con porcentajes de reducción de 14.96 y 8.25%. Se encontró diferencia significativa, entre el proceso experimental y

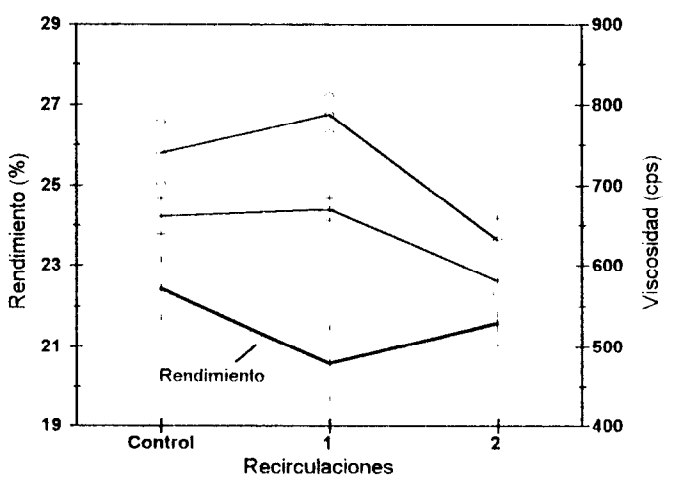

Figura 13. Variación del rendimiento (l), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

la viscosidad del control y de la primera recirculación. El color y la turbidez que se obtuvieron en el producto final en cada uno de los tratamientos fue de 2.

La figura 14 presenta la liberación de iones calcio en el agua acidulada residual en la etapa de preextracción, se observa que la mayor liberación de calcio se lleva a cabo en el primer lavado con una diferencia significativa entre el control (81.92 mg) y cada una de las dos recirculaciones. El calcio total acumulado en la primera recirculación fue de 137.5 mg de calcio, mientras que para la corrida experimental fue de 179.7 mg de calcio.

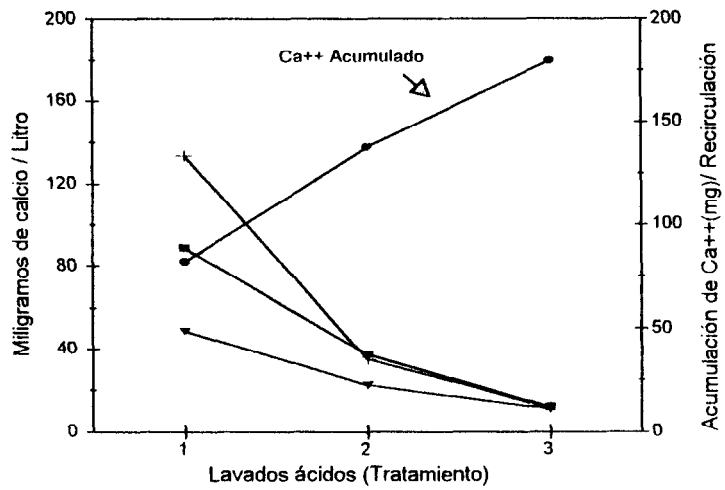

Figura 14. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual durante la etapa de preextracción: ▼ Control; ■ Primera recirculación; + Proceso experimental, y (●) Acumulación de calcio en cada recirculación.

La figura 15 muestra el calcio liberado en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, se observa una gran similitud con los resultados obtenidos en el experimento 2. Se presentó

diferencia significativa entre el primer y segundo lavado, siendo así que en el primer lavado se llevó a cabo la mayor liberación de calcio. Los valores obtenidos fueron de 81.92 mg de calcio para el proceso control; 1043.51 mg de calcio para el tratamiento 2 (primera recirculación) y 1128 mg de calcio para el proceso experimental. El porcentaje de reducción para los dos últimos tratamientos fue de 14.96 y 8.25% respectivamente.

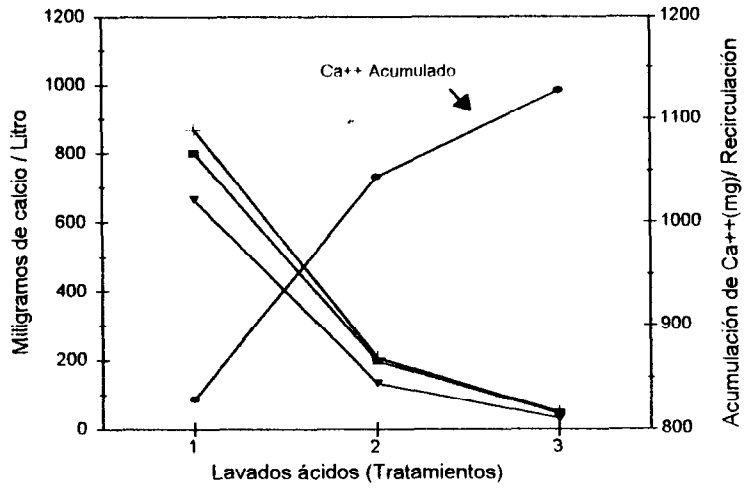

Figura 15. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados. en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico: ▼ Control; ■ Primera recirculación; + Proceso experimental, y (●) Acumulación de calcio en cada recirculación.

6.4. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en línea en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso.

En la figura 16 se muestran los rendimientos obtenidos en 11 recirculaciones, con valores que

fluctuaron de 20.46 a 22.21%, con una diferencia entre estos de 1.75%. Sin embargo, al compararse cada uno de los resultados obtenidos con el control (21.78%), las diferencias obtenidas de las 11 recirculaciones, variaron entre 0.2% (recirculación 5) y 1.32% (recirculación 9). Se observa que el rendimiento de la recirculación 1 baja de 21.78% a 20.99% (con relación al control), sin embargo, se observa una tendencia a incrementarse hasta la recirculación 5 llegando a 21.98%, pero a partir de la recirculación 6 hasta la recirculación 11 no se observa ninguna tendencia. No se encontró una diferencia significativa entre los rendimientos de las diferentes recirculaciones.

En éste experimento la viscosidad a diferencia de los experimentos 1, 2 y 3, presenta grandes fluctuaciones, tiende a disminuir de la recirculación 1 a la 4, aumenta hasta la recirculación 7 y tiende a bajar nuevamente hasta la 11.

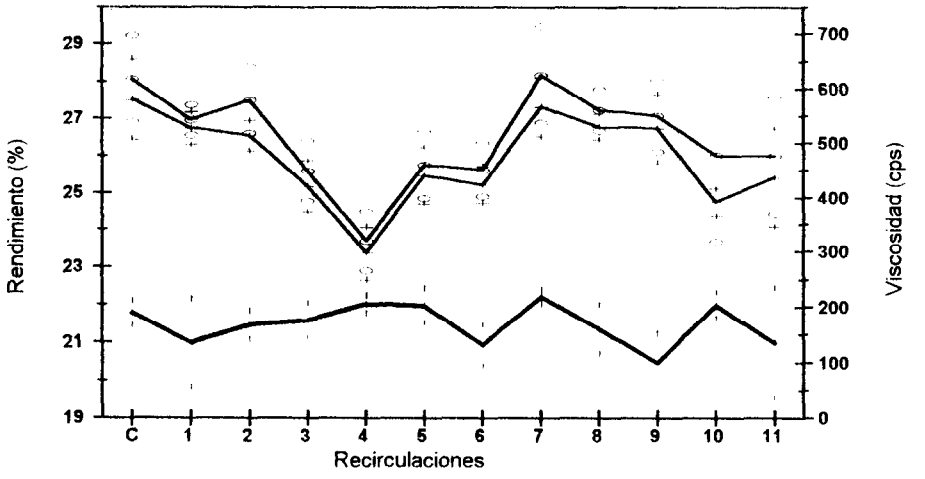

Figura 16. Variación del rendimiento (l), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), de los alginatos obtenidos con recirculación en contracorriente, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, con 11 recirculaciones. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

La viscosidad sin secuestrante de calcio que presenta el alginato fluctuó ampliamente, obteniéndose un valor mínimo de 320 cps y una máxima de 626 cps, dando una diferencia entre estos dos valores de 306 cps. Estadísticamente se encontró diferencia significativa, entre el control y las recirculaciones cuatro y cinco y diferencias entre la recirculación cuatro y siete. Para la viscosidad con secuestrante de calcio, los valores fluctuaron de 298 a 592 cps, con una diferencia entre estos de 294 cps. La recirculación cuatro presentó diferencia estadística tanto con el control como con la recirculación siete. Se observó un incremento en el color de 2 a 3 y de la turbidez de 2 a 4, del producto final al incrementarse el número de las recirculaciones (Anexo, Tabla 3).

En cuanto al total de calcio acumulado (Fig. 17), se observa una gran diferencia entre la primera y segunda recirculación, sin embargo, a partir de ésta última hasta la recirculación once, las variaciones no son muy marcadas. En condiciones normales el calcio total en esta etapa es de aproximadamente 101.4 mg, para este experimento la mayor acumulación de calcio que se llegó a obtener fue de 343.28 mg en la recirculación 11.

Durante la etapa de conversión a ácido algínico en línea (Fig. 18), se observó que la acumulación de de calcio llegó hasta cuatro veces del valor control. La acumulación de calcio, es muy marcada entre la primera y segunda recirculación, pero a partir de la tercera recirculación el incremento es mas uniforme. El valor de calcio mas alto que se obtuvo corresponde a la recirculación once con 3453.22 mg.

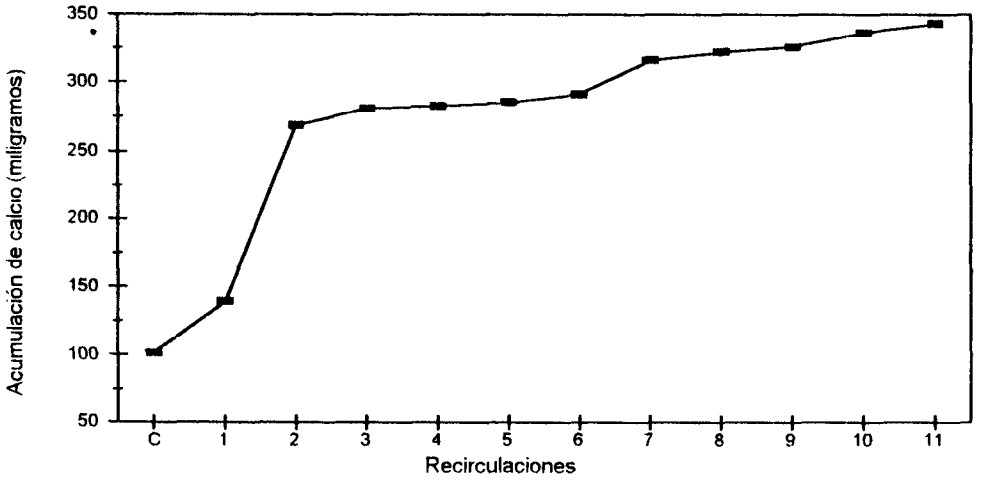

Figura 17. Acumulación de calcio, durante la etapa de preextracción del control y con 11 recirculaciones.

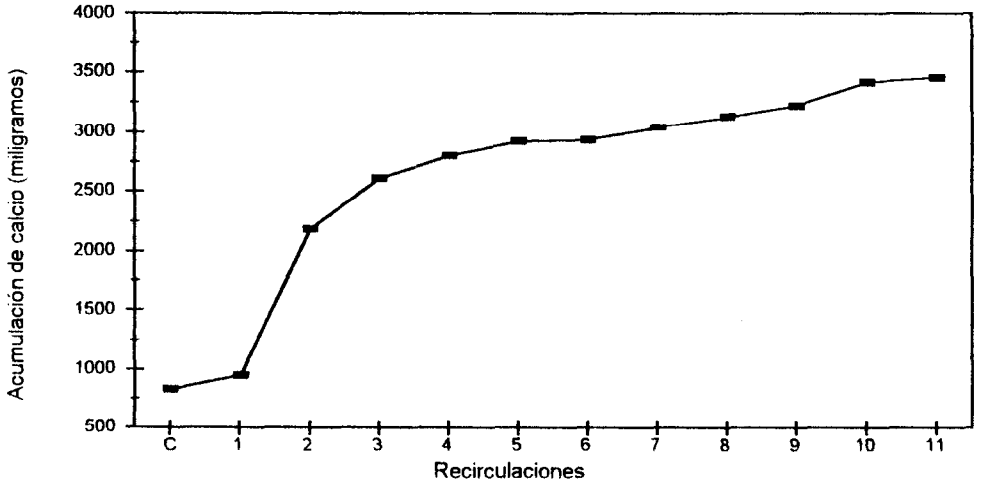

Figura 18. Acumulación de calcio durante la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico del control y con 11 recirculaciones.

6.5. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual hasta la cuarta recirculación en línea, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico sin reemplazo de agua, efectuadas en un mismo proceso.

Los rendimientos que se obtuvieron en este experimento no presentaron diferencia significativa siendo así, que las diferencias entre el valor del proceso control (21.78%) y el máximo valor que se obtuvo en la tercer recirculación (21.55%) fue de 0.23%, mientras que con el mínimo valor (20.85%), que corresponde a la primera recirculación presentó una diferencia de 0.93% (Fig. 19).

Como se ha podido observar en los experimentos anteriores las lecturas de las viscosidades sin y con secuestrante de calcio presentaban un comportamiento muy similar. Para este experimento la viscosidad sin secuestrante de calcio a partir de la segunda recirculación se incrementa abruptamente de 543 cps a 1066 cps, dando una diferencia entre estas del 523 cps, la viscosidad en la cuarta recirculación llegó a 1276 cps, que en relación a la patrón (618) se obtiene una diferencia de 658 cps. Se encontraron diferencias significativas, entre el control y la segunda, tercera y cuarta recirculación. Asimismo la primera recirculación presentó diferencias con la segunda, tercera y cuarta recirculación.

Mientras que la viscosidad con secuestrante de calcio fluctuó mínimamente, esto es, el valor mínimo obtenido fue de 528 cps y el valor máximo fue de 632 cps, con una diferencia entre estos de 104 cps, estadísticamente no se encontraron diferencias en ninguno de los tratamientos. Los porcentajes de reducción obtenidos fueron de 2.83% (primera recirculación) a 57.45% (cuarta recirculación) (Anexo, Tabla 3). En cuanto al color y la turbidez del producto final fue muy similar en todos los

casos.

En la etapa de preextracción el calcio presenta una marcada acumulación, conforme se incrementa el número de recirculaciones, llegando a 541.77 mg en la cuarta recirculación, el cual en comparación con el valor del proceso control (101.4 mg) es significativamente mas alto (Fig. 20).

En la figura 21 se presenta el calcio liberado en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, observándose que en la cuarta recirculación, se obtuvo un valor de 1848.43 mg, el cual en comparación con el valor del proceso control que corresponde a 829.13 mg es significativamente más alto.

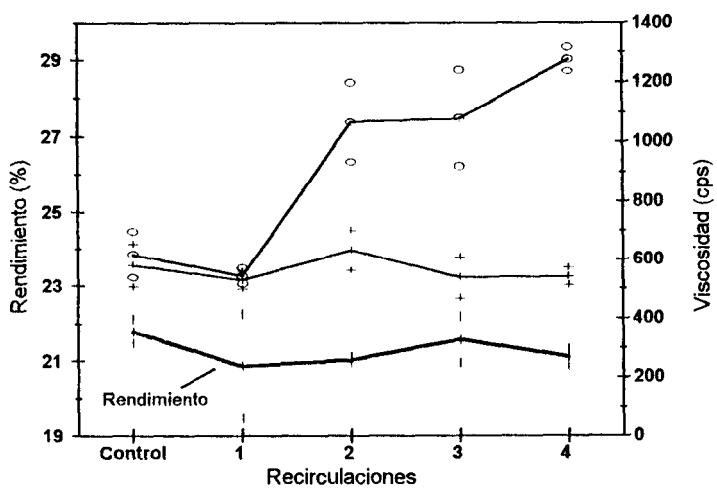

Figura 19. Variación del rendimiento (l), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), de los alginatos obtenidos con recirculación en línea, en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, con 4 recirculaciones. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

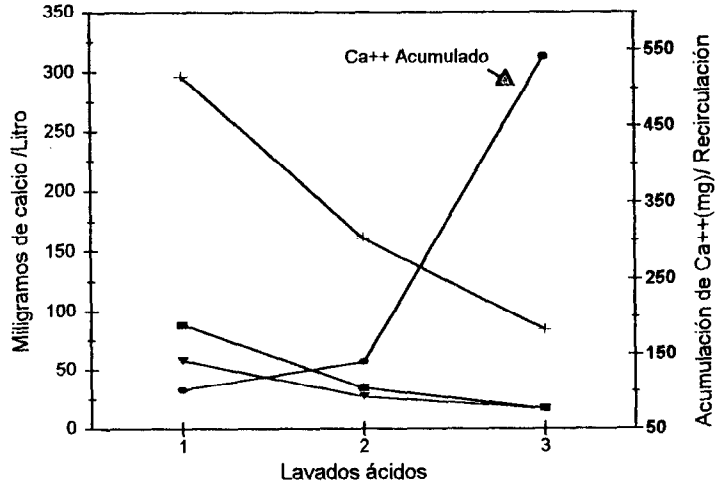

Figura 20. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada en cada uno de los tres lavados, en la etapa de preextracción con 4 recirculaciones del agua acidulada residual: ▼ Control; ■ Primera recirculación; + Cuarta recirculación, y (●) Acumulación de calcio en cada recirculación.

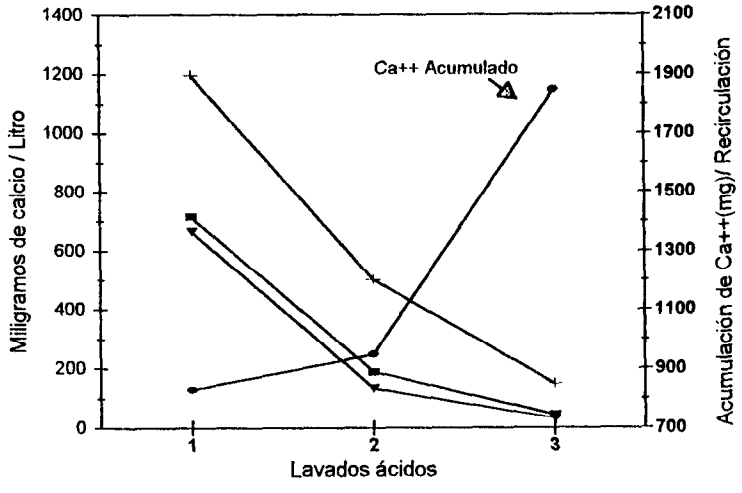

Figura 21. Liberación de iones calcio (miligramos) en el agua acidulada residual en cada uno de los tres lavados, en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico con 4 recirculaciones del agua acidulada: ▼ Control; ■ Primera recirculación; + Cuarta recirculación, y (●) Acumulación de calcio en cada recirculación.

6.6. Efecto del número de lavados ácidos, en la etapa de preextracción: tres lavados (control), dos lavados, un lavado y sin tratamiento.

Al compararse el rendimiento del proceso control 21.78% con el experimento sin etapa de preextracción (20.14%), se obtuvo una diferencia de 1.64%. Con un lavado el rendimiento fue de 20.59% y con dos lavados fue de 20.53%, comparados con el rendimiento del proceso control se obtiene una diferencia de 1.19% y 1.25% respectivamente. No se encontró diferencia significativa en los tratamientos (Fig. 22).

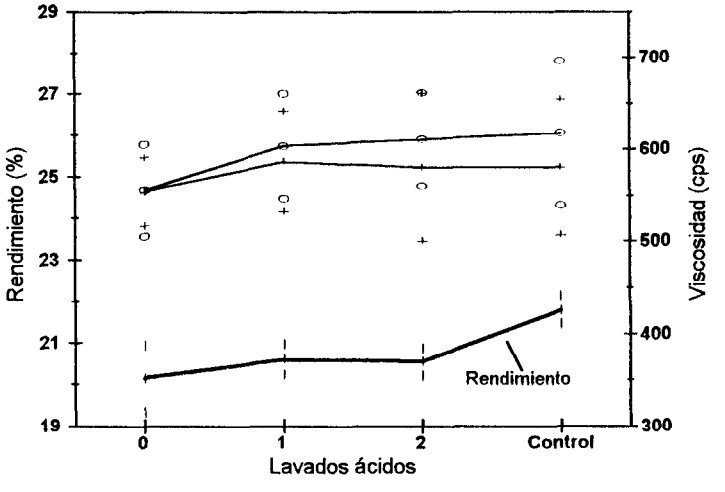

Figura 22. Variación del rendimiento (l), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), por efecto del número de lavados ácidos en la etapa de preextracción. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

La viscosidad sin secuestrante de calcio tiene la misma tendencia que el rendimiento, por lo que se puede observar que la menor viscosidad se presentó en el tratamiento sin la etapa de preextracción con 555 cps dando una diferencia de 63 cps al compararse con la corrida control, en donde la

viscosidad fue de 618 cps. La diferencia con un lavado (603 cps) fue de 15 cps y con dos lavados (585 cps) fue de 33 cps. No se encontró diferencia significativa en ninguno de los tratamientos.

En relación a la viscosidad con secuestrante de calcio se puede decir que la tendencia es la misma a la que presentó la viscosidad sin secuestrante de calcio, por lo que no hubo diferencia significativa en ninguno de los tratamientos, por lo tanto el porcentaje de reducción en general fue menor al 3%. El color del producto final en todos los casos fue de 3, mientras que la turbidez varió entre 1 y 2 (Anexo, Tabla 3).

En la figura 23 se muestra el calcio liberado en cada uno de los tratamientos, teniendo que en el primer tratamiento (un lavado ácido) fue de 66.57 mg de calcio, en el segundo (dos lavados) fue de 85.29 mg de calcio y el control (tres lavados) fue de 103.84 mg de calcio.

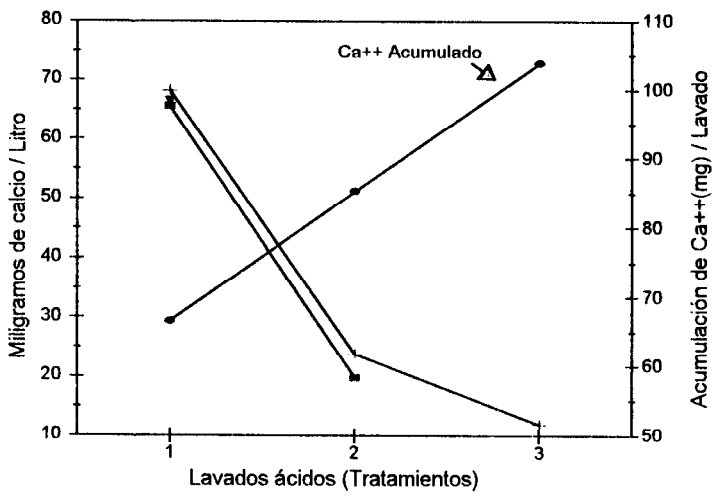

Figura 23. Liberación de iones calcio (miligramos) en el líquido residual en la etapa de preextracción: ▼ Un lavado; ■ Dos lavados; + Control (tres lavados), y (●) Acumulación de calcio en cada tratamiento.

6.7. Efecto de llevar a cabo un lavado ácido, empleando el volumen de ácido requerido en uno, dos y tres lavados ácidos, en la etapa de preextracción.

En la figura 24 se muestran los rendimientos para este experimento. Al compararse el rendimiento del proceso control 21.78%, con cada uno de los resultados obtenidos las diferencias fueron de 1.18%, 1.38% y 0.35% respectivamente, no encontrándose diferencia significativa en los tratamientos.

La viscosidad presentó el mismo patrón que el rendimiento, siendo así, que la viscosidad sin y con secuestrante de calcio del segundo ensayo que corresponde al volumen de ácido requerido en dos lavados, fue la mas baja, sin embargo, esta reducción no fue significativa en ninguno de los tres tratamientos, comprobándose estadísticamente. El porcentaje de reducción para cada una de los ensayos fue de 2.74%, 5.75% y 7.33% respectivamente. En todos los casos el color fue de 3, mientras que la turbidez fue de 1 y 2 (Anexo, Tabla 3).

En la figura 25 se muestra el calcio liberado en cada uno de los ensayos. De acuerdo a los resultados se tiene que en el primer tratamiento se liberó lo que corresponde al primer lavado en el proceso control (65.56 mg). En el segundo tratamiento se obtuvo 86.58 mg de calcio, y para el tercer ensayo fue de 96.04 mg de calcio.

En la tabla 1, se presenta el consumo y ahorro de agua en los experimentos 1, 2, 3, que corresponden a la recirculación de agua acidulada residual en contracorriente, en las etapas de preextracción y

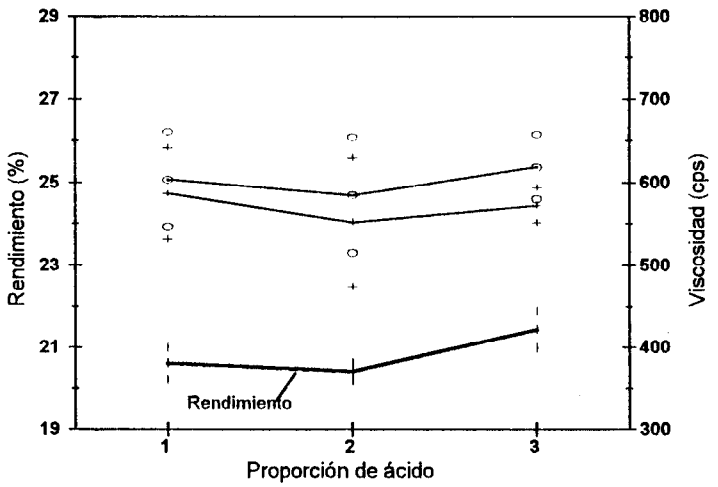

Figura 24. Variación del rendimiento (l), viscosidad sin HFS (+) y con HFS (o), por efecto de un lavado ácido y variando el volumen de ácido, en la etapa de preextracción. Las marcas indican ± 1 desviación estándar sobre la media.

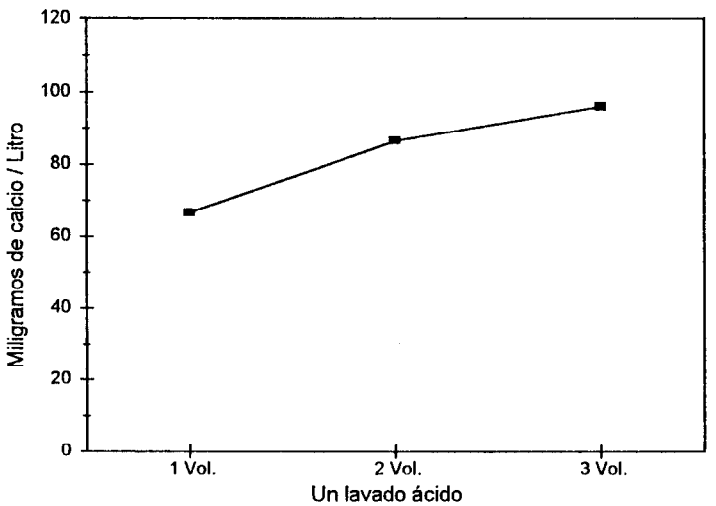

Figura 25. Miligramos de iones calcio en el agua acidulada residual de un lavado, variando el volumen de ácido en la etapa de preextracción.

conversión de alginato de calcio en ácido algínico, observandose que en todos los casos el ahorro de agua fue aproximadamente del 50%. En la misma forma en la tabla 2, se presentan los resultados del experimento 4, en el cual se empleo un sistema de recirculación de agua acidulada residual en línea.

Tabla 1. Relación del consumo y ahorro de agua potable, en las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico en los experimentos 1, 2, y 3, empleando 1g/alga seca.

Tratamiento	Consumo de agua (ml)	Primera recirculación		Proceso experimental	
		Volumen de agua acidulada recirculada (ml)	Consumo de agua requerida (ml)	Volumen de agua acidulada recirculada (ml)	Consumo de agua requerida (ml)
1.- Etapa de preextracción					
lavado 1	15.0	10.3	4.7	10.8	4.2
lavado 2	15.0	10.8	4.2	10.3	4.7
lavado 3	15.0	0.0	15	0.0	15.0
Volumen total de agua	45.0	21.1	23.9	21.1	23.9
Ahorro de agua (%)	0	47	0	47	0
Gasto de agua (%)	10	0	53	0	53
2.- Etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico					
lavado 1	20.0	16.7	3.3	17.5	2.5
lavado 2	20.0	15.7	4.3	16.1	3.9
lavado 3	20.0	0.0	20.0	0.0	20.0
Volumen total de agua	60.0	32.4	27.6	336	26.4
Ahorro de agua (%)	0	54	0	56	0
Gasto de agua (%)	100	0	46	0	44
3.- Etapa de preextracción y etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico					
Preextracción lavado 1	15.0	10.3	4.7	10.3	4.7
lavado 2	15.0	10.3	4.7	9.8	5.2
lavado 3	15.0	0.0	15.0	0.0	15.0
$Ca(Alg)_2 \rightarrow HAlg$ lavado 1	20.0	15.9	4.1	16.3	3.7
lavado 2	20.0	16.4	3.6	16.3	3.7
lavado 3	20.0	0	20.0	0.0	20.0
Volumen total de agua	105.0	52.9	52.1	52.7	52.3
Ahorro de agua (%)	0	50.38	0	50.19	0
Gasto de agua (%)	100	0	49.62	0	49.81

Tabla 2. Relación del consumo y ahorro de agua potable en las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico en el experimento 4, empleando 1g/alga seca.

Tratamiento		Número de Recirculación										
	Control	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Preextracción		Volumen de agua acidulada (ml)										
lavado 1	15.0	9.4	9.9	9.8	10.9	9.8	10.4	10.2	10.5	10.4	10.4	10.4
lavado 2	15.0	10.3	10.4	10.8	10.7	10.9	10.2	10.4	10.4	10.2	10.6	10.3
lavado 3	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Ca(Alg)_2 \rightarrow HAlg$												
lavado 1	20.0	15.8	15.9	16.1	16.1	16.6	16.1	16.3	16.0	16.4	16.4	16.8
lavado 2	20.0	16.4	15.5	16.0	16.0	15.8	15.9	16.3	16.0	16.1	15.8	16.3
lavado 3	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Volumen total de agua	105.0	51.9	51.7	52.7	53.7	53.1	52.6	53.2	52.9	53.1	53.2	53.8
Volumen total de agua recirculada		51.9	51.7	52.7	53.7	53.1	52.6	53.2	52.9	53.1	53.2	53.8
Consumo de agua requerida		53.1	53.3	52.3	51.3	51.9	52.4	51.8	52.1	51.9	51.8	51.2
Ahorro de agua (%)		49.4	49.2	50.2	51.1	50.6	50.1	51.0	50.0	50.6	51.0	51.2
Gasto de agua (%)	100	50.6	50.8	49.8	48.9	40.4	49.9	49.0	50.0	49.4	49.0	48.8

7. DISCUSIÓN

7.1 Recirculación de agua acidulada residual en contracorriente.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos 1, 2 y 3 (Anexo, Tabla 3) se pudo observar que en cuanto al rendimiento éste no se vio afectado, ya que en todos los tratamientos los valores (20.58 a 22.28%), estuvieron muy próximos al valor del control (22.43%). Sin embargo, en algunos estudios como el de Hernández-Carmona *et al.* (1992) y Reyes-Tisnado *et al.* (1992), en donde emplean la misma especie de alga, pero las recirculaciones de los líquidos residuales se llevan a través de un flujo continuo y una extracción de 24 horas en frío, reportan grandes fluctuaciones en el rendimiento, esto es de 20.50 a 27.84% para el primer caso y de 27 a 31% para el segundo caso, lo que significa que bajo las condiciones de extracción empleadas en este experimento (en caliente por 2 horas), el rendimiento no se ve afectado.

Los valores de rendimiento obtenidos se pueden decir que son buenos, ya que de acuerdo a reportes que hay sobre otros trabajos en donde se determina el rendimiento (empleando diferentes técnicas de extracción), y/o su variación estacional en *Macrocystis pyrifera* en México, se muestra que este puede variar de 19.50 a 30.36% (Ortega y Zaragoza, 1983; Hernández-Carmona, 1982; Rodríguez-Montesinos y Hernández-Carmona, 1991). Mientras que a nivel industrial se considera que un buen rendimiento de alginato debe ser del 25% (Schweiger, comunicación personal).

Con relación a la viscosidad sin y con secuestrante de calcio de los experimentos 1, 2, y 3 se pudo

observar que en todos los casos estuvieron cerca del valor control por lo que este factor tampoco fue afectado por las recirculaciones del agua acidulada residual. Considerando lo establecido en los boletínes técnicos que se elaboraron para el registro de la marca "Algimar" (Hernández-Carmona *et al.*, 1996), en los que se han estipulado cuatro categorías especificas de acuerdo a la viscosidad del alginato: viscosidad alta con 800 cps, media con 400 cps, baja 80 cps y muy baja de 30 cps, se observó que los alginatos obtenidos son de buena calidad, ya que el porcentaje de reducción en los 3 experimentos fue menor al 20% y se pueden clasificar como de alta viscosidad (ALGIMAR A o FA dependiendo del tamaño de partícula). De acuerdo a la clasificación establecida por los productos elaborados por la compañía Kelco (U.S.A., 1984), el alginato aquí obtenido es similar al Kelgin HV, por lo que su costo en el mercado resultaría alto.

Durante la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico se tiene que tener cuidado al llevar a cabo los lavados ácidos ya que cuando estos se han llevado a pH muy bajos, la viscosidad tiende a decrecer marcadamente; o bien, el otro efecto es el obtener un alginato de sodio con un alto contenido de calcio reflejándose en la viscosidad y cuyo porcentaje de reducción estaría por arriba del 40%. McHugh (1987) menciona que en esta etapa a través del tratamiento ácido se puede obtener un ácido algínico libre de iones calcio, pero si lo que se desea es un incremento en la viscosidad del alginato, entonces se varían las condiciones de la etapa de conversión limitando la cantidad de iones calcio intercambiados, con lo que también el porcentaje de reducción de viscosidad de la solución de alginato de sodio, después de agregar el secuestrante de calcio se puede ver modificada, sin embargo, para los experimentos 1, 2 y 3, se observó que el porcentaje de reducción no fue muy grande, lo que implica que la reacción se ha efectuado eficientemente y por lo tanto no se presentó un efecto adverso

al realizar la recirculación del agua acidulada residual en ninguno de los tres tratamientos.

En cuanto al color y la turbidez se observó que en todos los casos fue de 2, por lo que estos parámetros no se vieron afectados por ninguno de los tres tratamientos.

Basándose en estudios realizados por otros autores (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville *et al.* 1974), sobre los mecanismos de difusión de intercambio iónico en la etapa de preextracción se sabe que este proceso está regulado por un intercambio de iones Ca^{++}/H^{+}, ya que se asume que el alginato de calcio es la forma predominante de alginato en la parte fibrilar de la pared celular del alga (Van den Hoek, *et al.*, 1995). En el caso de *Macrocystis pyrifera* se pudo observar que en la etapa de preextracción, la tasa de intercambio es mayor en el primer lavado ácido tendiendo a decrecer en el segundo y tercer lavado, sin embrago al llevar a cabo la recirculación del agua acidulada residual en los experimentos 1 y 3 la tendencia de la tasa no se modifica, ya que se mantiene el gradiente de concentración de iones hidrógeno mediante la adición de ácido clorhídrico para llevar a pH 4 la muestra de algas en cada uno de los tres lavado.

Con relación a la liberación de iones calcio por proceso (calcio acumulado en los tres lavados ácidos), al llevar a cabo la primer recirculación y el proceso experimental en los experimentos 1,2 y 3, se observó un incremento, sin embargo, esta concentración de iones calcio no fue muy alto, de tal manera que pudiera afectar la calidad del alginato, ya que la tasa de intercambio es proporcional a la concentración de H^{+} presente en la solución ácida, con la cual se ajusta el pH a 4 para llevar a cabo los lavados ácidos de las algas. Cuando se emplea un sistema de preextracción con el metodo de flujo

continuo en donde se puede llevar a cabo un número mayor de recirculaciones, por ejemplo 6 ó 7, encontrando que el agua acidulada residual puede ser reciclado hasta 3 veces sin que afecte el rendimiento y la calidad del producto extraído, ya que después de este número se presenta un efecto de reversibilidad en el intercambio de Ca^{++}/H^{+} (Haug, 1964; Hernández Carmona y Aguirre Vilchis, 1987; Hernández Carmona *et al.* 1992; Reyes-Tisnado *et al.*, 1992). Esto se debe a que el calcio liberado a través de un flujo continuo es mayor (352.93 mg de calcio) que en el utilizado en este estudio (234.98 mg de calcio) (Arvizu Higuera *et al.*1995), debido principalmente a que en el primer método la concentración de ácido es mayor (0.2 N), que el utilizado en el segundo método (0.0001 N), por lo que las condiciones ácidas en un sistema en flujo continuo son más severas provocando una mayor liberación de calcio.

En cuanto al consumo de agua en el experimento 1 (Tabla 1), el volumen requerido para llevar a cabo la etapa de preextracción es de 15 ml/g de alga seca por lavado, y como se realizan tres lavados, entonces el total es de 45 ml/ g de alga seca que representa el 100%. Al llevar a cabo la primer recirculación o el proceso experimental, el volumen de agua acidulada residual reciclado fue de 21.1 ml/ g de alga seca, por lo que el ahorro de agua fue de 47%, el cual representan un ahorro considerable, ya que a nivel industrial al procesar 1 tonelada de alga seca se estaría hablando de un ahorro de 21.1 m^3 de agua, por consiguiente el gasto sería de 23.9 m^3. Debido a que en esta etapa se utilizan grandes volúmenes de agua, sería recomendable llevar a cabo la recirculación de estos líquidos residuales, lo que resolvería este problema, sobre todo cuando el proceso es llevado a cabo a nivel industrial.

El volumen total de ácido al 10% que se gastó en el proceso control fue en promedio 0.38 ml/g de alga seca, mientras que el gasto en la primera recirculación fue de 0.32 ml/g de alga seca, el cual tendió a ser menor que en el proceso control y en la segunda recirculación (proceso experimental) se incrementó a 0.4 ml, lo que representa un 4.43% mas que el proceso control, sin embargo, este incremento en el consumo de ácido como se puede observar, no es muy alto por lo que se puede decir que en un momento dado no afecta en gran medida los costos de producción. Se ha determinado que durante la preextracción el 67.30% del consumo de ácido por gramo de alga corresponde a lo que reacciona con el ácido algínico presente y el resto corresponde al fucoidano y a los demás cationes presentes que se encuentran combinados con el ácido algínico (Duville *et al.*, 1974).

En el experimento 2 (Tabla 1), el volumen de agua requerido para llevar a cabo la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico mediante tres lavados ácidos, el gasto total es de 60 ml/g de alga seca lo que representa el 100% del volumen de agua. Al realizar las recirculaciones, se obtuvo un ahorro del 54% en la primera como en la segunda recirculación, lo que a nivel planta industrial representa un ahorro de 32.4 m^3 de agua por tonelada de algas secas procesada.

Durante el proceso de producción de alginato, el consumo de ácido al 10%, en promedio es de 3.34 ml/g de alga seca (que representa el 100%), sin embargo, al llevar a cabo la primer recirculación del líquido residual el gasto de ácido fue de 1.61 ml/g de alga seca, que corresponde al 48.29%, obteniéndose así un ahorro del 51.72%. Mientras que en el proceso experimental el gasto de ácido fue de 2.39 ml/g de alga seca que representa el 71.69% con un ahorro del 28.31%, siendo así que el aumento en el consumo de ácido con respecto a la primera recirculación, se debe al incremento de

iones calcio liberados en el líquido residual en cada recirculación que requiere un poco mas de ácido para lograr que se efectúe la reacción, pero sigue siendo menor que en el control. De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que en esta etapa del proceso es conveniente la recirculación de líquidos residuales ya que se obtiene un ahorro considerable en el consumo de agua y de ácido.

En el experimento 3 (Tabla 1), el volumen de agua que se gasta en ambas etapas es de 105 ml/g de alga seca (45 ml de agua en la preextracción y 60 ml en la conversión de alginato de calcio en ácido algínico), por lo que la suma de estos dos valores nos da el 100% del gasto de agua. Una vez llevada a cabo la primer recirculación el ahorro de agua que se obtuvo fue del 50.4% (52.9 ml)y para el proceso experimental, el porcentaje fue muy aproximado esto es, el resultado fue de 50.2% (52.7 ml), lo cual representa una ahorro considerable de agua durante el proceso, siendo así que por ejemplo al procesar 1 tonelada de algas secas el ahorro de agua sería aproximadamente de 52.9 y 52.7 m^3 respectivamente.

En cuanto al consumo de ácido clorhídrico al 10% en el proceso control es de 3.72 ml/g de alga seca, al realizar la primera recirculación el gasto fue de 2.45 ml/g de alga seca lo que representa el 65.77% del total, por lo que el ahorro fue del 34.23%. Para el proceso experimental el consumo de ácido fue de 2.70 ml que corresponde al 69.80% del total con lo que el ahorro fue del 30.20%. En ambas recirculaciones se obtuvo un ahorro sustancial de ácido clorhídrico por lo que resulta redituable la aplicación de este sistema.

7.2. Efecto de la recirculación de agua acidulada residual en línea en la etapa de preextracción y la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, llevadas a cabo en un mismo proceso.

Los rendimientos obtenidos en los experimentos 4 y 5 (Anexo, Tabla 3)no presentaron diferencia estadística en ninguna de las recirculaciones, por lo que se puede decir que la acumulación de calcio no disminuyó la tasa de intercambio iónico durante la etapa de preextracción permitiendo así la extracción del alginato a un buen nivel (20.46 - 22.21% en el experimento 4 y 20.42 - 21.09% en el experimento 5). Asimismo, estos valores estuvieron muy próximos a los obtenidos en los 3 experimentos anteriores.

En el experimento 4, se observó que la viscosidad sin y con secuestrante de calcio presentaron la misma tendencia con una variación mas amplia que en los experimentos anteriores y con un efecto más marcado, esto es, se tiene un decremento de la recirculación uno a la cuatro, siendo esta última en donde se registró la menor viscosidad y a partir de la quinta a la séptima recirculación se incrementa la viscosidad, posiblemente por efecto del incremento de formaldehído en el líquido residual, el cual reacciona con los compuestos fenólicos, evitando la pérdida de viscosidad del alginato durante la etapa de extracción alcalina (Haug, 1964; Myklestad, 1968). Los porcentajes de reducción de viscosidad después del secuestrante de calcio (los cuales se encuentran relacionados con el calcio no intercambiado en el alginato) que se presentaron de la recirculación uno a la once fueron desde un mínimo de 2.83% a un máximo con 13.57% por lo que en todos los casos la conversión de alginato de calcio a ácido algínico fue eficiente, a pesar del incremento de calcio en el líquido residual,

siendo menor al límite máximo permitido (40%). De acuerdo a las características del alginato obtenido, se puede clasificar como ALGIMAR M (en base a los boletines técnicos del CICIMAR).

En comparación con el experimento 4, en el experimento 5 la viscosidad sin secuestrante de calcio, presentó un gran incremento obteniéndose lecturas por arriba de los 1000 cps a partir de la segunda recirculación, mientras que la viscosidad con secuestrante de calcio no presentó variaciones muy marcadas en ninguna de las cuatro recirculaciones. Al comparar ambas viscosidades, se encontró que se produjo una gran diferencia de lecturas, a partir de la segunda, tercera y cuarta recirculación en donde no hubo reemplazo de líquidos residuales, los porcentajes de reducción en estas tres recirculaciones se incrementaron por arriba del 40%, por lo que no resulta eficiente el llevar a cabo este sistema de recirculación ya que los altos porcentajes de calcio acumulados en el líquido residual afectan el proceso de intercambio iónico en ambas etapas, obteniéndose como resultado alginatos con viscosidades muy altas por efecto de un alto contenido de calcio, reduciendo la calidad del producto en términos de pureza.

Respecto a la liberación de iones calcio durante la etapa de preextracción del experimento 4, se obtuvo un incremento notable en cada uno de los tres lavados ácidos, reflejándose notablemente en la suma del total de calcio liberado por etapa, hasta la recirculación ocho, mientras que de la recirculación nueve a la once se obtuvieron ligeros decrementos. El porcentaje de calcio acumulado en cada lavado (ambas etapas), no presenta incrementos o decrementos muy marcados debido que al excluir cierto volumen del líquido residual (30%, volumen de líquido residual que se toma para el analisis de durezas), el contenido de calcio se ve alterado, resultando difícil saber en que recirculación

se puede dar el punto de saturación. A pesar de la acumulación de iones calcio en este sistema, los rendimientos no se vieron afectados significativamente por lo que se concluye que en esta etapa no se presentaron efectos adversos, esto se debe a que las condiciones de extracción son muy severas (80° C y pH 10), lo que permite que el alga se desintegre y exista la extracción del alginato, aún con un bajo porcentaje de intercambio iónico.

En el experimento 5, no se llevó a cabo un reemplazo con agua durante los lavados ácidos a partir de la segunda recirculación. Al analizar el líquido residual de la cuarta recirculación de la etapa de preextracción, se observó un gran incremento en la liberación de calcio en cada uno de los tres lavados ácidos. Por otra parte, el porcentaje total de calcio acumulado a partir de la segunda recirculación es muy alto en comparación al control, de forma tal que en la etapa de preextracción de la cuarta recirculación el valor de calcio fue de 534.3%, mientras que en el experimento 4 el calcio liberado en esa misma recirculación fue de 278.83%. Reyes-Tisnado, *et al.*, (1991), llevó a cabo la recirculación de agua acidulada residual en 7 ocasiones mediante un sistema en flujo continuo, y observó que al obtener valores por arriba de 444-450 mg de calcio, se interrumpe la reacción de intercambio iónico por la acumulación sucesiva de éste en el líquido residual recirculado, presentándose un descenso en la curva del calcio intercambiado, debido probablemente a la precipitación del calcio por compuestos ácido solubles con grupos COO^- y SO_4^-, sin embargo, al comparar estos valores con los obtenidos en los experimentos 4 y 5 no se presentó el mismo comportamiento, debido en primer término al sistema de preextracción empleado en este estudio, el cual permite posiblemente una mayor liberación de calcio debido a un tiempo de mayor permanencia en el ácido; segundo: el efecto de renovar un volumen de agua determinado para llevar a cabo una

recirculación de líquidos residuales, aunado a la adición de ácido clorhídrico en cada lavado para llevar nuevamente el pH a 4.

En cuanto al calcio acumulado en el experimento 4 en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, como ya se mencionó anteriormente alcanza concentraciones muy altas, de forma tal que en el primer lavado de la segunda recirculación el contenido de calcio en el líquido residual rebasa los valores del control, y esto se observa también en el segundo lavado; mientras que en el tercer lavado la diferencia tan marcada se da a partir de la tercera recirculación. Por otro lado, el porcentaje total de calcio acumulado de los tres lavados ácidos se incrementó abruptamente de la primera a la segunda recirculación, esto es, la curva no presentó ningún decremento. En el experimento 5, durante los tres lavados ácidos la mayor liberación de calcio se produce en el primer lavado, presentándose valores muy cercanos en el control y la primera recirculación, pero se presentó una gran diferencia en la cuarta recirculación, en donde el valor más bajo, que corresponde al tercer lavado fue de 36%. Asimismo el porcentaje total de calcio fue de 446%, siendo este valor mayor al reportado en el experimento 4.

A pesar pesar del ahorro de agua obtenido en los experimentos 4 (Tabla 2) y 5, no resulta factible el uso de este sistema de recirculación de líquidos residuales, en razón de la baja calidad del producto obtenido, el cual debido a su alto contenido de calcio, no es aceptado en el mercado para su aplicación.

Una vez analizados los resultados se concluye que con este sistema de recirculación es posible llevar

a cabo hasta una tercera recirculación, ya que la viscosidad del producto es la mas afectada después de ésta y no es redituable el obtener alginatos de baja viscosidad aunque se tenga un ahorro de agua considerable, durante el proceso.

7.3. Efecto del número de lavados ácidos, en la etapa de preextracción: tres lavados (control), dos lavados, un lavado y sin tratamiento.

La etapa de preextracción ácida a sido estudiada en detalle por diversos investigadores, resaltando la importancia que tiene en el proceso de extracción de alginatos, mencionado que la preextracción ayuda en la extracción del alginato. Debido a que el alginato se encuentra presente en las algas pardas en forma de sal de calcio y magnesio en su mayor parte; dado que estas sales son insolubles en agua se requiere que sean transformadas en una sal soluble por ejemplo, alginato de sodio, pasando primero por un intercambio iónico de iones H+ mediante un tratamiento ácido con lo que la extracción del alginato es más eficiente, obteniéndose un producto con menos color y se reduce la pérdida de viscosidad durante la etapa de extracción (Barry y Dillon, 1936 citados por Chapman y Chapman, 1980; Bashford, Thomas y Woodward, 1950, citados por Duville 1974; Haug , 1964; Mycklestad, 1968; Duville, 1974 y Rivera-Carro, 1984). Los anteriores estudios se han llevado a cabo en procesos diferentes al utilizado en este estudio, por lo que se planteó la necesidad de realizar ensayos variando el número de lavados en la etapa de preextracción, para determinar si hay algún efecto en el rendimiento y calidad en el producto final, siguiendo la metodología desarrollada por Hernández-Carmona, *et al.* (Patente en tramite).

Basándose en los resultados de rendimiento obtenidos no se encontró ninguna diferencia significativa entre cada uno de los ensayos; el valor mas bajo reportado correspondió al ensayo donde no se llevó a cabo ningún lavado, mientras que para uno y dos lavados el rendimiento se incremento ligeramente, siendo estos valores muy similares entre sí. De acuerdo a esto resulta factible el reducir el número de lavados en la etapa de preextracción o inclusive eliminar esta etapa, si se toma en consideración tan solo como factor el rendimiento.

La viscosidad sin y con secuestrante de calcio que presentó el alginato, se comportó de igual manera que el rendimiento esto es, fue menor la viscosidad en el ensayo donde no se realizó ningún lavado ácido y tendió a incrementarse conforme se fueron llevando a cabo mas lavados, sin embargo, estas diferencias no fueron significativas con relación al control. En todos los casos el alginato obtenido se podría clasificar como de calidad media y refinado, por su bajo contenido de calcio presente en el producto final en razón del porcentaje de reducción el cual en todos los casos fue menor al 3%.

En cuanto a la liberación de calcio en cada lavado, no presentó ninguna variante ya que lo único que se hizo fue el disminuir el número de lavados, manteniendo el mismo tiempo de residencia de las algas en la solución ácida. Por lo que el resultado del porcentaje de iones liberados en cada lavado es similar a los reportados en el control.

Existe un trabajo desarrollado por Duville *et al.* (1974), el cual no puede tomarse para hacer una comparación pero si como referencia, debido a que manejaron condiciones diferentes a las utilizadas en este estudio, sin embargo, se reporta que es posible variar el número de lavados ya que el

porcentaje de iones calcio liberados es casi el mismo al efectuarse un lavado de 90 min o dos lavados de 45 min. cada uno o bien tres lavados ácidos de 30 min. cada uno. Lukachyov y Pokalov (1965), patentaron un método de extracción de alginatos en el cual no incluye la etapa de preextracción, el alga tan solo lleva un tratamiento con formalina y posteriormente pasa a la etapa de extracción. Shah (1967) menciona que no es necesario un tratamiento ácido (preextracción) para llevar a cabo la extracción de alginatos. En relación a este experimento una vez analizados los resultados obtenidos se observó, que no hay ningún efecto significativo en el número de lavados sobre el rendimiento por lo que se puede optar por reducir el número de lavados, con lo que se reduciría también el consumo de agua dulce, de manera tal que por ejemplo al procesar 1 tonelada de algas secas y llevar a cabo tres lavados ácidos el consumo de agua sería de 45 m^3; si el número de lavados ácidos se reduce a 2, entonces el gasto de agua sería de 30 m^3, pero si se reduce a un lavado, el gasto de agua sería de 15 m^3, por lo que en este último caso el ahorro de agua que se obtendría es de 30 m^3, lo que reduce sustancialmente el gasto de este insumo así como también el tiempo de preextracción de 45 a 15 min repercutiendo en un ahorro de energía.

7.4. Efecto de llevar a cabo un lavado ácido, empleando el volumen de ácido requerido en uno, dos y tres lavados ácidos, en la etapa de preextracción.

Los resultados de rendimiento mostraron que este se incrementa conforme el volumen de ácido es mayor en el lavado. Las diferencias encontradas en cada uno de los rendimientos reportados no resultaron ser significativas por lo que se puede decir que el proceso de obtención de alginatos con

relación al rendimiento no se vio afectado por ninguno de los tratamientos.

En cuanto a la viscosidad sin y con secuestrante de calcio no hubo grandes variaciones en ninguno de los tres ensayos, presentando el mismo comportamiento, por lo que las diferencias entre estas dos lecturas mostraron porcentajes de reducción no mayores al 8%, por lo que se puede decir que ningún tratamiento afectó la viscosidad del producto final, el cual se puede clasificar como del tipo de viscosidad media.

La liberación de iones calcio se vio favorecida en relación con el incremento de ácido en el lavado, lo cual resulta normal ya que el tratamiento se va haciendo mas severo, con lo que hay un mayor número de iones H+ los cuales permitirán una mayor liberación de todas las sales asociadas al alginato dentro del alga.

En cuanto al ahorro de agua si se utilizara este sistema sería de un 66%, ya que solo se gastaría un 33% correspondiente a un lavado ácido, al igual que en el experimento anterior las ventajas de realizar un lavado ácido repercuten también en un ahorro de tiempo y de luz.

8. CONCLUSIONES

1.- Es posible llevar a cabo recirculaciones en contracorriente de los líquidos residuales ya sea solo en la etapa de preextracción o en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, o bien en las dos etapas en un mismo proceso, sin que resulte afectado el rendimiento y la calidad del alginato.

2.- Al recircular los líquidos residuales en contracorriente en la etapa de preextracción, se tiene un ahorro de agua del 47% (21.1 ml); en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico el ahorro de agua fue del 54% (32.4 ml) y al llevar a cabo ambas etapas en una corrida el ahorro de agua es de 50.2% (52.7 ml), en el último caso el volumen de agua corresponde a la suma de los líquidos residuales de las dos etapas.

3.- La liberación de calcio en la recirculación de los líquidos residuales en contracorriente en un proceso en carga fue eficiente, de tal manera que no se vio interferido el mecanismo de intercambio iónico durante los lavados ácidos.

4.- La recirculación de los líquidos residuales en línea durante las etapas de preextracción y conversión de alginato de calcio en ácido algínico es factible siempre y cuando se presente un reemplazo de por lo menos un 30% de agua en cada lavado ácido, lo que permitirá que no se vea afectado el rendimiento y la calidad del producto final.

5.- No es recomendable llevar a cabo recirculaciones del 100% de los líquidos residuales en forma lineal, ya que la acumulación de iones calcio es muy elevada por lo que el intercambio de iones Ca^{++}/H^{+} resulta ineficiente obteniendo así un alginato de mala calidad.

6.- Es factible llevar a cabo la reducción del número de lavados ácidos e inclusive eliminar la etapa de preextracción, sin que resulte afectado el rendimiento y calidad del alginato, obteniendo así un ahorro de agua en esta etapa del 33% al 100%, en función al número de lavados.

7.- Al realizar un lavado ácido durante la etapa de preextracción y aumentar el volumen de ácido la liberación de iones calcio fue mayor debido a que se crean condiciones mas severas de extracción durante el intercambio iónico Ca^{++}/H^{+}, sin embargo, no se observó ningún efecto significativo sobre el rendimiento y calidad del alginato.

8.- De los siete experimentos realizados el mejor sistema a utilizar en la etapa de preextracción es llevar a cabo un lavado ácido para eliminar únicamente el exceso de sales y minerales que contiene externamente el alga. Este sistema resulta práctico y económico ya que se requiere de un tanque para la etapa de preextracción y no dos o tres como es en el caso de recircular el líquido residual en contracorriente en donde se requiere de un sistema de tres tanques en serie, con transportación del ácido residual de tanque a tanque. Además el tiempo con un lavado ácido se reduce a 15 minutos solamente acortando el tiempo del proceso de extracción de alginato y se reduce el consumo de agua potable en un 66%. Mientras que en la etapa de conversión de alginato de calcio en ácido algínico, es recomendable recircular el agua acidulada residual mediante un sistema en contracorriente, siempre

y cuando se lleve a cabo un reemplazo de agua del 30% en cada uno de los tres lavados ácidos, para mantener el gradiente de intercambio iónico en esta etapa, con un ahorro de agua del 54%.

9. RECOMENDACIONES

1.- Se recomienda llevar a cabo un análisis mas detallado de los líquidos residuales obtenidos en las recirculaciones en contracorriente y en línea con relación a los otros iones como son Mg^{++}, Na^{+} y K^{+}, que intervienen en el intercambio iónico.

2.- Es necesario analizar la presencia de otros polisacáridos como la fucoidina o bien de manitol, en los líquidos residuales obtenidos de la recirculación en contracorriente y en línea, en la etapa de preextracción.

3.- Es importante realizar un estudio para el tratamiento de los líquidos residuales para poder aprovechar al 100% el agua utilizada no solo en la etapa de preextracción y conversión de alginato de calcio a ácido algínico, sino también en aquellas etapas en las que el requerimiento de agua es menor, como por ejemplo en la etapa de precipitación a alginato de calcio.

4.- Se recomienda experimentar con la reducción del número de lavados ácidos en la etapa de preextracción a nivel planta piloto.

10. BIBLIOGRAFÍA CITADA

Arvizu-Higuera, D.L., G. Hernández-Carmona & Y.E. Rodríguez-Montesinos, 1995. Sistemas en carga y en flujo continuo durante la etapa de preextracción ácida en el proceso de extracción de alginatos. **Ciencias Marinas** 21(1):25-37..

Arvizu-Higuera, D.L., G. Hernández-Carmona & Y.E. Rodríguez-Montesinos, 1996. Efecto de la temperatura y el tiempo de extracción en el proceso de obtención de alginato de sodio a partir de *Macrocystis pyrifera*. **Ciencias Marinas** 22(4): 511-521.

Arvizu-Higuera, D.L., G. Hernández-Carmona & Y.E. Rodríguez-Montesinos, 1997. Efecto del tipo de precipitación en el proceso de obtención de alginato de sodio: método de alginato de calcio y método de acido algínico. **Ciencias Marinas** 23(2):195-207.

Bashford, L.A., R.S. Thomas and F.N. Woodman, 1950. Manufacture from brown marine algae. **Jour. Soc. Chem. Ind.** 69:337-343.

Black, W.A.P., 1948. The seasonal variation in chemical constitution of some of the sublitoral seaweeds common to Scotland. Part I. *Laminaria cloustoni*. **Res. Inst. Mus**. Scotland. 165-168.

Casas-Valdez, M.M., 1975. Extracción, cuantificación y caracterización parcial de alginatos procedentes de sies especies de Phaeophytas de las costa de México. Tesis de licenciatura. **Esc. Nal. Cienc. Biol.**, IPN. 38p.

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE
CIENCIAS MARINAS
BIBLIOTECA

Casas-Valdez, M.M., 1982. Avance para la industrialización de los alginatos en México. **Serie Técnica** Vol 1. CICIMAR, México. 20p.

Casas-Valdez, M.M., G. Hernández-Carmona, J.L. Torres-Villegas e I. Sánchez-Rodríguez, 1985. Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* "Sargazo Gigante" en la Península de Baja California. **Rev. Invest. Mar.** CICIMAR. México, 2(1):1-17.

Chapman, V.J. and D. J. Chapman, 1980. **Seaweed and their uses**. Chapman and Hall. Londres, Nueva York. 334p.

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

Clare, K., 1993. Algin In: Industrial gums 3rd ed. Roy L. Whistler and James N. BeMiller (eds.). **Academic Press**, Inc.: 105-143.

Clark, D.E. and H.C. Green, 1936. Alginic acid and process of marking same U.S. Patent 2,036,922.

Clark, D.E. and A.B. Steiner, 1949. Production of fibrous water-soluble alginates. U.S.A.Patent 2,447,861.

Dawes, J.C., 1986. Botánica Marina. (Ed) Limusa. México, 383p.

Duville, C.A., J.L. Duville y E.H. Panzarasa, 1974. Estudios básicos sobre ácido algínico de las algas pardas del litoral patagónico 1: Pretratamiento ácido, su influencia y aplicación. **Contribución Técnica** No. 16, CIBIMA: 13p.

Falcon, C., 1990. Manual de tratamiento de aguas negras. Limusa Noriega. Albany N.Y.

Grasdalen, H., B. Larsen and O. Smidsrod, 1981. ^{13}C-NMR studies of monomeric composition and sequence in alginate. **Carbohydrate. Research**., 89:179-191.

Green H.C., 1936. Process for marking alginic acid and product U.S. Patent 2,036,934.

Gúzman del Proo, S.A., S. De la Campa y J.L. Granados, 1971. El Sargazo Gigante (*Macrocystis pyrifera*) y su explotación en Baja California. **Rev. Soc. Mex. de Hist. Nat.** México, 32(12):15-27.

Gúzmas del Proo, S.A., M.M. Casas V., A. Díaz C., M.L. Díaz, J. Pineda y M.E. Sánchez, 1986. Diagnóstico sobre las investigaciones y explotación de las algas marinas en México. **Inv. Mar. CICIMAR**. México. 3(2):63p.

Haug, A., B., 1964. Composition and properties of alginates. **Rep. Norw. Seaweed Res**., (30):123p.

Haug, A., B. Larsen and O. Smidsrod, 1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolisis. **Acta Chem. Scand**., 20:183-190.

Haug, A., B. Larsen and O. Smidsrod, 1967a. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. **Acta Chem. Scand.**, 21(3):691-704.

Haug, A., S. Myklestad, B. Larsen and O. Smidsrod, 1967b. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. **Acta Chem. Scand.**, 21(3):768-778.

Haug, A., 1974. Uronic acid secuence in alginate from different sources. Norwegian Inst. of Seawweed Res. **Carbohydrate Research**, 32:217-225.

Hernández-Carmona, G., 1982. Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feófitas de Baja California Sur. Tesis de Licenciatura. **CICIMAR**, IPN. México 72p.

Hernández-Carmona, G. y M. Aguirre-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

Hernández-Carmona, G., Y. E. Rodríguez-Montesinos, J.R. Torres-Villegas, I. Sanchez- Rodríguez, M.A. Vilchis, 1989a. Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. I. INVIERNO 1985-86. **Ciencias Marinas** 15(2): 1-27.

Hernández-Carmona, G., Y.E. Rodríguez-Montesinos, J.R. Torres-Villegas, I. Sánchez-Rodríguez, M. Aguirre-Vilchis y O. García de la Rosa, 1989b. Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California México. II. PRIMAVERA 1986. **Ciencias Marinas**

15(4): 117-140.

Hernández-Carmona, G., Y. E. Rodríguez-Montesinos, M.M. Casas-Valdez, I. Sánchez- Rodríguez, M.Aguirre-Vilchis, 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.

Hernández-Carmona, G., M. Aguirre-Vilchis, Y. E. Rodríguez-Montesinos, 1992. Recirculación del ácido residual de la etapa de pre-extracción en el proceso de obtención de alginato de sodio en la misma etapa. **Ciencias Marinas,** 18(1):125-137.

Hernández-Carmona, G., D.L. Arvizu-Higuera & Y.E. Rodríguez-Montesinos. Registro de Marca: **ALGIMAR** (ácido algínico y productos derivados. (En trámite).

Hernández-Carmona, G., M.M. Casas-Valdez, I., Y. E. Rodríguez-Montesinos, D.L. Arvizu-Higuera & R. Reyes-Tisnado (En trámite), Proceso optimizado para la obtención de fibras de alginato de calcio, ácido algínico, alginato de sodio y alginato de potasio.

Kelco, 1984. Algin/hydrophylic derivatives of alginic acid for scientific water control. División of Merck & Co. Inc., 56 p.

Le Gloahec, V.C.E. and J.R. Herter, 1938. Method of treating seaweeds. U.S.A. Patent 2,128,551.

Lukachyov, O.P. y Pochkalov, V.K., 1965. Method to obtain alginate from brown algae. Patent URSS 200,416.

Manzano Montaño, R.E. y E. Rosales García, 1989. Aprovechamiento de las algas marinas *Macrocystis pyrifera* y *Sargassum sínicola* en la alimentación humana y animal. **Universidad la Salle**. Tesis de Licenciatura. 109p.

McHugh, D.J. (ed), 1987. Production and utilization of products from commercial seaweeds. **FAO Fish. Tech. Pap.**, (288):189p.

Mena-Mullerid, M.A., 1971. Alginato de sodio. Estudio técnico económico y anteproyecto de una planta. Tesis Profesional. Facultad de Química, **UNAM**. 100p.

Myklestad, S., 1968. Ion-exchange properties of brown algae. **J. appl Chem**. (18): 30-36.

Ortega-Ceseña, G. y A. Carcía-Zaragoza, 1983. Determinación de los parámetros de extracción de ácido algínico del alga café *Macrocystis pyrifera*. Tesis de Licenciatura. **U.A.B.C.** 103p.

North, W.J., 1987. Biology of the *Macrocystis* resource in North America. **Fisheries Technical**, paper No. 281 FAO. 65p.

Reyes-Tisnado, R., G., 1992. Reducción del consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginatos a partir de *Macrocystis pyrifera* mediante recirculaciones de los líquidos residuales de la

pre-extracción y precipitación.**Cicimar**. Tesis de maestria. 47p.

Reyes-Tisnado, R., G. Hernández-Carmona y R. Hernández Valenzuela, 1992. Reducción del consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginatos a partir de *Macrocystis pyrifera* mediante recirculaciones de los líquidos residuales de la pre-extracción y precipitación. **Ciencias Marinas**, 18(3):105-124.

Rivera-Carro, H., 1978. La explotación de los recursos algales de Baja California (proyecto). **U.A.B.C.**. Ciencias Marinas 10p.

Rivera-Carro, H., 1984. Block structure and uronic acid sequence in alginates. **Norwegian Institute of Marine Biochemic**. Tesis Doctoral. 144p.

Rodríguez-Montesinos, Y.E. y G. Hernández-Carmona, 1991. Variación estacional y geográfica en la composición química de *Macrocystis pyrifera* en la costa occidental de Baja California, México. **Ciencias Marinas**, 17(3):91-107.

Santelices, B., 1977. Ecología de algas marinas bentónicas (efecto de factores ambientales). Pontificia Universidad Católica de Chile. Tesis Doctoral 1391p.

Secconi, M.G., 1967. Procedé de fabrication d'älginates partant des cystosires ou algues similaires, et produit industriel obtenu. France. Patente 1,464,840.

Shah, H.N., I.C. Mody and A.V. Rao, 1967. Seasonal variation of viscosity of sodium alginate from *Sargassum spp* and the preparation of high viscosity alginates. **Indian Journal of Technology**. 5(8): 269-270.

Smidsrod, O. and K.I. Draget, 1996. Chemistry and physical properties of alginates, In: Carbohydrates in Europe. The Netherlands (14):6-12.

Van den Hoek, C., D. G. MANN and H. M. Jahns, 1995. Algae. An introduction to phycology. (Ed) Cambridge University Press. 623 p.

Vásquez, J.A. y E.A. Fonck, 1993. Estado actual de la explotación de algas alginofitas en Sudamerica. 17-26. En: Zertuche-González, J.A. (Ed). Situación Actual de la Industria de Macroalgas Productoras de Ficocoloides en America Latina y el Caribe. FAO Proyecto Aquila II. Documento de campo No. 13. México.

ANEXO

Tabla 1. Promedio de réplicas de los análisis de rendimiento y control de calidad realizados al alginato obtenido en cada uno de los 7 experimentos.

EXPERIMENTO	Rendimiento	pH	Viscosidad sin hexametafosfato	Viscosdad con hexametafosfato	Diferencia de viscosidad	% de reducción de viscosidad	Color	Turbidez
Control de los experimentos 1, 2 y 3	**22.43**	**6.0**	**740**	**661**	**79**	**10.67**	**2**	**2**
1.-Recirculación de líquidos residuales	21.55	6.5	672	610	62	9.22	2	2
en la etapa de prextracción	22.28	6.2	839	765	74	8.82	2	2+
2.- Recirculación de líquidos residuales	20.87	6.0	651	543	108	16.58	2	2
en la etapa de conversión a AlgH	21.30	6.0	669	580	89	13.30	2	2
3.- Recirculación de líquidos residuales	20.58	6.0	788	670	118	14.97	2	2
en ambas etapas	21.61	7.0	631	581	50	7.92	2	2
Control de los experimentos 4, 5, 6 y 7	**21.78**	**6.5**	**618**	**580**	**38**	**6.14**	**2**	**2**
4.- Recirculación en linea en ambas	20.99	7.0	543	528	15	2.76	2	2
etapas (11 recirculaciones)	21.47	7.5	579	514	65	11.22	2	2+++
	21.59	8.0	449	421	28	6.23	2	2+++
	22.02	7.0	320	298	22	6.87	2	2+++
	21.98	8.0	461	441	20	4.33	2	3
	20.93	8.0	451	424	27	5.98	2	3
	22.21	8.0	628	567	61	9.71	2	3
	21.37	8.0	562	531	31	5.51	3	4
	20.46	8.0	551	528	23	4.17	3	4
	21.99	7.5	478	392	86	17.99	3	4
	20.99	7.5	477	437	40	8.38	2	4
5.-Recirculación en línea en ambas	20.85	7.0	543	528	15	2.76	2	2
etapas, sin reemplazo de agua	21.01	6.5	1066	599	467	43.80	2	1
(4 recirculaciones)	20.42	6.5	1078	537	541	50.18	2	2
	21.09	6.5	1276	542	734	57.52	2	2
6.- Variación en el número de lavados ácidos								
sin lavados	20.14	7.0	555	557	2	0.36	3	2
un lavado	20.59	7.0	603	587	16	2.65	3	1++
dos lavados	20.53	7.0	585	573	12	2.05	3	2+
7.- Variación en el volumen de ácido								
1 volumen de ácido	20.59	7.0	603	587	16	2.65	3	1++
2 volúmenes de ácido	20.40	7.0	585	552	12	2.05	3++	2
3 volúmenes de ácido	21.43	6.0	619	573	46	7.43	3++	1