

PROCESO MEJORADO PARA LA OBTENCIÓN DE ALGINATO DE SODIO A PARTIR DEL ALGA *Macrocystis pyrifera**

Gustavo Hernández Carmona

Ma. Margarita Casas Valdez¹

Martín Aguirre Vilchis

Depto. de Pesquerías, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del I.P.N., Apdo.
Postal 592, La Paz, B.C.S., México, C.P. 23000.

Palabras clave: Proceso. Alginatos. Alga. *Macrocystis*.

RESUMEN

Se presenta un proceso mejorado para la obtención de alginato de sodio a partir del alga *Macrocystis pyrifera*, susceptible de utilización industrial el cual se diferencia de los métodos clásicos básicamente en lo siguiente: 1) ahorro en el consumo de agua dulce (68%); 2) ahorro de energía (temperatura ambiente en la operación del proceso); 3) ahorro en el gasto de reactivos; 4) ahorro en el tiempo de procesamiento. Al aplicar el proceso desarrollado se obtiene un rendimiento de un 24.4% de alginato de sodio con una viscosidad en solución al 1.25% de 440 cps, que corresponde a un producto de viscosidad media comparado con los alginatos comerciales.

ABSTRACT

A PROCESS FOR OBTAINING SODIUM ALGINATE FROM THE ALGAE *Macrocystis pyrifera*

We have developed a process for obtaining sodium alginate soluble powder from the algae *Macrocystis pyrifera*. This process can be used industrially. It differs from the classic methods in that it saves water (68%), energy (process run at room temperature), reagents and time. With our process we obtain a yield of 24.4% sodium alginate with a viscosity of 440 cps in a 1.25% solution. This corresponds to a product of medium viscosity of the commercial alginates.

* Patente en Trámite No. de Registro 1096, No. de Folio 107268, SECOFI.

¹ Becario de la Comisión de Operación y Fomento para Actividades Académicas del I.P.N.

INTRODUCCIÓN

Los principales países productores de alginatos son Estados Unidos de Norteamérica e Inglaterra; le siguen en orden de importancia Noruega, Francia, Rusia y Japón (Luna & Villegas, 1989). Existen dos procesos básicos de preparación de alginatos que pertenecen a compañías americanas: el proceso frío de Green (1936) y el proceso de Le Gloahec & Herter (1938). Además, se conocen diferentes patentes desarrolladas en otros países: Brescond (1948), Clark & Steiner (1949), Shin-ichi (1949), Myklesstad (1964), Lukachyor & Pochkalov (1965), Secconi (1965), Husaini (1969), Miyamoto & Yasui (1973) y Adeline (1978). Sin embargo, México no cuenta con esta tecnología.

El objetivo de este trabajo es presentar un proceso para la obtención de alginato de sodio a partir del alga café *Macrocystis pyrifera* susceptible de utilización industrial, en el que se demuestra que se mejora el consumo de los insumos, el tiempo de obtención y se disminuye en forma considerable el gasto de agua dulce, lo que lo hace factible de aprovecharse en México. Este método puede ser utilizado en otras especies de algas café, sin embargo, se ha adecuado a las características químicas de *M. pyrifera* y su uso para otras especies requerirá de algunas modificaciones. Este proceso se desarrolló después de una serie de experimentaciones a partir del método de Arne Haug (1965) con las que se modificaron las condiciones de la pre-extracción, extracción, precipitación y conversión a alginato de sodio.

METODOLOGÍA

A continuación se describen cada una de las etapas del proceso que se desarrolló para la obtención de alginato de sodio (Hernández *et al.*, Patente en trámite).

Tratamiento Previo. Las algas se secan directamente al sol, se muelen a un tamaño de malla de 40 y se tratan con formaldehído concentrado (36.6%), con la cantidad mínima necesaria para humedecerlas, durante 6 a 8 horas con buena agitación mecánica.

Pre-extracción Ácida. Las algas se colocan en un cilindro cubierto en la parte superior con una fina malla de acero inoxidable, con agitador. La solución de ácido se pasa a través del cilindro por

medio de una bomba de alimentación, empleando un flujo continuo de ácido a una velocidad de 50 ml/min, durante 30 minutos con agitación constante de 800 rpm. El ácido empleado en esta reacción es el ácido clorhídrico a una concentración de 0.2 N (Casas, 1982 y Hernández & Aguirre, 1987), en una proporción de ácido:alga seca utilizada de 30:1. Una vez terminada la pre-extracción se drena el líquido.

Extracción Alcalina. Las algas son conducidas a un recipiente de 2 500 ml en donde se mantienen con agitación constante de 500-800 rpm, se les suministra una solución de carbonato de sodio al 0.7%, registrándose valores de pH entre 9-10. La proporción de solución de carbonato de sodio algas secas es de 50:1. El tiempo de reacción requerido es de 45 a 60 minutos.

Separación de Partículas. Se realiza en dos etapas; en la primera se emplea un sistema de filtración a través de un tamiz de 40 mallas, que separa hasta un 20% de los sólidos totales en suspensión; en la segunda se utiliza una centrifuga de preferencia de tipo continua para clarificar totalmente la solución, trabajándose a una velocidad de 3 500 rpm; el bajo contenido de sólidos y su tamaño pequeño, evita que se sature en poco tiempo y se tapone, obteniéndose una velocidad de clarificación muy efectiva.

Precipitación. Se efectúa manteniendo una relación 0.1:1 de solución de ácido clorhídrico 1 N : solución de alginato, más los miliequivalentes (meq) que resultan de dividir el peso aproximado del ácido algínico presente en la solución entre el peso molecular del ácido algínico multiplicado por mil. Este valor variará en función de la concentración de alginatos en la materia prima. La precipitación se controla manteniendo el pH en la muestra entre 1.5 y 2; generalmente la cantidad empleada se aproxima al valor calculado. La reacción se ve favorecida por medio de agitación mecánica con un aspa de tipo hélice. En estas condiciones el ácido algínico se separa fácilmente del líquido utilizando un sistema de filtración por medio de mallas. En este caso se utilizó una tela de 100 mallas resistente al ácido; sin embargo, la apertura de la malla dependerá de la velocidad de agitación que se aplique durante la precipitación ya que con altas velocidades se

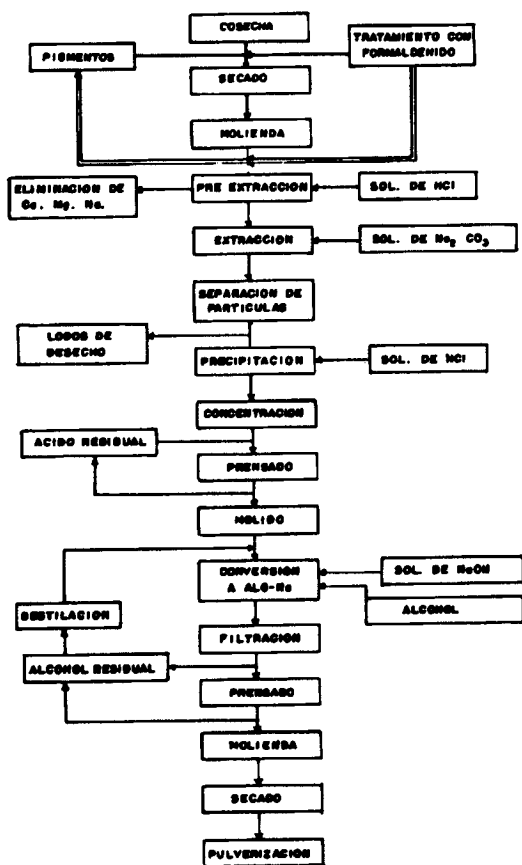


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso para la obtención de polvo soluble de alginato de sodio a partir del alga *Macrocyctis pyrifera*.

produce rompimiento del precipitado y por lo tanto, un tamaño de partículas menor que requerirá de una malla más cerrada para su separación. Se procede a prensar el ácido algínico hasta eliminar entre el 60 y 70% del agua acidulada.

Conversión del Acido Algínico a Alginato de Sodio. El ácido algínico prensado, se desmenuza con objeto de facilitar la siguiente reacción. Las fibras se colocan en un recipiente cerrado que contiene un aspa para mezclarlas y se adiciona una cantidad de alcohol equivalente a la cantidad de agua que permanece en la mezcla después del prensado; se inicia la agitación y se adiciona una solución de hidróxido de sodio al 4%. La cantidad requerida de alcali se calcula en forma similar que para el HCl en la precipitación. La reacción se controla manteniendo el pH entre 7 y 8; esta reacción es lenta, por lo que se recomienda que el tratamiento se

continúe hasta estabilizar el pH, lo cual requiere de un tiempo aproximado de 30 minutos.

Secado. Terminada la reacción de conversión, el producto se filtra, y el alginato de sodio se prensa para eliminar el excedente de alcohol; las fibras de alginato de sodio prensadas se separan manualmente y finalmente se secan con aire caliente a 60°C.

Molienda. Para la presentación comercial del producto, el alginato de sodio seco se pulveriza hasta que las partículas pasan por una malla No. 100 o bien pueden molerse a otros tamaños de partículas dependiendo de las necesidades de los consumidores.

La figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso descrito.

La metodología desarrollada se aplicó a una muestra de 35 g (peso seco) de *Macrocyctis pyrifera*, colectada en Isla Todos Santos, B.C., el 12 de noviembre de 1984.

RESULTADOS

Pre-extracción. Se tuvo un gasto de 14 ml de formaldehído y de 1500 ml de ácido clorhídrico 0.2 N. La velocidad de reacción se determinó mediante la medición del porcentaje de iones calcio y magnesio intercambiados en función del tiempo (Fig.2), esta se ajusta a una relación logarítmica creciente. Asimismo la incorporación del ion hidrógeno durante la formación del ácido algínico, se muestra a través de la variación de la normalidad del ácido en función del tiempo (Fig. 3) en la que se observa que recupera aproximadamente su

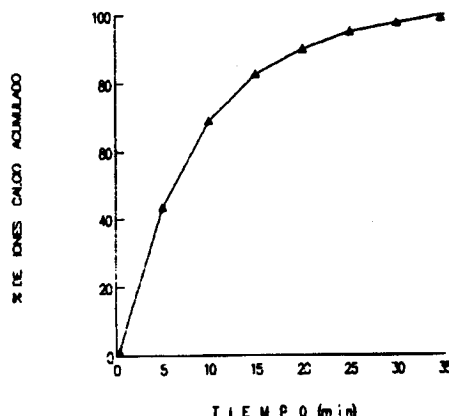


Figura 2. Porcentaje de iones intercambiados en función del tiempo durante la pre-extracción ácida.

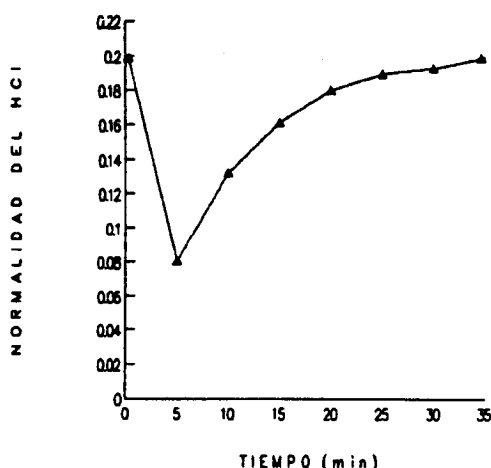


Figura 3. Variación de la concentración del ácido clorhídrico en la incorporación del ión hidrógeno durante la pre-extracción ácida.

valor original (0.2N) en el momento que el 90% de los iones calcio han sido liberados.

Extracción. En esta etapa se tuvo un consumo de 1750 ml de carbonato de sodio al 0.7%. La velocidad de la reacción se siguió midiendo el incremento de la viscosidad en la solución; la relación entre el tiempo de extracción y la viscosidad de la solución, muestra que la reacción es muy rápida ya que la mayor parte del alginato se extrae durante los primeros 20 minutos; sin embargo, es recomendable continuar la reacción durante 2 horas para asegurar la máxima extracción (Fig.4).

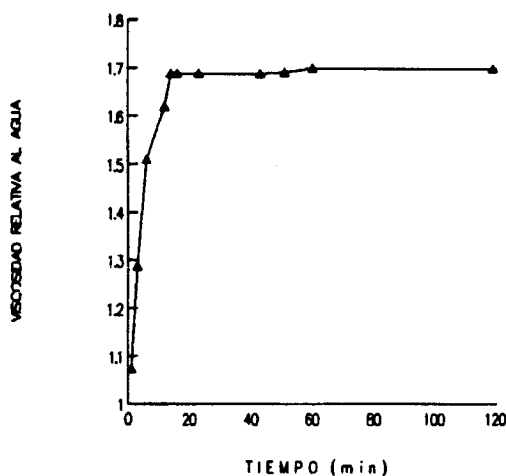


Figura 4. Variación de la viscosidad relativa al agua en función del tiempo durante la extracción.

Separación de Partículas. Una vez llevadas a cabo las dos etapas se obtiene una solución totalmente clarificada.

Precipitación. En esta etapa se tuvo un gasto de 170 ml de ácido clorhídrico 1 N, resultando una diferencia de 12.5 miliequivalentes menos en relación al valor teórico calculado. La variación del pH en función de los miliequivalentes del ácido clorhídrico empleado muestra una disminución gradual del pH, la cual se puede dividir en dos etapas; la primera corresponde al volumen requerido para neutralizar la solución y la segunda que ocurre más rápidamente, en la que se lleva a cabo la precipitación, hasta llegar a un pH entre 1.5 y 2 que coincide aproximadamente con el valor teórico calculado (Fig. 5).

Conversión a Alginato de Sodio. El volumen total empleado de hidróxido de sodio al 4% fue de 40.6 ml, resultando una diferencia de 1.9 miliequivalentes menos en relación al valor teórico calculado. La relación entre la variación del pH y los miliequivalentes de alcali empleados durante la conversión de ácido algínico a alginato de sodio presenta dos fases; la primera en la que el pH se incrementa rápidamente hasta un valor aproximado de 7 que corresponde a la neutralización de la mayor parte del ácido algínico y la segunda que varía entre 7 y 9.4 que corresponde a la neutralización de pequeñas fracciones de ácido

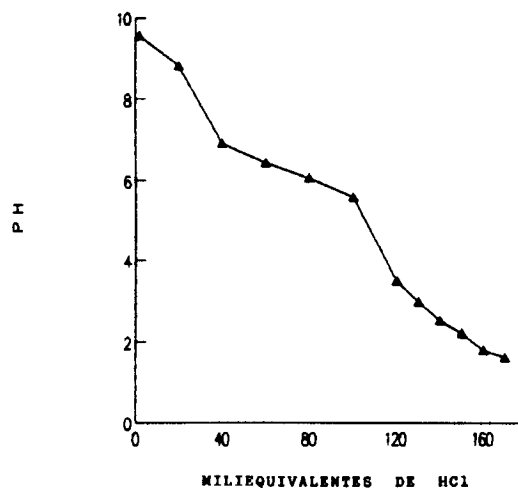


Figura 5. Variación del pH en función de los miliequivalentes de ácido agregado durante la precipitación.

algínico que aún no han sido neutralizadas, hasta que se estabiliza (Fig. 6).

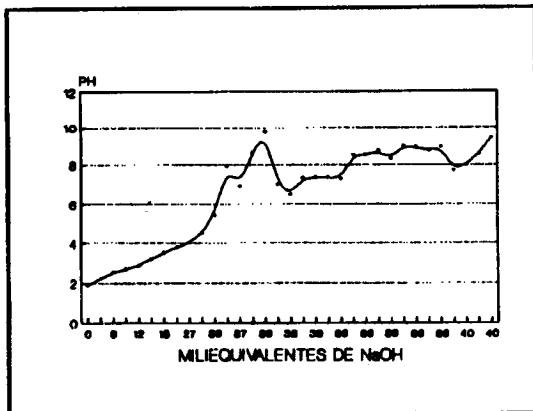


Figura 6. Variación del pH en función de los miliequivalentes de alcali agregados durante la conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Al alginato de sodio obtenido se le efectuaron las pruebas de identificación y control de calidad señaladas por el Food Chemical Codex (1972), encontrándose que el producto es de buena calidad y que el rendimiento es alto (Tabla 1).

DISCUSIÓN

Para el primer tratamiento que reciben las algas existen dos alternativas: a) tratamiento de las algas frescas en tanques de decoloración, con solución de formaldehído al 1% en agua de mar donde permanecen de 6 a 10 horas; posteriormente, las algas se secan por medios naturales pudiendo ser factible el uso de secadores de aire caliente, pero en regiones donde predomina el clima cálido es preferible el uso de energía solar, lo que evita el costo de la operación mecánica de secado; b) la segunda alternativa consiste en secar las algas, molerlas al tamaño deseado y tratarlas directamente con formaldehído concentrado, con la cantidad mínima necesaria para humedecerlas, siendo importante una buena agitación mecánica; el tiempo de tratamiento es de 6 a 8 horas. Esta segunda alternativa es más recomendable ya que evita el uso de grandes depósitos para la decoloración de las algas en fresco.

Los alginatos dentro de la estructura del alga se encuentran en la matriz intercelular y en la pared celular como una mezcla de sales de todos los cationes presentes en el agua de mar, siendo los principales calcio, magnesio y sodio (Myklestad, 1968). El objetivo de la pre-

TABLA 1. IDENTIFICACIÓN Y CONTROL DE CALIDAD DEL PRODUCTO OBTENIDO (*).

Descripción: Polvo granular amarillo claro, en agua produce solución coloidal.

Identificación:

a) Con cloruro de sodio produce un precipitado:

b) Con ácido sulfúrico produce un precipitado:

c) Da sodio positivo a la flama:

Calidad:

| | |
|---|-----------------------|
| Peso del producto | 8.54 g |
| Rendimiento en base al peso seco | 24.4% |
| Viscosidad en solución al 1.25% en agua destilada | 440 cps |
| pH de la solución al 1.25% en agua destilada | 6.99 |
| Índice de refracción en solución al 1.25% | 1.34 |
| Contenido de humedad | 2.56% |
| Fuerza de Gel | 250 g/cm ² |
| Arsénico (como As) máximo 3.0 ppm | Pasa la prueba |
| Metales pesados 40 ppm máximo | Pasa la prueba |
| Plomo máximo 10 ppm | Pasa la prueba |

* Especificaciones de acuerdo al "Food Chemicals Codex", National Academy of Sciences. 2nd. edition, Washington, D.C. (1972).

extracción ácida es la extracción de todos estos iones por medio de un ácido fuerte, como ácido clorhídrico, o sulfúrico, obteniéndose así, el ácido alginico insoluble dentro del alga. En este caso se utilizó ácido clorhídrico debido a que es el más económico. Esta reacción se ve favorecida empleando un flujo continuo de ácido, ya que permite que la solución de ácido fluya a través de las partículas en suspensión, llevando consigo los iones que son separados, manteniendo una concentración de ácido prácticamente constante durante toda la reacción, con la consiguiente disminución en el gasto de ácido de un 12%, ya que según Hernández & Aguirre (1987), es suficiente con liberar el 90% de los iones, sin una disminución significativa del rendimiento. El ácido residual que queda en el cilindro al final de la reacción puede ser usado nuevamente en la siguiente carga.

La relación entre el tiempo de tratamiento y el porcentaje de iones calcio acumulados obtenida es una relación logarítmica creciente, que ya ha sido descrita por otros autores (Myklestad, 1968 y Hernández & Aguirre, 1987) en la que se puede determinar el tiempo mínimo para extraer el 90% de los iones calcio. Este tiempo se puede reducir aumentando la velocidad de flujo del ácido dentro del cilindro, sin embargo, el tiempo disminuye en forma considerable con respecto al recomendado en otros métodos.

El ácido alginico insoluble dentro de la estructura del alga puede ser extraído en su forma de alginato de sodio mediante el uso de un alcali apropiado, como el carbonato de sodio; la cantidad requerida varía de acuerdo a la concentración de alginatos en la materia prima, debido a variaciones estacionales propias de la especie. En general para *M. pyrifera* las concentraciones más altas se presentan durante el verano y las más bajas en el invierno (Hernández, 1985).

La separación de las partículas de algas de la solución de alginato de sodio es una de las etapas más difíciles con que se enfrenta la industria, ya que los procesos de filtración se dificultan debido a las propiedades de las partículas, las cuales al ser sometidas a presión forman una capa en el fondo del filtro muy difícil de penetrar por las moléculas de alginato y agua. Los procesos de sedimentación y centrifugación también son lentos por la alta viscosidad de la

solución; sin embargo, se ha encontrado que la separación de partículas es más eficiente si se realiza en dos etapas; una primera separación de partículas mayores y una segunda clarificación por centrifugación.

Durante la conversión de ácido alginico a alginato de sodio se usa además del hidróxido de sodio otro alcali menos fuerte para ajustar el pH, ya que cuando la reacción se acerca a el equilibrio, el pH se inestabiliza y puede elevarse a valores mayores de 8, lo cual no es recomendable porque produce rompimiento en los enlaces de la molécula obteniéndose un alginato de baja calidad (Myklestad, 1968). El alcohol filtrado empleado en esta reacción puede ser destilado y utilizado nuevamente en esta etapa.

El presente proceso se diferencia de los métodos clásicos en lo siguiente:

- 1) Las algas secas y molidas son tratadas con una solución de formaldehído concentrado, lo cual tiene como ventaja la obtención de un producto amarillo claro, evitando el uso de algún otro decolorante y disminuyendo en 100% el consumo de agua en esta etapa.
- 2) Las algas no son lavadas y la pre-extracción se lleva a cabo directamente mediante el uso de ácido clorhídrico a temperatura ambiente (25°C).
- 3) La pre-extracción se lleva a cabo en forma activa empleando un sistema en flujo continuo, lo cual tiene como ventaja el uso de bajos volúmenes de solución ácida representando un ahorro de un 12% y por lo tanto, menores volúmenes de agua; además, se acelera el proceso ya que este sistema requiere de tiempos de reacción muy cortos (35 min), comparado con el recomendado por otros autores que es de 10 a 12 horas, con una eliminación muy efectiva de los iones deseados.
- 4) En el proceso de extracción se emplean bajas concentraciones de carbonato de sodio (generalmente una solución de carbonato de sodio al 0.7%), teniendo como ventaja menor consumo de reactivo y la obtención de pH menores a 10 en la solución, evitando la degradación alcalina del producto y aumentando su calidad, además el proceso sólo se

prolonga por dos horas en comparación a otros métodos que recomiendan de 10 a 12 horas (Haug, 1965).

5) La precipitación se realiza directamente con ácido clorhídrico, pudiendo usarse un sistema en continuo; esto tiene como ventaja que se evita un paso al eliminar la precipitación con cloruro de calcio con la consecuente reducción en el consumo de agua y gasto de la sal de calcio.

6) La precipitación se lleva a cabo con ácido clorhídrico en una concentración de 1 N, en proporción de 0.1:1 partes de solución ácida : solución de alginato.

7) El ácido alginico es convertido directamente a alginato de sodio empleando una cantidad mínima de solvente, la cual corresponde al porcentaje equivalente de humedad contenido en el ácido alginico una vez que ha sido precipitado y prensado, además se evita el gasto de agua que requeriría lavar el ácido alginico.

8) Las modificaciones introducidas en cada una de las etapas del proceso permite una reducción de un 68% en el consumo total de agua comparada con otros métodos.

REFERENCIAS

ADELIN, A., 1978. Procédé de fabrication de fibres d'alginate de calcium, Patente No. 7806142, Institut National de la Propriete industrielle, Paris, Republique Francaise.

BESCOND, P., 1948. Procédé de traitement des tiges de laminaire verte ou séche afin d'obtenir des alginates de soude, Patente No. 940.035, Service de la Propriété Industrielle, Ministère de L'Industrie et du Commerce, Republique Francaise.

CASAS VALDEZ, M., 1982. Avance para la industrialización de los alginatos en México. CICIMAR, Serie Técnica 1, 30 p.

CLARK, D.E. & STEINER, A.B., 1949. Production of fibrous water-soluble alginates, Patent No. 2,477,861, United States Patent Office, U.S.A.

GREEN, H.C., 1936. Process for making alginic acid and product, Patent No. 2,036,934, United States Patent Office, U.S.A.

HAUG, A., 1965. Alginic acid, *In*: Whisler, R.L. & M.L. Wolfrom (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry 5. Analysis and Preparation of Sugar*. Academic Press, New York: 69-73.

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

HERNÁNDEZ, C.G. & M. AGUIRRE, 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.

HUSAINI, S.M., 1969. Tumbling process for the production of readily soluble algin, Patent No. 3,423,397, United States Patent Office, U.S.A.

LE GLOAHEC, V.C.E. & J.R. HERTER, 1938. Method of treatment of seaweeds, Patent No. 2,128,551, United States Patent Office, U.S.A.

LUKACHYOR, O.P. & V.K. POCHKALOV, 1965. Método para la obtención de alginato de las algas café, Patente No. 200,416, URSS.

LUNA, M.S. & A. VILLEGAS, 1989. Instalación de una Planta Productora de Acido Alginico y Derivados en Ensenada, B.C. Tesis Profesional, Facultad de Economía, UNAM. 179 p.

MIYAMOTO, H. & YASUI K., 1973. Calcium Alginate foams, Patent No. 49-119962, Japón.

MYKLESTAD, S., 1964. Fremgangsmate ved fremstilling av alginater, Patent No. 111426, Norsk Patent, Norway.

- MYKLESTAD, S., 1968. Ion-exchange proprieties of brown algae. I. Determination of rate mechanism for calcium-hydrogenion exchange for particles *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. *J. Appl. Chem.*, 18: 30-36.
- SECCONI, M.G., 1965. Procédé de fabrication d'alginate partant des cystosires ou algues similaires, et produit industriel obtenu, Patente No. 1.464.840, Service de la Propriété Industrielle, Ministère de Industrie, Paris, République Française.
- SHIN-ICHI S., 1949. Sodium Alginate, Patent No. 181,229, Japon.