

SISTEMAS DE CARGA Y DE FLUJO CONTINUO DURANTE LA ETAPA DE PREEXTRACCIÓN ÁCIDA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALGINATOS

BATCH AND CONTINUOUS FLOW SYSTEMS DURING THE ACID PRE-EXTRACTION STAGE IN THE ALGINATE EXTRACTION PROCESS

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

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

Recibido en julio de 1994, aceptado en enero de 1995

RESUMEN

Se estudió la preextracción ácida del proceso de producción de alginatos en dos etapas, empleando muestras de *Macrocystis pyrifera*. En la primera etapa, se experimentó la posibilidad de reducir la normalidad del ácido clorhídrico empleada en un sistema de flujo continuo, variando la concentración entre 0.2N y 0.006N, y se consideró como variable de respuesta el porcentaje de iones calcio intercambiados. Se encontró que con este sistema es posible emplear una concentración mínima de ácido clorhídrico de 0.05N sin afectar el rendimiento de alginatos. En la segunda etapa se comparó el sistema de flujo continuo bajo las condiciones establecidas en la primera etapa, con un sistema de tres cargas a pH 4. Se encontró que el sistema de flujo continuo libera 76% de los iones presentes en el alga, mientras que el sistema de carga libera 50% de éstos. No hay una diferencia significativa en el rendimiento, pero la calidad de los alginatos, medida en términos de viscosidad, es 55% mayor con el sistema de carga. El uso de este último reduce el consumo de ácido clorhídrico en 85.9% y el consumo de agua en 25%, con la consecuente disminución de costos de producción.

Palabras clave: *Macrocystis*, ácido algínico, alginatos, proceso, preextracción.

ABSTRACT

Acid pre-extraction in the production process of alginates was investigated in two stages using *Macrocystis pyrifera* as raw material. In the first stage, the possibility of reducing the normality of the hydrochloric acid used in a continuous flow system was tested by varying the concentration of the acid between 0.2 and 0.006N. The percentage of calcium ions exchanged was considered as the variable response. It was found that with this system it is possible to use 0.05N as the minimum concentration of hydrochloric acid without affecting the alginate yield. In the second stage, the continuous flow system using the conditions established in the first stage was compared to a three batch system at pH 4. It was found that the continuous flow system exchanges 76% of the ions present in the algae, while the batch system exchanges 50%. There is no significant difference in the yield, but the quality of the alginates, measured in terms of viscosity, is 55% greater using the batch system. The

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

use of the batch system reduces hydrochloric acid consumption by 85.9%, water consumption by 25% and therefore reduces production costs.

Key words: *Macrocystis*, alginic acid, alginates, process, pre-extraction.

INTRODUCCIÓN

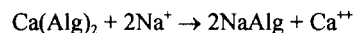
El alga parda *Macrocystis pyrifera* es una importante fuente de alginatos, debido a que cumple dos de las principales características para ser seleccionada como especie de importancia industrial: existe en cantidades abundantes y los alginatos obtenidos de ella pueden aplicarse, por sus propiedades, en diversas industrias. En México, se ha estimado una biomasa cosechable que varía estacionalmente entre 36,520 t en invierno y 99,626 t en verano, en peso fresco (Hernández-Carmona *et al.*, 1989a, b, 1991). Hasta la fecha, esta alga se cosecha con fines de exportación a los Estados Unidos, pero la compañía exportadora mexicana Productos del Pacífico ha manifestado recientemente su interés por instalar una planta de producción de alginatos en México (*Diario Oficial de la Federación*, marzo de 1994), y la empresa Productos Pesqueros de Bahía Tortugas realiza gestiones para obtener la concesión de los mantos de *M. pyrifera* en la zona del Pacífico norte de Baja California Sur, para su futura industrialización, por lo que los estudios encaminados al desarrollo de un proceso de producción de alginatos en México beneficiarán al sector productivo.

El proceso de extracción de alginatos se basa en una serie de reacciones de intercambio iónico, que tienen por objeto extraer el alginato existente en el alga como parte de la pared celular y la matriz intercelular (Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis, 1987). El ácido alginico se encuentra presente principalmente como una sal mixta del ácido alginico, donde el calcio es el catión más importante, que da propiedades de insoluble al alginato dentro del alga; pero se sabe que también pueden estar presentes otras sales, como magnesio, potasio y sodio (McHugh, 1987), por lo que el proceso tiene como objeto convertir estas sales insolubles en alginato de sodio soluble. Dicho proceso se puede llevar a cabo de manera directa tratando las algas con un álcali, que generalmente es

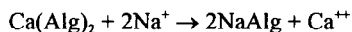
INTRODUCTION

The brown alga *Macrocystis pyrifera* is an important source of alginates, since it complies with two of the principle characteristics for being selected as an industrially important species: it exists in abundance, and the properties of the alginates obtained from it are applicable to various industries. In Mexico, the estimated harvestable biomass varies seasonally between 36,520 t in winter and 99,626 t in summer, fresh weight (Hernández-Carmona *et al.*, 1989a, b, 1991). Until now, this alga is harvested for export to the United States, but the Mexican export company *Productos del Pacífico* has recently expressed interest in installing an alginate production plant in Mexico (*Diario Oficial de la Federación*, March, 1994), and the company *Productos Pesqueros de Bahía Tortugas* is taking steps to obtain the concession of the *M. pyrifera* beds in the North Pacific Zone of Baja California Sur for its future industrialization. Therefore, studies that cover the development of an alginate production process in Mexico will benefit the productive sector.

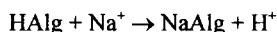
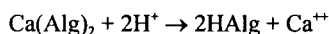
The alginate extraction process is based on a series of ion-exchange reactions, whose objective is to extract the alginate that exists in the cellular walls and intercellular matrix of the alga (Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987). The alginic acid is principally found as a mixed salt of the alginic acid, where calcium is the most important cation that provides insoluble properties to the alginate within the alga. It is also known that other salts can be present, such as magnesium, potassium and sodium (McHugh, 1987), and thus the objective of the process is to convert these insoluble salts into soluble sodium alginate. This process can be carried out directly by treating the algae with an alkali, generally sodium carbonate, using the following ion-exchange reaction:



carbonato de sodio, mediante la siguiente reacción de intercambio iónico:



Sin embargo, la mayoría de los autores coinciden en que la etapa de extracción es más eficiente si se tratan primero las algas con un ácido mineral diluido, realizando la reacción en dos etapas (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974; Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis, 1987):



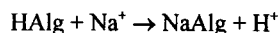
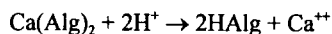
De acuerdo con estos autores, el alginato de calcio es convertido en ácido alginico, que se mantiene así dentro del alga hasta que se efectúa su conversión a una forma soluble, con un metal monovalente, por ejemplo una sal de sodio. Indican, además, que así se obtiene un producto con menos color y se reduce la pérdida de viscosidad durante la extracción debido a la presencia de compuestos fenólicos. Esto se debe a que los compuestos fenólicos se extraen principalmente con pH alcalino y si la extracción se realiza directamente con un álcali, implica el uso de un pH mayor, por lo que se obtiene un producto con mayor coloración y menor viscosidad; mientras que cuando se emplea un paso intermedio con ácido, el intercambio iónico durante la extracción se efectúa en condiciones menos energéticas, con un pH más bajo.

Generalmente, se recomienda emplear en la etapa de preextracción ácido clorhídrico, cuya concentración varía de 0.1N (Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974) a 0.2N (Haug, 1964; Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis, 1987).

Se han desarrollado técnicas de recirculación del ácido residual de la etapa de preextracción que utilizan sistemas de flujo continuo (Hernández-Carmona *et al.*, 1992; Reyes-Tisnado *et al.*, 1992). Estas técnicas han reducido el volumen de solución requerido y demuestran que es posible reducir la concentración del ácido cuando no se recircula la solución.

El objetivo del presente trabajo fue investigar las mejores condiciones para realizar la

However, most authors agree that the extraction stage is more efficient if the algae are first treated with a dilute mineral acid, conducting the reaction in two stages (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974; Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987):



According to these authors, the calcium alginate is converted into alginic acid which remains as such inside the alga until it is converted into a soluble form by a monovalent metal, sodium salt for example. They also indicate that a less colored product is obtained and the loss of viscosity during the extraction is reduced due to the presence of phenolic compounds. This is because phenolic compounds are principally extracted with alkaline pH levels. If the extraction is conducted directly with an alkali, it implies the use of higher pH levels, which results in a greater colored product and less viscosity; while if acid is used in the intermediate step, the ion exchange during the extraction is achieved under less energetic conditions, at a lower pH.

It is generally recommended to use hydrochloric acid in the pre-extraction stage, whose concentration varies from 0.1N (Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974) to 0.2N (Haug, 1964; Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987).

Recirculation techniques have been developed for the residual acid from the pre-extraction stage using continuous flow systems (Hernández-Carmona *et al.*, 1992; Reyes-Tisnado *et al.*, 1992). These techniques decrease the amount of solution required, and prove that it is possible to reduce the acid concentration without recirculating the solution.

The objective of the present study was to investigate which conditions are best to conduct the pre-extraction in the alginate extraction process.

The experimental part was carried out in two stages. The first stage determined the minimum concentration of hydrochloric acid

preextracción en el proceso de extracción de alginatos.

La parte experimental se realizó en dos etapas. En la primera, se determinó la concentración mínima de solución de ácido clorhídrico que se puede emplear en un sistema de flujo continuo, con intercambio iónico eficiente para liberar aproximadamente 80% de los iones calcio y tener la menor reducción del rendimiento de alginatos. En la segunda, se utilizó la concentración mínima de ácido encontrada en la etapa anterior y se comparó su eficiencia con la de un sistema de preextracción de carga en tres etapas, pero realizando la extracción en caliente.

MATERIAL Y MÉTODOS

a) Determinación de la normalidad óptima del ácido clorhídrico en la etapa de preextracción ácida con un sistema de flujo continuo

Se utilizaron muestras de 5 g de algas secas (*M. pyrifera*) recolectadas en bahía Tortugas, B.C.S., en el otoño de 1990, las cuales fueron molidas a un tamaño de partícula de 40 mallas. Para determinar la tasa de intercambio calcio/hidrógeno, se empleó el sistema de flujo continuo diseñado por Myklestad (1968), que bombea una solución de ácido clorhídrico a una velocidad de 40 ml/min, durante 7 min, manteniendo agitación constante de 800 rpm. Los iones calcio intercambiados que son arrastrados con el efluente se recolectaron a intervalos de un minuto y se midió su concentración por titulación complejométrica usando el método descrito por Schawarzenbach (1960), citado por Haug (1964), con EDTA 0.01 M a un pH de 10, usando ericromo negro T como indicador y una solución *buffer* de pH 10.

Se corrieron seis muestras por triplicado, variando la concentración del ácido clorhídrico a las siguientes normalidades: 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125 y 0.006N.

Para determinar el rendimiento de alginato obtenido, se utilizó el proceso descrito por Haug (1964), que consiste en una extracción en frío con carbonato de sodio al 1% durante 12 h, filtración y precipitación con etanol en proporción 1:1 respecto al volumen de solución. El

solución que se puede usar en un sistema de flujo continuo que permite un intercambio iónico eficiente de aproximadamente 80% de los iones calcio, y la menor reducción en el rendimiento de alginato. En la segunda etapa, la concentración mínima de ácido encontrada en la etapa anterior se usó para compararla con un sistema de preextracción en tres etapas, pero realizando la extracción en caliente.

MATERIAL AND METHODS

a) Determination of the optimum normality of hydrochloric acid in the acid pre-extraction stage using a continuous flow system

Five-gram samples of dry algae (*M. pyrifera*) collected in Bahía Tortugas, B.C.S., during the fall of 1990 were used. They were ground to a size of 40 mesh. The continuous flow system designed by Myklestad (1968) was used to determine the rate of calcium/hydrogen exchange. A hydrochloric acid solution was pumped at a speed of 40 ml/min for 7 min, and a constant agitation of 800 rpm was maintained. The exchanged calcium ions that are dragged in the effluent were collected at 1 min intervals, and their concentrations were measured with complexometric titration using the method described by Schawarzenbach (1960) cited by Haug (1964), with 0.01M EDTA at a pH of 10, using eriochrome black-T as an indicator and a buffer solution of pH 10.

Six samples were run in triplicate, varying the concentration of hydrochloric acid with the following normalities: 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125 and 0.006N.

The process described by Haug (1964) was used to determine the yield of alginate obtained. This consists of a cold extraction using a 1% sodium carbonate for 12 h, filtration and precipitation with ethanol at a 1:1 ratio with respect to the amount of solution. The alginate obtained was pressed, dried in an oven at 60°C until constant weight, and was weighed to determine the yield obtained in relation to the initial weight of the sample.

alginato obtenido se prensó, se secó en un horno a 60°C hasta peso constante y se pesó para determinar el rendimiento logrado en relación con el peso inicial de la muestra.

b) Comparación entre los sistemas de preextracción de flujo continuo y de carga con extracción en caliente

Se emplearon muestras de 10 g de alga seca (*M. pyrifera*) recolectada en bahía Tortugas, B.C.S., en el otoño de 1990, las cuales fueron molidas hasta un tamaño de 40 mallas.

Para llevar a cabo la preextracción ácida con carga, se realizaron tres lavados del alga. Las muestras se colocaron en 150 ml de agua y se ajustó el pH a 4 con ácido clorhídrico, con un tiempo de agitación de 15 min en cada lavado. Este tiempo fue determinado, con mediciones de la variación de pH, como el mínimo indispensable para que ocurra la reacción y permitir la transformación de las sales de alginato en ácido algínico, con la liberación máxima de iones calcio en las condiciones establecidas. Este sistema también puede ser considerado como un sistema continuo limitado o semicontinuo, pero en este trabajo el término continuo se refiere al paso constante del ácido sobre las partículas de alga.

La preextracción ácida con flujo continuo se llevó a cabo como se describió en el primer experimento: empleando una solución de ácido clorhídrico a 0.05N (equivalente a un pH de 1.3), a una velocidad de 40 ml/min durante 7 min, con agitación constante de 800 rpm en el sistema. Al finalizar la reacción, se drenaron 20 ml remanentes en el reactor, que se incorporaron al volumen total para el análisis de calcio.

En ambos casos, se determinó la concentración de iones calcio intercambiados, por titulación complejométrica.

Después de la preextracción en ambos experimentos se continuó con el proceso, empleando el método de Hernández-Carmona *et al.* (patente en trámite), con el fin de simular un proceso aplicable a nivel industrial. La extracción se llevó a cabo colocando las muestras en un volumen de agua de 25 partes por una de algas y se ajustó el pH a 10 con una solución de carbonato de sodio al 10%. La muestra se

b) Comparison of the pre-extraction systems using continuous flow and a heated batch extraction

Ten-gram samples of dried algae (*M. pyrifera*) collected in Bahía Tortugas, B.C.S., in the fall of 1990 were used. These were ground to a size of 40 mesh.

In order to perform the acid pre-extraction in batch, the alga was rinsed three times. The samples were placed in 150 ml of water, the pH was adjusted to 4 with hydrochloric acid, and agitation was maintained for 15 min in each rinse. This time frame was determined from the variations in the pH as the minimum time necessary for reaction to occur, and allow the transformation of the alginate salt into alginic acid, with a maximum exchange of calcium ions under the conditions established. This system can also be considered as a limited or semi-continuous system, but in this study, the term continuous refers to the constant passing of acid over the algal particles.

Acid pre-extraction in continuous flow was performed as described in the first experiment, using a hydrochloric acid solution of 0.05N (equivalent to a pH of 1.3) at a speed of 40 ml/min for 7 min and maintaining a constant agitation of 800 rpm. Once the reaction was complete, 20 ml of residual were drained from the reactor, and incorporated into the total amount for calcium analysis.

In both cases, the concentration of calcium ions exchanged was determined with complexometric titration.

After the pre-extraction in both experiments, the process continued using the method of Hernández-Carmona *et al.* (patent pending) in order to simulate a process applicable at the industrial level. The extraction was carried out by placing the samples in a mixture of 25 parts water to one of algae, and adjusting the pH to 10 with a 10% sodium carbonate solution. The sample was kept in a water bath at 80°C with a constant agitation of 800 rpm for 2 h.

The paste obtained was diluted with hot water to facilitate filtration, which was conducted in a vacuum filter with diatomaceous earth and Whatman filter paper No. 4. The clarified solution was precipitated while hot by

mantuvo en baño María a 80°C con agitación constante de 800 rpm durante 2 h.

La pasta obtenida se diluyó con agua caliente para facilitar la filtración, la cual se llevó a cabo en un filtro al vacío, con ayuda de tierra de diatomeas y papel filtro Whatman No. 4. La solución clarificada se precipitó en caliente, añadiendo una solución de cloruro de calcio al 10%, en una cantidad de 0.676 miliequivalentes de cloruro de calcio por gramo de alga utilizada, manteniendo agitación constante. La muestra precipitada se filtró y las fibras se colocaron en 20 partes de agua por una de algas, se ajustó el pH a 2 con una solución de ácido clorhídrico y se mantuvo en agitación por 15 min. Posteriormente la muestra se drenó y se repitió el lavado dos veces más, ajustando el pH a 1.8.

Las fibras de ácido algínico se colocaron en una mezcla de etanol y agua en proporción 1:1, en un volumen de 15 ml por gramo de alga. Se añadió solución de carbonato de sodio al 10% hasta obtener un pH de 8. La muestra se mantuvo en agitación durante una hora. El alginato de sodio obtenido se filtró y prensó; se separaron las fibras y se secaron en un horno a 50°C hasta peso constante. Se calcularon los rendimientos de alginato de sodio con base en el peso del alga seca. Debido a que se emplearon cantidades diferentes de alga en cada uno de los métodos, las comparaciones se basaron en el porcentaje obtenido en relación con el peso seco inicial de la muestra.

Para ambos tratamientos se determinó la viscosidad del alginato obtenido, preparando una solución al 1%, 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 g de hexametafosfato de sodio a la solución, con el fin de sequestrar el calcio presente en la muestra y determinar la viscosidad real de la solución.

RESULTADOS

a) Determinación de la normalidad óptima del ácido clorhídrico en la etapa de preextracción ácida con un sistema de flujo continuo

adding a 10% calcium chloride solution at the rate of 0.676 milliequivalents of calcium chloride per gram of alga used, and a constant agitation maintained. The precipitated sample was filtered, and the fibers were placed in 20 parts water to one part algae. The pH was adjusted to 2 with a hydrochloric acid solution and stirred for 15 min. Later, the sample was drained and the rinse was repeated two more times, adjusting the pH to 1.8.

The alginic acid fibers were placed in a mixture of ethanol and water at a ratio of 1:1, using 15 ml of mixture per gram of alga. A solution of 10% sodium carbonate was added until a pH of 8 was obtained. The sample was stirred for 1 h. The sodium alginate obtained was filtered, pressed, and the fibers separated and dried in an oven at 50°C until constant weight. The sodium alginate yields were calculated based on the weight of the dry alga. Because two different amounts of algae were used in each of the methods, the comparisons made were based on the percentages obtained with regard to the initial dry weight of the sample.

For both treatments, the viscosity of the alginate obtained was determined by preparing a 1% solution, adjusting the temperature to 25°C and measuring with a Brookfield LVT viscometer at a speed of 60 rpm with an appropriate spindle. Viscosity was also determined after adding 0.5 g of sodium hexametaphosphate in order to sequester the calcium present in the sample and determine the true viscosity of the solution.

RESULTS

a) Determination of the optimum normality of hydrochloric acid in the acid pre-extraction stage using a continuous flow system

Figure 1 shows that the percentage of calcium ions exchanged during the acid treatment maintained a constant increase in all of the normalities tested; however, the greatest value was obtained with the 0.2N concentration in which 97.2% of the ions contained in the alga were exchanged. From this concentration on, the efficiency of the reaction decreased as the

La fig. 1 muestra que el porcentaje de iones calcio intercambiados en función del tiempo de tratamiento ácido se mantuvo en incremento constante para todas las normalidades probadas; sin embargo, el mayor valor se obtuvo para la concentración de 0.2N, en la que se liberó el 97.2% de los iones contenidos en el alga. A partir de esta concentración, la eficiencia de la reacción fue disminuyendo a medida que se redujo la normalidad del ácido, hasta un mínimo de 25% para la menor concentración, que fue de 0.006N.

Los rendimientos de alginato obtenidos en este experimento no fueron significativamente diferentes ($p < 0.05$) (fig. 2). Sin embargo, se mantuvo la tendencia a disminuir, del máximo de 28.6% para la concentración de ácido de 0.1N hasta 26.5% para la más baja, de 0.006N.

b) Comparación entre los sistemas de preextracción de flujo continuo y de carga con extracción en caliente

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos con los tratamientos aplicados: para la preextracción con carga se obtuvo una liberación promedio de 23.5 mg de calcio por gramo de alga, mientras que con flujo continuo se liberaron 35.3 mg de calcio por gramo de alga, lo que representa una diferencia de 33.4% en relación con el primer tratamiento.

El rendimiento promedio de alginato obtenido fue de 28.47% para el experimento con tratamiento ácido de flujo continuo y 27.84% para el tratamiento ácido de carga, lo que representa una diferencia de 0.63%, que no es significativamente diferente ($p < 0.05$).

La viscosidad promedio para el tratamiento ácido de flujo continuo fue de 376 cps, mientras que para el de carga fue de 837 cps, con una diferencia de 55.07%, estadísticamente diferente ($p < 0.05$).

La reducción de viscosidad después de agregar el secuestrante de calcio a la solución fue en promedio de 4.4% para el tratamiento de carga y 6.3% para el tratamiento de flujo continuo, lo que indica un bajo contenido de calcio en el producto obtenido con los dos procesos.

En ambos tratamientos, el pH de las soluciones de alginato al 1% tuvo valores similares,

normality of the acid decreased until reaching a minimum of 25% for the smallest concentration which was 0.006N.

The alginate yields obtained in this experiment were not significantly different ($p < 0.05$) (fig. 2). However, there was a tendency to decrease from the maximum of 28.6% at the 0.1N concentration of acid to 26.5% at the lowest concentration of 0.006N.

b) Comparison of continuous flow and batch pre-extraction systems with heated extraction

Table 1 shows the results obtained from the treatments applied: an average exchange of 23.5 mg of calcium per gram of alga was obtained with the batch pre-extraction, while 35.3 mg of calcium per gram of alga were exchanged with the continuous flow system. This represents a difference of 33.4% in relation to the first treatment.

The average yield of alginate obtained was 28.47% in the continuous flow acid treatment experiment, and 27.84% in the batch acid treatment. This represents a difference of 0.63% which is not significantly different ($p < 0.05$).

Average viscosity in the continuous flow acid treatment was 376 cps, while 837 cps in the batch acid treatment. This is a difference of 55.07% which is a statistically significant difference ($p < 0.05$).

The reduction in viscosity after adding the calcium sequestering agents to the solution was on the average 4.4% in the batch treatment and 6.3% in the continuous flow. This indicates a low calcium content in the product obtained from both processes.

In both treatments, the pH levels in the 1% alginate solutions were similar, 7.3 in batch and 7.0 in continuous flow, which are within the optimum parameters of quality control.

Hydrochloric acid consumption in the pre-extraction stage was 0.256 ml per gram of alga in the continuous flow treatment, and 0.036 ml per gram of alga in the batch treatment. This represents a difference of 85.9%, which is significantly different ($p < 0.05$).

Fresh water consumption in the pre-extraction stage was 60 ml per gram of alga in

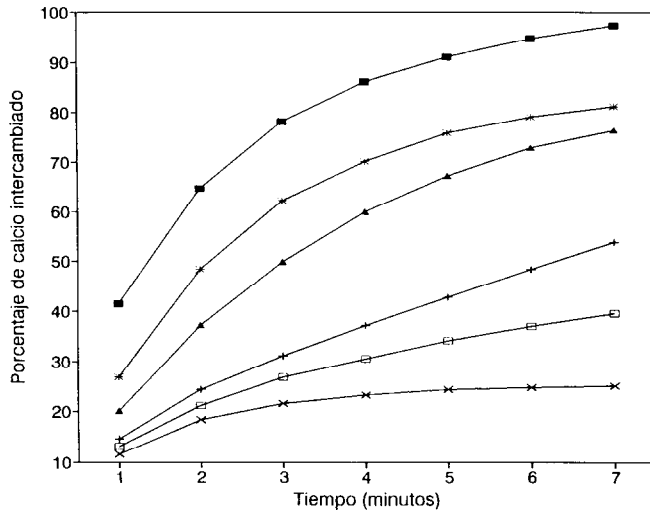


Figura 1. Porcentaje de iones calcio intercambiados en función del tiempo en un sistema de flujo continuo con diferente normalidades de ácido clorhídrico durante la preextracción: × = 0.006N, □ = 0.0125N, + = 0.025N, ▲ = 0.05N, ★ = 0.1N, ■ = 0.2N

Figure 1. Percentage of calcium ions exchanged over time in a continuous flow system using different normalities of hydrochloric acid during the pre-extraction: × = 0.006N, □ = 0.0125N, + = 0.025N, ▲ = 0.05N, ★ = 0.1N, ■ = 0.2N

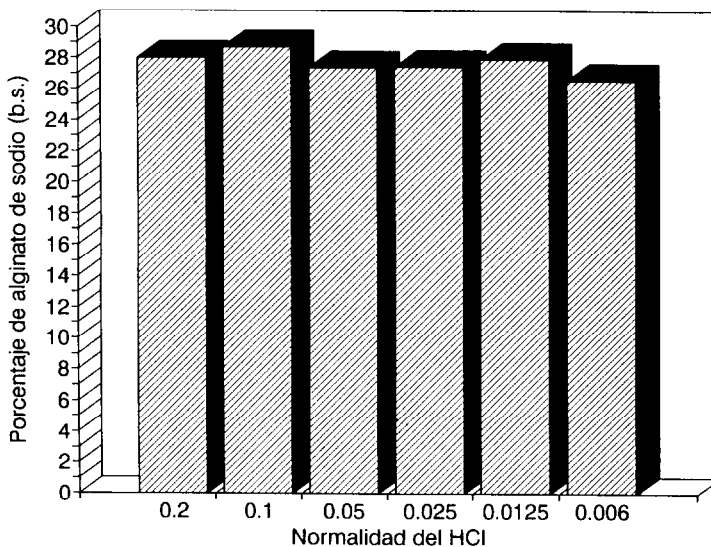


Figura 2. Rendimiento de alginato de sodio en base seca (b.s.), empleando un sistema de flujo continuo con diferentes normalidades de ácido clorhídrico durante la preextracción.

Figure 2. Sodium alginate yield in dry base (b.s.), using a continuous flow system with different normalities of hydrochloric acid during the pre-extraction.

Tabla 1. Efecto de la preextracción ácida con los sistemas de carga y de flujo continuo en el proceso de extracción de alginatos, empleando muestras de *Macrocystis pyrifera*.**Table 1.** Effect of acid pre-extraction using continuous flow and batch systems in the alginate extraction process with samples of *Macrocystis pyrifera*.

		Tratamiento	
		Preextracción de carga	Preextracción de flujo continuo
Miligramos de calcio intercambiados por gramo de alga seca	R1	17.84	31.57
	R2	26.13	32.34
	R3	26.53	41.98
	Media	23.50	35.29
Peso del alginato de sodio (g)	R1	2.5168	1.3023
	R2	2.5569	1.3119
	R3	2.6393	1.3293
	Media	2.5710	1.3145
Rendimiento (% base seca)	R1	27.25	28.20
	R2	27.69	28.41
	R3	28.58	28.79
	Media	27.84	28.47
Viscosidad en solución al 1% sin hexametáfosfato de sodio (cps)	R1	880	496
	R2	840	368
	R3	910	340
	Media	876.6	401.3
Viscosidad en solución al 1% con hexametáfosfato de sodio (cps)	R1	800	480
	R2	806	348
	R3	906	300
	Media	837.3	376
pH en solución al 1%	R1	7.34	7.01
	R2	7.41	7.45
	R3	7.15	6.53
	Media	7.30	7.00
Volumen (ml) de HCl 1N consumido en la preextracción	R1	4.2	31.9
	R2	4.3	30.4
	R3	5.7	30.3
	Media	4.4	30.86
Volumen de agua (ml) empleada por gramo de alga seca		45	60

7.3 con carga y 7.0 con flujo continuo, los cuales se encuentran dentro del intervalo óptimo de los parámetros de control de calidad.

El consumo de ácido clorhídrico en la etapa de preextracción fue de 0.256 ml por gramo de alga para el tratamiento de flujo continuo y 0.036 ml por gramo de alga para el tratamiento de carga, lo que representa una diferencia de 85.9%, la cual es significativamente diferente ($p < 0.05$).

En esta etapa, el consumo de agua dulce para la preextracción con flujo continuo fue de 60 ml por gramo de alga, mientras que para el tratamiento con carga fue de 45 ml, lo que representa un 25.0% menos en el segundo tratamiento, diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$).

DISCUSIÓN

La etapa de preextracción ácida en el proceso de producción de alginatos es importante, debido a que permite que las sales de alginato se conviertan en ácido alginico dentro del alga y éste pueda ser extraído en forma de alginato de sodio, al ser tratado con el álcali correspondiente (Haug, 1964). Además, con el pretratamiento ácido se remueven al mismo tiempo compuestos fenólicos solubles en ácido, que forman productos poliméricos con el álcali y son responsables de la coloración café y la reducción de la viscosidad del producto final (Mc Hugh, 1987).

Los resultados encontrados en la primera parte del trabajo demuestran que, aplicando un sistema con flujo continuo, es factible reducir la normalidad del ácido durante la etapa de preextracción a un mínimo de 0.05N, a diferencia de lo recomendado por otros autores (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville, 1986, Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis, 1987; Hernández-Carmona *et al.*, 1992 y Reyes-Tisnado *et al.*, 1992), ya que no hay diferencia significativa en los rendimientos. Sin embargo, se seleccionó el uso de la solución ácida al 0.05N, porque con ese valor se logra una liberación iónica del 76.4%, que está cerca del nivel de 80%, con el cual Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis (1987) demostraron que no existen efectos adversos sobre el rendimiento del producto final y se favorece la reacción en la etapa de extrac-

the continuous flow system, while 45 ml in the batch treatment. This represents a decrease of 25.0% in the second treatment, which is a statistically significant difference ($p < 0.05$).

DISCUSSION

The stage of acid pre-extraction in the alginate production process is important since it allows the alginate salts to be converted into alginic acid inside the alga, and then be extracted in the form of sodium alginate when treated with the corresponding alkali (Haug, 1964). Acid-soluble phenolic compounds are also removed in the acid pretreatment. These compounds form polymeric products with the alkali, and are responsible for a brown color and reduction in viscosity of the final product (McHugh, 1987).

The results obtained in the first part of this study show that if a continuous flow system is applied, it is feasible to reduce the normality of the acid during the pre-extraction stage to a minimum of 0.05N, which is different from that suggested by other authors (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville, 1986, Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987; Hernández-Carmona *et al.*, 1992; and Reyes-Tisnado *et al.*, 1992), since there is no significant difference in the yields. However, the 0.05N acid solution was chosen since this value achieves an ion exchange of 76.4% which is close to the 80% level that Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis (1987) used to prove that there are no adverse effects on the yield of the final product and it promotes reaction in the extraction stage. However, the effect of this system on the quality of the final product needed to be studied.

The advantage of conducting the pre-extraction in continuous flow is that it allows the extraction to be conducted at low temperatures (20-25°C) with less degradation of the final product; it does however, require a prolonged period (24 h) to assure maximum extraction (Haug, 1964). For this reason, the possibility of increasing the speed of the reaction was tested using a heated extraction and reducing acid consumption with batch systems.

From the results obtained in the second stage of the study, it was observed that the type

ción. Faltaba por analizar el efecto de este sistema en la calidad del producto final.

La ventaja de realizar la preextracción con flujo continuo es que permite que la extracción se realice a temperaturas bajas (20 a 25°C), con menor degradación del producto final. Sin embargo, se requiere un tiempo prolongado (24 h) para asegurar la máxima extracción (Haug, 1964), por lo que se experimentó la posibilidad de incrementar la velocidad de reacción, realizando la extracción en caliente y reduciendo el consumo de ácido mediante sistemas de carga.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante la segunda etapa del trabajo, se observó que el tipo de preextracción ácida sea de carga o de flujo continuo no tiene un efecto significativo en el rendimiento del producto final, pero sí se encontró una diferencia significativa en la viscosidad de dicho producto, la cual fue 55% más alta con el tratamiento ácido de carga que con el de flujo continuo. Esto se debe a que en el sistema de flujo continuo, las algas son sometidas a un tratamiento ácido más severo con condiciones de pH de 1.3, mientras que en el tratamiento de carga se empleó un pH de 4 y, en consecuencia, el alginato sufrió menor degradación.

El sistema de preextracción de flujo continuo con una normalidad de 0.05 liberó 76.46% de los iones calcio (352.93 mg/10 g de alga), mientras que el sistema de carga liberó 50.90% de la totalidad de iones presentes en el alga (461.58 mg/10 g de alga), lo que significa que la preextracción con flujo continuo tiene mayor eficiencia para la liberación de iones calcio. Sin embargo, no se encontró diferencia significativa entre los rendimientos de ambos procesos y la calidad del alginato obtenido con el tratamiento de carga fue significativamente mayor en términos de viscosidad (55%). A pesar de que la bibliografía consultada recomienda la etapa de preextracción para lograr la máxima liberación de iones calcio (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974; Hernández-Carmona y Aguirre-Vilchis, 1987; McHugh, 1987; Hernández-Carmona *et al.*, 1989a, b, 1992 y Reyes-Tisnado *et al.*, 1992), los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que es posible reducir en 50% esta liberación sin afectar el rendimiento o la calidad

of acid pre-extraction, either batch or continuous flow, does not significantly affect the yield of the final product, but a significant difference was found in the viscosity of this product. It was 55% higher with the batch acid treatment than with the continuous flow. This is because the algae are submerged in a more severe acid treatment with pH conditions of 1.3 in the continuous flow system, while a pH of 4 was used in the batch system. As a result, the alginate suffered less degradation.

The pre-extraction using continuous flow and a normality of 0.05 exchanged 76.46% of the calcium ions (352.93 mg/10 g of alga), while the batch system exchanged 50.90% of the total ions present in the alga (461.58 mg/10 g of alga). This signifies that the pre-extraction in continuous flow is more efficient in exchanging calcium ions. However, no significant difference was found between the yields of both processes, and the quality of the alginate obtained with the batch treatment was significantly greater in terms of viscosity (55%). Although the references consulted recommend the pre-extraction stage in order to obtain a maximum exchange of calcium ions (Haug, 1964; Myklestad, 1968; Duville *et al.*, 1974; Hernández-Carmona and Aguirre-Vilchis, 1987; McHugh, 1978; Hernández-Carmona *et al.*, 1989a, b, 1992; and Reyes-Tisnado *et al.*, 1992), the results obtained in the present study show that it is possible to reduce this exchange by 50% without affecting the yield or quality of the final product. This is because the conditions in the heated extraction were sufficiently effective in obtaining a maximum yield, and even though there was a reduction in the amount of ions exchanged, the treatment time used during the subsequent extraction limited the degradation of the final product.

A reduction of 85.9% in acid consumption was obtained with the batch treatment. This reduction lowers production costs since the amount of reactive used is decreased. In an indirect manner, the reduction in acid consumption influences the amount of alkali during the subsequent extraction; when a smaller concentration of acid is used, a smaller amount of alkali is also required during the extraction

del producto final. Esto se debe a que las condiciones de extracción en caliente fueron lo suficientemente efectivas para lograr el máximo rendimiento y, a pesar de la reducción en la cantidad de iones liberados, el tiempo de tratamiento empleado durante la extracción posterior limitó la degradación del producto final.

Empleando el tratamiento de carga, se logró una reducción en el consumo de ácido en esta etapa de 85.9%. Esta reducción tiene como consecuencia una disminución en los costos de producción al disminuir el consumo de este reactivo. De manera indirecta la reducción del consumo de ácido influye sobre el gasto de álcali durante la subsecuente extracción, ya que cuando se emplea menor concentración de ácido se requiere menor cantidad de álcali durante la etapa de extracción para neutralizar el ácido residual y llegar a un pH de 10, lo que disminuye también los costos del proceso.

El tratamiento de carga también reduce significativamente el consumo de agua dulce en un 25.0%, lo cual es un factor que se debe considerar en la península de Baja California, donde la disponibilidad de agua es limitada.

La única desventaja del tratamiento ácido de carga es que requiere mayor tiempo de tratamiento; sin embargo, esto se puede solucionar en una planta industrial si se realiza el proceso de forma continua, es decir, iniciando una segunda carga después de realizar el primer lavado ácido.

CONCLUSIONES

Empleando un sistema de preextracción de flujo continuo es posible reducir la normalidad del ácido clorhídrico a 0.05N sin tener efectos adversos sobre el rendimiento.

El sistema de preextracción de flujo continuo produce una mayor liberación de iones calcio que el sistema de carga; sin embargo, no hay diferencia significativa en el rendimiento y la calidad del producto final es mayor con el sistema de carga.

El sistema de carga reduce significativamente el consumo de ácido clorhídrico, el volumen de agua dulce empleada y el consumo de álcali durante la extracción.

stage in order to neutralize the residual acid and obtain a pH of 10. This also decreases production costs.

The batch treatment also significantly reduces fresh water consumption by 25.0%. This is a factor that should be considered in the Baja California Peninsula where water availability is limited.

The only disadvantage of the batch acid treatment is that it requires a longer treatment time; however, this can be solved in an industrial plant if the continuous flow process is used, that is, initiating a second batch after conducting the first acid rinse.

CONCLUSIONS

By using a continuous flow pre-extraction system it is possible to reduce the normality of the hydrochloric acid to 0.05N without adversely affecting the yield.

The continuous flow pre-extraction system produces a greater exchange of calcium ions than the batch system; however, there is no significant difference in the yield, and the quality of the final product is better with the batch system.

The batch system significantly reduces hydrochloric acid consumption, the amount of fresh water used and the amount of alkali consumed during the extraction.

The best method for conducting the pre-extraction stage consists of using a batch system in the following manner: one part dried algae that have been crushed to a size of 40 mesh, treated with 15 parts of a pH 4 hydrochloric acid solution and constantly stirred for 15 min. The solution is filtered, the residual acid is discarded, and the algae are treated in the same manner two more times. This methodology can be applied to fresh algae if the percentage of water that the algae contain is taken into account.

English translation by Jennifer Davis.

El mejor método para realizar la etapa de preextracción consiste en emplear un sistema de carga, procediendo de la siguiente manera: una

parte de algas secas y molidas a un tamaño de 40 mallas se tratan con 15 partes de solución de ácido clorhídrico a pH 4, en agitación constante durante 15 min; se filtra la solución, el ácido residual se desecha y las algas se tratan de la misma manera en dos ocasiones más. Esta metodología puede ser aplicada con algas frescas, considerando en los cálculos el porcentaje de humedad que contengan las algas.

REFERENCIAS

- 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.
- Haug, A. (1964). Composition and properties of alginates. **Rept. 30. Norwegian Inst. of Seaweed Res.** N.T.H., Trondheim, Norway, 123 pp.
- Hernández-Carmona, G. y Aguirre-Vilchis, M. (1987). Propiedades de intercambio iónico de *Macrocystis pyrifera* durante la pre-extracción ácida, para la extracción de alginatos. **Inv. Mar. CICIMAR**, 3(2): 53-64.
- Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y.E., Torres-Villegas, J.R., Sánchez-Rodríguez, I. y Vilchis, M.A. (1989a). Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. I. Invierno 1985-1986. **Ciencias Marinas**, 15(2): 1-27.
- Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y.E., Torres-Villegas, J.R., Sánchez-Rodríguez, I., Vilchis, M.A. y García-de-la Rosa, O. (1989b). Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. II. Primavera 1986. **Ciencias Marinas**, 15(4): 117-140.
- Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y.E., Casas-Valdez, M.M., Vilchis, M.A. y Sánchez-Rodríguez, I. (1991). Evaluación de los mantos de *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales) en Baja California, México. III. Verano 1986 y variación estacional. **Ciencias Marinas**, 17(4): 121-145.
- Hernández-Carmona, G., Vilchis, M.A. y Rodríguez-Montesinos, Y.E. (1992). Recirculación del ácido residual de la etapa de pre-extracción 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., Vilchis, M.A. y Hernández-Valenzuela, R. (patente en trámite). Proceso optimizado 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, B.C.S., 25 pp.
- 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* mediante recirculaciones de los líquidos residuales de la pre-extracción y precipitación. **Ciencias Marinas**, 18(3): 105-124.