

EFECTO DEL TIPO DE PRECIPITACIÓN EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ALGINATO DE SODIO: MÉTODO DE ALGINATO DE CALCIO Y MÉTODO DE ÁCIDO ALGÍNICO

EFFECT OF THE TYPE OF PRECIPITATION ON THE PROCESS TO OBTAIN SODIUM ALGINATE: CALCIUM ALGINATE METHOD AND ALGINIC ACID METHOD

Dora Luz Arvizu-Higuera⁺
Gustavo Hernández-Carmona*⁺
Y. Elizabeth Rodríguez-Montesinos

Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas
Apartado postal 592
La Paz, Baja California Sur, México 23000
* E-mail: gcarmona@vmredipn.ipn.mx

Recibido en mayo de 1996; aceptado en enero de 1997

RESUMEN

Se estudió la etapa de precipitación en el proceso de producción de alginato de sodio, a partir del alga *Macrocystis pyrifera*, para encontrar el proceso mas económico y las mejores condiciones para manejar el producto. Se compararon dos procesos conocidos de obtención de alginato de sodio: el proceso de alginato de calcio, en el cual la precipitación se realiza con cloruro de calcio, y el proceso de ácido algínico, donde la precipitación se obtiene con ácido clorhídrico. El rendimiento del producto final fue estadísticamente igual para ambos procesos, mientras que la viscosidad del alginato fue mayor en un 33% al precipitar con cloruro de calcio. En el proceso de alginato de calcio, se reduce en 90.8% el consumo de ácido clorhídrico y 53.1% el consumo de alcohol, con respecto al empleado en la precipitación con ácido. Aunque el método de alginato de calcio tiene un gasto adicional de cloruro de calcio, el costo total de reactivos es menor que el costo del método de ácido algínico. En un segundo experimento se estudió la reducción de la cantidad de cloruro de calcio, variando la concentración entre 6.76 y 3.61 miliequivalentes de cloruro de calcio por gramo de alga seca utilizada (meq/g); se tuvo como variable de respuesta el rendimiento, la viscosidad, la cantidad de calcio retenido en el producto final y la consistencia del precipitado para su manejo. Se encontró que la concentración mínima de cloruro de calcio que se puede emplear, sin afectar estas variables, fue de 4.51 meq/g. Esta cantidad representa una reducción de 19.3% respecto a la cantidad de cloruro de calcio utilizada en el tratamiento testigo (6.76 meq/g).

Palabras clave: *Macrocystis pyrifera*, ácido algínico, alginatos, método, precipitación.

ABSTRACT

The precipitation step of the process to obtain alginate from the alga *Macrocystis pyrifera* was studied in order to find the most economical process and best conditions to handle the product. We compared the two processes known to produce alginate: the calcium alginate process, in which precipitation is carried out with calcium chloride, and the alginic acid process, in which precipitation is obtained with hydrochloric acid. The yield was statistically the same in both processes, but the

⁺ Becario de la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas del IPN (COFAA).

viscosity of the alginate was 33% higher in the precipitation with calcium chloride. The calcium alginate process reduced by 90.8% the consumption of hydrochloric acid and by 53.1% the consumption of alcohol, compared with the acid precipitation method. In spite of the additional cost of calcium chloride in the calcium alginate method, the total cost is lower than the cost of the reagents used in the alginic acid method. In a second experiment, the reduction of the amount of calcium chloride was studied. The calcium chloride concentration was changed from 6.76 to 3.61 milliequivalents of calcium per gram of dry alga used (meq/g). The response variables were yield, viscosity, amount of calcium retained and consistency of the precipitate. It was found that the minimum concentration of calcium chloride that can be used without affecting these variables was 4.51 meq/g. This amount reduced by 19.3% the amount of calcium chloride, compared with the amount used in the control treatment (6.76 meq/g).

Key words: *Macrocystis pyrifera*, alginic acid, alginate, method, precipitation.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con Tseng (1945), los alginatos fueron descubiertos por primera vez por Stanford, en 1881, y Krefling, en 1886, patentó el primer proceso para obtener ácido alginico puro; sin embargo, la producción comercial de alginatos inició en 1929 con la compañía Kelco de San Diego, California, EUA. El proceso fue desarrollado y patentado por Thornley y Walsh (1931) y después por Clark y Green (1936), Green (1936) y LeGloahec y Herter (1938). A partir de entonces, otros investigadores han desarrollado modificaciones al proceso. Bashford *et al.* (1950) y posteriormente Haug (1964) propusieron la transformación del ácido alginico insoluble a alginato de sodio en dos reacciones de intercambio iónico. Myklestad (1968) describió el efecto de diferentes factores en la etapa de preextracción. Otros investigadores también han estudiado esta etapa, como Duville *et al.* (1974), Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis (1987), Hernández-Carmona *et al.* (1992) y Arvizu-Higuera *et al.* (1995).

Para la producción de alginato de sodio se conocen dos métodos. El primero es el método de alginato de calcio, en donde la precipitación se lleva a cabo con una solución de cloruro de calcio para obtener un precipitado de alginato de calcio. El segundo método es el de ácido alginico, en el cual se emplea una solución de ácido fuerte (HCl o H₂SO₄) para obtener ácido alginico. La ventaja del método de alginato de calcio es que el precipitado se separa del agua más fácilmente pero con el inconveniente de que requiere un paso adicional (McHugh, 1987).

INTRODUCTION

According to Tseng (1945), alginate was first discovered by Stanford, in 1881, and Krefling, in 1886, patented the first process to obtain pure alginic acid. However, the commercial production of alginate began in 1929 with the Kelco Company in San Diego, California, USA. The process was first developed and patented by Thornley and Walsh (1931), and afterward by Clark and Green (1936), Green (1936) and LeGloahec and Herter (1938). Since then, other researchers have modified the process. Bashford *et al.* (1950) and later Haug (1964) proposed the transformation of insoluble alginic acid to sodium alginate in two ionic exchange reactions. Myklestad (1968) described the effect of different factors on the pre-extraction step. Other researchers have studied this last step as well (Duville *et al.*, 1974; Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987; Hernández-Carmona *et al.*, 1992; Arvizu-Higuera *et al.*, 1995).

Two methods for alginate production are known. The first is the calcium chloride method, in which precipitation is carried out with a calcium chloride solution to obtain calcium alginate as precipitate. The second is the alginic acid method, in which a strong acid solution (HCl or H₂SO₄) is used to obtain alginic acid. The advantage of the calcium alginate method is that water can be squeezed out with relative ease, but the disadvantage is that it requires an additional step (McHugh, 1987).

The calcium alginate obtained is converted to alginic acid with an acid treatment; however, part of the calcium remains in the fibrous

El alginato de calcio obtenido se convierte a ácido algínico mediante un tratamiento con ácido; sin embargo, parte del calcio permanece en las fibras de ácido algínico. Si se desea un producto con alta viscosidad favorecida por el calcio, se puede controlar la etapa de conversión del alginato de calcio a ácido algínico, dejando cierta cantidad de calcio sin reaccionar. Esta cantidad de calcio producirá un alginato de mayor viscosidad, el cual puede ser empleado sólo si su aplicación no implique el uso de un secuestrante de calcio (McHugh, 1987).

Para predecir el efecto del calcio sobre la viscosidad de un alginato en solución, es necesario conocer la composición química, ya que este efecto depende de la composición de los ácidos urónicos y el grado de polimerización del alginato (McDowell, 1960) y, por lo tanto, los productores encuentran la relación entre el contenido de calcio y el incremento de la viscosidad por experimentación, midiendo la viscosidad antes y después de añadir un agente secuestrante de calcio, como hexametáfosfato de sodio (McHugh, 1987). La mayoría de los alginatos que se elaboran con el método de alginato de calcio contienen cantidades residuales de calcio; por ejemplo, el alginato de sodio grado alimenticio de la compañía Kelco contiene 1.2% de calcio (Kelco, 1986).

El producir alginatos de alta viscosidad es debatible; el producto seco es mucho más propenso a romperse y perder viscosidad cuando se almacena de 6 a 12 meses que un alginato de viscosidad media. Por lo tanto, algunas fábricas producen alginatos de viscosidad media o baja y, para aplicaciones que requieren viscosidades muy altas, se aseguran que el producto contenga suficientes iones calcio para producir la viscosidad necesaria (McHugh, 1987).

A pesar de que se cuenta con la información general antes mencionada, los productores mantienen en secreto los detalles del proceso y no se han publicado las mejores condiciones de operación, por lo que el objetivo de este trabajo es comparar las ventajas de los métodos de alginato de calcio y ácido algínico, así como determinar la cantidad mínima de cloruro de calcio que se puede emplear en el primer caso.

alginate acid. If a "seemingly" high viscosity is required, it can be controlled during the conversion step from calcium alginate to alginic acid, leaving a certain amount of calcium without reacting. This amount of calcium will produce an alginate with high viscosity, but it can be used only if its application does not imply the use of a calcium sequestering agent (McHugh, 1987).

To predict the effect of calcium on the viscosity of the alginate solution, it is necessary to know the chemical composition, because the effect depends on the uronic acid composition and degree of polymerization of the alginate (McDowell, 1960). Therefore, manufacturers find the relation between the calcium content and the increase in viscosity by experimentation, measuring viscosity before and after adding a calcium sequesterant, such as sodium hexametaphosphate (McHugh, 1987). Most commercial alginates made with the calcium alginate process contain residual quantities of calcium; for example, the food grade sodium alginate from Kelco contains 1.2% (Kelco, 1986).

The production of very high-viscosity alginate is debatable; the dried product is much more prone to breakdown and loss of viscosity when stored for 6 to 12 months than a medium-viscosity alginate. Therefore, some manufacturers produce medium- and low-viscosity alginates and, for applications that require very high viscosity, they ensure that the product contains sufficient calcium ions to produce the necessary viscosity (McHugh, 1987).

In spite of the general information described above, manufacturers have kept the details of the process secret and have not published the best operational conditions. Therefore, the objective of this study is to compare the advantages of the calcium alginate and alginic acid methods, as well as to determine the minimum amount of calcium chloride that can be used in the first method.

MATERIAL AND METHODS

a) Comparison of the methods to obtain sodium alginate: calcium alginate method and alginic acid method

MATERIALES Y MÉTODOS

a) Comparación de los métodos de obtención de alginato de sodio a nivel laboratorio: método de calcio y método de ácido algínico

Para llevar a cabo los experimentos se empleó el método de Hernández-Carmona *et al.* (patente en trámite), utilizando muestras de 10 g de alga seca (*Macrocystis pyrifera*) por corrida, recolectadas en Bahía Tortugas, Baja California Sur (México), en otoño de 1990. Las muestras fueron cosechadas de la biomasa superficial, secadas al sol y molidas hasta un tamaño de 40 mallas.

En todas las determinaciones se empleó agua destilada y reactivos químicamente puros. Las muestras se hidrataron con solución de formalina al 0.1%, en una proporción de nueve partes de solución por una de algas, durante 12 h. Esta hidratación previene la decoloración del alga durante la extracción alcalina, debido a que los compuestos fenólicos que se encuentran en el alga reaccionan con el formaldehído para dar productos insolubles, de manera que no se encuentran grupos fenólicos disponibles para la polimerización, evitando así que el producto adquiriera un color oscuro durante la extracción alcalina (McHugh, 1987).

La preextracción ácida se realizó mediante tres lavados del alga. Las muestras se colocaron en 150 mL de agua y se ajustó el pH a 4 con una solución de ácido clorhídrico 1N; se mantuvo una agitación de 15 min en cada lavado para permitir la transformación de las sales de alginato en ácido algínico, con la liberación de los iones calcio principalmente, aunque también se liberan iones magnesio, potasio y sodio, entre otros.

La etapa de extracción alcalina se llevó a cabo colocando las algas en 250 mL de agua y ajustando el pH a 10 con una solución de carbonato de sodio al 10%. Las muestras se mantuvieron en baño maría a 80°C, con agitación constante de 800 rpm durante 2 h. La pasta obtenida se diluyó con agua caliente y se filtró al vacío, con ayuda de tierra de diatomeas y papel filtro Whatman No. 4.

The experiments were carried out using the method of Hernández-Carmona *et al.* (patent pending), using 10 g of dry alga (*Macrocystis pyrifera*) per run. The samples were collected at Bahía Tortugas, Baja California Sur (Mexico), in autumn 1990, harvesting the surface biomass; they were dried in the sun and ground to a 40 mesh size.

In all the analyses, distilled water and pure chemicals were used. The samples were rehydrated with 0.1% formalin solution at a ratio of nine parts solution per one part algae for 12 h. This hydration prevents the discoloration of the alga during the alkaline extraction step, because the phenolic compounds in the alga react with the formaldehyde to produce insoluble products, so that there are no phenolic groups available for polymerization to darken the product during the alkaline extraction (McHugh, 1987).

The acid pre-extraction was carried out in three washings, placing the algae in 150 mL of water and adjusting the pH to 4 using 1N hydrochloric acid solution, with constant agitation during 15 min in each washing. The purpose of this step was to permit the transformation of alginate salts to alginic acid, by releasing mainly calcium ions, although other ions, such as magnesium, potassium and sodium, among others, are also released.

The alkaline extraction step was carried out by placing the algae in 250 mL of water, adjusting the pH to 10 with 10% sodium carbonate solution and heating in a water bath at 80°C, with constant agitation of 800 rpm for 2 h. The paste obtained was diluted with hot water and filtrated in a vacuum filter, using diatomaceous earth as a filter aid and Whatman filter paper No. 4.

For the calcium alginate method, the clarified solution was precipitated by adding 37.7 mL of 10% calcium chloride solution, which corresponds to 6.76 milliequivalents of calcium chloride per gram of alga (meq/g), and maintaining a constant agitation. The fibrous precipitate was filtered and placed in twenty parts water per one part algae. In order to convert the calcium alginate to alginic acid, the pH was adjusted to 2 with hydrochloric acid solution and stirred for 15 min. The sample was

Para el método de alginato de calcio, la solución clarificada se precipitó agregando 37.5 mL de solución de cloruro de calcio al 10%, que corresponde a 6.76 miliequivalentes de cloruro de calcio por gramo de alga (meq/g), manteniendo una agitación constante. La muestra precipitada se filtró y las fibras de alginato de calcio se suspendieron en veinte partes de agua por una parte de algas. Con el fin de convertir el alginato de calcio en ácido alginico, se ajustó el pH a 2 con una solución de ácido clorhídrico 1N y se mantuvo en agitación por 15 min. La muestra se drenó y se repitió el lavado dos veces más, ajustando el pH a 1.8.

Para el método de ácido alginico, la solución clarificada se precipitó agregando una solución de ácido clorhídrico 1N hasta obtener un pH de 1.8 y se mantuvo en agitación por 15 min. Posteriormente, las fibras de ácido alginico se prensaron y se separaron para pasar a la siguiente etapa.

Las fibras de ácido alginico, obtenidas en cada uno de los métodos descritos, se colocaron en una mezcla de alcohol y agua en una proporción 1:1, empleando una cantidad suficiente de la mezcla para permitir que las fibras se movieran libremente durante la agitación. En el caso de la precipitación con calcio, el volumen de la mezcla fue de 15 mL por gramo de alga y, para la precipitación con ácido, fue de 31.2 mL por gramo de alga; se añadió una solución de carbonato de sodio al 10% hasta obtener un pH de 8, agitando durante 1 h. El alginato de sodio obtenido se filtró, se prensó, se desmenuzaron las fibras y se secaron en un horno a 50°C hasta peso constante. El rendimiento de alginato de sodio se calculó con base en el peso de la muestra inicial.

Se sabe que una solución de alginato presenta un comportamiento no newtoniano, en el que se produce un "adelgazamiento" de la viscosidad a medida que la fuerza de corte (proporcional a la velocidad de deformación) aumenta; sin embargo, esta viscosidad aparente, también llamada viscosidad Brookfield, se emplea comúnmente para medir la calidad de los alginatos y su interpretación debe tomarse solamente con propósitos de comparación de muestras comerciales. Por lo tanto, cada vez que se mencione viscosidad, se estará haciendo

drained and the washing was repeated two more times, adjusting the pH to 1.8.

For the alginic acid method, the clarified solution was precipitated by adding 1N hydrochloric acid solution until a pH of 1.8 was obtained, maintaining a constant agitation during 15 min. The alginic acid obtained was squeezed out and transferred to the next step.

In both methods, the alginic acid fibers obtained were placed in a mixture of ethanol and water at a ratio of 1:1, using enough of the mixture to allow the fibers to flow freely during the agitation. The volume required for the calcium precipitation method was 15 mL per gram of alga and, for the acid precipitation method, the amount was 31.2 mL per gram of alga; 10% sodium carbonate solution was added until a pH of 8 was obtained, stirring for 1 h. The sodium alginate obtained was filtered, squeezed out and the fibers were loosened and dried in an oven at 50°C until constant weight was reached. The sodium alginate yields were calculated, based on the initial weight of the dry alga.

It is well known that an alginate solution presents a non-Newtonian behavior, in which a "thinning" effect of the viscosity is produced as the shear rate (proportional to the deformation speed) increases. This apparent viscosity, also called Brookfield viscosity, is commonly used to measure the quality of the alginates and the interpretation of this measurement should be used to compare commercial samples. Therefore, every time we mention viscosity we will be referring to this apparent viscosity.

In both methods, the viscosity of the alginate was determined by preparing a 1% solution, adjusting the temperature to 25°C and measuring with a Brookfield LVT viscometer at 60 rpm with the appropriate spindle. Viscosity was also determined after adding 0.5% sodium hexametaphosphate in order to sequester the calcium present in the sample and determine the viscosity of the solution related to the molecular weight (or degree of polymerization) of the alginate.

b) Determination of the minimum amount of calcium chloride for precipitation

referencia a la viscosidad aparente de la solución de alginato.

Para ambos métodos se determinó la viscosidad del alginato obtenido, preparando una solución al 1% (p/v), ajustando la temperatura a 25°C y midiendo con un viscosímetro Brookfield LVT, a una velocidad de 60 rpm con la aguja adecuada. También se determinó la viscosidad después de agregar 0.5% de hexametafosfato de sodio a la solución, con el fin de secuestrar el calcio presente en la muestra y determinar la viscosidad asociada únicamente con el peso molecular (o grado de polimerización) del alginato.

b) Determinación de la cantidad mínima de cloruro de calcio en la precipitación

Para determinar la cantidad mínima de cloruro de calcio que puede ser empleada para precipitar, utilizando el método de alginato de calcio descrito anteriormente, se varió la cantidad de cloruro de calcio, iniciando con 6.76 meq/g, que fue la cantidad empleada en el primer experimento y que en este caso se tomó como tratamiento testigo; a partir de esta cantidad, se redujo la cantidad de cloruro de calcio de 6.31 a 3.61 meq/g, con intervalos de 0.9 meq/g.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado. La comparación de medias se llevó a cabo mediante una prueba *t* de Student.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el primer experimento se muestran en la tabla 1. El rendimiento promedio obtenido con la precipitación con cloruro de calcio (27.84%) no fue estadísticamente diferente ($\alpha = 0.05$) que con la precipitación con ácido clorhídrico (27.80%).

Con el método de alginato de calcio, la viscosidad promedio fue de 837 cps, mientras que con el método de ácido alginico, fue de 561 cps, lo que indica una diferencia de 276 cps; esto representa un 32.97% mayor en el segundo método, que fue significativamente diferente ($\alpha = 0.05$).

El consumo y costos de reactivos para cada método, de la etapa de precipitación a la

In order to determine the minimum amount of calcium chloride that can be used to precipitate, using the calcium alginate method described above, the amount of calcium chloride was changed, beginning with 6.76 meq/g. This value was the amount used in the first experiment and, in this experiment, it was used as a control treatment. From this value, the amount of calcium chloride was reduced from 6.31 meq/g to a minimum of 3.61 meq/g, with intervals of 0.9 meq/g.

All the experiments were run in triplicate and the mean values were compared using Student's *t*-test.

RESULTS

The results obtained in the first experiment are shown in table 1. The average yield obtained in the precipitation with calcium chloride (27.84%) was not statistically different ($\alpha = 0.05$) from the precipitation with hydrochloric acid (27.80%).

With the calcium alginate method, the average viscosity was 837 cps, whereas with the alginic acid method, the average viscosity was 561 cps. This represents a difference of 276 cps, which is statistically different ($\alpha = 0.05$), as well as a 32.97% increase over the second method.

The consumption and cost of the reagents for each method, from the precipitation step to the conversion to sodium alginate, are shown in table 2. The average acid consumption in the alginic acid method was 4.8 mL of 1N HCl per gram of alga, equivalent to 0.398 mL of concentrated HCl (37%); with the calcium alginate method, the acid consumption during the conversion of calcium alginate to alginic acid was 0.44 mL of 1N HCl per gram of alga, equivalent to 0.036 mL of concentrated HCl.

In the second experiment to find the minimum amount of calcium chloride to precipitate, the higher yields were obtained using 5.41 and 6.76 meq/g. The difference in yield between the minimum proportion (3.61 meq/g) and the control (6.76 meq/g) was 0.59%, but no significant differences were found ($\alpha = 0.05$) (fig. 1).

In all the treatments, high-viscosity alginate was obtained, between 813 and 910 cps.

Tabla 1. Comparación de los dos métodos de obtención de alginato de sodio: método de alginato de calcio y método de ácido algínico.

Table 1. Comparison of two methods to produce sodium alginate: calcium alginate method and alginic acid method.

		Tipo de precipitación	
		Cloruro de calcio	Ácido clorhídrico
Peso del alginato de sodio (g)	R1	2.5168	2.5511
	R2	2.5569	2.5735
	R3	2.6393	2.5774
	Media	2.5710	2.5673
Rendimiento (% base seca)	R1	27.25	27.62
	R2	27.69	27.87
	R3	28.58	27.91
	Media	27.84	27.80
Viscosidad en solución al 1% sin hexametafosfato de sodio (cps)	R1	880	604
	R2	840	606
	R3	910	608
	Media	876.7	606
Viscosidad en solución al 1% con hexametafosfato de sodio (cps)	R1	800	550
	R2	806	562
	R3	906	572
	Media	837.3	561.3
pH en solución al 1%	R1	7.34	7.32
	R2	7.41	7.09
	R3	7.15	6.95
	Media	7.30	7.12

conversión a alginato de sodio, se muestran en la tabla 2. El gasto promedio de ácido en el método de ácido algínico para la etapa de precipitación fue de 4.8 mL de HCl 1N por gramo de alga, equivalente a 0.398 mL de HCl concentrado (37%); con el método de alginato de calcio, el gasto de ácido en la conversión a ácido algínico fue de 0.44 mL de HCl 1N por gramo de alga, equivalente a 0.036 mL de HCl concentrado.

En el segundo experimento, para encontrar la cantidad mínima de cloruro de calcio para precipitar, el mayor rendimiento se obtuvo utilizando 5.41 y 6.76 meq/g. La diferencia en rendimiento entre la cantidad mínima (3.61 meq/g)

The highest average viscosity was obtained with the least amount of calcium chloride used (3.61 meq/g), but the differences were not statistically different ($\alpha = 0.05$). There was, however, a difference in the consistency of the fibers; they were soft and difficult to handle in this last treatment (fig. 2).

The amount of calcium retained in the final product was higher as the amount of calcium chloride used during precipitation was increased (fig. 3). This figure is useful to determine the amount of calcium that can be left in the product to increase viscosity.

Tabla 2. Consumo y costo (US\$) de reactivos en peso o volumen por gramo de alga seca, empleando los métodos de alginato de calcio y ácido alginico.

Table 2. Consumption and cost (US\$) of reagents in weight and volume per gram of dry alga, precipitating with the calcium alginate and alginic acid methods.

Reactivo	Costo (¢ de dll/kg)	Precipitación			
		Cloruro de calcio		Ácido clorhídrico	
		Volumen/g de alga seca	Costo total (¢ de dll)	Volumen/g de alga seca	Costo total (¢ de dll)
Cloruro de calcio (g)	38.46	0.375	0.014	---	---
Ácido clorhídrico (mL)	32.00	0.036	0.001	0.398	0.013
Alcohol etílico (mL)	103.07	7.500	0.773	15.600	1.608
Carbonato de sodio (g) (en la conversión)	36.30	0.075	0.003	0.106	0.004
Total			0.791		1.624

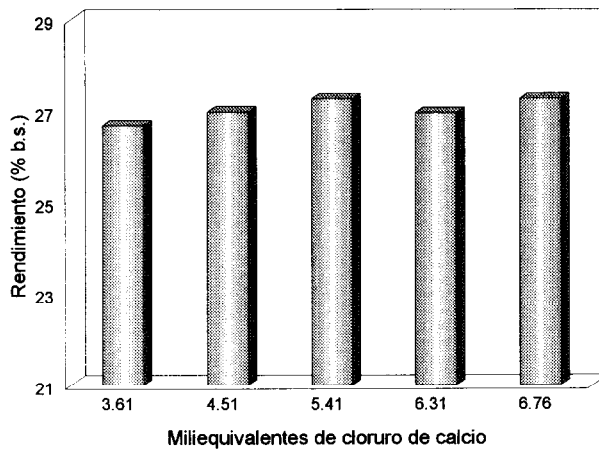


Figura 1. Rendimiento de alginato de sodio con base en el peso seco del alga (b.s.), en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar el alginato de calcio.

Figure 1. Yield of sodium alginate based on the dry weight of the alga (d.b.), in terms of the amount of calcium chloride used to precipitate the calcium alginate.

y la testigo (6.76 meq/g) fue 0.59%; sin embargo, no fue significativa ($\alpha = 0.05$) (fig. 1).

En todos los tratamientos se obtuvieron viscosidades altas, de 813 a 910 cps. La viscosidad promedio mayor se obtuvo con la menor cantidad de cloruro de calcio empleada, 3.61 meq/g; sin embargo, a pesar de que las diferencias no fueron significativas ($\alpha = 0.05$), se observó una

DISCUSSION

The consumption of hydrochloric acid in the conversion step of calcium alginate to alginic acid in the calcium alginate method was lower than the consumption of hydrochloric acid during the precipitation step in the alginic acid method.

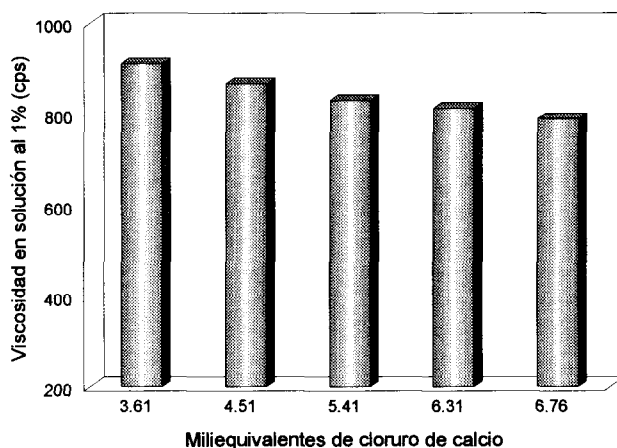


Figura 2. Viscosidad en solución al 1% del alginato de sodio, en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar el alginato de calcio.

Figure 2. Viscosity of 1% sodium alginate solution, in terms of the amount of calcium chloride used to precipitate the calcium alginate.

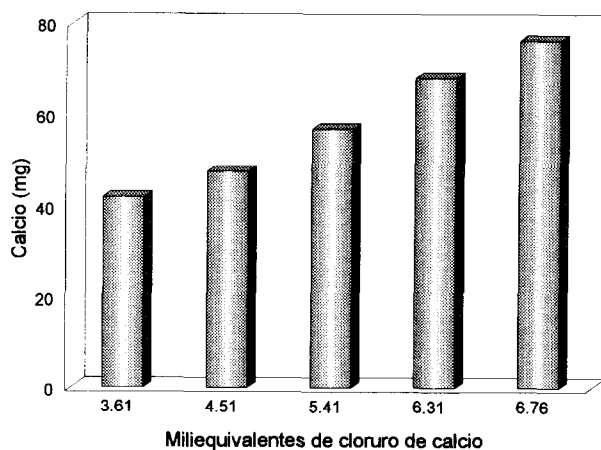


Figura 3. Miligramos de calcio retenidos en el alginato, en función de la cantidad de cloruro de calcio empleado para precipitar el alginato de calcio.

Figure 3. Milligrams of calcium retained in the alginate, in terms of the amount of calcium chloride used to precipitate the calcium alginate.

diferencia en la consistencia de las fibras, las cuales fueron blandas y difíciles de manejar con este último tratamiento (fig. 2).

La cantidad de calcio retenida en el producto final fue mayor a medida que se incrementó la cantidad de cloruro de calcio empleada para la precipitación (fig. 3). Esta figura es útil

The alginic acid method does not require calcium chloride; however, if we compare the costs of the reagents in both methods, we find the following: in the calcium alginate method, the consumption was 0.375 g of CaCl_2 and 0.036 mL of concentrated HCl per gram of alga and, in the alginic acid

para determinar la cantidad de calcio que puede dejarse en el producto para incrementar la viscosidad.

DISCUSIÓN

El consumo de ácido clorhídrico en la etapa de conversión de alginato de calcio a ácido alginico fue menor en el método de alginato de calcio que el consumo de ácido en la etapa de precipitación en el método de ácido alginico.

El método de ácido alginico no requiere de cloruro de calcio; sin embargo, si comparamos el gasto de reactivos en ambos métodos, se encuentra lo siguiente: en el método de alginato de calcio, el consumo fue de 0.375 g de CaCl_2 y 0.036 mL de HCl concentrado por gramo de alga y, en el método de ácido alginico, el consumo fue de 0.398 mL de HCl concentrado por gramo de alga, pero el consumo de alcohol en la conversión de ácido alginico a alginato de sodio en el primer método fue de 7.5 mL y en el segundo, 15.6 mL/g de muestra, superando el costo de cloruro de calcio empleado en el método de alginato de calcio. El costo total para estas etapas fue de 0.79¢ (US\$) por gramo de alga para el método de alginato de calcio y 1.62¢ (US\$) para el método de ácido alginico.

Otra desventaja de la precipitación directa con ácido es que se obtienen fibras gelatinosas difíciles de manejar. Con este método, el ácido alginico retiene un mayor volumen de agua aun después de prensado, por lo que se requiere más alcohol para que las fibras se muevan libremente durante la agitación y para evitar la solubilización del producto, debido al agua remanente, antes de iniciar la etapa de conversión a alginato de sodio en el siguiente paso.

Por otra parte, en el proceso de precipitación con ácido, el producto está expuesto un mayor tiempo a valores bajos de pH que degradan el ácido alginico y disminuye la viscosidad del producto final; por lo tanto, en cualquier método se debe minimizar el tiempo de operación durante el manejo del ácido alginico para disminuir el tiempo de exposición.

Este efecto de degradación se ve acentuado si la producción se lleva a cabo a temperaturas superiores a 28°C, por lo que, en zonas de clima

method, the consumption of HCl was 0.398 mL per gram of alga; however, the consumption of alcohol during the conversion of alginic acid to sodium alginate was 7.5 mL per gram of alga in the first and 15.6 mL in the second, surpassing the cost of the calcium chloride that was used in the calcium alginate method. The total cost for these steps was 0.79¢ (US\$) per gram of alga for the calcium alginate method and 1.62¢ (US\$) for the alginic acid method.

Another disadvantage of direct precipitation with acid is that gelatinous fibers are obtained, which are difficult to handle. With this method, the alginic acid retains a greater amount of water, even after having been squeezed out, so that more alcohol must be used to allow the fibers to flow freely during agitation and to control the solubilization of the product, because of the remaining water, before beginning the conversion to sodium alginate in the next step.

Furthermore, with the acid precipitation, the product is exposed a longer time to low pH values, which may degrade the alginic acid and reduce the viscosity of the final product. Therefore, in any method, the operation time with alginic acid must be reduced to a minimum to diminish exposure time.

The effect of degradation is more noticeable if production takes place at temperatures higher than 28°C; therefore, in warm climates it is more recommendable that precipitation be carried out with calcium chloride, since it is more resistant to degradation at high temperatures.

Alginates obtained with the alginic acid process contain negligible amounts of calcium, so that if an increase in viscosity is required at a fixed alginate concentration, a small amount of sparingly soluble calcium salt, such as sulfate or calcium citrate, must be added (McHugh, 1987). On the other hand, the calcium alginate process allows the amount of calcium to be controlled in order to produce an alginate with the desired viscosity.

When a calcium chloride solution is added to the alginate solution, a fibrous precipitate of calcium alginate is obtained. These fibers can be readily separated on a screen, washed with

cálido, es recomendable la precipitación con cloruro de calcio, ya que es más resistente a la degradación a altas temperaturas.

Los alginatos obtenidos por el proceso de ácido alginico contienen cantidades insignificantes de calcio, así que si se requiere un incremento en la viscosidad a una concentración fija de alginato, se debe agregar una pequeña cantidad de una sal de calcio poco soluble, tal como sulfato de calcio o citrato de calcio (McHugh, 1987). Por otra parte, el proceso de alginato de calcio permite controlar la cantidad de calcio que se desea mantener en el producto para obtener una viscosidad determinada.

Cuando se adiciona la solución de cloruro de calcio a la solución de alginato de sodio, se precipita alginato de calcio en forma de fibras. Estas fibras pueden ser fácilmente separadas sobre una malla, lavadas con agua y después ser tratadas con ácido mineral diluido. En esta reacción, los iones Ca^{++} son intercambiados por iones H^+ y se producen fibras de ácido alginico. Sin embargo, se debe evitar el prensado de las fibras como lo sugiere McHugh (1987); de lo contrario, las fibras se endurecen y la reacción puede volverse lenta, debido a la dificultad del ácido para penetrar en las fibras y como consecuencia se obtiene un producto final con alta concentración de calcio.

El rendimiento de los alginatos precipitados a diferentes cantidades de cloruro de calcio no presentó una diferencia significativa; sin embargo, la muestra precipitada con la mínima cantidad (3.61 meq/g) presentó una consistencia menos fibrosa, es decir, tendiendo a ser gelatinosa. Esto provoca dificultad en el manejo de las fibras, por lo que no es recomendable emplear una concentración por debajo de 4.51 meq/g para precipitar el alginato, ya que esto produce una muestra con fibras muy finas y difíciles de separar y, como consecuencia, una pérdida en el rendimiento del producto final.

La viscosidad se mantuvo entre los 813 y 910 cps, encontrándose entre la categoría de alginatos de alta viscosidad, arriba de 800 cps (Kelco, 1986). La diferencia no fue significativa entre los tratamientos, por lo que se concluye que la variación en la concentración de calcio empleada en la precipitación no tiene un efecto significativo sobre la calidad del alginato.

water and then treated with diluted mineral acid. In this reaction, the Ca^{++} ions are exchanged for H^+ , yielding fibrous alginic acid, but the pressing of the fibers, as suggested by McHugh (1987), must be avoided; otherwise, the fibers become tough and the reaction can be slow, because of the difficulty the acid has in penetrating the fibers, resulting in a final product with a large amount of calcium.

We found no significant differences in the average yields of the alginates precipitated with the different amounts of calcium chloride; however, the sample precipitated with the minimum amount (3.61 meq/g) was less fibrous, almost gelatinous, making the fibers difficult to handle. Therefore, it is recommendable to use 4.51 meq/g as a minimum concentration; otherwise the fiber will be very fine and losses in yield may result.

Viscosity was between 813 and 910 cps, considered high-viscosity alginates (greater than 800 cps; Kelco, 1986). The differences were not significant among treatments; therefore, it is concluded that the amount of calcium used during precipitation does not have a significant effect on the quality of the alginates.

The consumption of reagents was less in the calcium alginate method, resulting in lower cost, with a difference of 53% in relation to the alginic acid process. The cost of the reagents can vary according to market fluctuations and influence the final cost of the method applied; nevertheless, the estimate can be used as a reference to compare the cost of each method.

The calcium alginate method has a greater consumption of fresh water, because of the additional conversion step to alginic acid, which is achieved with three acid treatments. Therefore, it is important to study the possibility of recirculating the residual water during the acid washing step in this method to reduce water consumption, as was demonstrated by Reyes-Tisnado *et al.* (1992), who recirculated the residual water up to three times with good results, but using the alginic acid method.

CONCLUSIONS

The alginate yield is not affected by the kind of precipitation; however, a higher

Con el método de alginato de calcio se obtuvo un consumo menor de reactivos y, por lo tanto, un costo de producción menor, con una diferencia de 53% con respecto al método de ácido alginico. El costo de los reactivos puede variar de acuerdo con las fluctuaciones del mercado e influir en el costo final; sin embargo, la estimación puede tomarse como referencia para realizar una comparación de costos de cada método.

El método de alginato de calcio tuvo un mayor consumo de agua dulce, debido a la etapa adicional de conversión a ácido alginico, donde se realizan tres lavados ácidos. Para esto es necesario llevar a cabo un estudio sobre la factibilidad de la recirculación de los líquidos residuales de los lavados ácidos de este método, para lograr así la reducción en el consumo de agua, como es el caso del estudio realizado por Reyes-Tisnado *et al.* (1992), en donde obtuvieron buenos resultados, recirculando los líquidos residuales hasta tres veces, pero empleando el método de ácido alginico.

CONCLUSIONES

El rendimiento de alginatos no se ve afectado por el tipo de precipitación; con el método de alginato de calcio se obtiene una mayor viscosidad que con el método de ácido alginico.

La precipitación con cloruro de calcio se debe realizar empleando 4.51 meq/g, para obtener una fibra de consistencia adecuada y evitar un exceso de calcio, que implique un mayor consumo de ácido en la etapa de conversión a ácido alginico.

REFERENCIAS

- Arvizu-Higuera, D.L., Hernández-Carmona, G. y Rodríguez-Montesinos, Y.E. (1995). Sistemas en carga y en flujo continuo durante la etapa de preextracción ácida en el proceso de extracción de alginatos. *Ciencias Marinas*, 21(1): 25-37.
- Bashford, L.A., Thomas, R.S. and Woodman, F.N. (1950). Manufacture from brown marine algae. *J. Soc. Chem. Ind.*, 69: 337-343.

viscosity is obtained with the calcium alginate method than with the alginic acid method.

Precipitation with calcium chloride must be carried out with a minimum of 4.51 meq/g to obtain an appropriate consistency of the fiber and avoid an excess of calcium that leads to a greater consumption of acid during the conversion step to alginic acid.

English translation by Gustavo Hernández-Carmona.

- Clark, D.E. and Green, H.C. (1936). *Alginic acid and process of making same*. US 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. Téc. 16. Buenos Aires, Argentina, 16 pp.
- Green, H.C. (1936). *Process for making alginic acid and product*. US Patent 2,036,934.
- Haug, A. (1964). *Composition and properties of alginates*. Rep. 30. Norwegian Inst. of Seaweed Res., Trondheim, Norway, 123 pp.
- Hernández-Carmona, G. y Aguirre-Vilchis, M. (1987). Propiedades de intercambio iónico de *Macrocyctis pyrifera* durante la preextracción ácida, para la extracción de alginatos. *Inv. Mar. CICIMAR*, 3(2): 53-64.
- Hernández-Carmona, G., Vilchis, M.A. y Rodríguez-Montesinos, Y.E. (1992). Recirculación del ácido residual de la etapa de preextracción en el proceso de obtención de alginato de sodio. *Ciencias Marinas*, 18(1): 125-137.
- Hernández-Carmona, G., Casas-Valdez, M.M., Rodríguez-Montesinos, Y.E., Arvizu-Higuera, D.L. y Reyes-Tisnado, R. Proceso integral para la obtención de fibras de alginato de calcio, ácido alginico, alginato de sodio y alginato de potasio. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, Centro Regional de Investigaciones Pesqueras, La Paz, BCS, 25 pp. (patente en trámite).
- Kelco (1986). *Kelco algin hydrophilic derivatives of alginic acid for scientific water control*. San Diego, Kelco Division of Merck and Co., 56 pp.

- LeGloahcc, V.C.E. and Herter, J.R. (1938). Method of treating seaweeds. US Patent 2,128,551.
- McDowell, R.H. (1960). Applications of alginates. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 10: 1-19.
- McHugh, D.J. (1987). Production, properties and uses of alginates. In: D.J. McHugh (ed.), *Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds*. FAO Fish. Tech. Pap., (288): 58-115.
- Myklestad, S. (1968). Ion-exchange of brown algae. Determination of rate mechanism for calcium hydrogen ion exchange for particles from *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. *J. Appl. Chem.*, 18: 30-36.
- Reyes-Tisnado, R., Hernández-Carmona, G. y Hernández-Valenzuela, R. (1992). Reducción del consumo de agua dulce en el proceso de extracción de alginatos a partir de *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminales), mediante recirculaciones de los líquidos residuales de la pre-extracción y precipitación. *Ciencias Marinas*, 18(3): 105-124.
- Thornley, F.C. and Walsh, M.J. (1931). Process of preparing alginic acid and compounds thereof. US Patent 1,814,981.
- Tseng, C.K. (1945). Algina. En: *Enciclopedia de la Tecnología Química*. I. 1961. Ed. UTEHA, México, pp. 899-909.