

# Producción de ácidos orgánicos y alginato de sodio a partir de tratamientos hidrotermales empleando agua de mar

Jonatan Gordón, Eduardo Vymheister, Roman Rodríguez

Departamento Energía y Mecánica/Ingeniería Petroquímica /Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE-L  
jonatan8890@hotmail.com, eavyhmeister@espe.edu.ec, mrodriguez@espe.edu.ec

**Resumen**—Se pretende añadir valor agregado a las algas pardas (Pheophyta/Padina) ecuatorianas empleándolas como recursos para la producción de ácidos orgánicos y alginato de sodio de manera que se evidencie una fuente alternativa de materia prima en la petroquímica. Basado en el trabajo de Mazumder se determinaron las condiciones para la extracción de alginato de sodio empleando agua de mar y concentración de catalizador ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) al 0%, 1,5% y 3%; el valor del mejor rendimiento fue de 27,34%. Así como también para la obtención de ácidos orgánicos (ácido láctico y acético) basado en el trabajo de Jeon, se empleó metodología de superficie de respuesta (MSR); para lo cual se empleó agua de mar para dos rutas: con alginato de sodio procedente de Sigma Aldrich y con algas pardas ecuatorianas pre-tratadas. El diseño experimental de Box Behken tiene como factores a la temperatura, tiempo de digestión, salinidad del agua y cantidad de catalizador (CaO). El mayor rendimiento obtenido en el estudio para ácido láctico y acético fue del 30,54% y 5,872% respectivamente. Los productos extraídos se analizaron mediante: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IFTR-ATR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y el Escaneo Calorimétrico Diferencial (DSC), para el alginato de sodio; así como para los ácidos orgánicos, Espectrofotometría de Movilidad Iónica (GC-IMS).

**Palabras Claves**— Ácidos Orgánicos, Agua de Mar, Algas Pardas, Alginato de Sodio.

**Abstract**— It is intended to add added value to Ecuadorian brown algae (Pheophyta / Padina) by using them as resources for the production of organic acids and sodium alginate in order to demonstrate an alternative source of raw material in the petrochemical industry. Based on the work of Mazumder, the conditions for the extraction of sodium alginate using seawater and concentration of catalyst ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) at 0%, 1.5% and 3% were determined; the value of the best performance was 27.34%. As well as for obtaining organic acids (lactic and acetic acid) based on Jeon's work, surface response methodology (MSR) was used; for which seawater was used for two routes: with sodium alginate from Sigma Aldrich and with pre-treated brown seaweed from Ecuador. The experimental design of Box Behken has as factors the temperature, digestion time, water salinity and amount of catalyst (CaO). The highest yield obtained in the study for lactic acid and acetic acid was 30.54% and 5.872% respectively. The extracted products were analyzed by: Fourier transform infrared spectroscopy (IFTR-ATR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Calorimetric Scanning (DSC), for sodium alginate; as well as for organic acids, Ion Mobility Spectrophotometry (GC-IMS).

**Keywords**— Organic Acids, Seawater, Brown Algae, Sodium Alginate.

## I. INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos marinos de gran interés a nivel industrial, de las cuales se extraen diferentes productos

empleados como fuente de materia prima para diversas industrias, son las algas (biomasa), ya que, dentro de los recursos renovables del mar, tienen una elevada importancia económica.

El proceso de conversión hidrotérmica de biomasa es barato, sostenible y respetuoso con el medio ambiente ya que emplea agua caliente y comprimida en lugar de disolventes orgánicos costosos y tóxicos, para la obtención de productos químicos en pocas horas. [1]

El agua de mar está constituida de un 96,5% de agua y el 3,5% de sustancias disueltas (iones). Siendo los más abundantes: Cloro, Sodio, Calcio, Potasio, Magnesio y Sulfato. Además, contiene concentraciones de ácidos grasos volátiles de 5 a 50  $\mu\text{g} / \text{l}$  dependiendo del tipo de agua (estuarina, costera, del océano abierto) [2]. Al emplear agua de mar (96,5% de constitución del agua total del planeta), se promueve el cuidado y preservación del agua dulce, que es la que normalmente se usa en este tipo de procesos.

Los polisacáridos presentes en la matriz celular de las algas pardas son alginato, laminarano y fucoidan, que representan del 40 al 80% de la biomasa de algas secas [3]. El alginato es un copolímero lineal, y consiste en unidades de los ácidos  $\beta$ -D-manurónico (M) y  $\alpha$ -L-gulurónico (G), unidos por enlaces glicosídicos 1 $\rightarrow$ 4 y dispuestos de manera homopolimérica y heteropolimérica. [4]

Los ácidos orgánicos son compuestos oxigenados ampliamente utilizados en la actualidad en industrias como: la alimenticia, agrícola, acuícola y química. [5]

La producción de ácidos orgánicos a partir de productos de biomasa es de gran importancia en las industrias futuras considerando la inminente escasez de petróleo. [6]

## II. MÉTODO

### A. Recolección, tratamiento y transporte de las Algas Pardas

Suelen encontrarse en la zona intermareal rocosa y pueden ser recolectadas manualmente sin dificultad alguna, sin embargo, si se encuentra sumergida en sitios más profundos pueden ser atrapadas mediante un garfio o cualquier tipo de gancho pesado o un rastrillo sujetado a una cuerda [7]. Fueron recolectadas en las playas de la provincia de Manabí: Machalilla y Puerto Cayo; lavadas primero múltiples veces con agua corriente para la remoción de material no deseado y finalmente con agua destilada, se secan dentro de un horno convectivo (Estufa – BOECO Isotherm OFA) a 60 °C. Son trituradas y reducidas de tamaño de partícula a Mesh 10 y 20 usando un procesador de alimentos durante 2,5 min [8] y un tamizador analítico

RESTCH. Son almacenadas en bolsas plásticas selladas.

### B. Extracción de Alginato de Sodio

En torno a las condiciones óptimas de extracción determinadas por Mazumder [9]. (90 °C, 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3h). Dejar reposar a temperatura ambiente durante 24h en formol al 2% un gramo de algas (Mesh 10), para despigmentarlas. Lavar con agua destilada las algas despigmentadas varias veces (más de 3), añadir ácido clorhídrico 1M (20 mL aproximadamente) para inducir el intercambio iónico Ca/H (transformando en ácido algínico las sales algínicas insolubles) y dejar reposar durante 24h. Con agua destilada, lavar las algas acidificadas a fondo. Digestar la biomasa con ayuda del sistema de la Fig. 1, añadiendo carbonato sódico (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a distintas concentraciones (0%, 1.5% y 3%) en solución acuosa con agua de mar - agua destilada a distintas proporciones (100:0, 75:25, 50:50, 0:100) durante 3h a 90°C. La relación de volumen de líquido vs la masa de alga seca debe ser de (50mL/g) [10]. El agua de mar empleada fue purificada mediante filtración, ultravioleta (UV) y Ozonización.

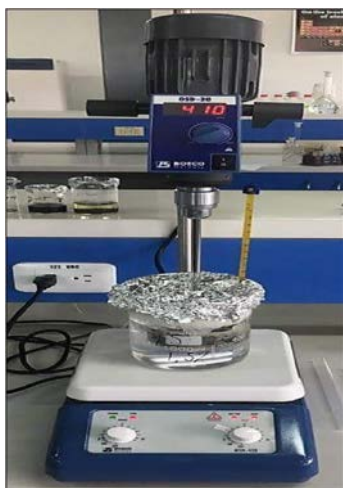


Fig. 1. Sistema de Extracción de Alginato de Sodio.

El agitador eléctrico a 400 – 410 rpm, agitó las algas con la solución de carbonato de sodio contenidos en un vaso de precipitación al cual se le suministra temperatura a través de baño María con la ayuda del agitador-calentador y un vaso de precipitación que contiene agua. Separar la fracción soluble posterior a la extracción alcalina, aplicando centrifugación durante 25 minutos a 4.000 rpm. Centrifugar el sobrenadante de la primera separación a las mismas condiciones, para obtener un líquido con la menor cantidad de sólidos posibles. Precipitar el sobrenadante de la segunda separación con etanol al 96%. Recoger la masa precipitada y disolver en agua destilada, para ser agitada durante 12 horas. La solución generada se precipita nuevamente usando una solución nueva de etanol al 96% [11]. La fracción precipitada se seca a 50°C hasta mantener un peso constante (durante 24 horas). Pesar el producto seco obtenido para obtener el rendimiento del proceso aplicando la siguiente expresión:

$$\%rendimiento = \frac{g \text{ producto extraído seco}}{g \text{ alga seca utilizada}} \cdot 100 \quad (1)$$

Se caracteriza a través de Espectrometría infrarrojo FT-

IR, Análisis Termogravimétrico— Perkin Elmer y Calorimetría Diferencial de Barrido DSC- Mettler Toledo.

### C. Producción de Ácidos Orgánicos

Las rutas para su obtención son: A partir del uso directo de alga parda pretratada tamizada y de alginato de sodio Sigma Aldrich con agua de mar a diferente salinidad (15; 23,25; 31,5 ppt) y con la presencia o no de un catalizador (CaO) (0g; 0,3g y 0,6g). Para ambas rutas se emplea el mismo diseño experimental y también el equipo digestor (Microondas analytikjena TOP WAVE) para conseguir las condiciones de temperatura requeridas (180; 200 y 220 °C) en tiempos determinados (0,5; 1; 1,5 h). Se agrega a los reactores del microondas 0,6 g de alga con un Mesh 20 como de alginato de sodio de Sigma Aldrich. El alga es previamente remojada en agua de mar durante 24h antes de ser sometida al proceso y paralelamente se preparan las diluciones del agua de mar con agua destilada para obtener los distintos puntos de salinidad, que son comprobados con la ayuda de un conductímetro (salinómetro). Adicionalmente según el diseño experimental agregar en los reactores el agua a su salinidad correspondiente en un volumen de 30 mL así como también la cantidad de catalizador. Centrifugar durante 20 min el producto obtenido y posteriormente filtrarlo y guardarlo en un ambiente oscuro y refrigerado (4°C) de preferencia para su posterior análisis y caracterización a través del GC-IMS FlavourSpec (Espectrofotometría de Movilidad Iónica).

Previo a su análisis, las muestras de polisacáridos en forma de polvo se secaron a 50°C en un tiempo de 3 horas en un horno convectivo (estufa). Como referencia se empleó el alginato de sodio adquirido de Sigma-Aldrich. Para analizar los ácidos orgánicos, las muestras serán reducidas a pH 1 y colocadas en viales. Se realizaron curvas de calibración las cuales se realizaron por duplicado a diferentes concentraciones de los ácidos láctico y acético (0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% y 3%), se colocaron en viales en un volumen de 10 µL y se analizó.

## III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En en la Tabla I en la extracción de polisacáridos (alginato de sodio) un factor decisivo es la presencia de carbonato de sodio, mientras exista mayor concentración de este el rendimiento de extracción aumenta proporcionalmente. Siendo al 3% y pura agua de mar la experimentación con el rendimiento más alto (27,34%).

TABLA I  
RENDIMIENTOS DE LAS EXPERIMENTACIONES PARA LA EXTRACCIÓN DE ALGINATO DE SODIO

Experimento	Concentración Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Proporción Agua de Mar: Agua Destilada
1	0%	100 - 0
2	0%	75 - 25
3	0%	50 - 50
4	0%	0 - 100
5	1.5%	100 - 0
6	1.5%	75 - 25
7	1.5%	50 - 50
8	1.5%	0 - 100
9	3%	100 - 0
10	3%	75 - 25
11	3%	50 - 50
12	3%	0 - 100

En las Fig. 2, Fig. 3 y Fig. 4 se presentan: el espectro FTIR, los termogramas TGA y DSC respectivamente del experimento con mayor cantidad de rendimiento.

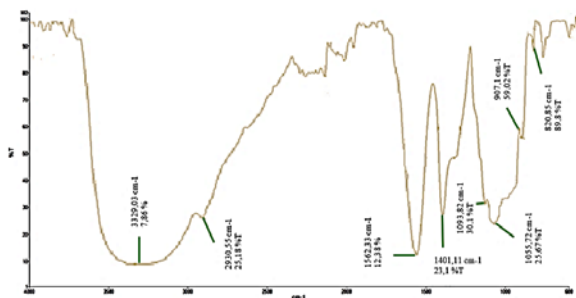


Fig. 2. Espectro FTIR para experimento con mayor rendimiento.

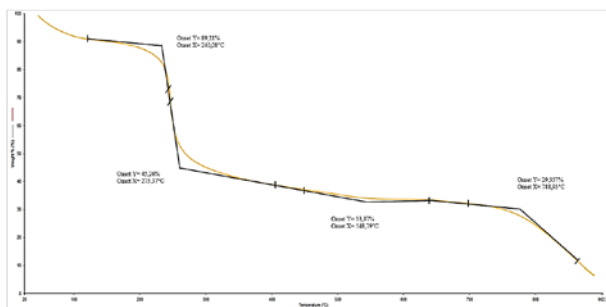


Fig. 3. Termograma TGA para experimento con mayor rendimiento.

Según Gómez-Ordoñez [12] existen de siete a ocho bandas características en el rango de  $2000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  para el alginato. Según los trabajos realizados por Martins [13] el termograma del alginato presenta cinco etapas o zonas existe degradación térmica; correspondiendo a cada una los intervalos de temperatura  $40$  a  $235^\circ\text{C}$ ;  $235$  a  $290^\circ\text{C}$ ;  $290$  a  $510^\circ\text{C}$ ;  $510$  a  $785$  y  $785^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ ; respectivamente. Soares, Swamy, Ramaraj, y Siddaramaiah [14] enuncian que para la curva DSC del alginato de sodio (Fig. 4) presentan dos picos característicos uno endotérmico cercano a  $100^\circ\text{C}$  y otro exotérmico entre  $240 - 260^\circ\text{C}$ .

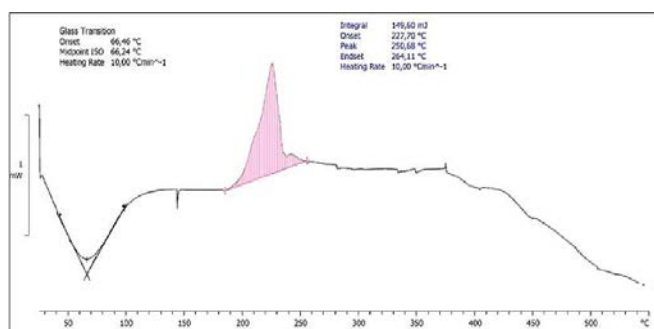


Fig. 4. Curva DSC para experimento con mayor rendimiento.

Para la producción de ácidos orgánicos se elaboraron las curvas de calibración para cada ácido orgánico (Fig. 5).

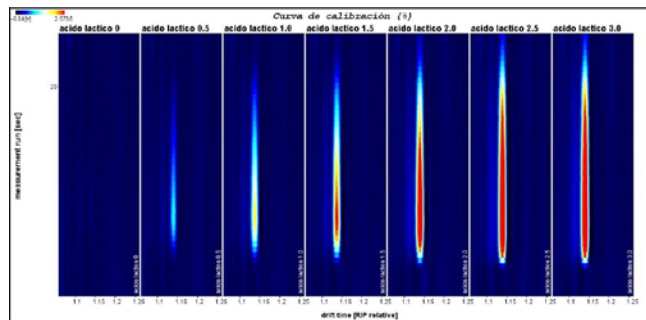


Fig. 5. Señales del equipo GC-IMS para el ácido láctico

Las gráficas de superficie nos ofrecen un análisis de la influencia de nuestros factores o variables hacia nuestra variable respuesta (rendimiento). Las Fig. 6 y Fig. 7 muestran los valores óptimos para cada ácido y ruta establecida.

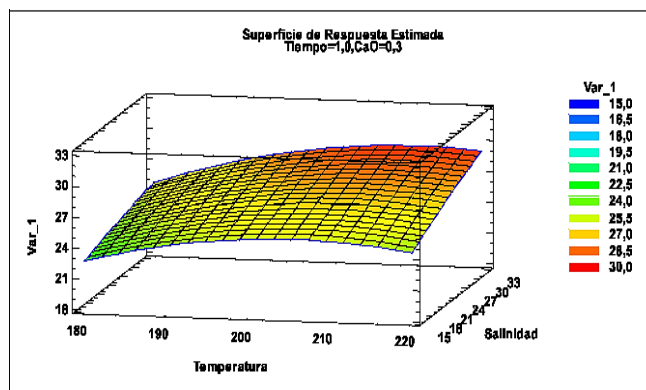


Fig. 6. Mejor Superficie de Respuesta para la obtención de ácido láctico (con Alginato).

El valor óptimo de rendimiento es 29,6475% a  $215,162^\circ\text{C}$ , 1.3169 h, 31.5 ppt de Salinidad y 0.29736 g de CaO.

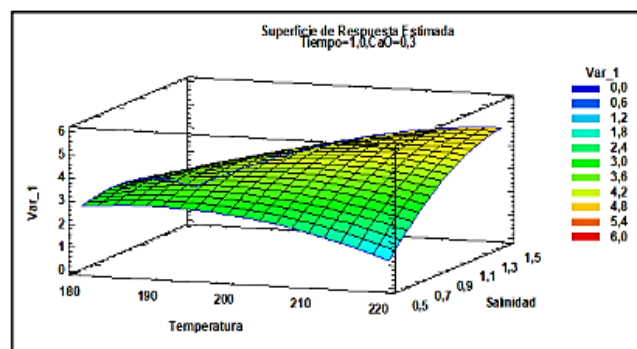


Fig. 7. Mejor Superficie de Respuesta para la obtención de ácido acético (con Alginato).

El valor óptimo de rendimiento es 4,975% a  $220^\circ\text{C}$ , 1,5 h, 31,5 ppt de Salinidad y 0,298809 g de CaO.

#### IV. CONCLUSIONES

Sin la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no se llegará a obtener alginato de sodio. El desarrollar la extracción de alginato con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua de mar obtenemos un rendimiento del 27,34%. Se puede reemplazar el agua dulce convencional por agua de mar para realizar la extracción de alginato de sodio.

Es posible la producción de ácidos orgánicos a partir de algas pardas marinas y alginato de sodio en agua de mar

empleando tratamiento hidrotermal (microondas). El mayor rendimiento obtenido en el estudio para ácido láctico y acético fue del 29,6475% y 4,975% respectivamente.

#### REFERENCIAS

- [1] Jeon, W., Ban, C., Park, G., Woo, H. C., & Kim, D. H. (2016). Hydrothermal conversion of macroalgae-derived alginate to lactic acid catalyzed by metal oxides. *Catalysis Science & Technology*, 6(4), 1146-1156.
- [2] Thurman, E. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters. Developments in Biogeochemistry*. Martinus Nijhoff/Dr W: Junk Publishers, Boston, MA.
- [3] Sinurat, E., Peranginangin, R., & Saepudin, E. (2016). Purification and Characterization of Fucoidan from the Brown Seaweed *Sargassum binderi* Sonder. *Squalen Bulletin of Marine and Fisheries Postharvest and Biotechnology*, 10(2), 79. doi: 10.15578/squalen.v10i2.133
- [4] León, J. L. A. (2015). Extracción y caracterización del alginato de sodio procedente del alga parda *Macrocystis* sp. Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería. Mención: Química.)
- [5] Ng, W.-K., Koh, C.-B., Sudesh, K., & Siti-Zahrah, A. (2009). Organic acids potential replacement for antibiotic treatments of tilapia. *Global aquaculture advocate*.
- [6] Aida, T. M., Yamagata, T., Abe, C., Kawanami, H., Watanabe, M., & Smith, R. L. (2012). Production of organic acids from alginate in high temperature water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 65, 39-44. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.021>. Conan, "The Weight Spectra of some Short Low-Rate Convolutional Codes", *IEEE Trans. Comm.*, Vol. 32, pp. 1050-1053, September 1984.
- [7] Ozgun, S., Turan, F., Çinar, M. E., Bakir, K., Öztürk, B., Katağan, T., . . . Bakir, B. B. (2015). Biochemical composition of some brown algae from Iskenderun Bay, the northeastern Mediterranean coast of Turkey. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 21, 125-134.
- [8] Yaich, H., Garna, H., Bchir, B., Besbes, S., Paquot, M., Richel, A., . . . Attia, H. (2015). Chemical composition and functional properties of dietary fibre extracted by Englyst and Prosky methods from the alga *Ulva lactuca* collected in Tunisia. *Algal Research*, 9, 65-73.
- [9] Mazumder, A., Holdt, S. L., De Francisci, D., Alvarado-Morales, M., Mishra, H., & Angelidaki, I. (2016). Extraction of alginate from *Sargassum muticum*: process optimization and study of its functional activities. *Journal of Applied Phycology*, 28(6), 3625-3634.
- [10] Hernández-Carmona, G., McHugh, D. J., Arvizu-Higuera, D. L., & Rodríguez-montesinos, Y. E. (1998). Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*. 1. Effect of pre-extraction treatments on yield and quality of alginate. *Journal of Applied Phycology*, 10(6), 507-513.
- [11] Cacuango, R., & Javier, M. (2017). Extracción y caracterización de alginatos derivados de algas pardas, para la producción de ácido láctico (Bachelor's thesis, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE Extensión Latacunga. Carrera de Ingeniería en Petroquímica).
- [12] Gómez-Ordóñez, E., & Rupérez, P. (2011). FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocolloids*, 25(6), 1514-1520. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.
- [13] Martins, A. F., Bueno, P. V., Almeida, E. A., Rodrigues, F. H., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2013). Characterization of N-trimethyl chitosan/alginate complexes and curcumin release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 174-184.