

**REDUCCION DEL CONSUMO DE AGUA DULCE EN
EL PROCESO DE EXTRACCION DE ALGINATOS
A PARTIR DE *Macrocystis pyrifera* (PHAEOPHYTA, LAMINARIALES),
MEDIANTE RECIRCULACIONES DE LOS LIQUIDOS RESIDUALES
DE LA PRE-EXTRACCION Y PRECIPITACION**

**REDUCING THE CONSUMPTION OF FRESH WATER IN
THE PROCESS OF ALGINATE EXTRACTION
USING *Macrocystis pyrifera* (PHAEOPHYTA, LAMINARIALES),
BY RECIRCULATING THE RESIDUAL LIQUIDS
FROM THE PRE-EXTRACTION AND PRECIPITATION**

Raúl Reyes Tisnado¹
Gustavo Hernández Carmona^{2*}
Ramón Hernández Valenzuela¹

¹ Centro Regional de Investigación Pesquera
Km. 1 Carretera a Pichilingue
La Paz, Baja California Sur, México

² Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas
Playas del Conchalito
Apartado Postal 592
La Paz, Baja California Sur, México

Recibido en junio de 1991; aceptado en enero de 1992

RESUMEN

Se estudió la recirculación del líquido residual de la etapa de pre-extracción y precipitación en muestras de *Macrocystis pyrifera*, para minimizar el consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginato a nivel laboratorio. En la etapa de pre-extracción se demostró que al recircularlos hasta en tres ocasiones se obtuvo un rendimiento promedio de 28.44%, con ahorros del 25% del consumo de agua dulce del proceso y de 56.25% en el consumo de ácido clorhídrico concentrado en esta etapa. Se redujo en 50% el consumo de agua dulce en el proceso, mediante tres recirculaciones del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina, mostrando un rendimiento promedio del alginato de sodio obtenido de 33.45%. Los alginatos de sodio obtenidos presentaron una alta viscosidad y valores de pH comprendidos dentro del intervalo de mayor estabilidad (pH 5-9).

ABSTRACT

The recirculation of the residual liquid from the pre-extraction stage and precipitation using samples of *Macrocystis pyrifera* was studied to reduce the consumption of fresh water in the process of alginate extraction in the laboratory. An average yield of 28.44% was obtained with three recirculations in the pre-extraction stage, with a saving of 25% in the consumption of fresh water and of 56.25% in the consumption of concentrated hydrochloric acid. The consumption of fresh water was reduced by 50% with three recirculations of the residual liquid from the

*Becario de la COFAA-IPN.

precipitation in the alkaline extraction stage, with an average yield of sodium alginate of 33.45%. The sodium alginates obtained had high viscosity and pH values within the maximum stability range (pH 5-9).

INTRODUCCION

Macrocystis pyrifera (L.) C. Agardh, conocida como sargazo gigante, que en ocasiones alcanza una longitud de 50 m o más (Clendenning, 1971), es una de las fuentes potenciales de alginatos más explotadas comercialmente a nivel mundial (McHugh, 1987). Se distribuye en México desde la frontera con los Estados Unidos de América hasta Punta San Hipólito en B.C.S. (Guzmán-del-Proó *et al.*, 1971). Se reporta un potencial cosechable estimado en 99,626 ± 6,631 ton para verano y 36,000 ± 2,260 ton para invierno (Hernández-Carmona, 1988).

El alginato es la sal del ácido alginico; éste es un polisacárido constituido por un polímero lineal basado en dos unidades monoméricas, el 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 (Haug *et al.*, 1966, 1967a, 1967b, 1974; Grasdalen *et al.*, 1981).

De la demanda mundial total de alginatos, el 50% se usa en las impresiones textiles, 30% en la industria de los alimentos, 6% en la industria del papel, 5% en varillas para soldar, 5% en la industria farmacéutica y 4% en otros usos (ITC, 1981, en McHugh, 1987).

En México se han realizado algunos estudios tendientes a minimizar el consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginato. Casas-Valdez (1982) propuso sustituir el agua de mar por agua dulce en la etapa de pre-extracción. Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis (1987) analizaron la etapa de pre-extracción encontrando lo siguiente: la reacción sigue una cinética de primer orden; el porcentaje obtenido de alginatos se incrementa al aumentar el tiempo de tratamiento en función del porcentaje de iones calcio intercambiados; el uso de ácido preparado con agua de mar reduce el porcentaje de iones calcio intercambiados con la consecuente disminución de los rendimientos obtenidos del producto final.

La principal limitante para la instalación de una planta de extracción de alginatos en esta región es el gran consumo de

INTRODUCTION

The giant kelp *Macrocystis pyrifera* (L.) C. Agardh, which can reach a length of 50 m or more (Clendenning, 1971), is one of the most commercially exploited sources of alginates world-wide (McHugh, 1987). In Mexico its distribution extends from the border with the United States to Punta San Hipólito, B.C.S. (Guzmán-del-Proó *et al.*, 1971). Potential yields of 99,626 ± 6,631 tons for summer and 36,000 ± 2,260 tons for winter have been reported (Hernández-Carmona, 1988).

Alginate is the salt of alginic acid. It is a polysaccharide constituted by a linear polymer based on two monomeric units, β -D-mannuronic and α -L-guluronic acid linked by 1,4 bonds (Hirst *et al.*, 1964), arranged in three types of segments: manuronic, guluronic and a third with both acids alternating (Haug *et al.*, 1966, 1967a, 1967b, 1974; Grasdalen *et al.*, 1981).

Of the total world-wide demand for alginates, 50% is used in the textile industry, 30% in the food industry, 6% in the paper industry, 5% in welding rods, 5% in the pharmaceutical industry and 4% in other uses (ITC, 1981, in McHugh, 1987).

Studies have been carried out in Mexico with the aim of reducing the consumption of fresh water in the process of alginate extraction. Casas-Valdez (1982) proposed that seawater be substituted by fresh water in the pre-extraction stage. Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis (1987) analysed the pre-extraction stage and found that: the reaction follows a first-order kinetics; the percentage of alginates obtained increases as the time of treatment increases in terms of the percentage of calcium ions exchanged; the use of acid prepared with seawater reduces the percentage of calcium ions exchanged with the consequent decrease in the yields of the final product.

The main problem of installing a plant for the extraction of alginates in this region is the large consumption of fresh water. However, residual liquids are produced during the stages of the process. The use of these liquids in recirculation operations would permit the minimum volume of fresh water needed in a

agua dulce; sin embargo, durante las etapas del proceso tienen salida líquidos residuales o de desecho. Por lo tanto, el manejo de estos líquidos en operaciones de recirculación permitiría determinar los volúmenes mínimos de agua dulce que se requieren en una planta de producción y daría las bases para determinar la factibilidad técnica y económica para su instalación y ubicación.

Este estudio se realizó con el propósito de reducir el consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginatos, mediante la determinación del efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida (en la misma etapa) y la determinación del efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación (en la etapa de extracción alcalina).

MATERIALES Y METODOS

(a) Determinación del efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción ácida, en la misma etapa

Tres muestras de 5 g de algas secas y molidas (*M. pyrifera* de Bahía Tortugas, B.C.S., julio de 1987) fueron tratadas con 0.2 partes de formaldehído (37%) por una parte de alga, durante un tiempo de ocho horas (Hernández-Carmona *et al.*, 1988). Las réplicas fueron colocadas en un reactor de pre-extracción con un sistema de flujo continuo (Myklestad, 1968), empleando una solución de HCl 0.2N con un flujo de 40 ml/min, utilizando 40 partes de solución ácida por una parte de alga y manteniendo una agitación constante de 800 rpm (Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis, 1987). Se tomaron fracciones de 40 ml del líquido residual durante cada minuto para analizar su contenido de calcio y determinar la cantidad de iones calcio intercambiados en función del tiempo en cada recirculación mediante un espectrofotómetro de absorción atómica. Se determinó la variación de la normalidad de la solución de HCl mediante titulación empleando una solución valorada de NaOH 0.1N y fenolftaleína como indicador. Se realizaron tres recirculaciones del líquido residual, ajustándolo a la concentración original (0.2N) en cada corrida.

Posteriormente, las réplicas se colocaron en un reactor de extracción y se les añadió una solución de carbonato de sodio al 1% en una proporción de 50 partes de ésta por una parte

production plant to be determined and would give a basis to determine the technical and economical feasibility for its installation and location.

The objective of this study was to reduce the consumption of fresh water in the process of alginate extraction, by determining the effect of the recirculation of the residual liquid from the pre-extraction stage (in the same stage) and determining the effect of the recirculation of the residual liquid from the precipitation (in the alkaline extraction stage).

MATERIALS AND METHODS

(a) Determination of the effect of the recirculation of the residual liquid from the acid pre-extraction, in the same stage

Three samples of 5 g of dry, pulverized algae (*M. pyrifera* from Bahía Tortugas, B.C.S., July 1987) were treated with 0.2 parts formaldehyde (37%) to one part alga for eight hours (Hernández-Carmona *et al.*, 1988). The replicates were placed in a pre-extraction reactor with continuous flow (Myklestad, 1968), using a solution of HCl 0.2N with a flow of 40 ml/min, using 40 parts acid solution to one part alga and constant 800 rpm agitation (Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987). Forty millilitre fractions of the residual liquid were taken every minute to analyse calcium content and determine the quantity of calcium ions exchanged in terms of time in each recirculation using an atomic absorption spectrophotometer. The variation of the normality of the HCl solution was determined by titration using a standardized solution of NaOH 0.1N and phenolphthalein as indicator. The residual liquid was recirculated three times, returning it to the original concentration (0.2N) for each run.

The replicates were then placed in an extraction reactor, adding a 1% sodium carbonate solution at a ratio of 50 parts solution to one part alga, with 800 rpm agitation for two hours at room temperature (25°C) and allowed to sit for 22 hours (Haug, 1964; Hernández-Carmona *et al.*, 1988).

The extracts were heated at 70°C and vacuum-filtered using diatomaceous earth and an open-pore filter. The filtrates were added to an equal volume of 96% ethanol (Haug, 1965). The sodium alginate precipitated was

de alga, con una velocidad de agitación de 800 rpm, durante un tiempo de dos horas a temperatura ambiente (25°C) y en reposo 22 horas más (Haug, 1964; Hernández-Carmona *et al.*, 1988).

Los extractos se calentaron a una temperatura de 70°C y se filtraron al vacío con ayuda de tierra de diatomeas y un filtro de poro abierto. Los filtrados fueron agregados a un volumen igual de etanol al 96% (Haug, 1965). El alginato de sodio precipitado se separó exprimiéndolo con tela y se secó en un horno a 55°C durante 12 horas.

Se calcularon los rendimientos del alginato de sodio obtenido en base al peso seco del alga. La viscosidad fue medida preparando una solución al 1% de éstos a 25°C con un viscosímetro Brookfield, a una velocidad de 12 rpm, y el pH fue medido mediante un potenciómetro.

(b) Determinación del efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina

A tres muestras de 5 g de algas secas y molidas (*M. pyrifera* de Punta San Roque, B.C.S., septiembre/1989), se les aplicó el tratamiento con formaldehído y etapa de pre-extracción igual al anterior, pero sin realizar los análisis del contenido de calcio y normalidad del líquido residual.

La extracción con carbonato de sodio se realizó de igual manera que la anterior, pero además fue medida la viscosidad de las muestras a los 5, 20, 50, 120 minutos y 24 horas de extracción.

El extracto fue filtrado y precipitado con una solución de HCl 1N (pH 1.5 a 2.0) con una agitación constante de 400 rpm (Hernández-Carmona *et al.*, 1988). El ácido algínico precipitado se separó del líquido residual; este líquido se reutilizó en la preparación de la solución de carbonato de sodio al 1% de la etapa de extracción alcalina y se observaron los efectos midiendo la viscosidad de los extractos durante el tiempo de extracción como anteriormente se describió. Se realizaron tres recirculaciones del líquido residual en mención. Después de cada corrida el ácido algínico precipitado se separó, se prensó y se desmenuzó.

El ácido algínico se colocó en un recipiente y se cubrió completamente con una

separado, comprimiendo con tela, y se secó en un horno a 55°C por 12 horas.

Los rendimientos de alginato de sodio obtenidos fueron calculados basados en el peso seco de la alga. La viscosidad se midió, usando una solución al 1% de alginato de sodio obtenido, a 25°C en un viscosímetro Brookfield a una velocidad de 12 rpm y el pH se midió con un potenciómetro.

(b) Determinación del efecto de la recirculación del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina

Tres muestras de 5 g de alga seca, pulverizada (*M. pyrifera* de Punta San Roque, B.C.S., septiembre/1989) fueron usadas. El tratamiento con formaldehído y etapa de pre-extracción fueron los mismos que en la sección anterior, pero el contenido de calcio y normalidad del líquido residual no fueron analizados.

La extracción con carbonato de sodio fue la misma que en la sección anterior, pero la viscosidad de las muestras se midió después de 5, 20, 50, 120 minutos y 25 horas de extracción.

El extracto fue filtrado y precipitado con una solución de HCl 1N (pH 1.5 a 2.0), con una agitación constante de 400 rpm (Hernández-Carmona *et al.*, 1988). El ácido algínico precipitado se separó del líquido residual. El líquido se reutilizó en la preparación de la solución de carbonato de sodio al 1% de la etapa de extracción alcalina y se observaron los efectos midiendo la viscosidad de los extractos durante la extracción como se describió anteriormente. El líquido residual se recirculó tres veces. Después de cada corrida, el ácido algínico precipitado se separó, se comprimió y se desmenuzó.

El ácido algínico se colocó en un recipiente y se cubrió completamente con una solución de 40% etanol. Una solución de 10% de carbonato de sodio se agregó lentamente hasta obtener un pH de 7-8, para convertir el ácido algínico en alginato de sodio (McHugh, 1987). El sólido se separó, se desmenuzó y se secó. Los rendimientos, viscosidad y pH del alginato de sodio final fueron calculados como se describió anteriormente.

RESULTS

(a) Recirculation of the residual liquid from the pre-extraction stage, in the same stage

solución de etanol al 40%; después se le agregó lentamente una solución de carbonato de sodio al 10% hasta alcanzar un pH de 7-8, para convertir el ácido algínico a alginato de sodio (McHugh, 1987). Posteriormente fue separado, desmenuzado y secado. Se calcularon los rendimientos, viscosidad y pH del alginato de sodio final, de igual manera a la sección anterior.

RESULTADOS

(a) Recirculación del líquido residual de la etapa de pre-extracción, en la misma etapa

La Figura 1 (Tabla 1) muestra el calcio acumulado en el líquido residual para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1, 2 y 3. Las curvas presentaron un comportamiento muy similar, con un promedio de acumulación para estos cuatro tratamientos de alrededor del 1.0% de calcio/peso seco del alga, con una desviación estándar de 0.147.

La Figura 2 (Tabla 2) muestra la variación de la normalidad del HCl (líquido residual) en función del tiempo. En todos los tratamientos se presentó un mayor descenso de la normalidad en el primer minuto, atenuándose este descenso en los minutos consecuentes. Las curvas presentaron un comportamiento muy similar, aunque hubo una separación de la curva del tratamiento base sin recirculación con respecto a las demás. El análisis de varianza de una vía con un nivel de confianza del 95% mostró que no existía diferencia significativa del cambio de la normalidad del HCl entre todos los tratamientos.

Los rendimientos del alginato de sodio obtenido en cada uno de los tratamientos son presentados en la Figura 3. Se obtuvo un rendimiento promedio de 28.44%, con una desviación estándar de 1.77. Los rendimientos de las tres réplicas de cada tratamiento son mostrados en la Tabla 3. El análisis de varianza de una vía con un nivel de confianza del 95% mostró que no existía diferencia significativa entre los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 2 y 3, pero que sí existía diferencia en el tratamiento 1; sin embargo, ésta es positiva (aumento del rendimiento), lo que indicó que las tres recirculaciones no afectaron negativamente el rendimiento del producto final.

La Figura 4 muestra la viscosidad del alginato de sodio obtenido en cada uno de los

Figure 1 (Table 1) shows the calcium accumulated in the residual liquid for the treatment without recirculation and for recirculations 1, 2 and 3. The curves are similar, with an accumulation average for these four treatments of about 1.0% calcium/dry weight of alga, with a standard deviation of 0.147.

Figure 2 (Table 2) shows the variation of the normality of HCl (residual liquid) in terms of time. In all the treatments the decrease in normality was greater in the first minute, lessening in the subsequent minutes. The curves are similar, although there is a separation of the curve corresponding to the treatment without recirculation with respect to the others. The one-way analysis of variance with 95% confidence level showed no significant difference in the change of the normality of HCl between the treatments.

The yields of sodium alginate obtained in each of the treatments are shown in Figure 3. An average yield of 28.44% was obtained, with a standard deviation of 1.77. The yields of the three replicates of each treatment are given in Table 3. The one-way analysis of variance with 95% confidence level showed no significant difference between the treatment without recirculation and recirculations 2 and 3, but there was a difference with respect to recirculation 1. However, this difference was positive (increase in yield), indicating that the three recirculations did not have a negative effect on the yield of the final product.

Figure 4 shows the viscosity of the sodium alginate obtained in each treatment. The highest value, 4,680 cps, corresponded to recirculation 1 and the lowest, 3,360 cps, to the treatment without recirculation. The values for recirculations 2 and 3 were 4,210 and 3,640 cps, respectively. The average value was 3,972.5 cps with a standard deviation of 589.5, indicating that the three recirculations did not reduce the viscosity (quality) of the final product.

The pH values of sodium alginate obtained in each treatment are shown in Figure 5. These were 7.0, 8.7, 7.3 and 7.2 for recirculations 0 to 3, respectively. All are within the maximum stability range of alginates (pHs 5 to 9) (McDowell, 1977).

The consumption of fresh water in the process of alginate extraction in the laboratory was 750 ml/g of alginate produced. The amount of water used on carrying out the treatment without recirculation four times was

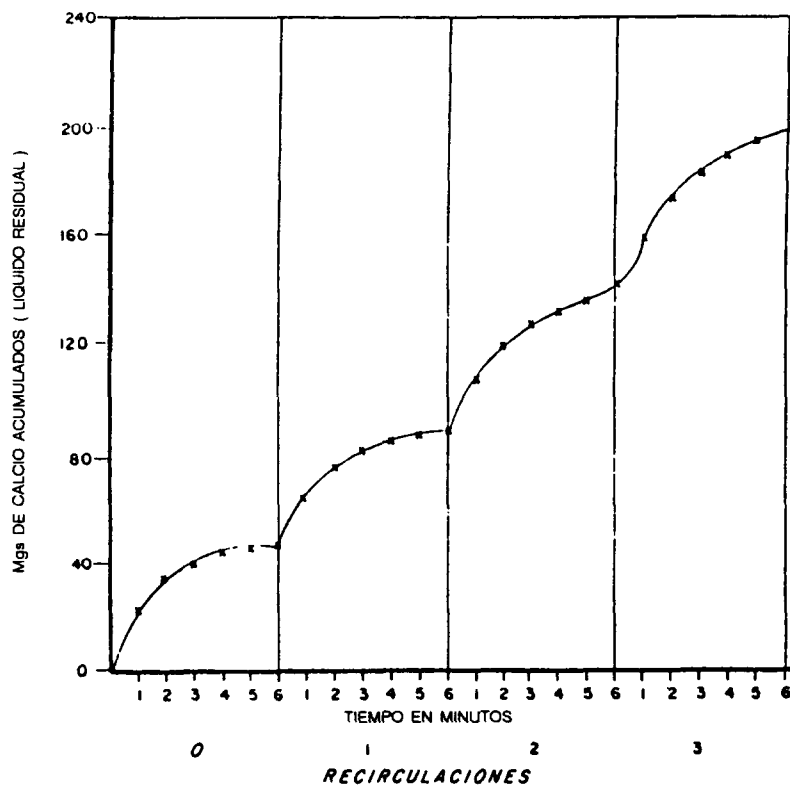


Figura 1. Miligramos de calcio acumulado en el líquido residual empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento.

Figure 1. Milligrams of calcium accumulated in the residual liquid used in the alginate pre-extraction stage in terms of time of treatment.

Tabla 1. Miligramos de calcio acumulados en el líquido residual empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento, utilizando 5 g de muestra de algas secas.

Table 1. Milligrams of calcium accumulated in the residual liquid used in the alginate pre-extraction stage in terms of time of treatment, using a sample of 5 g of dry algae.

Tiempo (min)	Recirculaciones			
	0	1	2	3
0	0.00	47.64	88.36	141.20
1	23.20	66.60	108.20	160.40
2	35.92	77.64	120.88	174.24
3	40.60	83.40	128.44	182.92
4	44.08	87.44	132.92	189.40
5	46.12	88.24	137.08	194.48
6	47.64	88.36	141.20	199.24

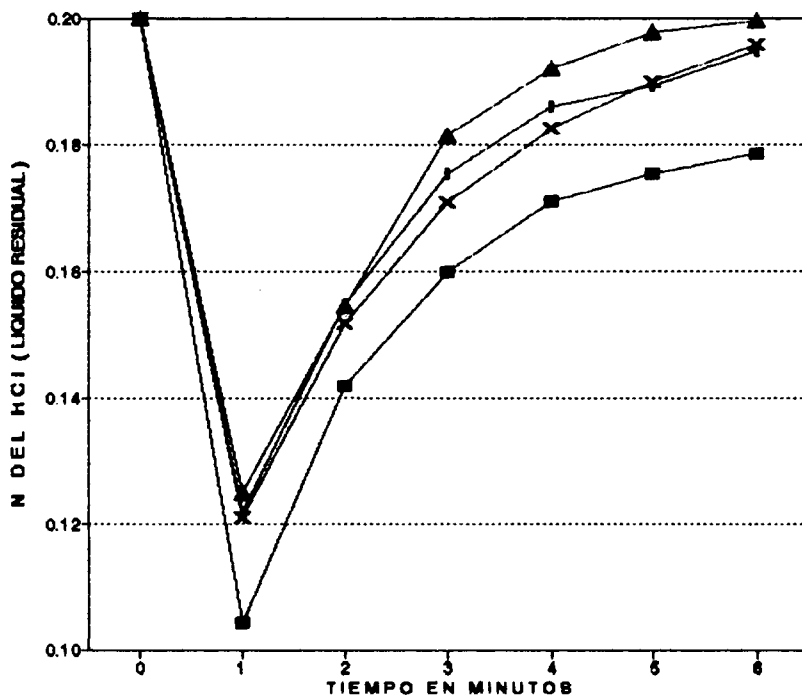


Figura 2. Variación de la normalidad del HCl (líquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento. -■- sin recirculación; -●- recirculación 1; -▲- recirculación 2; -x- recirculación 3.

Figure 2. Variation of the normality of the HCl (residual liquid) used in the alginate pre-extraction stage in terms of time of treatment. -■- without recirculation; -●- recirculation 1; -▲- recirculation 2; -x- recirculation 3.

Tabla 2. Variación de la normalidad del HCl (líquido residual) empleado en la etapa de pre-extracción del alginato en función del tiempo de tratamiento.

Table 2. Variation of the normality of the HCl (residual liquid) used in the alginate pre-extraction stage in terms of time of treatment.

Tiempo (min)	Recirculaciones			
	0	1	2	3
0	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
1	0.1042	0.1260	0.1248	0.1209
2	0.1417	0.1547	0.1545	0.1516
3	0.1597	0.1753	0.1814	0.1708
4	0.1710	0.1860	0.1920	0.1824
5	0.1753	0.1891	0.1977	0.1900
6	0.1785	0.1948	0.1996	0.1958

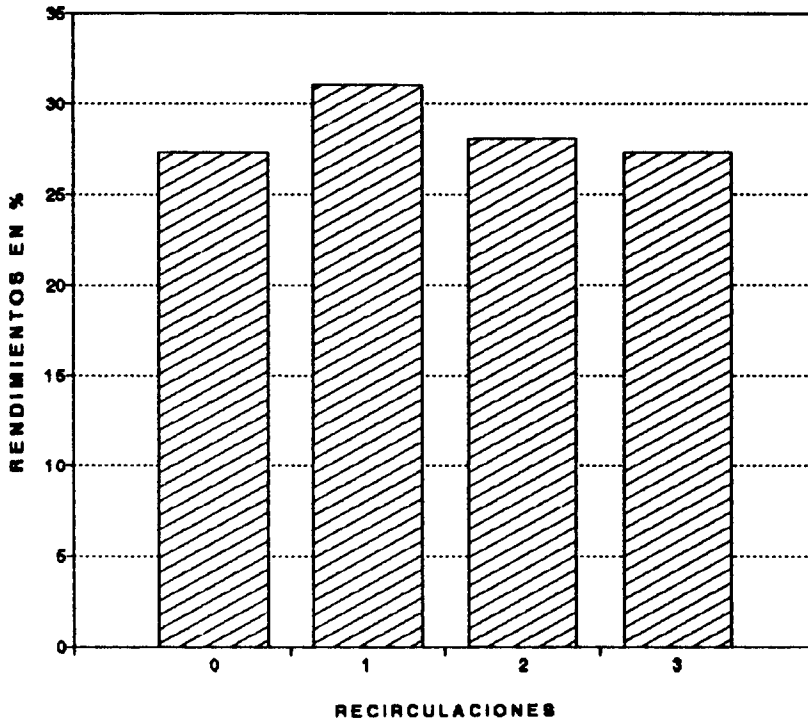


Figura 3. Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1, 2 y 3 de los líquidos residuales (etapa de pre-extracción).

Figure 3. Yields of sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1, 2 and 3 of the residual liquids (pre-extraction stage).

Tabla 3. Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1, 2 y 3 de los líquidos residuales (etapa de pre-extracción).

Table 3. Yields of sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1, 2 and 3 of the residual liquids (pre-extraction stage).

Recirculación	Réplicas			
	M1	M2	M3	\bar{X}
0	26.9	27.7	27.4	27.33
1	28.9	31.7	32.5	31.04
2	28.5	27.6	28.2	28.10
3	26.9	27.6	27.4	27.30

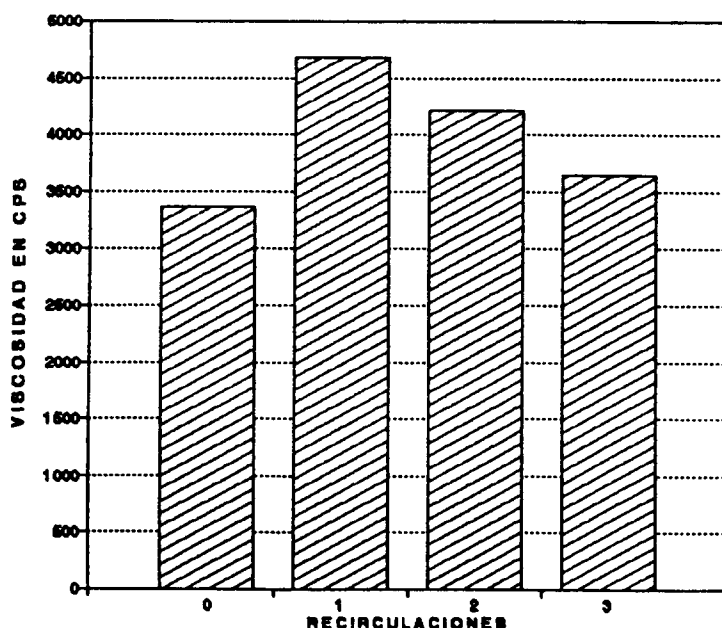


Figura 4. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-3 (etapa de pre-extracción).

Figure 4. Viscosity of the 1% solution of the sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1-3 (pre-extraction stage).

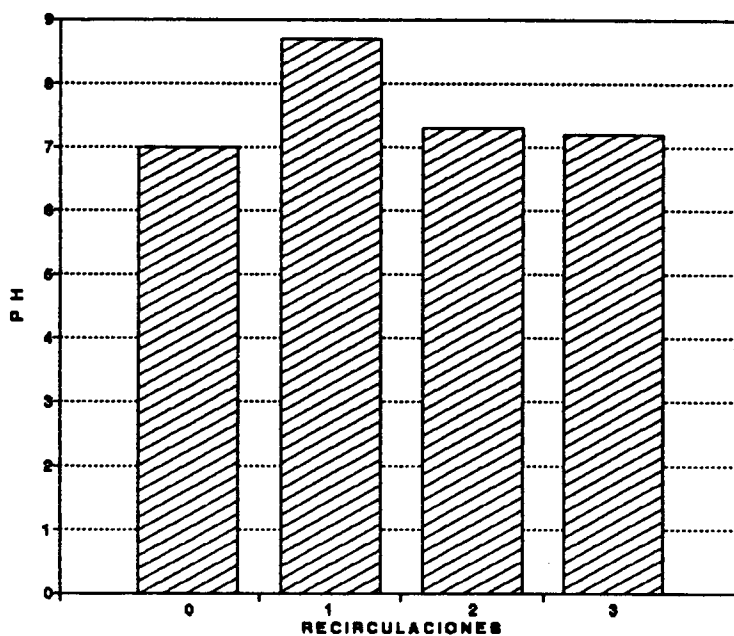


Figura 5. pH de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-3 (etapa de pre-extracción).

Figure 5. pH of the 1% solution of the sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1-3 (pre-extraction stage).

tratamientos. El mayor valor correspondió a la recirculación 1 con 4,680 cps y el menor al tratamiento sin recirculación con 3,360 cps. Hubo una tendencia a aumentar en la recirculación 1, pero luego en las recirculaciones 2 y 3 fue de 4,210 y 3,640 cps, respectivamente. El valor promedio fue de 3,972.5 cps con una desviación estándar de 589.5. Lo anterior indicó que estas tres recirculaciones no disminuyeron la viscosidad (la calidad) del producto final.

Los valores de pH del alginato de sodio obtenido en cada uno de los tratamientos se muestran en la Figura 5. Estos fueron 7.0, 8.7, 7.3 y 7.2 para las recirculaciones 0 a 3, respectivamente; todos éstos comprendidos dentro del intervalo de mayor estabilidad de los alginatos (pHs 5 a 9) (McDowell, 1977).

El consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginato a nivel laboratorio fue de 750 ml/g de alginato producido. El gasto de agua al realizar cuatro veces el proceso sin recirculaciones fue de 3,000 ml, y el ahorro mediante tres recirculaciones del líquido residual de la etapa de pre-extracción fue de 750 ml; esto representa una reducción de 25% en el consumo de agua en el proceso. El gasto de HCl concentrado utilizado en la pre-extracción al realizar cuatro veces el proceso sin recirculaciones fue de 66.40 ml, mientras que cuando se realizaron tres recirculaciones del líquido residual el gasto fue de 29.05 ml, lo que representa un ahorro de 56.25%.

(b) Recirculación del líquido residual de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina

La Figura 6 (Tabla 4) muestra la variación de la viscosidad, en función del tiempo de tratamiento, durante la etapa de extracción alcalina. El análisis de varianza de una vía con un nivel de confianza del 95% demostró que no existía una diferencia significativa entre todos los tratamientos; sin embargo, se observa en las curvas que en los primeros cinco minutos de extracción se presentó un retraso en el incremento de la viscosidad y una separación de la curva del tratamiento base sin recirculación con respecto a las demás.

Los rendimientos de los alginatos de sodio obtenidos en cada uno de los tratamientos son mostrados en la Figura 7. Los ren-

3,000 ml. The amount of water saved with three recirculations of the residual liquid from the pre-extraction stage was 750 ml, a 25% reduction in the amount of water consumed in the process. The amount of concentrated HCl used in the pre-extraction after carrying out the treatment without recirculation four times was 66.40 ml, whereas 29.05 ml were consumed after three recirculations of the residual liquid, representing a saving of 56.25%.

(b) Recirculation of the residual liquid from the precipitation, in the alkaline extraction stage

Figure 6 (Table 4) shows the variation of the viscosity, in terms of time of treatment, during the alkaline extraction stage. The one-way analysis of variance with 95% confidence level showed no significant difference between the treatments. However, the curves show that during the first five minutes of extraction there was a delay in the increase of viscosity and a separation of the curve corresponding to the treatment without recirculation with respect to the others.

The yields of sodium alginate obtained in each treatment are shown in Figure 7. The yields of the replicates are given in Table 5. The average value for all the treatments was 33.45% with a standard deviation of 1.19. The one-way analysis of variance with 95% confidence level showed no significant difference between the treatment without recirculation and recirculation 1, but there was a difference with respect to recirculations 2 and 3. However, this decrease from 34% to 32% could be justified by the high yields obtained in this stage. The yields obtained in industrial plants fluctuate around 25% (R.G. Schwiager, personal communication), indicating that the values obtained are acceptable.

Figure 8 shows the viscosity of the sodium alginate obtained in each treatment. The highest value, 2,535 cps, corresponded to recirculation 1 and the lowest, 1,587 cps, to recirculation 3. The values for recirculation 2 and the treatment without recirculation were 1,667 and 1,685 cps, respectively. The average value was 1,868.5 cps with a standard deviation of 446.3, indicating that the recirculations did not affect the quality of the final product.

Figure 9 shows the pH values of the sodium alginate obtained in each treatment: 6.7, 7.7, 7.4 and 7.7 for recirculations 0 to 3,

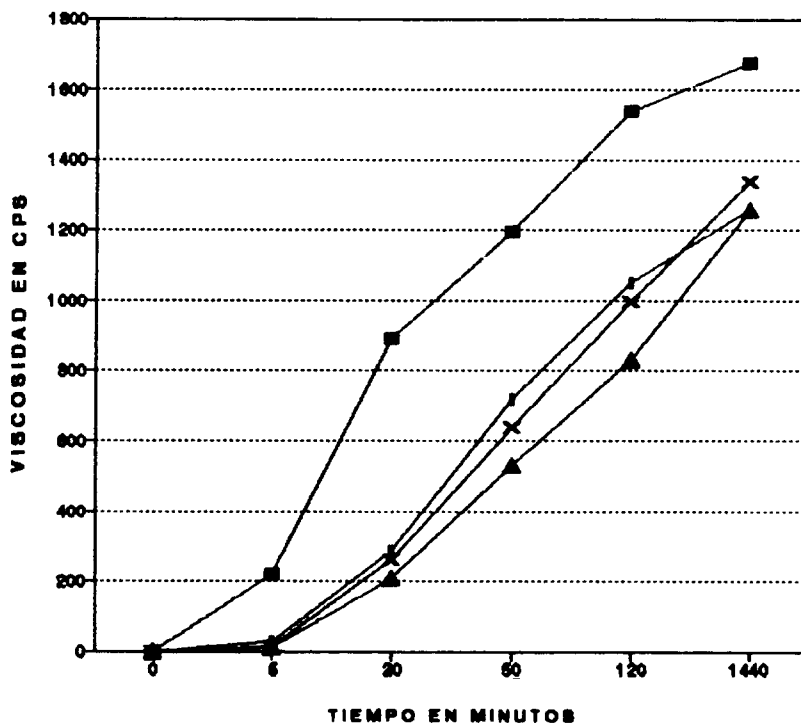


Figura 6. Variación de la viscosidad del extracto en función del tiempo de tratamiento en la etapa de extracción alcalina. -■- sin recirculación; -■- recirculación 1; -▲- recirculación 2; -x- recirculación 3 (del líquido residual de la precipitación).

Figure 6. Variation of the viscosity of the extract in terms of time of treatment in the alkaline extraction stage. -■- without recirculation; -■- recirculation 1; -▲- recirculation 2; -x- recirculation 3 (of the residual liquid from the precipitation).

Tabla 4. Variación de la viscosidad (cps) del extracto en función del tiempo de tratamiento en la etapa de extracción alcalina, al recircular el líquido residual de la etapa de precipitación.

Table 4. Variation of the viscosity (cps) of the extract in terms of time of treatment in the alkaline extraction stage, on recirculating the residual liquid from the precipitation stage.

Tiempo (min)	Recirculaciones				
	0	1	2	3	
0	0	0	0	0	0
5	220	27	11	13	
20	890	283	207	260	
50	1197	720	530	640	
120	1540	1050	830	997	
1440	1673	1258	1257	1337	

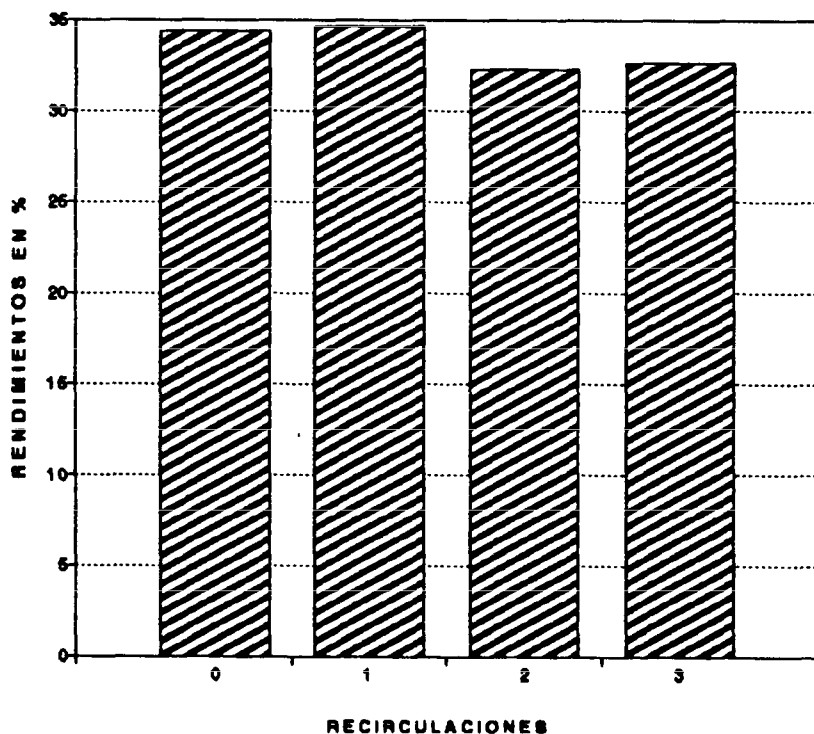


Figura 7. Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-3 (del líquido residual de la precipitación).

Figure 7. Yields of sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1-3 (of the residual liquid from the precipitation).

Tabla 5. Rendimientos del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-3 (del líquido residual de la precipitación).

Table 5. Yields of sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1-3 (of the residual liquid from the precipitation).

Recirculación	Réplicas			
	M1	M2	M3	\bar{X}
0	34.2	34.5	34.4	34.37
1	35.1	34.6	34.1	34.58
2	31.1	33.4	32.3	32.24
3	32.7	32.1	33.1	32.62

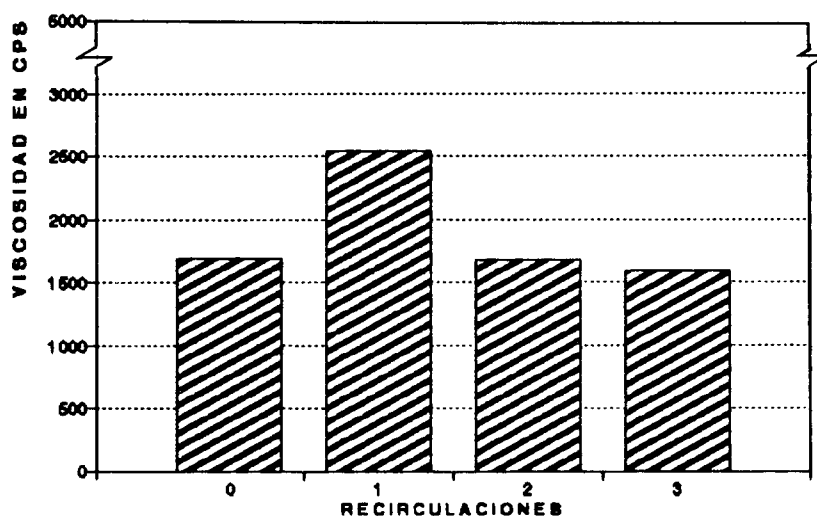


Figura 8. Viscosidad de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-3 (del líquido residual de la precipitación).

Figure 8. Viscosity of the 1% solution of the sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1-3 (of the residual liquid from the precipitation).

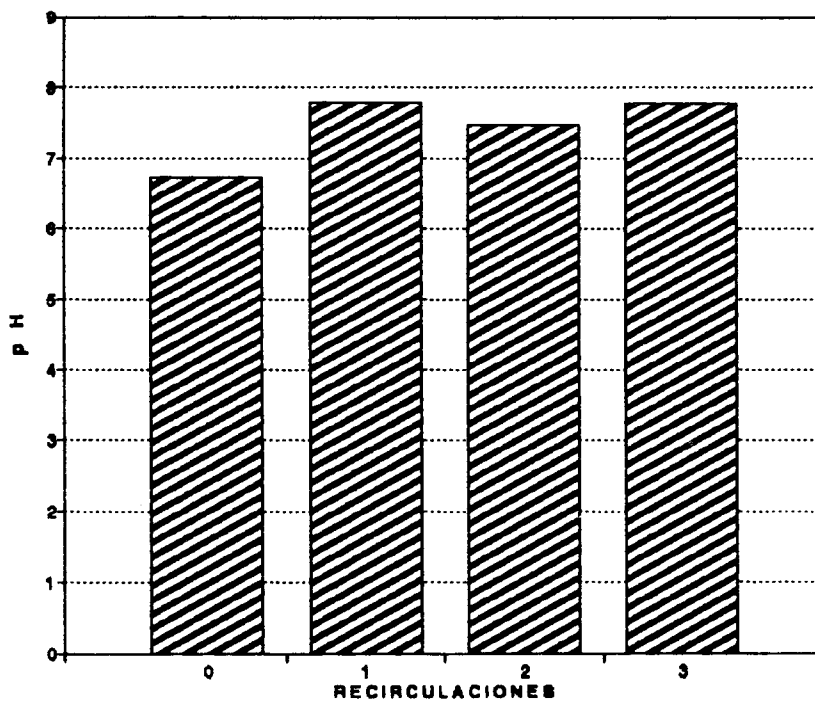


Figura 9. pH de la solución al 1% del alginato de sodio obtenido para los tratamientos sin recirculación y recirculaciones 1-3 (del líquido residual de la precipitación).

Figure 9. pH of the 1% solution of the sodium alginate obtained for the treatment without recirculation and recirculations 1-3 (of the residual liquid from the precipitation).

dimientos de las réplicas son mostrados en la Tabla 5. El valor promedio para todos los tratamientos fue de 33.45% con una desviación estándar de 1.19. El análisis de varianza de una vía con un nivel de confianza del 95% mostró que no existía diferencia significativa entre los tratamientos sin recirculación y recirculación 1, pero que sí existía para las recirculaciones 2 y 3. Esta disminución de 34 a 32% podría justificarse por los altos rendimientos obtenidos en esta etapa ya que los rendimientos obtenidos en plantas industriales de alginatos fluctúan alrededor del 25% (R.G. Schwieger, comunicación personal), lo que indica que los valores obtenidos son aceptables.

La Figura 8 muestra la viscosidad del alginato de sodio obtenido en cada uno de los tratamientos. La mayor correspondió a la recirculación 1 con 2,535 cps y la menor a la recirculación 3 con 1,587 cps. El valor para la recirculación 2 fue de 1,667 cps y para sin recirculación fue de 1,685 cps. El valor promedio fue de 1,868.5 cps con una desviación estándar de 446.3, lo que indicó que las recirculaciones no afectaron la calidad del producto final.

La Figura 9 muestra los valores de pH del alginato de sodio obtenido en cada uno de los tratamientos: 6.7, 7.7, 7.4 y 7.7 para las recirculaciones 0 a 3 respectivamente, cayendo dentro del intervalo de mayor estabilidad de los alginatos (pHs 5 a 9) (McDowell, 1977).

El consumo de agua dulce al realizar cuatro veces el proceso sin recirculaciones fue de 3,000 ml; el gasto mediante tres recirculaciones del líquido residual de la precipitación fue de 1,500 ml. Por lo tanto, esto representa un ahorro de 50% en el consumo de agua del proceso de extracción de alginato.

DISCUSION

(a) Efecto de la recirculación del líquido residual de la pre-extracción, en la misma etapa

El proceso de intercambio iónico Ca^{++}/H^{+} en la pre-extracción, está gobernado por un mecanismo de difusión a través de una delgada película que envuelve las partículas de alga (Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974), siendo la liberación de calcio en el líquido residual mayor cuando la diferencia de concentraciones es más alta, lo que sucede en

respectively. They all fall within the maximum stability range of alginates (pHs 5 to 9) (McDowell, 1977).

The amount of fresh water consumed on carrying out the treatment without recirculation four times was 3,000 ml, whereas 1,500 ml were consumed after three recirculations of the residual liquid from the precipitation. This represents a saving of 50% in the consumption of water in the process of alginate extraction.

DISCUSSION

(a) Effect of the recirculation of the residual liquid from the pre-extraction, in the same stage

The process of Ca^{++}/H^{+} exchange in the pre-extraction is governed by a mechanism of diffusion through a thin film that surrounds the particles of alga (Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974). In the residual liquid more calcium is freed when the difference in concentrations is greater. This occurs in the first minute of the reaction. This difference decreases as calcium is freed and as the amount of calcium freed decreases an equilibrium is reached in the last minute of the treatment (Fig. 1). In the residual liquid, the 1.0% average of calcium accumulation up to the third recirculation is comparable to that reported by Duville *et al.* (1974), who obtained a release of calcium of 1.38, 1.34 and 1.27% for *Lessonia fuscescens* in the pre-extraction stage and a total calcium content of 3.0% in the algae used.

Kelco (1986) reported a total calcium content of 2.0% in *M. pyrifera* from Baja California. This indicates that in the pre-extraction around 50% of the alga's calcium was exchanged by treatment, since the asymptotic parts of the curves showed that the reaction no longer exchanged calcium.

Hydrogen ion consumption in the ion exchange reaction (Fig. 2) was greater in the first minute, resulting in a greater decrease of the normality. In the following minutes, the consumption of hydrogen ion decreased because the calcium concentration gradient fell during the treatment. According to the one-way analysis of variance, all the curves were similar, indicating that there was no significant difference in the change of the normality between the treatments. This is

el primer minuto de reacción. Posteriormente, esta diferencia va disminuyendo por la salida del calcio y la liberación de éste va siendo cada vez menor hasta que la reacción llega al equilibrio en el último minuto del tratamiento (Fig. 1). En el líquido residual, el promedio de acumulación de calcio de 1.0% hasta la tercera recirculación es comparable con lo reportado por Duville *et al.* (1974), que obtuvieron liberaciones de calcio de 1.38, 1.34 y 1.27% para *Lessonia fuscescens* en la etapa de pre-extracción, reportando un contenido total de 3.0% de calcio en las algas empleadas.

Kelco (1986) reportó un contenido total de calcio de 2.0% en *M. pyrifera* de Baja California. Esto indica que en la pre-extracción se intercambiaba alrededor de un 50% del calcio del alga por tratamiento, ya que las partes asíntotas de las curvas indicaron que la reacción ya no intercambiaba más calcio.

El consumo del ion hidrógeno en la reacción de intercambio iónico (Fig. 2) fue mayor en el primer minuto de reacción, lo cual se vio reflejado en una mayor disminución de la normalidad y en los minutos sucesivos bajó el consumo del ion hidrógeno por la caída del gradiente de concentración de calcio durante el tratamiento. Todas las curvas presentaron un comportamiento muy similar según el análisis de varianza que indicó que no hubo diferencia significativa del cambio de la normalidad entre todos los tratamientos, debido probablemente a la regeneración de la concentración del HCl a 0.2N después de cada recirculación que restablecía el gradiente de concentración en cada tratamiento.

El rendimiento promedio de 28.44% obtenido de alginato de sodio en los tratamientos comparado con el 27.33% (sin recirculación), confirma que estas tres recirculaciones no afectan ni a la etapa de pre-extracción ni tampoco a los rendimientos del producto final. Los rendimientos obtenidos en plantas industriales de alginatos fluctúan alrededor del 25% (R.G. Schwieger, comunicación personal), lo que indica que los valores obtenidos son aceptables.

Los alginatos de sodio obtenidos presentaron alta viscosidad (Fig. 4) que corresponden a los valores mayores de 800 cps (Kelco, 1986). El incremento de la viscosidad al aumentar las recirculaciones pudo ser ocasionado por una acumulación sucesiva de formaldehído en los líquidos residuales recirculados (metodología empleada), ya que al inicio de cada tratamiento se adicionó 0.2

probablemente due to the restoration of the concentration of HCl to 0.2N after each recirculation which restored the concentration gradient in each treatment.

The 28.44% average yield of sodium alginate obtained in the treatments compared to 27.33% (without recirculation), confirms that the three recirculations do not affect either the pre-extraction or the yields of the final product. The yields obtained in industrial plants fluctuate around 25% (R.G. Schwieger, personal communication), indicating that the values obtained are acceptable.

The sodium alginates obtained had high viscosity (Fig. 4), corresponding to values higher than 800 cps (Kelco, 1986). Viscosity increased as the recirculations increased, possibly due to a continuous accumulation of formaldehyde in the residual liquids recirculated (methodology used), since 0.2 parts formaldehyde to one part alga were used at the beginning of each treatment (Hernández-Carmona *et al.*, 1988). The formaldehyde reacts with phenolic compounds (that cause loss of viscosity) to give insoluble products, preventing the loss of viscosity of the alginate during the alkaline extraction. It is important to obtain alginates with high viscosities because many of their uses are based on the fact that solutions with low concentrations of alginates have thickening, gelling and emulsifying properties (McHugh, 1987).

The pH values of the alginates obtained (Fig. 5) fell within the maximum stability range (pHs 5 to 9) (McDowell, 1977). The viscosity of the alginate is not affected at pH between 5 and 10. At pH lower than 5, the COO⁻ ions become neutralized (COOH) reducing the electrostatic repulsion between the chains. Hydrogen bonds then form joining the chains and forming a gelatinous precipitate. At pH higher than 10, the chains depolymerize with a consequent drop in viscosity (King, 1983).

The recirculations of the residual liquids in the pre-extraction stage showed that it is possible to recirculate them up to three times, with an average yield of 28.44%. It is possible to reduce the consumption of fresh water in the process of obtaining sodium alginate in the laboratory by 25% and to save 56.25% of the concentrated HCl used in this stage.

(b) Effect of the recirculation of the residual acids from the precipitation, in the alkaline extraction stage

partes de éste por una parte de alga (Hernández-Carmona *et al.*, 1988). Este formaldehído reacciona con los compuestos fenólicos (causantes de pérdidas de viscosidad) para dar productos insolubles, evitando la pérdida de viscosidad del alginato durante la extracción alcalina. Es importante obtener alginatos con viscosidades altas porque muchas aplicaciones de los alginatos se basan en que las soluciones a bajas concentraciones de éstos tienen propiedades espesantes, gelificantes y emulsificantes (McHugh, 1987).

Los valores de pH de los alginatos obtenidos (Fig. 5), se encontraron dentro del intervalo de mayor estabilidad (pHs 5 a 9) (McDowell, 1977). La viscosidad del alginato no es afectada a pH entre 5 y 10; a pH menor de 5 los iones COO^- se protonan (COOH) reduciéndose la repulsión electrostática entre las cadenas que se juntan formando puentes de hidrógeno hasta formar un precipitado gelatinoso. A pH mayores de 10, las cadenas se depolimerizan con una consecuente caída de la viscosidad (King, 1983).

Las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de pre-extracción, en la misma etapa, demostraron que es posible recircularlos hasta en tres ocasiones, con un rendimiento promedio de 28.44%, siendo factible reducir 25% el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio y además un ahorro de 56.25% en el HCl concentrado utilizado en esta etapa.

(b) Efecto de la recirculación de los ácidos residuales de la precipitación, en la etapa de extracción alcalina

Se observa en las curvas de los tratamientos con recirculaciones (Fig. 6), que en los primeros cinco minutos de extracción se presenta un retraso en el incremento de la viscosidad y una separación del tratamiento base sin recirculación con respecto a los demás. Esto puede deberse a una acumulación sucesiva de NaCl en los líquidos residuales recirculados (ya que éste se forma al convertir el alginato de sodio en ácido alginico), lo que ocasiona problemas durante la extracción alcalina dificultando la reacción con el consecuente retraso de la viscosidad del extracto al aumentar las recirculaciones (R.G. Schwieger, comunicación personal). Sin embargo, en todos los casos la viscosidad aumentó considerable-

Figure 6 shows a delay in the increase of viscosity during the first five minutes of the extraction for recirculations 1-3 and a separation of the curve corresponding to the treatment without recirculation with respect to the others. This could be due to a continuous accumulation of NaCl in the residual liquids recirculated (since it is formed on converting sodium alginate into alginic acid), which causes problems during the alkaline extraction, hindering the reaction with the consequent delay in the increase of viscosity of the extract on increasing the recirculations (R.G. Schwieger, personal communication). However, in all cases the viscosity increased considerably at the end of the reaction, indicating that it was not affected by the treatment during the alkaline extraction stage at 25°C.

On recirculating the liquid from the precipitation, that has pHs of 1.5-2, when it is used in the alkaline extraction, the pH of the new solution of sodium carbonate used in this stage is lowered from 10 to pH of 7.34 to 8.25 because part of the carbonate is consumed during the neutralization. This decreased the efficiency of alginate extraction which, together with the continuous accumulation of NaCl, hindered the reaction as mentioned above and reduced the yields from 34.37 to 32.62% (Fig. 7).

The different yields obtained in the treatments without recirculation, 27.33% in the first part of this study (recirculation of the residual liquids from the pre-extraction) and 34.37% in the second part (recirculation of the residual liquids from the precipitation in the alkaline extraction stage), may be due to the fact that in the former, samples that had been collected in July 1987 from Bahía Tortugas, B.C.S., and stored for two years were used, whereas in the latter, samples collected in September 1989 from Punta San Roque, B.C.S., and stored for one month were used.

The yields of the alginates obtained in this study are comparable to those of other authors that used the same species: values of 26.56 to 30.36% were reported by Hernández-Carmona (1985), of 19.50 to 26.50% by Rodríguez-Montesinos and Hernández-Carmona (1991), of 32.20% by Ortega-Ceseña and Zaragoza-García (1983) and of 22.02% by González-Fragoso (1983). The yields obtained in industrial plants fluctuate around 25% (R.G. Schwieger, personal communication),

mente al final de la reacción; esto indicó que la misma no se vio afectada por el tratamiento durante la etapa de extracción alcalina a una temperatura de 25°C.

Al recircular el líquido de la precipitación, que tiene pHs de 1.5 a 2, usándolo en la extracción alcalina, se reduce el pH de la nueva solución de carbonato de sodio utilizada en dicha etapa de alrededor de 10 hasta pHs de 7.34 a 8.25 porque parte del carbonato es consumido durante la neutralización, disminuyendo la eficiencia de extracción del alginato que, junto a la acumulación sucesiva de NaCl, dificultó la reacción como anteriormente se mencionó, con la consecuente disminución de los rendimientos de 34.37 a 32.62% (Fig. 7).

La diferencia de los rendimientos base (sin recirculación) de 27.33% de la primera parte del trabajo (recirculación de los líquidos residuales de la pre-extracción), con 34.37% de esta segunda parte (recirculación de los líquidos residuales de la precipitación en la etapa de extracción alcalina), puede ser debida a que en la primera se utilizaron muestras de Bahía Tortugas, B.C.S., julio de 1987, con dos años de almacenamiento y en la segunda se emplearon muestras de Punta San Roque, B.C.S., de septiembre de 1989, con un mes de almacenamiento.

Los rendimientos de los alginatos obtenidos en este trabajo son comparables a los de otros autores que trabajaron con la misma especie como: Hernández-Carmona (1985) quien reportó valores entre 26.56 a 30.36%; Rodríguez-Montesinos y Hernández-Carmona (1991) de 19.50% a 26.50%; Ortega-Ceseña y Zaragoza-García (1983) de 32.20% y González-Fragoso (1983) de 22.02%. Los rendimientos obtenidos en plantas industriales de alginatos fluctúan alrededor del 25% (R.G. Schwieger, comunicación personal), lo que indica que los valores obtenidos en este trabajo son aceptables.

Los alginatos obtenidos al igual que en la primera parte del trabajo presentaron también una alta viscosidad (Fig. 8). Debido a que la precipitación es una etapa posterior a la extracción alcalina, sus líquidos residuales no contienen compuestos fenólicos que ocasionen pérdidas de viscosidad en los alginatos durante la extracción alcalina.

Se obtuvieron viscosidades más altas en la primera parte debido a que en ésta, el alginato de sodio fue precipitado con etanol

indicating that the values obtained in this study are acceptable.

As in the first part of the study, the alginates obtained also had high viscosity (Fig. 8). Since the precipitation stage follows the alkaline extraction stage, its residual liquids do not contain phenolic compounds that cause loss of viscosity in the alginates during the alkaline extraction.

Higher viscosities were obtained in the first part of the study because sodium alginate was precipitated directly with ethanol, whereas in the second part it was precipitated with HCl to alginic acid and then neutralized to sodium alginate using agitation and pH conditions (1.5 to 2) that degrade the alginate chains and result in a loss of viscosity. In addition, as mentioned, the continuous accumulation of formaldehyde in the liquids recirculated in the pre-extraction stage protects the alginate from loss of viscosity.

The pH values of the 1% solutions of the sodium alginates obtained also fell within the abovementioned maximum stability range.

The recirculations of the residual liquids from the precipitation stage in the alkaline extraction stage showed that it is possible to recirculate them up to three times with an average yield of 33.45%. It is possible to reduce the consumption of fresh water in the process of obtaining sodium alginate in the laboratory by 50%.

The main problem of installing a plant for the extraction of alginates in this region (arid area) is the large consumption of fresh water. Therefore, the saving of fresh water during the stages of the process by recirculating the residual liquids would permit the minimum volume of fresh water needed in a production plant to be determined and would give a basis to determine the technical and economical feasibility for its installation and location.

Recommendations for future studies are: (a) tests on a pilot plant level, comparing the results with those of this study; (b) an experiment combining the recirculation of the residual liquids from the pre-extraction in the same stage and from the precipitation in the alkaline extraction in one single process; (c) an experiment using a system of pre-extraction reactors in series, so that the same acid can circulate through four reactors and in the opposite direction to the algae.

directamente y en la segunda parte del trabajo se precipitó con HCl a ácido alginico y posteriormente se neutralizó a alginato de sodio usando agitación y condiciones de pH (1.5 a 2) que degradan a las cadenas de alginato con la consecuente pérdida de viscosidad. Además, como ya se mencionó, la acumulación sucesiva de formaldehído en los líquidos recirculados de la etapa de pre-extracción protege al alginato de pérdidas de viscosidad.

Los valores de pH de las soluciones al 1% de los alginatos de sodio obtenidos estuvieron también comprendidos dentro del intervalo de mayor estabilidad ya antes discutido.

Se puede decir que las recirculaciones de los líquidos residuales de la etapa de precipitación en la etapa de extracción alcalina, mostraron que es posible recircularlos hasta en tres ocasiones con un rendimiento promedio de 33.45%, siendo factible reducir 50% el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio.

La principal limitante para la instalación de una planta de extracción de alginatos en esta región (zona árida) es el gran consumo de agua dulce. Por lo tanto, el ahorro de ésta durante las etapas del proceso mediante la recirculación de los líquidos residuales o de desecho permitirá determinar los volúmenes mínimos de agua dulce que se requieren en una planta de producción y dará las bases para determinar la factibilidad técnica y económica para su instalación y ubicación.

Las recomendaciones para trabajos futuros son: (a) realizar ensayos a nivel planta piloto y comparar los resultados con los de este trabajo; (b) llevar a cabo un experimento combinando las recirculaciones de los líquidos residuales de la pre-extracción en la misma etapa y de la precipitación en la extracción alcalina, en un solo proceso a nivel laboratorio y planta piloto; (c) hacer un estudio donde se utilice un sistema de reactores de pre-extracción 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.

CONCLUSIONES

Es factible minimizar el consumo de agua dulce en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante

CONCLUSIONS

With three recirculations of the residual liquid from the pre-extraction in the same stage, it is possible to reduce the consumption of fresh water in the process of obtaining sodium alginate in the laboratory by 25% and to save 56.25% of the concentrated HCl used in this stage.

There is a saving of 50% in the amount of fresh water consumed in the process of obtaining sodium alginate in the laboratory, with three recirculations of the residual liquid from the precipitation in the alkaline extraction stage.

Three recirculations of the residual liquids do not affect the yield of the final product.

The sodium alginates obtained had high viscosity.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to Richard G. Schwieger for his valuable comments on the results and discussion. To José Luis Ochoa Ochoa, María Margarita Casas Valdez, Maclovio Obeso Nieblas and Víctor René Magallanes Ordoñez for their corrections to the manuscript. To Martín Aguirre Vilchis and Y. Elizabeth Rodríguez Montesinos for their help in the laboratory work. To Ricardo Flores and Roberto León for the figures. To Hilario Pérez Figueroa, Claudia de la Garza M. and Roger Velázquez C. (director, assistant director and administrator) of the Centro Regional de Investigación Pesquera, La Paz, B.C.S., of the Instituto Nacional de la Pesca (SEPESCA).

English translation by Christine Harris.

tres recirculaciones del líquido residual de la pre-extracción en la misma etapa, teniendo un ahorro de 25% y un ahorro del HCl concentrado de 56.25% utilizado en esta etapa.

La cantidad de agua dulce consumida en el proceso de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio, mediante tres recirculaciones del líquido residual de la precipitación en la etapa de extracción alcalina, representa un ahorro del 50%.

Las tres recirculaciones de los líquidos residuales no afectan a los rendimientos del producto final.

Las soluciones al 1% de estos alginatos de sodio obtenidos presentaron una alta viscosidad.

AGRADECIMIENTOS

A Richard G. Schwieger por su valiosa asesoría en los resultados y la discusión. A los investigadores José Luis Ochoa Ochoa, María Margarita Casas Valdez, Maclovio Obeso Nieblas y Víctor René Magallanes Ordoñez por sus correcciones a la redacción del trabajo. A Martín Aguirre Vilchis e Y. Elizabeth Rodríguez Montesinos por su asesoría en las actividades de laboratorio. A los dibujantes Ricardo Flores y Roberto León por su apoyo en las gráficas. Asimismo, a Hilario Pérez Figueroa, Claudia de la Garza M. y Roger Velázquez Ch. (director, subdirector y administrador) del Centro Regional de Investigación Pesquera, La Paz, B.C.S., perteneciente al Instituto Nacional de la Pesca (SEPESCA).

LITERATURA CITADA

- Casas Valdez, M.M. (1982). Avance para la industrialización de los alginatos en México. CICIMAR, Serie Técnica No. 1, México, 30 pp.
- Clendenning, K.A. (1971). Photosynthesis and general development in *Macrocystis pyrifera*. In: W.J. North (ed.), *The Biology of Giant Kelp Beds (M. pyrifera) in California*. Nova Hedwigia, Germany, pp. 169-190.
- Duville, C.A., Duville, J.L. y Panzarasa, E. (1974). Estudios básicos sobre ácido alginico de algas pardas del litoral patagónico. I. Pre-tratamiento ácido, su influencia y aplicación. CIBIMA, Contribución Tec. 16, Buenos Aires, Argentina, 16 pp.
- González-Fragoso, J.G. (1983). Variaciones individuales en la composición química y determinación del tamaño mínimo de muestra en mantos de *Macrocystis pyrifera* (L.) C. Ag. Tesis de Licenciatura, UABC, México, 45 pp.
- Grasdalen, H., Larsen, B. and Smidsrod, O. (1981). C-NMR studies of monomeric composition and sequence in alginates. *Carbohydr. Res.*, 89: 179-191.
- Guzmán del Proó, S.A., de la Campa, S. y Granados, J.L. (1971). El sargazo gigante (*Macrocystis pyrifera*) y su explotación en Baja California. *Rev. Soc. Mex. de Hist. Nat.*, México, 32: 15-49.
- Haug, A. (1964). Composition and properties of alginates. *Rep. Norw. Inst. Seaweed Res.*, (30): 123 pp.
- Haug, A. (1965). Alginic acid. In: W. Roy L. and M.L. Wolfrom (eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry. V. Analysis and Preparation of Sugar*. Academic Press, London, pp. 69-73.
- Haug, A., Larsen, B. and Smidsrod, O. (1966). A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chem. Scand.*, 20: 183-190.
- Haug, A., Larsen, B. and Smidsrod, O. (1967a). Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta. Chem. Scand.*, (21): 691-704.
- Haug, A., Larsen, B. and Smidsrod, O. (1967b). Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. *Acta. Chem. Scand.*, (21): 768-778.
- Haug, A., Larsen, B. and Smidsrod, O. (1974). Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydr. Res.*, 32: 217-225.
- Hernández-Carmona, G. (1985). Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur, México. *Inv. Mar. CICIMAR*, 2(1): 18-28.
- Hernández-Carmona, G. (1988). Evaluación, crecimiento y regeneración de mantos de *Macrocystis pyrifera* en la costa occidental de la península de Baja California, México. Tesis de Maestría, CICIMAR-IPN, México, 150 pp.
- Hernández-Carmona, G. y Aguirre-Vilchis, M. (1987). Propiedades de intercambio iónico del alga café *Macrocystis pyrifera* durante la pre-extracción ácida, en el proceso de extracción de alginato. *Inv. Mar. CICIMAR*, 3(2): 53-64.
- Hernández-Carmona, G., Casas-Valdez, M.M. y Aguirre-Vilchis, M. (1988). Procedimiento para la obtención de polvo soluble de alginato de sodio a partir del alga *Macrocystis pyrifera*. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S., México (pat. pend.).

- Hirst, E.L., Percival, E. and Wold, J.K. (1964). The structure of algin acid. Part 4. Partial hydrolysis of the reduced polysaccharide. J. Chem. Soc., 1493-1994.
- Kelco (1986). Kelco algin hydrophilic derivatives of alginic acid for scientific water control. San Diego, Kelco Division of Merck and Co. Inc., 56 pp.
- King, A.H. (1983). Brown seaweed extracts (alginates). In: M. Glicksman (ed.), Food Hydrocolloids. Boca Ratón, Florida, CRC Press, USA, pp. 115-188.
- McDowell, R.H. (1977). Properties of Alginates. 4th. ed. Alginate Industries Ltd., London, 67 pp.
- 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-hydrogen ion exchange for particles from *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. Institute of Marine Biochemistry, Univ. of Trondheim, Norway. J. Appl. Chem., 18: 30-36.
- Ortega-Ceseña, G. y Zaragoza-García, A. (1983). Determinación de los parámetros de extracción de ácido algínico del alga café *Macrocystis pyrifera*. Tesis de Licenciatura, UABC, México, 103 pp.
- Rodríguez-Montesinos, Y.E. y Hernández-Carmona, G. (1991). Variación estacional y geográfica en la composición química de *Macrocystis pyrifera* en la costa occidental de Baja California, México. Ciencias Marinas, 17(3): 91-107.