

PRECIPITACION DEL ACIDO ALGINICO Y SU CONVERSION A ALGINATO  
DE SODIO EN MUESTRAS DE *Macrocystis pyrifera*

Gustavo Hernández-Carmona\* y

Ma. Margarita Casas Valdez\*

RESUMEN

Se optimizó la concentración de ácido clorhídrico necesario para precipitar el ácido algínico en el proceso de extracción de alginatos, encontrándose que empleando 20 miliequivalentes de ácido en exceso, en relación al valor teórico calculado, es suficiente para precipitar todo el ácido algínico presente, en las muestras.

Se estudió el proceso por medio del cual el ácido algínico precipitado puede ser convertido a la forma de alginato de sodio, encontrándose que los mejores rendimientos se obtienen al agregar una cantidad de miliequivalentes de alcali igual al valor calculado teóricamente de acuerdo a la concentración de la muestra. Esta cantidad cambiará de acuerdo a las variaciones estacionales del contenido de alginatos que presenta la especie (Hernández-Carmona, 1985). El valor obtenido coincide con un pH de 7 en la muestra.

Se comparó la calidad de los alginatos obtenidos mediante el método convencional de laboratorio (Haug, 1965) y variaciones de éste empleando agua de mar en algunas etapas, así como precipitación con ácido y conversión a alginatos de sodio con alcali, encontrándose que la calidad de los productos no varía en gran forma.

ABSTRACT

The optimum concentration of hydrochloric acid needed to precipitate alginic acid was obtained for the process of extrac-

\*CICIMAR, La Paz, B. C. S.  
Depto. de Pesquerías. Apdo. postal 592

tion of alginates, with the observation that 20 milliequivalents of acid in excess of the calculated theoretical value was sufficient to precipitate all the alginic acid in the samples.

The process by which precipitated alginic acid is converted to sodium alginate was studied, and we observed that the best yields were obtained when we used enough milliequivalents of alkali to equal the theoretical value calculated from the concentration of the sample. This amount varies in accordance with seasonal changes in the specie's own alginates (Hernández-Carmona, 1985). The value obtained coincides for a pH of 7 in the sample.

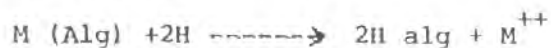
We compared the quality of the alginates obtained from the conventional laboratory method (Haug, 1965) and variations of it using sea water in some steps, as well as precipitation with acid and conversion to alginate using alkali. We found that the quality of the products did not vary substantially.

## INTRODUCCION

El ácido algínico es un polisacárido formado por residuos de ácido D-manurónico y L-gulurónico presentes juntos en la misma molécula con fragmentos de una estructura predominantemente alternada, (Haug, 1967). El ácido algínico se encuentra dentro del alga como una sal insoluble (Kreftin, 1896), citado por Myklestad, 1968), siendo calcio y magnesio los principales cationes. (Thiele y Andersen, 1955, citado por Haug, 1965).

El alginato insoluble en el alga puede ser transformado a alginato soluble por un proceso de 2 etapas de intercambio iónico (Myklestad, 1968):

### 1. Pre-extracción:



En esta etapa el alginato es convertido a la forma de ácido algínico el cual permanece insoluble dentro del alga.

### 2. Extracción:



donde: M es un ión metálico divalente

A es un ión monovalente ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ )

Alg es la unidad monomérica  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{COO}^-$  del ácido algínico ya sea de la configuración manurónica o gulurónico.

La precipitación del alginato presente puede llevarse a cabo mediante la adición de ácido, cloruro de calcio o etanol; las dos primeras formas de precipitación son empleadas en la industria, mientras que el etanol se utiliza más comúnmente con fines de laboratorio.

Al precipitar con ácido se obtiene el ácido algínico el cual se vende comercialmente; sin embargo, su sal de sodio tiene una mayor demanda por ser un compuesto más estable y tener una amplia gama de aplicaciones en la industria.

El objetivo del presente trabajo fue optimizar la concentración de ácido para precipitar el ácido algínico presente, una vez que ha sido extraído del alga en su forma de alginatos de sodio, optimizar el proceso mediante el cual el ácido algínico puede ser convertido a la forma de alginato de sodio e identificar el producto obtenido y la calidad del mismo.

## MATERIAL Y METODOS

### I. Precipitación del ácido algínico

Se utilizaron muestras de *Macrocystis pyrifera* (frondas) colectadas en mayo de 1980, sin lavar y tratadas con formol al 1% en agua de mar, secadas directamente al sol y molidas hasta un tamaño de partículas de 0.5 mm en promedio. Las determinaciones se hicieron por triplicado empleando muestras de 10 g.

La preextracción ácida se llevó a cabo con 500 ml de HCl 0.2 durante 12 horas en agitación constante; el tratamiento alcalino se realizó con 500 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 1%, durante 12 horas en agitación constante, de manera que los tiempos fueran lo suficientemente largos para que la reacción llegara al equilibrio (Haug, 1965).

Una vez que las muestras fueron filtradas, se iniciaron las pruebas de precipitación con un pH inicial en la muestra de 7.1, agregando la cantidad de ácido clorhídrico 1N necesario para llevar la solución problema hasta una concentración ácida de 0.1N más la cantidad de miliequivalentes de HCl necesario para precipitar el alginato en solución (el cual fue determinado previamente por precipitación con un exceso de ácido), se tomó como inicio la cantidad exacta de miliequivalentes calculados teóricamente para precipitar el alginato, que correspondió a 8.9 miliequivalentes de HCl 1N y se aumentó gradualmente esta concentración (exceso) hasta llegar al equilibrio de la reacción, probando los siguientes tratamientos:

- T 1- Cantidad exacta de miliequivalentes calculado teóricamente (8.9)
- T 2- 10 miliequivalentes de HCl en exceso
- T 3- 15 miliequivalentes de HCl en exceso
- T 4- 20 miliequivalentes de HCl en exceso
- T 5- 25 miliequivalentes de HCl en exceso

El pH obtenido al final de la precipitación fue 2.4. El ácido algínico precipitado se recuperó por filtración y se secó, los resultados se expresan como el porcentaje de ácido algínico precipitado en base al peso seco.

## II. Conversión del ácido algínico a alginato de sodio

Se utilizaron muestras de *Macrocystis pyrifera* (frondas) de Bahía Tortugas, B.C.S. colectadas en marzo de 1982, sin lavar y tratada con formol al 1% en agua de mar, secadas al sol y molidas a un tamaño de partículas de 0.5 mm en promedio.

Para la obtención del ácido algínico se siguió el procedimiento descrito en la parte I, empleando un exceso de 20 miliequivalentes de ácido para la precipitación. El ácido algínico precipitado se separó por filtración en filtros comerciales de papel con poro abierto; se lavó con agua dulce y se prensó con un lienzo de algodón de poro abierto, de manera que permitiera solo la salida del agua reteniendo el ácido algínico, esto con

el fin de eliminar la mayor cantidad de agua posible. Con este procedimiento se logró extraer aproximadamente el 50% del agua que permanece después del filtrado, sin embargo el ácido algínico queda con 97% de humedad. El ácido algínico se suspendió en alcohol de 96° en una cantidad equivalente a la cantidad de agua contenida en el ácido y en estas condiciones se procedió a realizar la conversión de alginato de sodio mediante la adición de NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a diferentes concentraciones de miliequivalentes, iniciando con un valor inferior al teórico calculado necesario para transformar todo el ácido algínico en alginato de sodio y aumentando gradualmente la concentración hasta un valor ligeramente superior al teórico y finalmente se trató una muestra agregando la cantidad de álcali necesaria para obtener un pH de 7.

## TRATAMIENTOS

- T 1- 6.3 miliequivalentes de álcali (2.1 miliequivalentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 4.2 de NaOH).
- T 2- 8.9 miliequivalentes de álcali (2.9 miliequivalentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 6.0 de NaOH).
- T 3- 11.1 miliequivalentes de álcali (3.7 miliequivalentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 7.4 de NaOH).
- T 4- Hasta obtener un pH de 7 en la suspensión.

## III. Identificación y control de calidad

La identificación de los productos obtenidos y su control de calidad fueron realizados de acuerdo a las especificaciones del "Food Chemical Codex" por los laboratorios Nacionales de Fomento Industrial.

Se compararon entre sí, los alginatos de sodio obtenidos con los siguientes tratamientos:

- a.- Muestra lavada, con formol al 1% en agua dulce, pre-extracción ácida en agua de mar, extracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua dulce, precipitación con ácido y conversión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y NaOH.

- b.- Muestra sin lavar, formol al 1% en agua de mar, pre-extracción ácida en agua de mar, extracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y en agua dulce, precipitación con ácido y conversión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .
- c.- Muestra lavada, con formol al 1% en agua dulce, pre-extracción ácida en agua dulce, extracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua dulce, precipitación con alcohol. Método convencional de laboratorio (Haug, 1965).
- d.- Muestra sin lavar, con formol al 1% en agua de mar, preextracción ácida en agua dulce, extracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua dulce, precipitación con ácido y conversión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .

## RESULTADOS

### I. Precipitación del ácido algínico

Los resultados obtenidos en cada uno de los 5 tratamientos se muestran en la tabla 1 y figura 1.

### II. Conversión de ácido algínico a alginato de sodio.

Los resultados obtenidos en cada uno de los 4 tratamientos se muestran en la tabla 2 y figura 2.

### III. Identificación y control de calidad

Los resultados obtenidos de cada uno de los cuatro tratamientos se muestran en la tabla 3.

## DISCUSION

Una vez que el alginato ha sido extraído del alga es posible su precipitación como ácido algínico mediante la adición de ácido clorhídrico, los resultados obtenidos muestran que a medi

TABLA 1. RENDIMIENTOS DE ACIDO ALGINICO OBTENIDOS MEDIANTE LA PRECIPITACION CON DIFERENTES CANTIDADES DE ACIDO.

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
M-1	1.3346	1.4672	1.7938	1.7570	1.7978
M-2	1.3223	1.4772	1.4465	1.8182	1.7483
M-3	1.3100	1.4873	1.4465	1.7927	1.7238
$\bar{X}$ (gr)	1.3223	1.4772	1.5622	1.7893	1.7566
% en base seca	13.23	14.27	15.62	17.89	17.56

TABLA 2. RENDIMIENTOS DE ALGINATO DE SODIO OBTENIDOS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ALCALI.

	T-1	T-2	T-3	T-4
M-1	1.9110	2.0000	1.9258	1.9190
M-2	1.9000	2.0370	1.9803	1.9600
M-3	1.8700	1.9051	2.0349	1.9500
$\bar{X}$ (gr)	1.8936	1.9807	1.9800	1.9430
% en base seca:	18.93	19.80	19.80	19.43

TABLA 3. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA IDENTIFICACION Y PRUEBAS DE CONTROL DE CALIDAD. (\*)

DETERMINACIONES*	MUESTRA (a)	MUESTRA (b)	MUESTRA (c)	MUESTRA (d)
DESCRIPCION: Polvo granular o fibras blancas amarillentas, - en agua da solución coloidal.	Polvo granular amarillento, con agua da solución coloidal.	Polvo granular amarillento, con agua da solución coloidal.	Fibra amarillenta con agua da solución coloidal.	Polvo granular amarillento con agua da solución coloidal.
IDENTIFICACION: A) Con $\text{CaCl}_2$ da precipitado. B) Con $\text{H}_2\text{SO}_4$ da precipitado. C) Da sodio positivo a la flama.	A) POSITIVA B) POSITIVA C) POSITIVA	A) POSITIVA B) POSITIVA D) POSITIVA	A) POSITIVA B) POSITIVA D) POSITIVA	A) POSITIVA B) POSITIVA D) POSITIVA
CENIZAS % Base seca 18-27	24.7	24.7	25.5	24.6
ARSENICO (Como As) p.p.m. Máximo 3	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA
Metales pesados (Como Pb) p.p.m. Máximo 40	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA
Materia Insoluble (%) 0.2	0.6	0.7	0.7	0.4
Plomo p.p.m. Máximo 10	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA	PASA LA PRUEBA
Humedad Máximo 15 (%)	15.4	13.5	12.2	11.1
Viscosidad (cps) Para una concentración de 0.1%	36	28	24	32

\*De acuerdo al "Food Chemical Codex". National Academy of Sciences. Washington, D.C.

(1972)



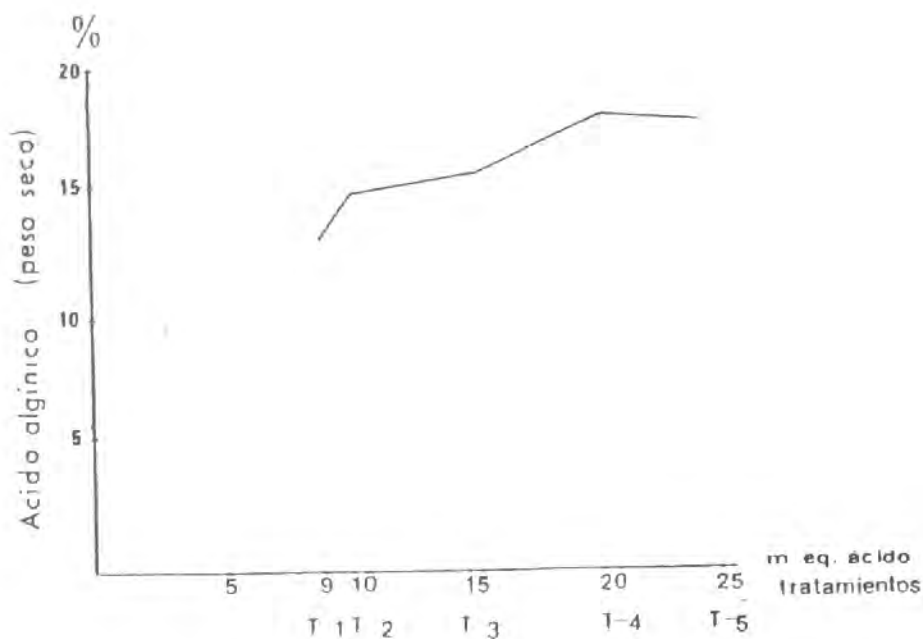


Fig. 1. Rendimiento de ácido alginico en función de diferentes cantidades de ácido empleados en la precipitación.

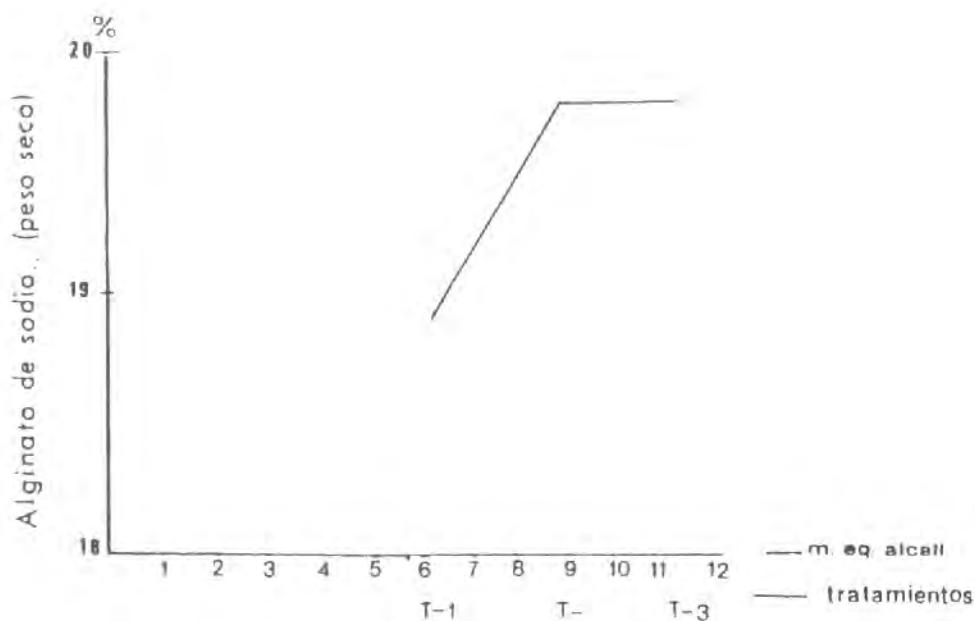


Fig. 2. Rendimientos de alginatos en función de diferentes cantidades de álcali empleadas en la conversión de ácido alginico a alginatos de sodio.

da que se aumenta la cantidad de ácido empleada los rendimientos aumentan hasta llegar a un máximo de 17.89% con 20 miliequivalentes de exceso en relación al valor teórico calculado; aumentos mayores no produjeron rendimientos más altos en las muestras empleadas. Cabe señalar que el contenido de ácido algínico presenta marcadas variaciones estacionales (Hernández, 1985 en prensa) y el cálculo para obtener la cantidad de ácido algínico a precipitar debe ser ajustado de acuerdo a éstas.

La conversión de ácido algínico a alginato de sodio se realizó mediante una deshidratación parcial de este y su posterior neutralización con una sal sódica, en los resultados se observa que a medida que se incrementan las cantidades de álcali hacia el valor teórico calculado, los rendimientos aumentan hasta llegar a una cantidad ligeramente menor a la cantidad de miliequivalentes teóricamente calculados, sin producirse ningún incremento al llegar al valor teórico. Cuando se realizó la neutralización mediante el control de pH hasta obtener un valor de 7 los rendimientos obtenidos fueron muy similares a los logrados con la cantidad calculada, esto es debido a que la cantidad de álcali empleada para llegar a dicho pH es prácticamente la misma; lo cual es importante debido a que al evitar pH mayores se previene la posible degradación alcalina del producto, reduciendo su calidad (Haug, 1963).

Se probaron diferentes tratamientos para obtener el alginato de sodio y se realizaron las pruebas de control de calidad para determinar si existía diferencia entre los productos; encontrándose que, en todos los casos la identificación y la calidad fueron positivas y con características muy similares.

## CONCLUSIONES

1. La cantidad óptima de ácido clorhídrico para precipitar el ácido algínico son 20 miliequivalentes de exceso en relación al valor teórico calculado.
2. La cantidad óptima de álcali necesario para lograr la conversión de ácido algínico a alginato de sodio es igual al valor teórico calculado y concuerda con el pH de 7.
3. La calidad de los productos no varía si se usa agua de mar o agua dulce en el tratamiento con formol y en la preextracción ácida.

## BIBLIOGRAFIA

1. Haug A., B. Larsen, O. Smidsrod, 1963. The degradation of alginates at diferent pH values. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Noruega. Acta Chem. Scand. 17; 1446.
2. Haug A., 1965. Studies on the composition and properties of alginates. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Noruega. 337p.
3. Haug A., B. Larsen and O. Smidsrod, 1967. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Noruega. Acta Chem. Scand. 21:768.
4. Hernández-Carmona G., 1985. Variación estacional del contenido de Alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur. Investigaciones Marinas CICIMAR. México, 17 p. (en prensa).
5. Myklestad S., 1968. Ion-exchange of brown algae.  
  
I.- Determination of rate mechanism for calcium hydrogen ion exchange for particles from *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Noruega. J. appl. Chem. 18:30-36.