

**RECIRCULACION DEL ACIDO RESIDUAL DE LA ETAPA DE  
PRE-EXTRACCION EN EL PROCESO DE OBTENCION  
DE ALGINATO DE SODIO**

**RECIRCULATION OF RESIDUAL ACID FROM THE  
PRE-EXTRACTION STAGE IN THE PROCESS OF  
OBTAINING SODIUM ALGINATE**

Gustavo Hernández Carmona\*  
Martín A. Vilchis  
Y. Elizabeth Rodríguez Montesinos

Departamento de Pesquerías  
Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del IPN  
Apartado Postal 592  
La Paz, Baja California Sur, 23000, México

*Recibido en septiembre de 1990; aceptado en abril de 1991*

**RESUMEN**

Se realizaron seis recirculaciones del ácido residual que resulta de la etapa de pre-extracción ácida en el proceso de extracción de alginatos, empleando muestras de *Macrocystis pyrifera*. El ácido se recirculó en la misma etapa de pre-extracción, y en cada caso el ácido se normalizó a 0.2N antes de ser nuevamente recirculado. Para cada recirculación se cuantificó el porcentaje de iones calcio intercambiados, se determinó la cinética de reacción, la variación de la normalidad, la concentración total de calcio liberado y se cuantificó el contenido de alginato de sodio para compararlo con los análisis efectuados.

Se encontró que después 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 obtenidos. La variación de la normalidad del ácido fue similar en todos los casos. Se concluye que el ácido residual se puede recircular para emplearlo en la misma etapa hasta tres veces sin que ocurra una disminución en el rendimiento del alginato obtenido. Esta recirculación produce un ahorro de agua en el proceso de 75% y de 60% en el consumo de ácido clorhídrico concentrado. Se proponen otras alternativas para disminuir el consumo de agua dulce en este proceso.

**ABSTRACT**

Six recirculations were made of the residual acid that results from the pre-extraction stage in the process of extraction of alginates, using samples of *Macrocystis pyrifera*. The acid was recirculated in the same pre-extraction stage, first returning it to the original normality in each case. For each recirculation, the percentage of calcium ions exchanged was quantified, the kinetics of the reaction, the variation of the normality and the total concentration of calcium freed were determined, and the content of sodium alginate was quantified to compare it with the analyses made.

It was found that after the fourth recirculation, the percentage of calcium ions exchanged decreases considerably, the kinetics of the reaction change and the yield of alginates obtained

---

\*Becario de la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas del IPN.

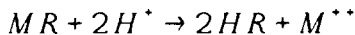
decreases significantly. The variation of the acid normality was similar in all the cases. It is concluded that the residual acid can be recirculated up to three times without the yield of alginates decreasing. This recirculation produces a saving of water in the process of 75% and of 60% in the consumption of concentrated hydrochloric acid. Other alternatives are proposed to decrease the use of fresh water in this process.

## INTRODUCCION

El ácido alginico es un polímero que se localiza en todas las algas café, como una mezcla de sales de todos los cationes presentes en el agua de mar. Es de naturaleza insoluble y mantiene la estructura de los tejidos. Está constituido por unidades monoméricas de ácido  $\beta$ -D Manurónico (M) y  $\alpha$ -L Gulurónico (G). Se pueden encontrar bloques de segmentos M-M-M, G-G-G o segmentos alternados M-G-M.

Aunque el proceso de obtención del ácido alginico y sus sales es conocido, a nivel industrial no se revelan los secretos de manufactura. Los principios básicos para la obtención del ácido alginico son los siguientes: una pre-extracción con ácido diluido, la extracción con solución de carbonato de sodio, para posteriormente pasar a una etapa de separación de partículas; la solución clarificada se precipita con cloruro de calcio o directamente con ácido clorhídrico para obtener alginato de calcio o ácido alginico, respectivamente. Si se precipita como alginato de calcio se convierte a ácido alginico y posteriormente se realiza la conversión a alginato de sodio con el álcali apropiado (McHugh, 1987).

Durante la etapa de pre-extracción ocurre una reacción de intercambio iónico, ya que el ácido alginico se encuentra combinado principalmente con iones calcio y magnesio, los cuales son intercambiados por el ion  $H^+$  de un ácido fuerte para formar ácido alginico insoluble el cual permanece dentro del alga, de acuerdo con la siguiente reacción:



donde  $M$  es un ion metálico divalente y  $R$  es la unidad monomérica  $C_5H_7O_4 COO^-$  del ácido alginico sin considerar su configuración en el carbono 5.

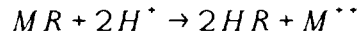
Esta etapa ha sido investigada en detalle por algunos autores (Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974). En México, aunque existen algunos trabajos que abordan el tema

## INTRODUCTION

Alginic acid is a polymer found in all brown algae as a mixture of salts of all the cations present in sea water. It is insoluble and maintains the structure of the tissues. It is formed by monomeric units of  $\beta$ -D-Mannuronic (M) and  $\alpha$ -L-Guluronic (G) acid. Blocks of segments M-M-M, G-G-G or alternating segments M-G-M can be found.

Though the process of obtaining alginic acid and its salts is known, manufacturing secrets are not revealed at an industrial level. To obtain alginic acid, the basic principles are: a pre-extraction with diluted acid, an extraction with sodium carbonate solution, followed by a stage of separation of particles. The clarified solution is precipitated with calcium chloride or with hydrochloric acid to obtain calcium alginate or alginic acid, respectively. If it is precipitated as calcium alginate, it is converted into alginic acid and it is then converted into sodium alginate with the appropriate alkali (McHugh, 1987).

An ion-exchange reaction occurs during the pre-extraction stage, since alginic acid is found combined mainly with calcium and magnesium ions. They are exchanged for the  $H^+$  ion of a strong acid to form insoluble alginic acid which remains in the alga, according to the reaction:



where  $M$  is a divalent metallic ion and  $R$  is the monomeric unit  $C_5H_7O_4 COO^-$  of alginic acid without considering its configuration in carbon 5.

This stage has been studied in detail by some authors (Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974). In Mexico, though there are studies that deal with the subject of extraction of alginates, the behaviour of the reaction has not been studied in detail (Casas-Valdez, 1982, 1985; Ortega and Zaragoza, 1983; González, 1983; Rivera-Carro, 1984; Hernández, 1985).

de la extracción de alginatos, no se ha estudiado en detalle el comportamiento de la reacción (Casas-Valdez, 1982, 1985; Ortega y Zaragoza, 1983; González, 1983; Rivera-Carro, 1984; Hernández, 1985).

Hernández y Vilchis (1987) investigaron esta etapa empleando algunas condiciones que afectan el comportamiento de la reacción, y encontraron que cuando se emplea agua dulce en la preparación del ácido se obtiene una reacción de primer orden. Para tratar de minimizar el consumo de agua dulce, emplearon agua de mar para la preparación del ácido en esta etapa; sin embargo, encontraron que ocurre una reversibilidad en la reacción y una disminución en el porcentaje de alginato de sodio obtenido.

Se ha mencionado que la principal limitante para la instalación de una planta de producción de alginatos es el gran consumo de agua dulce y en algunos casos se ha intentado usar agua de mar en algunas etapas con resultados poco exitosos (Casas-Valdez, 1982; Hernández y Vilchis, 1987); sin embargo, no se ha considerado que parte del desarrollo tecnológico consiste precisamente en la capacidad del manejo de grandes volúmenes de líquidos residuales en operaciones de recirculación. McHugh (1987) menciona que los requerimientos industriales para obtener una tonelada de alginato de sodio oscilan entre 1,000 y 1,500 m<sup>3</sup> de agua. Las etapas de mayor producción de líquidos residuales son las de pre-extracción ácida y la de precipitación, por lo que si se utilizan estos líquidos tratados adecuadamente, se podrán reducir en forma considerable los volúmenes de agua empleados.

## OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es emplear el ácido residual de la etapa de pre-extracción dentro de la misma etapa el cual es generalmente desechado, con el fin de reducir el volumen de agua que se emplea en el proceso de extracción de alginatos, para lo cual se determinó el número de pre-extracciones en las que se puede utilizar sin que disminuyan considerablemente los rendimientos.

## MATERIALES Y METODOS

Para la realización de estos experimentos se empleó el alga *Macrocystis pyrifera* colectada en Bahía Tortugas en julio de 1987,

Hernández and Vilchis (1987) studied this stage using some conditions that affect the behaviour of the reaction. They found that when fresh water is used in the preparation of the acid, a first-order reaction is obtained. To try to minimize the consumption of fresh water, they used sea water for the preparation of the acid in this stage. However, they found that a reversibility in the reaction occurs as well as a decrease in the percentage of sodium alginate obtained.

The main drawback in the installation of a plant for the production of alginates is the large consumption of fresh water. Attempts have been made to use sea water in some stages with rather unsuccessful results (Casas-Valdez, 1982; Hernández and Vilchis, 1987). However, that part of the technological development which is specifically involved with the handling of large volumes of residual liquids has not been considered. McHugh (1987) mentions that the industrial requirements to obtain one ton of sodium alginate vary between 1,000 and 1,500 m<sup>3</sup> of water. The stages yielding the most residual liquids are those of acid pre-extraction and of precipitation. If these liquids are treated appropriately, the water volume needed could be considerably reduced.

## OBJECTIVE

The objective of this work is to re-use the residual acid from the pre-extraction stage, which is generally discarded, in order to reduce the volume of water needed in the process of extraction of alginates. The number of pre-extractions in which it can be re-used without considerably reducing the yields is determined.

## MATERIALS AND METHODS

In order to carry out these experiments, the alga *Macrocystis pyrifera* collected in Bahía Tortugas in July 1987 was used. It was dried in the sun and pulverized to a size of 40 mesh.

For the pre-extraction, a 60 ml reactor was used and adapted according to Myklestad (1968). Five grams of the sample were placed in the reactor. HCl (0.2N) was circulated at 40 ml/min for five minutes with a constant 800 rpm agitation. The mesh of the reactor does not allow the algae to escape and favours

la cual fue secada al sol y molida hasta un tamaño de 40 mallas.

Para realizar la pre-extracción se empleó un reactor de 60 ml y se acondicionó de acuerdo al arreglo descrito por Myklestad (1968). Se colocaron 5 g de muestra y se bombeó una solución de HCl 0.2N con un flujo de 40 ml/min durante cinco minutos con agitación constante de 800 rpm. La malla del reactor impide que las algas se salgan y favorece la reacción con el ácido, intercambiando los iones  $Ca^{++}$  (principalmente) por el ion  $H^+$  del ácido (Hernández y Vilchis, 1987). Se realizaron seis recirculaciones y en cada caso al ácido a emplear se le adicionó la cantidad necesaria de HCl concentrado para regresarlo a la normalidad original (0.2N).

Para tener un volumen suficiente de ácido clorhídrico para las respectivas recirculaciones, se realizaron pre-extracciones con un volumen mayor de algas, manteniendo las proporciones, y los ácidos residuales se emplearon en las recirculaciones respectivas.

Se tomaron muestras del efluente para cada minuto y se analizó el contenido de calcio en cada recirculación, de acuerdo al método descrito por Schwarzenbach (1960, citado por Haug, 1964), el cual se realiza diluyendo las alícuotas de las muestras con 100 ml de agua destilada. Se les agregó 3 ml de solución buffer de pH 10, 0.2 g de indicador ericromo negro-T y titulando con EDTA 0.1M.

Se determinó la variación de la normalidad del HCl en las muestras del efluente por titulación con una solución valorada de NaOH 0.1N y fenolftaleína como indicador.

Para cada recirculación se calculó el porcentaje de calcio intercambiado en función del tiempo, restando en cada caso la concentración de calcio acumulada para obtener el porcentaje real liberado.

En cada prueba se determinó el orden de la reacción empleando la ecuación descrita por Myklestad (1968), que describe una ecuación de primer orden:

$$k = \ln(a/a - xt)$$

donde  $a$  es el contenido total de iones calcio extraídos y  $xt$  es la concentración de iones calcio al tiempo  $t$ .

Se graficaron los valores de  $k$  obtenidos en función del tiempo para cada recirculación.

the reaction with the acid, exchanging the  $Ca^{++}$  ions (mainly) for the  $H^+$  ion of the acid (Hernández and Vilchis, 1987). Six recirculations were made and in each case the necessary amount of concentrated HCl was added to the residual acid to return it to the original normality (0.2N).

To have a sufficient volume of hydrochloric acid for the successive recirculations, pre-extractions with a larger volume of algae were made keeping the same proportions of acid and algae as above. The residual acids were then used in successive extractions.

Samples of the outflow were taken every minute and the content of calcium was analysed in each recirculation, according to the method described by Schwarzenbach (1960, in Haug, 1964). This is done by diluting the aliquots of the samples with 100 ml of distilled water, adding 3 ml of buffer solution of pH 10 and 0.2 g of eriochrome black T as indicator, and titrating with 0.1M EDTA.

The variation of the normality of HCl in the samples of the outflow was determined by titration with a solution of 0.1N NaOH and phenolphthalein as indicator.

In each case the order of the reaction was determined using the equation described by Myklestad (1968), which describes a first-order equation:

$$k = \ln(a/a - xt)$$

where  $a$  is the total content of calcium ions extracted and  $xt$  is the concentration of calcium ions at time  $t$ .

The values of  $k$  obtained were plotted as a function of time for each recirculation.

After the pre-extraction in each recirculation the process of extraction of sodium alginate continued. The algae were placed in 250 ml of sodium carbonate (1%) with constant agitation for two hours and then allowed to sit for 12 hours. The solution obtained was diluted to 500 ml with water and vacuum filtered. The filtrate was precipitated with an equal volume of ethanol. The precipitate formed was collected, washed twice with ethanol and dried at 50°C (Haug, 1964). The yield was calculated using the following formula:

$$\% \text{ AlgNa} = ((\text{weight of AlgNa}) / (\text{weight of sample})) * 100.$$

Después de la pre-extracción en cada recirculación se continuó el proceso de extracción de alginato de sodio, colocando las algas en 250 ml de carbonato de sodio al 1% con agitación constante durante dos horas y se dejó en reposo durante 12 horas. La solución resultante se diluyó a 500 ml y se separaron las partículas de algas por filtración al vacío. La solución clarificada se precipitó con un volumen igual de etanol. El alginato de sodio precipitado se lavó en dos ocasiones con alcohol y se secó en un horno a una temperatura de 50°C (Haug, 1964). Se calculó el rendimiento empleando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ AlgNa} = ((\text{peso de AlgNa})/(\text{peso de muestra})) * 100.$$

Los rendimientos de alginato de sodio obtenidos en cada recirculación se compararon con el porcentaje de iones calcio totales liberados.

## RESULTADOS

La Figura 1 muestra el porcentaje de iones calcio intercambiados en función del tiempo para cada recirculación. Se puede observar que en la recirculación 0 (ácido nuevo) se logra la liberación del 100% de los iones calcio durante los primeros seis minutos; en las recirculaciones 1 a 4 ocurre una ligera disminución en el porcentaje de los iones intercambiados, sin embargo, el total intercambiado fue cercano al 90% (Tabla 1).

En las recirculaciones 5 y 6 se muestra una disminución significativa de los porcentajes a 77% y 58% respectivamente, lo que indica que la reacción tiende a disminuir su eficiencia considerablemente a partir de la quinta recirculación, debido a la acumulación de iones calcio que permanecen en el líquido residual después de cada recirculación.

En la Figura 2 se grafica  $\ln(a/a-x)$  contra el tiempo. Si la reacción es de primer orden al graficar los puntos deben dar líneas rectas (Myklestad, 1968), lo cual ocurrió para las recirculaciones 0 y 1. A partir de la segunda recirculación se observó una tendencia a cambiar a una curva, la recirculación 3 se aproxima a una recta y a partir de la cuarta se desvía de la tendencia lineal y tiende a bajar el valor máximo de  $k$ , lo cual indica que la reacción deja de ser de primer orden.

The yields of sodium alginate obtained in each recirculation were compared with the percentage of total calcium ions freed.

## RESULTS

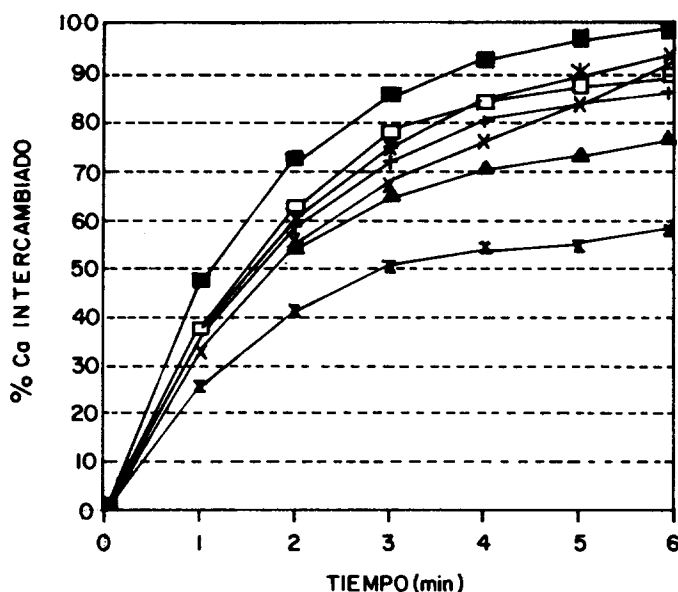
Figure 1 shows the percentage of calcium ions exchanged as a function of time for each recirculation. It can be seen that in recirculation 0 (new acid), 100% of the calcium ions are freed during the first six minutes. In recirculations 1 to 4, there is a slight decrease in the percentage of ions exchanged. However, the total exchanged was close to 90% (Table 1).

In recirculations 5 and 6, there is a significant decrease in the percentages, to 77% and 58%, respectively. This indicates that the reaction tends to decrease its efficiency considerably as of the fifth recirculation due to the accumulation of calcium ions that remain in the residual liquid after each recirculation.

In Figure 2,  $\ln(a/a-x)$  is plotted against time. If the reaction is first order, straight lines should be obtained on plotting the points (Myklestad, 1968). This occurred for recirculations 0 and 1. In the second recirculation, a tendency to change to a curve was observed. In recirculation 3 the line is nearly straight. In the fourth it deviates from the linear and the maximum value of  $k$  tends to drop, indicating that the reaction is no longer first order.

Figure 3 shows the variation of the normality of the hydrochloric acid as a function of time. According to Myklestad (1968), the characteristic of this method is that the exchanged solution flows rapidly through the suspended particles maintaining the acid concentration constant. However, we observed that the concentration can decrease from 0.2N to 0.119N in recirculation 0 (new acid) during the first minute, whereas in the other recirculations the decrease is smaller but similar. This indicates that even though the concentration of acid is the appropriate one to achieve maximum ionic exchange, the reaction does not extract all the calcium present due to the buildup of calcium ions in the residual acid, shown by the percentage of the ions exchanged, and the reversibility of the exchange reaction.

Figure 4 and Table 2 show the yield of sodium alginate obtained when the extraction process was continued after each recirculation and the concentration of total calcium freed



**Figura 1.** Porcentaje de iones calcio intercambiados en función del tiempo, durante la etapa de pre-extracción. *Macrocystis pyrifera*, Bahía Tortugas, B.C.S., 40 mallas, HCl 0.2N, 40 ml/min, 25°C, velocidad de agitación 800 rpm. Recirculaciones: 0 -■-; 1 -+-; 2 -+-; 3 -□-; 4 -X-; 5 -▲-; 6 -x-.

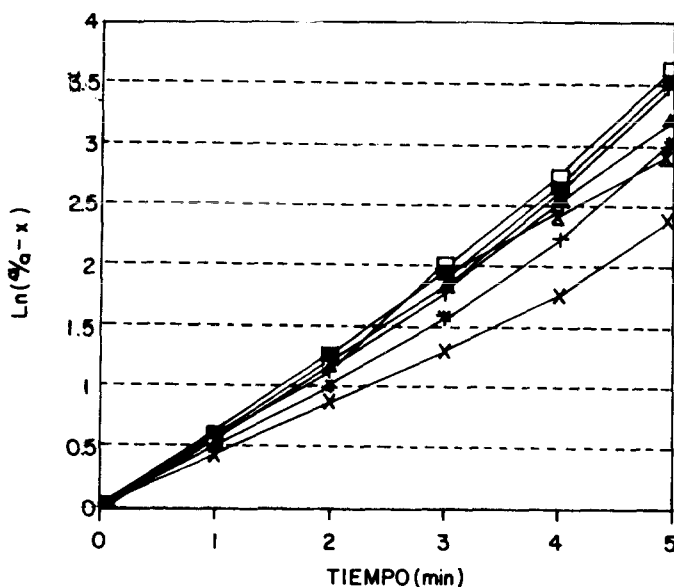
**Figure 1.** Percentage of calcium ions exchanged as a function of time during the pre-extraction stage. *Macrocystis pyrifera*, Bahía Tortugas, B.C.S., 40 mesh, 0.2N HCl, 40 ml/min, 25°C, speed of agitation 800 rpm. Recirculations: 0 -■-; 1 -+-; 2 -+-; 3 -□-; 4 -X-; 5 -▲-; 6 -x-.

La Figura 3 muestra la variación de la normalidad del ácido clorhídrico en función del tiempo. De acuerdo con Mykkestad (1968), la característica de este método es que la solución intercambiada fluye rápidamente a través de las partículas en suspensión y mantiene prácticamente constante la concentración de la solución. Sin embargo, se puede observar que la concentración puede disminuir de 0.2N a 0.119N en la recirculación 0 (ácido nuevo) durante el primer minuto, mientras que en las demás recirculaciones, la disminución es menor pero con tendencias muy similares, lo cual indica que a pesar de que la concentración de ácido es la adecuada para lograr al máximo el intercambio iónico, la reacción no es tan eficiente para extraer el total de los iones debido a la presencia de un exceso de iones calcio en el ácido residual lo

in each one. It can be seen that in recirculations 0 to 4 the concentration of calcium freed is very similar, between 1,567 and 1,461 ppm, and in recirculations 5 and 6 it decreases noticeably to 1,271 and 708 ppm respectively. The effect of this decrease is noted on the yield of sodium alginate obtained. In recirculations 0 (new acid), 1, 2 and 3, the yield is similar, between 28% and 27%, and in recirculation 4 a decrease is observed to 24%. In recirculation 5 there is a slight increase to 26%, which continues to be smaller than the first three, and in recirculation 6 the yield is noticeably lower, 21%. This effect can be more pronounced if the alkaline treatment is done in only two hours, as in some industrial processes (McHugh, 1987). This reflects the importance of the pre-extraction stage.

**Tabla 1.** Miligramos de calcio liberado y porcentajes acumulados en función del tiempo para seis recirculaciones del ácido residual de la etapa de pre-extracción.**Table 1.** Milligrams of calcium freed and percentages accumulated as a function of time for six recirculations of the residual acid from the pre-extraction stage.

Tiempo	Recirculaciones													
	M0		M1		M2		M3		M4		M5		M6	
	mg	% acum.	mg	% acum.	mg	% acum.	mg	% acum.	mg	% acum.	mg	% acum.	mg	% acum.
1	146	47.2	111	35.7	117	37.8	116	37.5	104	33.5	105	33.9	79	25.6
2	225	72.4	182	58.6	188	60.6	194	62.6	169	54.6	167	53.9	127	41.0
3	266	85.8	223	71.9	233	75.2	242	78.0	209	67.6	200	64.7	157	50.6
4	288	93.1	249	80.3	261	84.2	261	84.2	238	76.8	220	70.8	166	53.6
5	301	97.1	260	83.8	279	90.0	272	87.6	261	84.6	228	73.6	172	55.4
6	310	100.0	268	86.5	293	94.6	279	89.8	287	92.6	238	76.7	181	58.4



**Figura 2.** Intercambio Ca/H,  $\ln(a/a-x)$  en función del tiempo, durante la etapa de pre-extracción. Mismo material y condiciones que en la Figura 1. Recirculaciones: 0 -■-; 1 -+-; 2 -\*-; 3 -□-; 4 -X-; 5 -▲-; 6 -x-.

**Figure 2.** Ca/H,  $\ln(a/a-x)$  exchange as a function of time, during the pre-extraction stage. The same material and conditions as in Figure 1. Recirculations: 0 -■-; 1 -+-; 2 -\*-; 3 -□-; 4 -X-; 5 -▲-; 6 -x-.

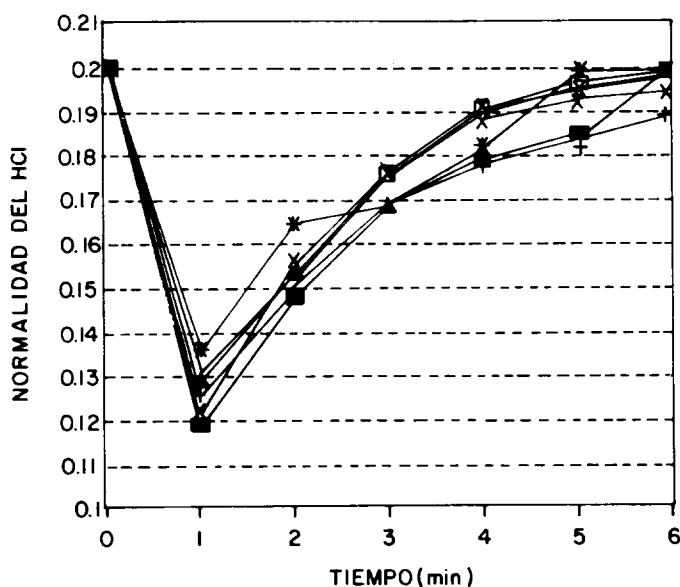
cual se demuestra con el porcentaje de iones intercambiados.

La Figura 4 y la Tabla 2 muestran el rendimiento de alginato de sodio obtenido cuando se continuó con el proceso de extracción después de cada recirculación y la concentración de calcio total liberado en cada una. Se puede observar que de la recirculación 0 a la cuarta la concentración de calcio liberada es muy similar, entre 1,567 y 1,461 ppm, y en la quinta y sexta recirculación disminuye notablemente, a 1,271 y 708 ppm respectivamente. El efecto de esta disminución se nota sobre el rendimiento de alginato de sodio obtenido. Durante las recirculaciones 0 (ácido nuevo), 1, 2 y 3 el rendimiento es similar, entre 28% y 27%, y en la cuarta se observa una disminución a 24%; a pesar de que en la quinta recirculación se presenta un ligero incremento a 26%, que continúa siendo menor a las tres primeras, y en la sexta el rendimiento es notablemente menor, 21%. Este efecto puede ser más pronunciado si el

## DISCUSSION

In the alga, alginic acid is found mainly as a calcium salt (although it can also be present as magnesium, potassium and sodium salts). Therefore, the main objective of the extraction process is to convert insoluble magnesium and calcium salts into soluble sodium alginate. Even though it is possible to carry out a direct extraction with an alkali, it has been shown that the extraction is more efficient if the pre-treatment is done with a diluted mineral acid (Haug, 1964), since the calcium alginate is converted into alginic acid which is more easily extracted and the mineral acid removes phenolic compounds. This is important since it does not permit the formation of brown products by oxidation and polymerization with the alkali, which are responsible for the pigmentation of the product during the alkaline extraction (McHugh, 1987). The acid treatment also reduces the





**Figura 3.** Variación de la normalidad del ácido clorhídrico en función del tiempo, durante la etapa de pre-extracción. Mismo material y condiciones que en la Figura 1. Recirculaciones: 0 --■--; 1 --+--; 2 --\*--; 3 --□--; 4 --X--; 5 --▲--; 6 --x--.

**Figure 3.** Variation of the normality of hydrochloric acid as a function of time, during the pre-extraction stage. Same material and conditions as in Figure 1. Recirculations: 0 --■--; 1 --+--; 2 --\*--; 3 --□--; 4 --X--; 5 --▲--; 6 --x--.

tratamiento alcalino se realiza solo durante dos horas como se lleva a cabo en algunos procesos industriales (McHugh, 1987), lo cual refleja la importancia de la etapa de pre-extracción.

## DISCUSION

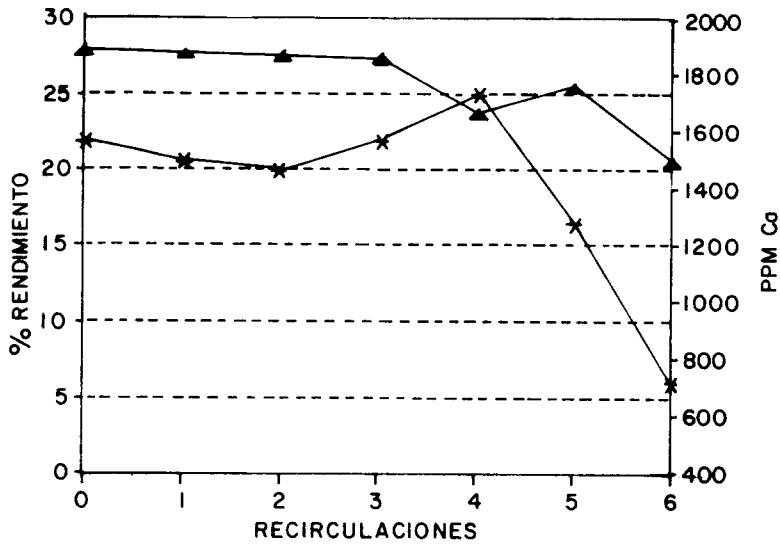
Debido a que en el alga el ácido alginico se encuentra como una sal de calcio (aunque también puede estar presente como sales de magnesio, potasio y sodio), el principal objetivo del proceso de extracción es convertir las sales de calcio y magnesio insolubles en alginato de sodio soluble. A pesar de que es posible realizar una extracción directa con un álcali, se ha demostrado que la extracción es más eficiente si se realiza el pre-tratamiento con un ácido mineral diluido (Haug, 1964), lo cual se debe a que el alginato de calcio es convertido a ácido alginico que es más fácilmente extraído, además de que el ácido mineral remueve los compuestos fenólicos. Esto es importante ya que evita la formación

loss of viscosity that occurs during the extraction due to the presence of phenolic compounds. Clark and Green (1936) were the first to use this treatment.

The stage of pre-extraction in continuous flow depends on such factors as the concentration of the acid, size of the particles, agitation and residence time of the acid (Myklestad, 1968).

Hernández and Vilchis (1987) showed that it is possible to carry out the pre-extraction under conditions of high concentrations of calcium ions in the acid (in sea water). However, the reaction does not follow an established order and the yields decrease.

The results obtained in this study show that there is a decrease in the percentage of ions exchanged as the residual acid from the pre-extraction is recycled due to the increase in the concentration of calcium ions. However, the percentage freed during the first four recirculations is greater than 90%, showing that the yield of sodium alginate does not decrease considerably (Hernández and Vilchis,



**Figura 4.** Variación de la concentración de calcio (ppm) y rendimiento de alginato de sodio obtenido en función de la recirculación del ácido residual durante la etapa de pre-extracción. --▲-- Rendimiento de alginato de sodio (%), --\*-- concentración de calcio.

**Figure 4.** Variation of the concentration of calcium (ppm) and yield of sodium alginate obtained as a function of the recirculation of residual acid during the pre-extraction stage. --▲-- Yield of sodium alginate (%), --\*-- concentration of calcium.

**Tabla 2.** Calcio liberado (ppm) y rendimientos de alginato de sodio obtenido (%) para cada recirculación del ácido residual de la etapa de pre-extracción.

**Table 2.** Calcium freed (ppm) and yields of sodium alginate obtained (%) for each recirculation of the residual acid from the pre-extraction stage.

Recirculación	Calcio liberado (ppm)	Rendimiento de alginato de sodio (%)
0	1565	27.84
1	1505	27.68
2	1461	27.42
3	1567	27.22
4	1717	23.67
5	1271	25.50
6	708	20.50

de productos café por oxidación y polimerización con el álcali, que son responsables de la pigmentación del producto durante la extracción alcalina (McHugh, 1987). El tratamiento ácido también reduce la pérdida de viscosidad que ocurre durante la extracción debido a la presencia de compuestos fenólicos. Los primeros en usar este tratamiento fueron Clark y Green (1936).

La etapa de pre-extracción en flujo continuo depende de factores tales como la concentración del ácido, tamaño de las partículas, agitación y tiempo de residencia del ácido (Myklestad, 1968).

Hernández y Vilchis (1987) demostraron que es posible realizar la pre-extracción bajo condiciones de concentraciones altas de iones calcio en el ácido (en agua de mar), con el inconveniente de que la reacción no presenta un orden establecido y disminuyen los rendimientos.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que se presenta una disminución en el porcentaje de iones intercambiados a medida que el ácido residual de la pre-extracción se recicla en la misma etapa, debido al incremento en la concentración de los iones calcio; sin embargo, el porcentaje liberado durante las primeras cuatro recirculaciones es mayor del 90%, lo cual ha demostrado que no disminuye considerablemente el rendimiento de alginato de sodio (Hernández y Vilchis, 1987). A partir de la quinta recirculación las curvas fueron muy pronunciadas a los primeros minutos pero posteriormente la pendiente decreció marcadamente, lo cual indica que la reacción está cambiando de orden.

Bajo condiciones óptimas la tasa de intercambio  $\text{Ca}^{++}/\text{H}^{+}$  sigue una cinética de reacción de primer orden y la velocidad de intercambio es proporcional al logaritmo de la concentración del ácido clorhídrico; este proceso de intercambio está regulado por un mecanismo de difusión de membrana en donde el calcio difunde a través de una fina membrana líquida que envuelve a las partículas. En los resultados obtenidos se observó nuevamente que a partir de la cuarta recirculación del ácido clorhídrico la reacción cambia de orden como consecuencia de que sólo una parte del contenido de calcio logra difundir en la solución. El consumo de ácido clorhídrico fue similar en todos los tratamientos, lo cual se puede deber a que ésta es una reacción reversible y el calcio puede ser desplazado por

1987). As of the fifth recirculation, the curves were very pronounced in the first few minutes but then the slope decreased notably, indicating that the order of the reaction was changing.

Under optimal conditions, the rate of  $\text{Ca}^{++}/\text{H}^{+}$  exchange follows a first-order kinetic reaction and the speed of exchange is proportional to the logarithm of the concentration of hydrochloric acid. This exchange process is regulated by a membrane diffusion mechanism in which the calcium diffuses through a fine liquid membrane that surrounds the particles. In the results obtained, it was again observed that as of the fourth recirculation of hydrochloric acid, the order of the reaction changes because only a part of the calcium content manages to diffuse into the solution. The consumption of hydrochloric acid was similar in all the treatments. This could be due to the fact that this is a reversible reaction and calcium ions can be displaced by hydrogen ions of the hydrochloric acid. However, as the concentration of calcium increases it tends to return to the interior of the alga, in such a way that the acid is consumed but the quantity of calcium ions freed is smaller as the concentration of calcium in the solution of hydrochloric acid increases and the pre-extraction reaction reversed.

The comparison between the total amount of calcium freed in each recirculation and the yield of sodium alginate obtained shows that during the first four recirculations the amount of calcium freed is similar and the same occurs with the yield. As of the fifth recirculation the amount of calcium freed is notably less and the same for the yield.

According to the results obtained, the residual acid from the pre-extraction stage can be recirculated up to three times without the yield of alginates obtained decreasing, as long as the acid that is recirculated is returned to the original normality (0.2N). This implies that the same volume of acid solution can be used for four loads of algae (recirculations 0, 1, 2 and 3).

Considering that the volume of hydrochloric acid used in this stage is 40 parts acid by one part alga, to extract at least 90% of the calcium ions (Hernández and Vilchis, 1987) there will be a 75% saving of water in the recirculation process. There is also a decrease in the volume of hydrochloric acid needed to re-new the acid in each recircula-

el hidrógeno del ácido clorhídrico, pero a medida que aumenta la concentración de calcio tiende a regresar al interior del alga, de tal manera que se consume el ácido pero la cantidad de iones liberados es menor a medida que aumenta la concentración de calcio en la solución de ácido clorhídrico y por lo tanto aumenta su tendencia a la reversibilidad.

La comparación entre la cantidad total de calcio liberada en cada recirculación y el rendimiento de alginato de sodio obtenido muestra que durante las cuatro primeras recirculaciones la cantidad de calcio liberada es similar y lo mismo ocurre con el rendimiento, y a partir de la quinta recirculación la cantidad de calcio liberada es notablemente menor y similarmente para el caso de los rendimientos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede afirmar que el ácido residual de la etapa de pre-extracción se puede recircular hasta tres veces sin que ocurra una disminución en el rendimiento del alginato obtenido, con la condición que el ácido que se recircula se regrese a la normalidad original (0.2N). Esto implica que el mismo volumen de solución ácida se pueda emplear para cuatro cargas de algas (recirculaciones 0, 1, 2 y 3).

Considerando que el volumen de ácido clorhídrico empleado en esta etapa es de 40 partes de ácido por una parte de algas, para extraer por lo menos el 90% de los iones de calcio (Hernández y Vilchis, 1987), el proceso de recirculación producirá un ahorro de agua del 75%. También se presenta una disminución del volumen del ácido clorhídrico que se requiere para preparar nuevamente el ácido en cada recirculación, ya que el ácido residual tendrá una normalidad de 0.15N aproximadamente por lo que para regresarlo a su normalidad original en tres recirculaciones se tiene un ahorro de ácido clorhídrico concentrado de casi 60%.

Una alternativa para hacer más eficiente la etapa de pre-extracción con la aplicación de estos resultados es colocar un sistema de reactores en serie, de manera que el mismo ácido pueda circular a través de cuatro reactores y las algas se desplacen en sentido contrario a la circulación del ácido; sin embargo, esto requerirá de más experimentación.

Se recomienda realizar otros experimentos, como recircular el ácido residual que resulta de la etapa de precipitación del ácido

tion, since the residual acid will have a normality of approximately 0.15N. Hence, to return it to its original normality in three recirculations there is a saving of concentrated hydrochloric acid of nearly 60%.

To increase the efficiency of the pre-extraction stage with the application of these results, an alternative would be to place a system of reactors in series so that the same acid can circulate through four reactors and in the opposite direction to the algae. However, this requires more experimentation.

Other experiments are recommended, such as recirculating the residual acid that results from the precipitation stage of alginic acid after filtration, since the largest volume of liquid (approximately 50%) is discarded in this stage. This liquid can be used either in the pre-extraction stage or in the extraction stage, where the largest volume of fresh water is used.

The process of extraction of sodium alginate requires a large volume of fresh water. However, in this study we have shown that the carrying out of the process in areas with scant availability of fresh water is reduced to a technical problem of making the most of the residual liquids. This should continue to be analysed until the optimal conditions using the lowest volume of fresh water can be found.

English translation by Christine Harris.

---

algínico después de la filtración, ya que en esta etapa es en la que se desechan los mayores volúmenes de líquidos (50% aproximadamente). Estos líquidos se pueden emplear ya sea en la etapa de pre-extracción o en la etapa de extracción, donde se emplean mayores volúmenes de agua dulce.

Se ha comentado que el proceso de extracción de alginato de sodio requiere grandes volúmenes de agua dulce; sin embargo, en este trabajo se comprueba que la realización del proceso en zonas con escasa disponibilidad de agua dulce se reduce a un problema técnico de aprovechamiento de los líquidos residuales que se deberá continuar analizando hasta encontrar las condiciones óptimas en que se tenga un proceso de bajo consumo de agua dulce.

LITERATURA CITADA

- Casas-Valdez, M. (1982). Avance para la industrialización de los alginatos en México. CICIMAR. Serie Técnica No. 1, 30 pp.
- 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.
- Clark, D.E. and Green, H.C. (1936). Alginic acid and process of making same. U.S. Patent 2,036,922.
- Duville, C.A., Duville, J.L. y Panzarasa, E. (1974). Estudios básicos sobre ácido alginico de algas pardas del litoral patagónico. I: Pretratamiento ácido, su influencia y aplicación. CIBIMA. Contrib. Tec. 16, Argentina, 16 pp.
- González, F.J.G. (1983). Variaciones individuales en la composición química y determinación del tamaño mínimo de muestras en mantos de *Macrocystis pyrifera* (L) C. Ag. Tesis de Licenciatura, UABC, México, 45 pp.
- Haug, A. (1964). Studies on composition and properties of alginates. *Ins. Mar. Biol. Chem.*, Univ. of Thronheim, Norway, 337 pp.
- Hernández-C., G. (1985). Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur. *Inv. Mar. CICIMAR*, 2(1): 29-45.
- Hernández-C., G. y Vilchis, M.A. (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.
- McHugh, D.J. (ed.) (1987). Production and utilization of products from commercial seaweeds. *FAO Fish. Tech. Pap.*, (288): 189 pp.
- Myklestad, S. (1968). Ion-exchange properties 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.
- Ortega, G. y Zaragoza, A. (1983). Determinación de los parámetros de extracción de ácido alginico del alga café *Macrocystis pyrifera*. Tesis de Licenciatura, UABC, 103 pp.
- Rivera Carro, H. (1984). Block structure and uronic acid sequence in alginates. *Norwegian Inst. of Mar. Bioch. Ph.D. Thesis*, 144 pp.