

# Algas marinas: una biomasa subutilizada como fuente de precursores petroquímicos

Jessenia López, Eduardo Vhymeister, Román Rodríguez.

Departamento de Energía Mecánica/Ingeniería Petroquímica/Escuela Politécnica del Ejército-Latacunga, Universidad de las Fuerzas Armadas, Sangolquí, Ecuador  
estefa.jess@gmail.com, eduardo.vhymeister@gmail.com, rrodriguez@espe.edu.ec

**Resumen**—Se determinaron las mejores condiciones para la extracción de alginato de sodio a partir del alga parda (*Padina durvillaei*) y su transformación hidrotérmica a ácido láctico, la cual fue analizada mediante superficie de respuesta Box-Behnken. Las variables evaluadas para la extracción del alginato de sodio a partir del alga fueron: temperatura, tiempo de reacción y concentración alcalina, donde la variable de respuesta fue el rendimiento de alginato. La producción de ácido láctico a partir de alginato y alga se estudió considerando las variables: temperatura, tiempo de reacción y masa de catalizador. La identificación de los grupos funcionales del alginato y la evaluación de la razón ácido manurónico/ácido gulurónico (M/G) se realizó con Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR). El peso molecular del alginato se determinó con viscosimetría capilar y el comportamiento térmico con Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). El ácido láctico fue cuantificado directamente en el producto final de la reacción por Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Movilidad Iónica (GC-IMS). De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la biomasa marina se puede extraer diversos compuestos orgánicos de alto valor agregado, debido a la despolimerización de su estructura en el proceso hidrotermal.

**Palabras Claves**—Algas pardas, alginato de sodio, ácido láctico, superficie de respuesta.

**Abstract**—The best conditions were determined for the extraction of sodium alginate from brown algae (*Padina durvillaei*) and its hydrothermal transformation to lactic acid, which was analyzed by the Box-Behnken response surface. The variables evaluated for the extraction of sodium alginate from the algae were: temperature, reaction time and alkaline concentration, where the response variable was alginate yield. The production of lactic acid from alginate and algae was studied considering the variables: temperature, reaction time and catalyst mass. The identification of the alginate functional groups and the evaluation of the ratio mannuronic acid / guluronic acid (M / G) was performed with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The molecular weight of the alginate was determined with capillary viscosimetry and the thermal behavior with Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The lactic acid was quantified directly in the final product of the reaction by Gas Chromatography coupled to Ion Mobility Spectrometry (GC-IMS). According to the results obtained from marine biomass, it is possible to extract various organic compounds with high added value, due to the depolymerization of their structure in the hydrothermal process.

**Keywords**—Brown seaweed, sodium alginate, lactic acid, surface response methodology.

## I. INTRODUCCIÓN

Las algas pardas contienen en su estructura un carbohidrato natural hetero-lineal conformado por bloques

de ácido manurónico (M) y ácido gulurónico (G) denominado alginato, el cual representa hasta un 30% del peso del alga [1], [2]. El alginato debido a su capacidad de formar geles, biocompatibilidad, hidrofiliidad es utilizado en la industria química, alimenticia, textil, farmacéutica e incluso en aplicaciones biomédicas [3]-[5]. En la actualidad este polisacárido se extrae en diversas partes del mundo como Inglaterra, Japón, Estados Unidos, México, Chile, etc; pero no en Ecuador, a pesar de contar con una gran cantidad de algas pardas en sus costas lo que abriría una gran oportunidad industrial en la explotación de este recurso [6], [7].

El alginato puede ser transformado químicamente en otras moléculas orgánicas, siendo el tratamiento hidrotérmico para obtener ácidos orgánicos (láctico, acético, ácido fórmico, ácido málico, etc) un método versátil y sostenible con el medio ambiente [8], [9].

El ácido láctico ha estado en el centro de atención de muchos investigadores debido a su amplia aplicabilidad en diversos campos: en la industria química, farmacéutica y alimenticia como acidulante, conservante, solubilizador, controlador de pH, entre otros y en la industria petroquímica como precursor de ácido poliláctico [10], [11].

El hidrotatamiento del alginato utiliza catalizadores basados en óxidos metálicos y/o en soluciones alcalinas en reactores tipo bach, para obtener 13 % de rendimiento de ácido láctico [12].

La presente investigación demuestra que la aplicación de tratamiento hidrotérmico generado por microondas permite extraer el alginato y transformarlo a ácido láctico, e inclusive, puede provocar dicha transformación directamente a partir del alga, sin extraer previamente el polisacárido.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Alga

Las algas recolectadas en la zona de Machalilla-Ecuador (1° 29' 3.99" S; 80° 46' 43.91" W), fueron lavadas con agua destilada, secadas a 50°C durante 24 horas en un horno convectivo (Boeco Isotherm, OFA, USA), molidas en un procesador de alimentos (Miniprocador, UMCO, USA) durante 10 min, tamizadas con un mesh 40 (Tamizadora analítica AS 200 basic, Retsch, USA) y almacenadas en bolsas de polipropileno oscuras hasta su tratamiento. La identificación de la especie se realizó mediante ficología [13].

### B. Extracción del alginato

1 g de algas fueron acidificadas con HCl 2 M durante 24h y luego lavadas con agua destilada. La biomasa resultante se

colocó dentro de un reactor, se agregó 30 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se digirió utilizando un sistema de microondas (Topwave, Analytik Jena, Alemania), variando la temperatura (90, 100 y 110 °C), el tiempo de reacción (60, 90 y 120 min), la concentración de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2.0, 2.5 y 3.0 %). El producto líquido de la digestión se centrifugó a 6000 rpm por 15 minutos se separó el sobrenadante y se añadió 60 mL de etanol al 96% para precipitar el alginato que finalmente fue secado a 50 °C, triturado y almacenado para su posterior análisis [14].

### C. Producción de ácido láctico

La conversión hidrotérmica de alginato de sodio y del alga parda se realizó en un reactor del sistema de microondas, variando la temperatura (180, 200 y 220 °C), masa de CaO (0, 0.4 y 0.6 g) y tiempo de reacción (30, 60 y 90 min). Después de la reacción el reactor se colocó en un baño de agua fría durante 20 min. Antes de analizar las muestras se disminuyó el pH a 1.5, se centrifugó y se filtró.

### D. Diseño experimental

El diseño Box- Behnken fue utilizado para optimizar la extracción de alginato de sodio y la producción de ácido láctico. La interacción de las variables fue expresada en (1) de segundo orden.

$$Y = B_0 + \sum B_i \cdot x_i + \sum B_{ii} \cdot x_{ii} + \sum B_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e \quad (1)$$

donde,  $Y$  es el rendimiento,  $x_i$  y  $x_j$  son las variables de estudio,  $B_0$ ,  $B_i$ ,  $B_j$ ,  $B_{ij}$  son los coeficientes de la regresión.

### E. Caracterización del alginato de sodio.

Se determinó la razón M/G del alginato de sodio mediante el análisis de espectroscopia infrarroja vibracional con transformada de Fourier (FTIR), considerando las bandas a 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  [15].

La viscosidad intrínseca se calculó mediante las gráficas de Huggs y Kramer, y el peso molecular mediante (2).

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2)$$

donde,  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca,  $M$  es la masa molar promedio,  $K$  es 0.073  $\text{cm}^3/\text{g}$ . y  $\alpha$  es 0.92 constantes específicas polímero/ solvente [16].

La temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión de las muestras de alginato se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC 1, Mettler Toledo, Suiza), en una cápsula de aluminio a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en el rango de 25°C a 550°C a 90 mL/min de nitrógeno.

En el análisis termogravimétrico (TGA Pyris 1, Perkin Elmer, USA) las muestras de alginato se calentaron desde 25°C hasta los 50 °C con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min, luego de 0.5 minutos se calentó hasta 900 °C con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min; finalmente, se mantuvo a temperatura isotérmica durante 3 minutos en una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

### F. Identificación y cuantificación del ácido láctico

Para cuantificar el ácido láctico presentes en las muestras se utilizó cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de movilidad iónica (GC-IM, Flavour Spec, G.A.S, Alemania). La preparación del ácido láctico estándar

y las muestras, se colocaron individualmente 50 uL en un vial de vidrio de espacio de cabeza de 20 mL, sellado herméticamente por una tapa magnética de politetrafluoretilén. Antes del análisis GC-IMS, las muestras se introdujeron automáticamente en la incubadora durante 5 minutos a 55°C bajo agitación constante de 500 rpm. Se introdujo una muestra de espacio de cabeza de 100  $\mu\text{L}$  a través de un inyector splitless (75°C). El GC fue operado con nitrógeno a un flujo constante de 25  $\text{mL min}^{-1}$ , utilizando una columna capilar de sílice fundida de 15 m x 0.25 mm ID con una fase estacionaria SE-54 no polarizada y no unida (5% de difenilo, 94% dimetilo y 1% de vinilpolisiloxano), a una temperatura constante de 75°C ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Se aplicaron una intensidad de campo eléctrico IMS de 400 V/cm y un flujo de gas de 100  $\text{mL min}^{-1}$  y se operó a 75°C.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### A. Extracción y caracterización de alginato de sodio

En la Fig. 1 se muestra el efecto de la temperatura y la concentración alcalina sobre el rendimiento del polisacárido. Según el análisis de la superficie de respuesta al aumentar la concentración alcalina y la temperatura los rendimientos de alginato disminuyen, esto se debe que a temperaturas elevadas provocaría la conversión del alginato de sodio en otros ácidos como: el acético, fórmico, málico, entre otros, por lo que no se recomienda trabajar con temperaturas mayores a 92°C. Del mismo modo la concentración no debe superar el 3% pues satura los compuestos que se desea extraer.

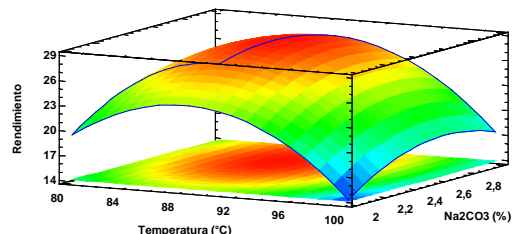


Fig. 1. Superficie de respuesta y gráficas de contorno de las variables frente a la extracción de alginato de sodio.

Mediante del análisis experimental se sugiere la siguiente combinación de los factores para la extracción del alginato: temperatura 88 °C, concentración  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.6% y tiempo de reacción de 99 min permitiendo obtener un rendimiento máximo del  $29.94 \pm 0.40$  %.

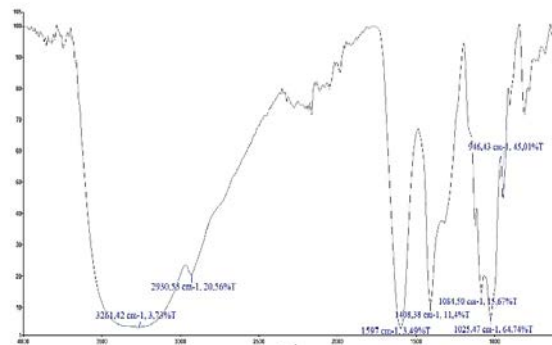


Fig. 2. Espectro infrarrojo del alginato de sodio.

El espectro IR del extracto se muestra en la Fig. 2 presentando las bandas de absorción típicas de alginato de sodio. Se estableció la primera señal del enlace O-H a  $3261.42\text{ cm}^{-1}$ , seguido por estiramiento C-H a  $2930.53\text{ cm}^{-1}$ , el tercer y cuarto pico a  $1597.23\text{ cm}^{-1}$  y a  $1408.38\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento simétrica y asimétrica del grupo O-C-O respectivamente, el quinto pico a  $1084.50\text{ cm}^{-1}$  que se asigna de las vibraciones del estiramiento C-O, la sexta banda a  $1025.47\text{ cm}^{-1}$  al estirado C-C y se atribuye a la presencia del ácido manurónico, y finalmente la séptima a  $946.43\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento del C-C-H.

El valor de la razón M/G del alginato óptimo fue de 1.46 lo que sugieren que el extracto formaría geles suaves y elásticos [17]. Además, el peso molecular del extracto fue  $1254\text{ g/mol}$  clasificándolo como alginato de bajo peso molecular [18].

En los análisis térmicos se determinó la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del alginato de sodio que fue de  $105.53^\circ\text{C}$  y  $250.22^\circ\text{C}$  respectivamente [19] y el porcentaje de cenizas que fue del 37.14% de masa a  $695.41^\circ\text{C}$  [20].

### B. Producción de ácido láctico

La variación en los rendimientos del ácido láctico a partir de la reacción del alginato sobre el catalizador en diferentes tiempos de reacción se muestra en la Fig. 3 a), la cantidad de catalizador influye en la producción del ácido y en la disminución del tiempo de reacción; mientras tanto la temperatura favorece la despolimerización del alginato y el catalizador de CaO acelera la reacción al proporcionar bases de Bronsted en el medio acuoso.

En la Fig. 3 b) se muestran la superficie de respuesta de producción de ácido láctico a partir del alga parda, la región de análisis se encuentra muy apartado a la optimización. Sin embargo, la exploración adicional para mejorar el proceso está garantizada al aumentar la temperatura, tiempo de reacción y la concentración del catalizador.

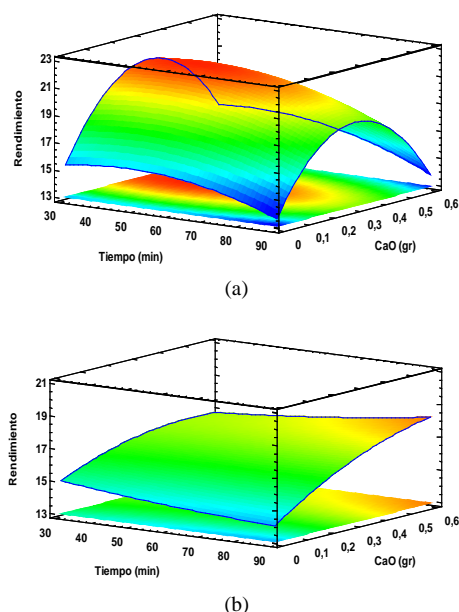


Fig. 3. Superficie de respuesta y gráficas de contorno de la producción de ácido láctico.

Además, el análisis del diseño Box- Bekhen sugiere la combinación de las variables para la producción de ácido

láctico a partir del alginato de sodio a la temperatura de  $202^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción 41 min y la masa del CaO 0.3 g para producir un máximo rendimiento de  $23.69\% \pm 0.26$ , mientras que en la transformación de alga parda a ácido láctico el análisis es poco apreciable; sin embargo, muestra una área de análisis a temperaturas mayores de  $220^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción 90 min y masa del CaO de 0.6 g para producir un rendimiento de ácido superior al  $\leq 19.06\% \pm 0.30$ .

## IV. CONCLUSIONES

El alginato de sodio representa una materia prima prometedora para la producción de ácido láctico. A medida que aumenta la temperatura, tiempo de reacción, y el catalizador CaO favorecen la descomposición hidrotermal de alginato a diversos compuestos orgánicos. Además, en esta investigación demuestra que es posible la conversión directa del alga parda a ácido láctico. Esto sin duda será útil para posteriores estudios en la conversión de las algas pardas en distintos catalizadores. Se espera que sea posible una producción más selectiva de productos químicos orgánicos valiosos al aplicar diversos catalizadores selectivos.

## REFERENCIAS

- [1] Gacesa, P. (1988). Alginates. Polímeros de carbohidratos. 8, 161-182.
- [2] Fawzy, M., Gomaa, M., Hifney, A., & Abdel-Gawad, K. M. (2016). Optimization of alginate alkaline extraction technology from *Sargassum latifolium* and its potential antioxidant and emulsifying properties. (1), 1-10.
- [3] Luna, M., & Villegas, A. (2008). *Instalación de una planta productora de ácido algínico y derivados en ensenada*. UNAM, Tesis profesional, Facultad de economía.
- [4] Ayarza, J. (2014). Los alginatos: 2000 usos de las algas marinas. *Revista de Química PUPC*, 28(2), 1-2.
- [5] Lee, Y. K., Monney, & David. (2012). Alginato: propiedades y aplicaciones biomédicas. 37(1), 106-126.
- [6] García, M. L., Napa, E. J., & Mendez, N. K. (2014). Caracterización Bromatológica de Macroalgas Marinas de la división "Rodafitas, Clorofitas y Feofitas" en la Zona Intermareal Rocosa del Puerto de Manta. 1-2.
- [7] Hernández, G., McHugh, D. J., Arvizu, D., & Rodríguez, E. (1999). Extracción a escala piloto de alginato de *Macrocystis pyrifera*. 1. Efecto de los tratamientos previos a la extracción en el rendimiento y la calidad del alginato. *Journal of Applied Phycology*, 10(6), 507-513.
- [8] Jeon, W. B. (2016). Catalytic conversion of macroalgae-derived alginate to useful chemicals. 20(4).
- [9] Niemela, K., & Siostrom, E. (1985). Degradation alkaline of the alginates to carboxylic acids. (144), 241- 249.
- [10] García, C., Arrázola, G., & Durango, A. (2010). Producción de ácido láctico por vía tecnológica. 15(2), 9- 26.
- [11] Pacheco, G., Flores, N., & Rodríguez, R. (2004). Bioplásticos. 18(2), 27- 36.
- [12] Wonjin, J., Chungyeon, B., Geonu, P., Jeong, E., & Hee, C. (2016). Catalytic Conversion of Macroalgae-derived Alginate to Useful. *Springer*.
- [13] AlgaeBase. (2011). *algaebase.org*. Recuperado el 06 de Junio de 2017, de <http://www.algaebase.org>
- [14] Vauchel, P., Kaas, R., Arhaliass, A., Baron, R., & Legrand, J. (September de 2008). A New Process for Extracting Alginates from *Laminaria digitata* : Reactive Extrusion. *Food and Bioprocess Technology*, 1(3), 297-300.
- [15] Sartori, C., Finch, D., & Ralph, B. (2008). Determinación del contenido de catión de películas delgadas de alginato por espectroscopía FTIR. 38(1), 43- 51.
- [16] Martinsen, A., Skjvik-br, G., Smidsrod, O., & Paoletti, S. (1991). Comparison of different methods for determination of molecular weight distribution of alginates. *Carbohydrate Polymers* (15), 171-193
- [17] Sellimi, S., Ayed, B., Maaleej, H., Montero, V., Riaudo, M., Dahia, M., & Nasri, M. (2015). Structural, physicochemical and antioxidant

properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72(1), 1358-1367.

- [18] Ayarza, J. (2015). *Extracción y caracterización de alginato de sodio procedente del alga parda Macrocystis sp.* Lima: Arsam.
- [19] Mruthyunjaya, S., Ramaraj, B., & Siddramaiah. (2010). Sodium Alginate and Poly(ethylene glycol) Blends: Thermal and orphological Behaviors. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistr*, 47(1), 877-881.
- [20] Tripathi, R., & Mishra, B. (2012). Development and Evaluation of Sodium Alginate–Polyacrylamide Graft–Co-polymer-Based Stomach Targeted Hydrogels of Famotidine. *AAPS PharmSciTech*, 13(4), 1091-1102.