

PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO DE *Macrocystis pyrifera*
DURANTE LA PRE-EXTRACCIÓN ÁCIDA, PARA
LA EXTRACCIÓN DE ALGINATOS.

Gustavo Hernández-Carmona^{**}

y

Martín Aguirre Vilchis *

RESUMEN

Se analizó la etapa de pre-extracción ácida en el proceso de extracción de alginatos en *Macrocystis pyrifera*, encontrándose - que la reacción sigue una cinética de primer orden; el porcentaje de alginatos obtenidos se incrementa al aumentar el tiempo de tratamiento en función del porcentaje de iones calcio intercambiados, y la velocidad de reacción depende de la velocidad de flujo empleada en un sistema continuo, logrando reducir el tiempo de tratamiento a pocos minutos. Se determinó la concentración de 0.2N de ácido clorhídrico como la más apropiada en esta etapa. No se encontró diferencia con el empleo de distintas velocidades de agitación y poca diferencia al emplear algas sin lavar. El uso de ácido preparado con agua de mar reduce el porcentaje de iones intercambiados y muestra reversibilidad en la reacción con la consecuente disminución del porcentaje de alginatos obtenidos, sin presentar un orden establecido con ninguna de las variables empleadas, impidiendo predecir el tiempo óptimo de tratamiento para una máxima extracción.

* Depto. de Pesquerías. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del I.P.N. Apdo. Postal 192. La Paz, B.C.S. 23000. México.

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

ABSTRACT

The acid pre-extraction step of the alginate extraction process for *Macrocystis pyrifera* follows first-order kinetics; the percentage of alginates increases with reaction time as a function of the calcium ions being exchanged. The reaction rate depends - the flow velocity in a continuous system; use of this system reduces the treatment required to a few minutes. Hydrochloric acid 0.2N was found to be the best concentration for this step. No - differences in alginate yield were detected by using different -- stirring speeds and only slight differences were detected by using unwashed algae. Acid solution prepared with sea water was found to diminish the percentage of ions exchanged and cause a reversible reaction. We conclude that alginate yield, using sea water, diminishes without definite relation to any of the variables employed so that optimum treatment for a maximum yield is unpredictable.

INTRODUCCIÓN

El ácido alginico se encuentra en su estado natural como una mezcla de sales de todos los cationes presentes en el agua de mar, es insoluble y mantiene la estructura de los tejidos en las algas café y constituye del 80 al 85% de total de la materia orgánica - intercelular (Painter, Terence, comunicación personal). El ácido alginico está constituido por unidades de ácido β -D Manurónico y α -L gulurónico, unidos por enlaces 1-4 (Hirst, *et al.* 1964), - arreglados en tres tipos de segmentos: Manurónico, Gulurónico y un tercero con ambos ácidos alternados (Rivera, 1984). Wasserman - (1948, citado por Myklestad, 1968), llegó a la conclusión de que el ácido alginico se encuentra en la planta como una mezcla de sales con calcio y magnesio como iones principales. Bashford, *et al.* (1950) y posteriormente Haug (1964), plantearon la transformación del ácido alginico insoluble a alginato soluble mediante el empleo de dos etapas de intercambio iónico:



Donde **M** es un ión metálico divalente, **A** es un ión monovalente (Na^+, K^+, NH_4^+) y **R** es la unidad monomérica $C_5H_7O_4COO^-$ del ácido alginico sin considerar la configuración en el carbón 5.

Durante la primera etapa de pre-extracción, el alginato insoluble es transformado en ácido alginico insoluble; en la segunda etapa se transforma a su forma soluble de alginato de sodio. La

solución viscosa resultante puede ser precipitada mediante la adición de ácido, cloruro de calcio o alcohol (Haug, 1964).

La etapa de pre-extracción ácida fué investigada en detalle por Myklestad (1968) en Noruega y por Duville, *et al.* (1974) en Argentina. En México existen algunos trabajos que abordan el tema de extracción de alginatos (Casas, 1982; Casas, 1985; Hernández, 1985; Ortega y Zaragoza, 1983; González, 1983 y Rivera, 1984) en los que se menciona la importancia de realizar una pre-extracción ácida, sin embargo, no se ha investigado el tema con detalle.

Al considerar la importancia de la pre-extracción ácida en la obtención de alginatos se plantearon como objetivos del estudio: 1) definir la cinética de reacción con *Macrocystis pyrifera*, 2) determinar la tasa de intercambio iónico y 3) el porcentaje de alginatos obtenidos al variar, la velocidad de flujo de ácido, la concentración, la velocidad de agitación y el efecto de dichas variables al emplear algas lavadas y sin lavar.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se emplearon muestras de *Macrocystis pyrifera*, colectadas en Bahía Tortugas, B.C.S., en julio de 1984. 50% de la muestra se secó al sol y 50% se lavó con agua dulce y posteriormente se secó. Las plantas secas se molieron hasta un tamaño de 40 mallas. Para la determinación de la tasa de intercambio, se empleó un sistema de flujo continuo, de acuerdo al diseño descrito por Myklestad (1968). El método de cuantificación de iones se basa en que al ser bombeada continuamente, la solución ácida en un cilindro, reacciona con las partículas de algas y los iones intercambiados son arrastrados en el efluente, donde es posible tomar muestras a diferentes tiempos y medir la concentración de los iones intercambiados.

Las determinaciones de calcio se llevaron a cabo por titulación complejométrica usando el método descrito por Schawarzenbach (1960), citado por Haug (1964), en el cual la titulación se realiza con EDTA 0.01 M a un pH de 10, usando ericromo negro-T como indicador y una solución buffer de pH 10. Las muestras que contenían de 1 a 4 mg de calcio, fueron diluidas con 100 ml de agua y se agregaron 2 ml de solución buffer y 0.2 g del indicador.

Para determinar la cinética de reacción, se empleó la ecuación descrita por Myklestad (1968):

donde: a = contenido total de iones calcio en la muestra x = la cantidad de iones calcio intercambiados en función del tiempo.

La extracción de los alginatos para su cuantificación, se llevó a cabo empleando el método de Haug (1964), usando ácido clorhídrico 0,2N, carbonato de sodio al 1% y precipitando con etanol. Todas las determinaciones se llevaron a cabo empleando 5 g de muestra, a una temperatura de 25°C.

RESULTADOS

Las curvas obtenidas durante el intercambio iónico (Fig. 1), muestran que cuando se empleó ácido en agua dulce (A), se llevó a cabo muy rápidamente la liberación de el 100% de los iones, mientras que al emplear ácido en agua de mar (B) tiende a descender - después de una liberación máxima. Cuando se graficó $\ln a/a-x$ en función del tiempo empleando ácido en agua dulce (C) se obtuvo una línea recta, indicando una reacción de primer orden, mientras que en el caso con agua de mar (D) debe considerarse otro mecanismo.

El porcentaje de alginatos obtenidos en función del tiempo - de tratamiento ácido, mostró que el rendimiento se incrementa al aumentar el tiempo de tratamiento hasta llegar a una asíntota -- (Fig. 2). Cuando se empleó ácido en agua dulce, se logró obtener hasta 32%, mientras que con agua de mar no supera el 24%.

Al analizar efecto de diferentes velocidades de flujo de ácido preparado en agua dulce y algas lavadas sobre el porcentaje de iones calcio intercambiados, se observó que la velocidad de intercambio se incrementa a medida que aumenta la velocidad del flujo (Fig. 3). Calculando el tiempo de liberación iónica de 90%, con un flujo de 77 ml/min el máximo se logra en 3.2 minutos con un gasto de 246 ml, mientras que con un flujo de 5 ml/min el 90% se libera en 32.3 min con un gasto de ácido de 161.5 ml.

Cuando se varió la velocidad de flujo empleando ácido en agua de mar, se observó que en ningún caso se logra una liberación del 90% de los iones y se presenta una reversibilidad de la reacción en todos los casos (Fig. 4). La máxima liberación iónica se logró con 30 ml/min (88.1%) y no se presenta ningún orden en función de la velocidad de flujo.

Se realizaron las pruebas que se describen en las figuras 3 y 4 substituyéndose las algas lavadas por algas sin lavar; como resultado de esto, se encontró que presentan el mismo comportamiento, pero con una reducción promedio del 22% del total de iones liberados y la reversibilidad en la reacción al emplear agua de mar.

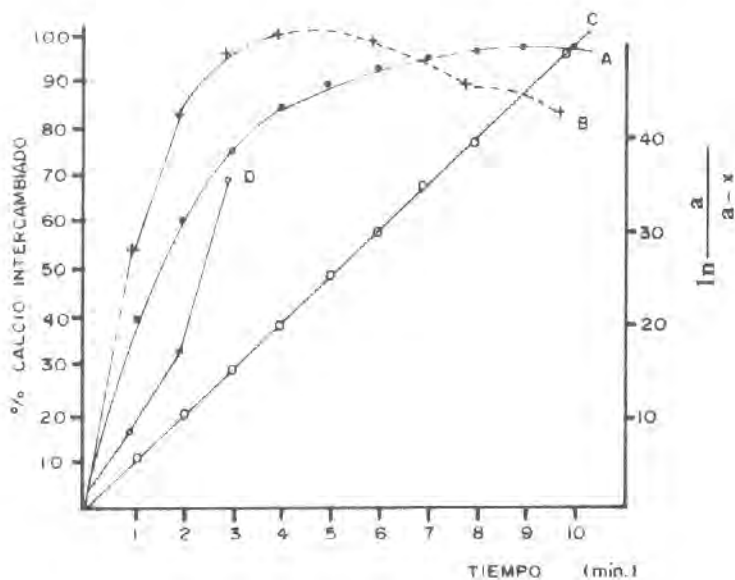


FIG. 1. Porcentaje de calcio intercambiado en función del tiempo y cinética de reacción. *Maris pyrifera* velocidad de flujo 40/ml/min. A y C HCl en agua dulce, B y D HCl en agua de mar.

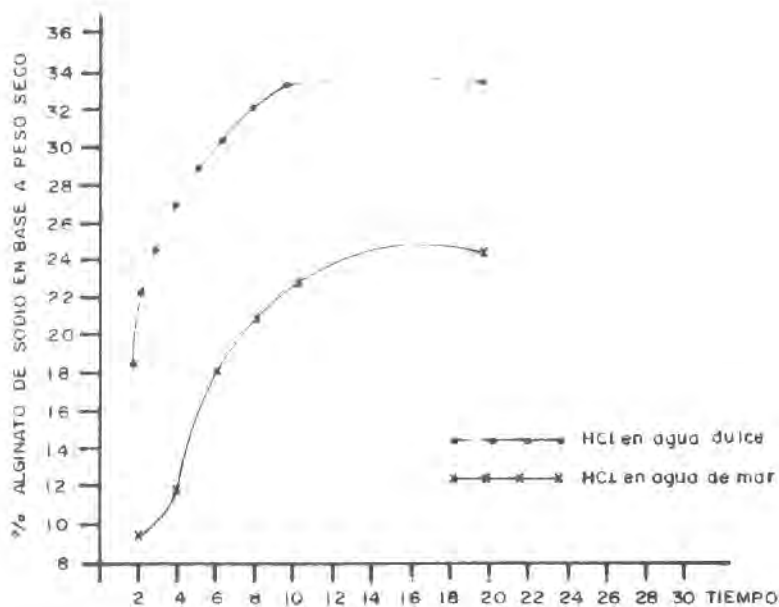


Fig. 2. Rendimiento de alginato de sodio a partir del tiempo de tratamiento ácido.

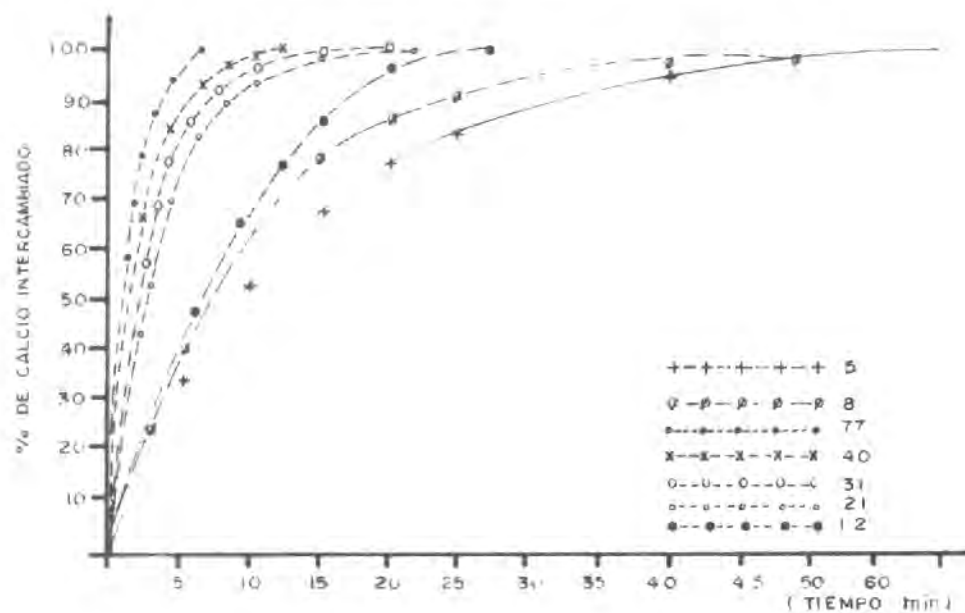


Fig. 3. Influencia de la velocidad de flujo de ácido en la tasa de intercambio Ca/H^+ . Algas lavadas 800 r.p.m., HCl 0.2N en agua dulce, velocidad de flujo (ml/min).

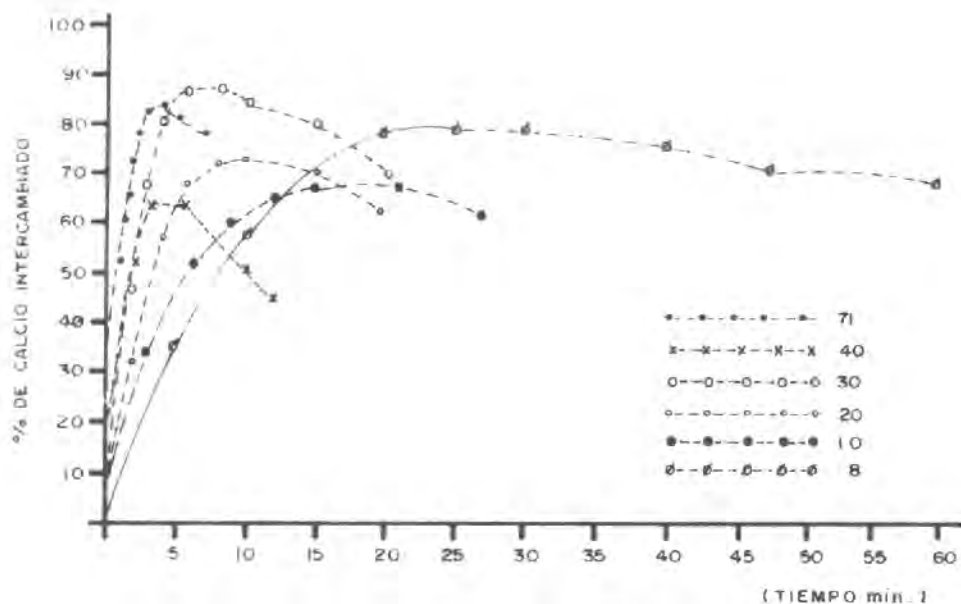


Fig. 4. Influencia de la velocidad de flujo de ácido en la tasa de intercambio Ca/H^+ . Algas lavadas, 800 r.p.m., HCl 0.2N en agua de mar, velocidad de flujo (ml/min).

El rendimiento de alginatos obtenidos cuando se emplearon algas lavadas y ácido en agua dulce a diferentes flujos de ácido fue en promedio de 35.1% (Tabla 1), mientras que al emplear agua de mar se obtuvo un promedio de 29.3%. (Tabla 1).

La variación de la normalidad del ácido preparado con agua dulce, mostró que la velocidad de intercambio se incrementa a medida que aumenta la concentración (Fig. 5). Cuando se empleó ácido en agua de mar se presenta el mismo comportamiento, aunque concentraciones menores de 0.2N liberan menos del 90% de los iones y presentan reversibilidad en la reacción. En tanto que la variación de la velocidad de agitación con ácido en agua dulce - presentó poca diferencia en la velocidad de intercambio fluctuando de 4.4 min con 250 r.p.m. a 6.0 min con 250 r.p.m. para una liberación iónica de 90% (Fig. 6). Cuando se empleó ácido preparado en agua de mar, el porcentaje de iones intercambiados fue menor de 85% no se presentó un orden establecido en función de la velocidad de agitación y mostró reversibilidad en la reacción.

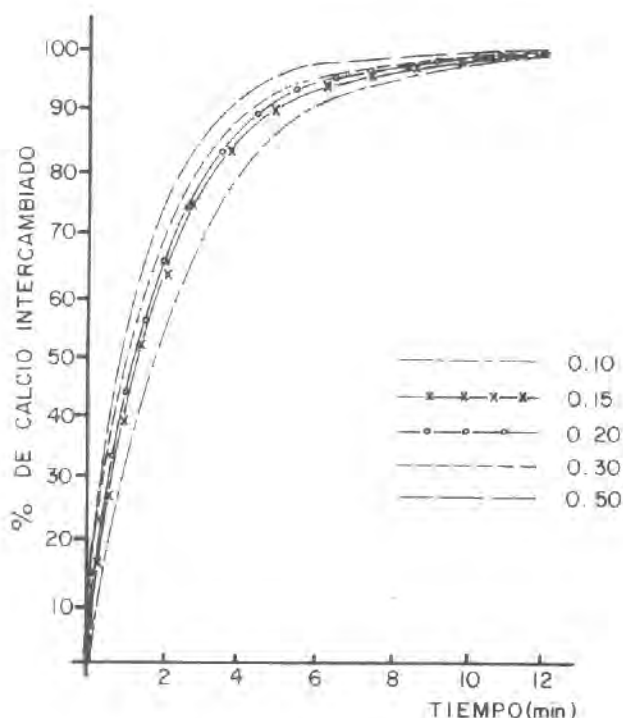


Fig. 5. Influencia de la normalidad del ácido en la tasa de intercambio Ca/H^+ . Algas lavadas, 900 r.p.m., velocidad de flujo 40 ml/min, HCl preparado en agua dulce.

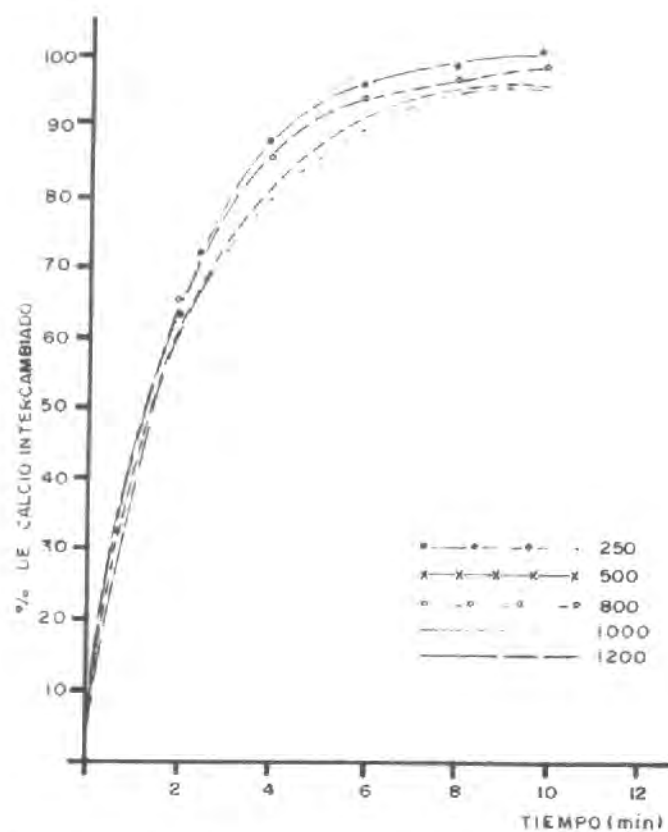


FIG. 6. Influencia de la velocidad de agitación en la tasa de intercambio Ca^{++} . Algas lavadas, velocidad de flujo 40 ml/min, HCl 0.2N en agua dulce, Velocidad de agitación (rpm).

TABLA 1. RENDIMIENTO DE ALGINATOS DE SODIO OBTENIDOS CON DIFERENTES VELOCIDADES DE FLUJO DURANTE LA PREF-EXTRACCIÓN

	VELOCIDAD DE FLUJO (ml/min)	RENDIMIENTO % (base peso seco)
ACIDO EN AGUA DULCE	57	35.5
	40	36.4
	30	35.2
	20	35.2
	10	32.5
	8	17.5
	5	14.1
		$\bar{x} = 35.1$
ACIDO EN AGUA DE AZÚCAR	70	30.5
	40	29.5
	30	22.3
	20	22.3
	10	22.1
	5	35.2
		$\bar{x} = 29.3$

DISCUSIÓN

Cuando se lleva a cabo la pre-extracción ácida empleando ácido clorhídrico preparado en agua dulce se produce una liberación iónica en cerca de 11 min, por lo cual se consideró rápida; esta velocidad de reacción se logra debido a la alta eficiencia del sistema empleado, en el que, al ser bombeado el ácido a través del cilindro, permite que la concentración de ácido se mantenga prácticamente constante dentro de éste, extrayendo el máximo de iones por unidad de volumen. Bajo estas condiciones, la reacción sigue una cinética de primer orden. Desde el punto de vista práctico, esto tiene como ventaja la posibilidad de reducir al máximo el tiempo de tratamiento durante esta etapa, para la cual se había propuesto por otros autores un tiempo de reacción mucho más prolongado (entre 5 y 12 horas), (Haug, 1964; Duville, 1974 y Casas, 1982), debido al uso de sistemas en carga, por lo que el sistema en flujo continuo desarrollado por Myklestad (1968) demuestra su eficiencia.

Cuando se empleó en este sistema ácido preparado en agua de mar se logró liberar un porcentaje alto de los iones presentes en el alga, sin embargo, si la reacción continúa, ocurre una reincorporación de los iones produciéndose una reversibilidad en la reacción, debido a la alta concentración de iones de calcio que presenta el agua de mar. Si se comparan las concentraciones de alginatos obtenidos en el tiempo de tratamiento ácido, se encontrará que hay un incremento de 17.9% a 32% de 2 a 10 min con el ácido preparado en agua dulce, mientras que cuando se empleó agua de mar se obtuvo un rendimiento máximo del 24% en 20 minutos.

La variación de la velocidad de flujo de ácido mostró una disminución del tiempo de liberación iónica a medida que se incrementó el flujo y una ligera disminución en el volumen gastado. Cuando se prepara el ácido en agua de mar, no se observa un orden establecido y la liberación es menor de 90%. Si se emplean algas sin lavar y ácido en agua dulce, se presenta el mismo comportamiento que cuando se lavan pero con una disminución de los iones liberados de 20%, por lo que es de esperarse un menor rendimiento de alginatos, sin embargo, esto podría no ser significativo al compararlo con los volúmenes de agua que se requieren para el lavado. El rendimiento de alginatos obtenidos a diferentes velocidades de flujo al emplear ácido en agua dulce, muestra que no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos, mientras que cuando se emplea agua de mar se presenta una reducción promedio del 9% y una amplia variación de los rendimientos reflejando el poco control que se tiene sobre la reacción en este caso, eliminando la capacidad de predicción.

La variación de la normalidad de ácido preparado en agua dulce, mostró un aumento en la velocidad de intercambio al aumentar la concentración, sin embargo, el gasto real de ácido es prácticamente el mismo y el incremento, se da en el volumen de agua empleada. La concentración más alta y más baja empleadas (0.5N y 0.1N) se separan del resto de las curvas; aunque las concentraciones intermedias se comportan de manera similar. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por Haug (1964), Myklestad (1968), Casas (1982) y Ortega (1983), quienes mencionan que a una concentración menor de 0.2N, tanto el volumen de agua como el tiempo de proceso aumentan considerablemente, en tanto que, una concentración elevada de ácido causa un efecto degradativo en la molécula de alginato a extraerlo. El empleo de ácido en agua de mar cambia el orden encontrado, con una disminución en el porcentaje de iones liberados y reversibilidad en la reacción. La variable velocidad de agitación con ácido en agua dulce, no mostró una marcada influencia sobre el tiempo de liberación iónica en el intervalo estudiado de 200 a 1200 r.p.m. Con el empleo de agua de mar, nuevamente se observa que no presenta un patrón en función de la velocidad de agitación y en la mayoría de los casos no superan el 85% de los iones liberados y la reacción es reversible.

CONCLUSIONES

Empleando muestras de *Macrocystis pyrifera* en la pre-extracción ácida en el proceso de extracción de alginatos, la reacción sigue una cinética de primer orden. Cuando se usa agua de mar hay una marcada reversibilidad en la reacción, y ésta no es de primer orden. Existe una tendencia a aumentar el rendimiento de alginatos extraídos al aumentar el tiempo de tratamiento ácido. Este rendimiento disminuye considerablemente al emplear ácido preparado en agua de mar durante la pre-extracción.

La velocidad intercambio iónico en esta etapa, está determinada por la velocidad de flujo, la cual está dada por la ecuación $T=V/Q$, donde T es el tiempo de tratamiento ácido, V es el volumen total de ácido a emplear y Q el flujo de ácido, por lo que, se deduce que al aumentar Q, el tiempo de tratamiento ácido disminuirá. El volumen de ácido se debe mantener en una proporción de 40 partes de solución de ácido clorhídrico 0.2N, por una parte de alga seca. No existe diferencia significativa en el rendimiento de alginatos obtenidos cuando se aplican diferentes flujos de ácido, siempre que el volumen se mantenga constante. El rendimiento de alginatos disminuye cuando se emplea agua de mar en la preparación del ácido y se presenta una amplia variación en los rendimientos de alginatos obtenidos, demostrándose el poco control que se puede tener en la reacción cuando se emplea agua de mar.

La velocidad de intercambio iónico se incrementa al aumentar la normalidad del ácido clorhídrico. No existe diferencia significativa al usar normalidades entre 0.3N y 0.5N, por lo que se recomienda el uso de 0.2N con el objeto de evitar un gasto excesivo de ácido y asegurar la máxima liberación iónica. Esta conclusión ha sido propuesta por diversos autores (Haug, 1964; Myklestad, - 1968; Casas, 1982 y Duville, 1974). Cuando se emplea agua de mar en esta reacción, se requiere el uso de normalidades mayores a 0.2N, para lograr el mínimo de liberación de 90%; de otra manera, concentraciones más bajas producen reversibilidad en la reacción.

Se encontró que la variable velocidad de agitación no es determinante en la velocidad de intercambio iónico pudiéndose emplear con la misma eficiencia, velocidades entre 500 y 1200 r.p.m.. Una velocidad intermedia de 800 r.p.m. puede ser conveniente para acelerar la reacción y evitar velocidades excesivas, sin embargo, esta variable pierde su control cuando se emplea agua de mar en la preparación del ácido.

REFERENCIAS

- BASHPFORD, L.A., THOMAS, R.S., WOODMAN, F.N., 1950. Manufacture - from brown marine algae. Jour. Soc. Chem. Ind. 69:337-343.
- CASAS VALDEZ, M., 1982. Avance para la industrialización de los alginatos en México. CICIMAR. Serie Técnica N.1 México, 30 p.
- CASAS VALDEZ, M., 1985. Extracción, cuantificación y caracterización parcial de alginatos de algunas especies de feofitas de las costas de México. Inv. Mar. CICIMAR, 2(1):46-58.
- CHAPMAN, 1980. Seaweed and their uses. 2a. Ed. Methuen and Co. L.T.D., London, 202-209 p.
- DUVILLE, C.A., J.L. DUVILLE, E. PANZARASA, 1974. Estudios básicos sobre ácido algínico de algas pardas del litoral patagónico. I: pretratamiento ácido, su influencia y aplicación. CIBIMA Contrib. Tec. 16. Buenos Aires, Argentina, 16 p.

- GONZALEZ-FRAGOSO, J.C., 1983. Variaciones individuales en la composición química y determinación del tamaño mínimo de muestra en mantos de *Macrocystis pyrifera* (L.) C. Ag. Univ. Autónoma de Baja California. México. Tesis Profesional. 47 p.
- HERNANDEZ CARMONA, G., 1985. Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur, México. Inv. Mar. CICIMAR. 2(1):29-45.
- HIRST, E.L., E. PERCIVAL y J.K. WOLD, 1964. The structure of alginic acid. Part. 4. Partial Hydrolysis of the reduced polysaccharids. J. Chem. Soc. 1:1493-1499.
- MYKLESTAD, 1968. Ion-exchange properties of brown algae. 1. Determination of rate mechanism for calcium-hydrogenion exchange for particles *Laminaria hyperborea* y *Laminaria digitata*. J. appl. Chem. 18:30-36.
- ORTEGA CESEÑA, G. y A. ZARAGOZA GARCIA, 1983. Determinación de los parámetros de extracción de ácido alginico del alga café *Macrocystis pyrifera*. Univ. Autónoma de Baja California. México. Tesis Profesional, 103 p.