

2.4  
34



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EXTRACCION DE ACIDO ALGINICO A  
PARTIR DE MACROCYSTIS PYRIFERA**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
MARIA LUZ GOMEZ DE ALBA



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

CAPITULO I	
RESUMEN .....	1
CAPITULO II	
INTRODUCCION .....	3
CAPITULO III	
REVISION DE LA LITERATURA	
3.1 ALGA MACROCYSTIS PYRIFERA, EL SARGAZO GIGANTE DE BAJA CALIFORNIA.	
3.1.1 Introducci3n .....	7
3.1.2 Localizaci3n, distribuci3n y ecologfa del alga Macrocyctis pyriferu .....	8
3.1.3 Explotaci3n y cosecha del sargazo .....	12
3.1.4 An3lisis del alga Macrocyctis pyriferu .....	14
3.2 ACIDO ALGINICO - ALGINATO DE SODIO.	
3.2.1 Introducci3n .....	16
3.2.1 Propiedades y reacciones del 3cido algfnico y de los alginatos .....	18
3.2.3 Determinaci3n de alginatos .....	19
3.2.4 Precipitaci3n de alginatos sin cambio qufmico ...	23

3.2.5 Usos de los alginatos .....	25
3.2.6 Productos sucedáneos del algin .....	28
3.3 PROCESOS DE EXTRACCION DE ALGINATO DE SODIO.	
3.3.1 Introducción .....	30
3.3.2 Proceso primario .....	31
3.3.3 Proceso frío de Green .....	31
3.3.4 Proceso de LeGloahec - Herter .....	33
3.3.5 Proceso propuesto de extracción de alginatos ...	34
3.4 COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR EN EXTRACCION SOLIDO-LIQUIDO .....	39
3.5 ESTUDIO DE MERCADO INTERNO Y EXTERNO DE LOS ALGINATOS.	
3.5.1 Importaciones de alginatos en México .....	49
3.5.2 Costo de los alginatos .....	51
3.5.3 Principales industrias consumidoras de algin en - México .....	53
3.5.4 Mercado externo de los alginatos .....	53

#### CAPITULO IV

MATERIALES Y APARATOS EXPERIMENTALES .....	56
--	----

#### CAPITULO V

##### PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

5.1 SECADO, MOLIENDA Y TAMIZADO DEL ALGA .....	58
5.2 1a. LIXIVIACION.	
5.2.1 Determinación conductimétrica .....	58
5.2.2 Prueba de flamometría .....	60
5.3 2a. LIXIVIACION.	

5.3.1 Determinación fenol - sulfúrico .....	63
5.4 RECUPERACION DEL ALGINATO DE SODIO .....	64

## CAPITULO VI

### DATOS EXPERIMENTALES

6.1 SECADO, MOLLIENDA Y TAMIZADO DEL ALGA .....	66
6.2 1a. LIXIVIACION. DETERMINACION CONDUCTIMETRICA .....	67
6.3 DETERMINACION DE SALES EN EL ALGA .....	72
6.4 2a. LIXIVIACION. DETERMINACION FENOL - SULFURICO .....	72
6.4.1 Variación del diámetro promedio de partícula y va- riación de la temperatura .....	73
6.4.2 Variación de la velocidad de agitación .....	81
6.4.3 Variación de la bolsa plástica permeable .....	82
6.5 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ALGINATO DE SODIO - PARA EL PROCESO PATENTADO Y PARA EL PROCESO PROPUESTO .	83
6.6 RECUPERACION DEL ALGINATO DE SODIO .....	83
6.7 PROPIEDADES FISICAS DE LAS SOLUCIONES DE ALGINATO DE SO- DIO.	
6.7.1 Densidad .....	85
6.7.2 Viscocidad .....	86
6.7.3 Color .....	86

## CAPITULO VII

### PROCEDIMIENTOS DE CALCULO Y RESULTADOS

7.1 DETERMINACION DEL DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULA .....	89
7.2 DETERMINACION DE SALES EN EL ALGA. PRUEBA DE FLAMOMETRIA	91
7.3 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ALGINATO DE SODIO -	

EN LA SOLUCION. METODO FENOL - SULFURICO .....	93
7.4 RECUPERACION DEL ALGINATO DE SODIO .....	95
7.5 CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR .....	99
CAPITULO VIII	
DISCUSION Y CONCLUSIONES .....	112
CAPITULO IX	
RECOMENDACIONES PARA FUTURAS INVESTIGACIONES .....	123
CAPITULO X	
NOMENCLATURA .....	126
CAPITULO XI	
BIBLIOGRAFIA .....	129

## CAPITULO I

### RESUMEN

El ácido algínico se obtiene a partir del alga café *Macrocystis pyrifera* por medio de una lixiviación o extracción sólido-líquido.

En este trabajo se presenta un proceso modificado de los procesos patentados existentes para la extracción de este ácido y/o sus sales.

El proceso propuesto consiste en colocar alga molida dentro de una bolsa plástica permeable y de esta manera, se somete el alga a las diferentes lixivitaciones necesarias para la obtención del algin; con lo cual, se eliminan varias etapas de dilución y filtración que son necesarias en el proceso original.

La recuperación del alginato soluble (alginato de sodio) obtenido en el proceso, se lleva a cabo por medio de alcohol, sustituyéndose con ello las varias precipitaciones y diluciones realizadas para el mismo fin en los procesos patentados.

Efectuando la extracción del algin por medio de este proceso propuesto, ésta se simplifica a tres etapas primordiales:

1) Primera lixiviación.

2) Segunda lixiviación.

3) Recuperación del algin por medio de una precipitación.

Las dos primeras etapas son caracterizadas aplicando diferentes métodos analíticos como son: conductividad electrolítica, espectrofotometría de flama y espectrofotometría de absorción; - por medio de los cuales se determina el tiempo, eficiencia y rendimiento de las lixiviaciones para diferentes condiciones de operación. En la tercera etapa se determina la cantidad de algin - recuperado en función del tipo de alcohol utilizado, realizándose para ello varias pruebas con diferentes tipos de alcoholes.

Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos -- efectuados, nos dan una base para determinar la factibilidad de realizar el proceso de extracción de algin en las condiciones -- propuestas.

Por último, con los resultados experimentales obtenidos, se determina el coeficiente de difusión molecular promedio del algin contenido en el alga *Macrocystis pyrifera*.

## CAPITULO II

### INTRODUCCION

El país cuenta con grandes recursos naturales; entre los cuales se encuentran las algas marinas, que representan un potencial económico parcialmente aprovechado.

Actualmente se cosecha en las costas de Baja California una variedad de algas cafés ( *Macrocystis pyrifera* ), mismas que constituyen la materia prima para la obtención de ácido algínico; polisacárido de gran versatilidad en aplicaciones dentro de la industria de alimentos, farmacéutica, textil, papel y cerámica entre otras; debido a la habilidad que éste y sus sales presentan para alterar las propiedades básicas del agua.

Esta cosecha es vendida a una empresa norteamericana quien extrae el alginato para posteriormente exportarlo a México.

El consumo aparente de alginato de sodio (sal del ácido algínico) en México durante el período comprendido entre los años 1980 - 1984 fué de 900 toneladas, representando esta importación un valor aproximado a los 8.6 millones de dólares (1). Este consumo presenta un comportamiento lineal ascendente con una ta-

sa de crecimiento anual de 2.3 toneladas. Actualmente se han i--  
dentificado 25 empresas en territorio nacional que utilizan el á  
cido algínico y/o sus sales. (52).

Por lo anterior, se considera de mucha importancia propo--  
ner y desarrollar tecnologías nacionales que aprovechen este re-  
curso natural con que el país cuenta a fin de eliminar la impor-  
tación de estas materias primas.

Para llevar a cabo la industrialización de las algas mari-  
nas para la producción de algin, se deben tomar en cuenta los si  
guientes factores: localización óptima de la planta, caracterís-  
ticas de la zona y disponibilidad de los insumos requeridos por  
el proceso.

Existen dos procesos patentados para la extracción de áci-  
do algínico a partir de algas marinas, utilizando ambos grandes-  
volúmenes de agua durante su procesamiento; motivo por el cual,-  
su aplicación queda restringida a una industria ubicada en una -  
zona que pueda cubrir esa necesidad básica de proceso. La zona -  
norte del país ( región en la que está localizada la materia pri  
ma ) no cumple ese requisito, ya que tiene serios problemas en -  
su abastecimiento de agua, inclusive en algunas ocasiones para -  
cubrir sus necesidades básicas de consumo y resulta evidente la  
necesidad de desarrollar procesos nuevos adecuados a las nece-  
sidades y limitaciones del país, específicamente de la región del  
Mar de Cortez para lograr establecer una industria nacional de -  
algin.

En este trabajo se proponen modificaciones a los procesos-

existentes, las cuales consisten en lo siguiente:

1º La utilización de una bolsa plástica permeable dentro de la cual se llevará a cabo el tratamiento del alga, con lo -- que los grandes volúmenes de agua necesarios para efectuar lavados y diluciones son eliminados.

2º La recuperación y purificación del algin por medio de alcoholes en lugar de seguir la secuencia hecha con este fin en los procesos patentados: Precipitación, blanqueo y lavados del alginato de calcio a partir de la solución de alginato de sodio obtenida. Precipitar el ácido algínico y efectuar los lavados -- necesarios hasta eliminar las sales de calcio residuales. Con-- vertir el ácido algínico a alginato de sodio tratándolo con el correspondiente carbonato, óxido o hidróxido.

De esta manera, se esperar generar una tecnología apropia da de acuerdo a nuestras necesidades con posibilidad de explota ción comercial nacional.

La bolsa permeable se caracterizará en función de su permeabilidad, para lo cual se utilizaron diferentes materiales par a determinar la resistencia que ésta presenta a la difusión -- del sólido en el proceso de extracción de alginato de sodio y -- se determinará también la influencia del tamaño promedio de part ícula así como la temperatura en el mismo.

La recuperación del alginato de sodio se llevará a cabo -- con diferentes tipos de alcoholes para determinar la cantidad -- necesaria de cada uno de ellos para lograr el mayor porcentaje -- de precipitación de éste en la solución y determinar cuál de --

los alcoholes utilizados proporciona resultados más satisfactorios.

## CAPITULO III

### REVISION DE LA LITERATURA

#### 3.1 ALGA MACROCYSTIS PYRIFERA, EL SARGAZO GIGANTE DE BAJA CALIFORNIA.

##### 3.1.1 Introducción.

Las algas marinas están clasificadas en cuatro grupos -- principales: Chlorophyceae, las algas verdes; Cyanophyceae, las algas azul-verde; Rhodophyceae, las algas rojas y Phaeophyceae, las algas cafés (2).

Los dos primeros grupos se pueden encontrar en el mar, en agua fresca, en el cieno y en los troncos de los árboles. Su interés principal radica en su uso como alimento.

Las algas rojas y cafés son exclusivamente plantas de agua salada y son comercialmente importantes por su contenido de polisacáridos.

El agar y la carragenina son extraídos de varios tipos de algas rojas y el algin es derivado de las algas cafés (3), pre-

sentando propiedades completamente diferentes a los dos primeros.

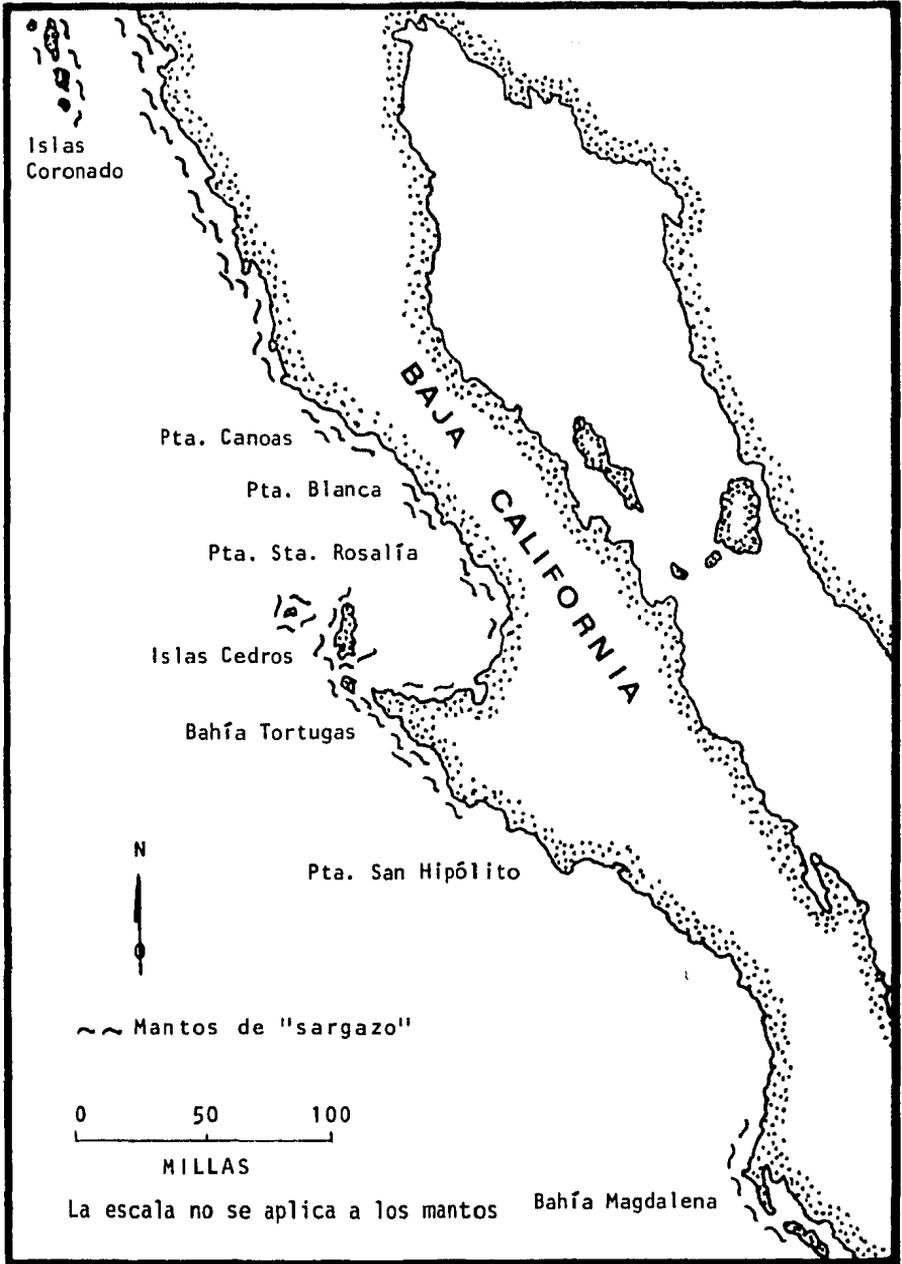
Aunque todas las especies de algas cafés contienen algin, sólo en algunas de ellas es suficientemente abundante para someterlas a un proceso de extracción. Las especies más utilizadas son: *Laminaria* (Japón, Islas Británicas, Noruega, Francia y Norte América), *Ascophyllum* (Islas Británicas) y *Macrocystis* (E.E.U.U. y México).

Los litorales de Baja California son el habitat natural de comunidades de algas marinas y una de las especies más destacada es el alga café *Macrocystis pyrifera* conocida con el nombre de "sargazo gigante", en ella basaremos nuestro estudio por ser parte fundamental de este trabajo.

### 3.1.2 Localización, distribución y ecología del alga *Macrocystis pyrifera*.

Los mantos de *Macrocystis* se distribuyen en forma discontinua a lo largo de la costa de Baja California, desde Islas Coronado al norte hasta Punta San Hipólito al sur; aunque este límite sur ha sido motivo de discusión, ya que Baxter (4) cita a Punta Abreojos y Dawson (5) señala a Bahía Magdalena (en ciertas épocas del año); pero existen argumentos más solidos para señalar a San Hipólito como límite sur (North 1957,1958)(6), cuando menos de los mantos más sobresalientes. La figura 3.1 muestra la distribución de los mantos de sargazo a lo largo de la península

FIGURA 3.1: MANTOS DE SARGAZO LOCALIZADOS EN LA COSTA NW DE BAJA CALIFORNIA.



de Baja California (4).

De todo el conjunto de mantos de la costa de Baja California, se pueden distinguir las siguientes grandes áreas como las de mayor abundancia:

- 1) Islas Coronado
- 2) Bahía Descanso
- 3) Punta Santo Tomás y el área entre Punta China y Punta Sn. José
- 4) Arrecife Sacramento
- 5) El lado sur y oeste de Isla de Cedros
- 6) Islas Benitos
- 7) El área entre Punta Eugenia y Bahía Tortugas

El orden y el número asignado en la lista anterior es simplemente progresivo ( de norte a sur ) y no significa el orden de abundancia.

Cabe hacer incapié en que estas áreas son las más abundantes actualmente, pero como los mantos sufren profundas fluctuaciones en extensión y densidad, tanto estacional como anualmente, esto pudiera no ser cierto algunos años más adelante.

Se considera que los cambios ambientales, la acción de fitófagos y los movimientos violentos de masas de agua son las --- principales causas del deterioro de los bancos de sargazo (North 1958,1959)(6); sin embargo en muchos casos, estas fluctuaciones que pueden llegar hasta la desaparición total del manto en una área determinada, son más o menos cíclicas y los bancos terminan por recuperar su extensión a lo largo de los años. No obstante, no es posible generalizar esta afirmación, ya que éstos constitu

yen unidades ecológicas muy complejas, con características particulares de manto a manto y su comportamiento varía notablemente.

Los mantos de sargazo ocurren fundamentalmente en áreas de fondo rocoso, creciendo fuertemente adheridos a las rocas o a cualquier objeto duro más o menos estable.

Los bancos se extienden desde aguas muy someras (2 a 3 m), hasta los 25 m de profundidad dependiendo de la transparencia de las aguas, pero típicamente siguen la isobata de 18 m.

Las plantas de *Macrocystis* formadas por un número muy variable de tallos largos no ramificados: de 50 a 100 aproximadamente (North 1969)(6) y con un órgano de fijación común; alcanzan hasta una longitud de 30 m o más, y sus frondas superiores e mergen a la superficie flotando y entrelazándose con frondas de plantas vecinas, lo que da lugar a una gruesa capa vegetal que se extiende cubriendo en ocasiones áreas de varios kilómetros cuadrados. Esta capa vegetal es la parte disponible del recurso para su explotación.

*Macrocystis*, como todas las algas pardas, presenta una alternancia de generaciones (7,8); en cuyo ciclo de vida, la planta macroscópica produce las esporas en hojas fértiles especiales: los esporofilos. Estas esporas germinan y forman el gametofito microscópico, el cual libera las gametas masculina y femenina. De la unión de estas células o gametas se produce el esporofito, completando el ciclo.

La planta macroscópica comienza a ser visible a las 4 ó 6 semanas (North y Neushul, 1968)(6) y más o menos a los 4 meses a

canzan la superficie del mar. Las plantas son perennes y presentan el más alto ritmo de crecimiento registrado para cualquier planta: 50 cm/día, según Clendenning (9).

Uno de los factores que más severamente actúa limitando la distribución y existencia de los mantos de sargazo es la temperatura. En términos generales, temperaturas entre 20 y 25 °C son limitantes para los mantos de la parte norte de la península y hasta los 26 °C en la parte sur (North,1957)(6).

La figura 3.2 muestra una planta de *Macrocystis pyrifera*.

### 3.1.3 Explotación y cosecha del sargazo.

En el caso de las algas cafés, esta explotación consiste únicamente en la recolección de las algas, ya que toda la producción en México es exportada a los Estados Unidos de Norte América y vendida a la empresa Kelco, División de Merck & Co. -- Inc., quien posteriormente vende a México el ácido algínico y sus sales, productos extraídos de las algas.

La explotación de los mantos se realiza en las costas de Baja California (11), por medio de un barco de diseño especial llamado "El Sargacero", propiedad de la empresa Productos del Pacífico S.A. quien tiene concesionados los mantos que ocupan el área comprendida entre Islas Coronado e Isla San Martín.

Los mantos elegidos para su corte son aquellos de mayor extensión y densidad; y cuya proximidad hace más económica la o

FIGURA 3.2. ALGA MACROCYSTIS PYRIFERA.



La figura A (1/64 tamaño natural) muestra el alga gigante en su hábitat, con sus frondosas ramas ascendiendo hasta la superficie del mar. La figura B (1/4 tamaño natural) muestra el detalle de una hoja con su flotador con gas en su base.

peración.

La explotación se ha efectuado sólo en la zona norte de Baja California. Se ha reportado (12) que el total de la biomasa sujeta a cosecharse anualmente alcanza las 60,000 - 70,000 toneladas húmedas lo que permite asegurar el abastecimiento de materia prima para un proceso de extracción en el país.

El tiempo de cosecha del alga se realiza según la época del año, ligado fundamentalmente a la abundancia del producto, pero en promedio, la cosecha toma entre 6 y 7 horas al día, con un promedio diario de 400 toneladas húmedas, efectuándose sólo dos cortes por semana ya que únicamente se cosecha la cantidad de alga que se va a vender (13).

El producto al ser cortado recibe una aspersion de solución de formol al 10 % para evitar su descomposición mientras el barco llega a descargar al puerro de San Diego, California.

#### 3.1.4 Análisis del alga *Macrocystis pyrifera* (Parcialmente seca)

Un análisis químico típico (14) del alga *Macrocystis pyrifera* se presenta en la tabla 3.1.

TABLA 3.1. ANALISIS DEL ALGA MACROCYSTIS PYRIFERA.

HUMEDAD		10 - 11	%
CENIZAS		33 - 35	%
FIBRA CRUDA (CELULOSA)		5 - 6	%
GRASAS (EXTRACTO DE ETER)		6 - 7	%
ALGIN , MANNITOL Y OTROS			
	CARBOHIDRATOS	39.8 - 45	%
POTASIO	9.5 %	BARIO	NO DETECTADO
SODIO	5.5 %	COBALTO	NO DETECTADO
CALCIO	2.0 %	NIQUEL	NO DETECTADO
ESTRONCIO	0.7 %	ZINC	NO DETECTADO
MAGNESIO	0.7 %	SELENIO	NO DETECTADO
HIERRO	0.08 %	TITANIO	NO DETECTADO
ALUMINIO	0.025 %	CLORO	11 %
LITIO	0.01 %	SULFURO	1.0 %
RUBIDIO	0.001 %	NITROGENO	0.9 %
COBRE	0.003 %	FOSFORO	0.29 %
CROMO	0.0003 %	YODO	0.13 %
MANGANESO	0.0001 %	BORO	0.008 %
PLATA	0.0001 %	BROMO	0.0002 %
VANADIO	0.0001 %	FLUOR	NO DETECTADO
PLOMO	0.0001 %	ARSENICO	NO DETECTADO

## 3.2 ACIDO ALGINICO - ALGINATO DE SODIO.

### 3.2.1 Introducción.

El algin es un coloide del alga marina (ficocoloide) extraido por álcalis (15), que se encuentra en todos los miembros de la clase Phaeophyceae, como un componente estructural de la pared celular en forma de una mezcla insoluble de sales de calcio, magnesio, sodio y potasio del ácido algínico.

En 1883, el químico inglés E.C.C. Stanford reportó que --tratando ramas de Laminaria con carbonato de sodio se obtenía una masa gelatinosa que al evaporarla hasta secarla presentaba --"una apariencia parecida a la goma de tragacanto". A esta sus--tancia, su descubridor le dió el nombre de "algin", derivado de la palabra alga. Este término se utiliza para llamar a la sus--tancia "in situ" de la planta. También se le conoce como: ácido algínico, alginato de sodio, alginatos solubles o compuestos algínicos en general. Como el principal compuesto algínico es el alginato de sodio así como el inestable ácido algínico, el nombre algin se ha ido intercambiando comúnmente con el de alginato de sodio.

Desarrollos en las técnicas de hidrólisis, separación y análisis del ácido algínico (16,17), han permitido determinaciones precisas de la composición del mismo.

La presencia de tres tipos de segmentos de polímeros ha sido mostrada por una hidrólisis media ácida, hecha por Haug (18). Un segmento consiste esencialmente de ácido D-mannurónico (-M-M-M-M-); un segundo segmento consiste esencialmente de ácido L-gulurónico (-G-G-G-G-) y un tercer segmento consiste en residuos alternados de ambos ácidos (-M-G-M-G-) ocurriendo todos en la misma molécula.

Los compuestos más provechosos (19) en una descripción general de los alginatos son: el ácido algínico, mezclas del ácido algínico con algunos metales y bases orgánicas y algunos derivados orgánicos.

Varios tipos de alginato de sodio con diferentes grados de pureza y polimerización son el principal producto de la manufactura de alginatos. Sus usos, que cubren un campo muy amplio, dependen en gran manera de sus propiedades espesantes, gelificantes, emulsificantes, estabilizantes, formación de geles y películas.

Otros alginatos solubles tienen propiedades similares y son usados en ciertas aplicaciones específicas.

Los alginatos insolubles son comúnmente obtenidos por precipitación a partir de soluciones de alginatos solubles, frecuentemente en forma de gel, los cuales pulverizados en seco son muy provechosos y también son utilizados como películas y filamentos.

Las industrias a las que está ligada la producción de alginatos son básicamente: alimentos, farmacéutica, cosméticos, repostería, textil, hule, dental, médica, cerámica, papel y otras.

El algin se vende generalmente como un polvo blanco y algunas veces como una pasta; éste último es un producto de algin crudo que contiene celulosa y otras impurezas del alga.

### 3.2.2 Propiedades y reacciones del ácido algínico y alginatos.

El ácido algínico (15) es insoluble en frío y muy poco soluble en agua hirviendo. Estando húmedo es capaz de absorber varias veces su peso en agua; pero se vuelve muy duro, calloso y resistente a los solventes. Es insoluble en alcohol, éter y glicerol. No reduce la solución de Fehling, pero rápidamente forma sustancias reductoras si se seca a 100 °C ó si se hierve con ácido diluído. Su actividad óptica es alta, con valores rotacionales que varían de  $-132.6^\circ$  a  $169.2^\circ$ , dependiendo de diferentes manejos. Es un ácido débil, pero suficientemente ácido para liberar  $\text{CO}_2$  de soluciones carbonatadas. Tiene un equivalente teórico de neutralización de 176.

El ácido algínico y la mayoría de sus sales de metales di y polivalentes son insolubles.

Las sales alcalinas del ácido algínico, así como las sales de magnesio, amonio y "aminas pequeñas" son solubles en agua.

Los alginatos solubles son coloides extremadamente hidrofílicos y forman soluciones altamente viscosas con bajas concentraciones. Por ejem.: una solución al 1 % de alginato de sodio-

puede tener una viscosidad de 1,000 cp a 17 °C. La viscosidad de estas soluciones varía considerablemente con los métodos de manufactura.

El pH del alginato de sodio resultante de la combinación estequiométrica del ácido algínico y el hidróxido de sodio es de 7.7 aproximadamente. En la industria es práctico emplear algín con un rango de pH entre 4 y 10. Abajo de pH de 4 el ácido algínico precipita, mientras que arriba de 10 pierde viscosidad y se vuelve inestable.

Incrementos de temperatura reducen la viscosidad de las soluciones algínicas, pero no causan una depolimerización importante abajo de los 50 °C.

### 3.2.3 Determinación de alginatos.

Los alginatos son polisacáridos y para determinar la presencia de cualquier especie de éstos se puede utilizar un método convencional analítico (21,22). Para esto, efectuar la hidrólisis ácida y medir el monosacárido de nuestro interés será suficiente si se tiene un estándar del polisacárido relevante con el que se pueda calibrar el método.

En muchos casos, una reacción de condensación coloreada se puede aplicar directamente a soluciones acuosas del polisacárido.

Los alginatos se han detectado directamente en extractos de fibras textiles por la reacción de cloruro férrico y orcinol;

pero este método no es aplicable a alimentos por lo que el método de ácido urónico o el método fenol-sulfúrico son preferibles. A continuación se describen estos tres métodos para la determinación de alginatos.

#### Reacción de Orcinol / Cloruro férrico.

El orcinol reacciona con azúcares en ácido fuerte. En ácido sulfúrico todos los carbohidratos reaccionan para dar un producto coloreado y la reacción ha sido utilizada para dar un método para carbohidratos totales. El procedimiento descrito es una modificación al método de Mejbaum hecha por Albaum y Umbreit, con lo cual el campo de color en las pentosas es mucho mayor que el de las hexosas.

#### Reactivos:

Orcinol 10 % ( peso / volúmen ) en etanol.

Cloruro férrico / HCl 0.1 % ( peso / volúmen ). Cloruro férrico-anhidro en ácido clorhídrico concentrado R.A.. Estos dos reactivos se mezclan en una proporción de 1 a 10 ( orcino + ácido ) inmediatamente antes de usarse.

#### Estándar de pentosa:

Una solución de arabinosa ( 1 % ( peso / volúmen ) en ácido benzoico saturado ) se diluye para dar 2, 5 y 10 microgramo / ml de estándares.

#### Determinación:

Los testigos y estándares se deben hacer para cada muestra problema. Es conveniente realizar la reacción en tubos con tapón. -

Pipetee 3 ml de muestra en un tubo y añada 3 ml de reactivo orcinol /  $\text{FeCl}_3$  /  $\text{HCl}$ . Mezcle y ponga a baño María por 45 min., enfríe y mida la absorbancia a 670 nm. El color es estable.

#### Comentarios:

La homogeneidad de calentamiento es esencial. Las hexosas dan aproximadamente el 5 % del campo de color de las pentosas y los valores de pentosas deben ser corregidos por las hexosas presentes en esta base.

#### Reacción de carbazol ( Ácidos urónicos ).

El método original de Dische para el carbazol ha sido sujeto a modificaciones y él mismo ha descrito un sinnúmero de variantes que nos permiten medidas cualitativas y parcialmente cuantitativas de diferentes ácidos urónicos. El procedimiento descrito es el de Bitter y Muir.

#### Reactivos:

Borato/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  . 0.025 M tetraborato de sodio. 10  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -- concentrado (R.A.).

Carbazol. 0.0125 % (peso/volumen) en etanol absoluto. Este reactivo se debe guardar en la obscuridad a 0-4 °C, donde es estable hasta por 6 meses.

#### Estándar de ácido urónico:

La galacturonolactona es un estándar apropiado. El reactivo 1 % (peso/volumen) en ácido benzoico se diluye para dar estándares de 4 - 40 microgramo/ml.

#### Determinación:

Pipetee 5 ml de Borato/ $H_2SO_4$  en un tubo con tapón y enfríe a -- 4 °C. Agregue 1 ml de solución de prueba y mezcle suavemente. - Caliente el tubo a baño María por 10 min. y enfríe a temperatura ambiente. Agregue 0.2 ml del reactivo carbazol y mida la absorbancia a 530 nm. El color es estable cerca de 16 horas.

#### Comentarios:

Se pueden generar colores extraños por iones cloruro y muchas - sustancias orgánicas darán un color café poco específico con el ácido. En este caso, es necesario hacer una corrida con y sin - carbazol. Los ácidos galacturónicos y gulurónicos dan un campo de color idéntico, pero los ácidos idurónicos dan sólo un 83 % del color del campo.

#### Reacción Fenol / Sulfúrico.

Virtualmente todos los carbohidratos ( azúcares simples, oligo- sacáridos, polisacáridos y sus derivados, incluyendo los éteres metílicos ) reaccionan con este reactivo y producen un color es- table. El ácido fuerte reacciona con todos los polvos de polisa- cáridos y es importante excluir la posibilidad de contaminantes en los aparatos como fibras de celulosa de papel, etc..

#### Reactivos:

Fenol redestilado. 50 gr disueltos en agua y llevados a 1 lt.

Acido sulfúrico concentrado R.A., algunos batches en el ácido - nos darían valores elevados de testigo y colores raros. Esto se puede evitar usando reactivos de grado microanalítico.

#### Determinación:

Los testigos y estándares se deben repartir con cada batch de muestra problema.

Pipetee 2 ml de solución problema en un tubo, agregue 2 ml de fenol y mezcle. Agregue 5 ml de  $H_2SO_4$  de una pipeta de escurrimiento rápido al tubo y mezcle rápidamente. El tubo se debe de agitar mientras se adiciona el ácido y es necesario un procedimiento uniforme para todas las muestras. Después de 10 min. agite de nuevo y póngalos en un baño de agua a 25 - 30 °C durante 20 min.. El color producido es estable por varias horas y tiene un máximo de 490 nm para hexosas y 480 nm para pentosas, ácidos urónicos y derivados metilados.

Comentarios:

El método es simple, rápido y sensible; dando resultados reproducibles. El reactivo es barato y estable para una solución dada. Requiere sólo de una curva estándar para cada azúcar. El color producido es estable y no es necesario poner especial atención en el control de las condiciones.

#### 3.2.4 Precipitación de alginatos sin cambio químico.

La precipitación (19) se realiza generalmente para la formación de un alginato insoluble en agua; estas sustancias se pueden precipitar sin cambio químico.

La precipitación puede llevarse a cabo con moderadas o altas concentraciones de algunos electrolitos simples, pero --

cuantitativamente el efecto de diferentes sales sobre los alginatos es difícil de entender. Por ejemplo: ciertos tipos de alginato de sodio son precipitados con una solución 1 N (5.8 gr / 100 ml) de cloruro de sodio, pero se disolverán en una solución 3 N (21.3 gr/100 ml) de sulfato de sodio.

La cantidad de sal requerida para la precipitación es diferente dependiendo de la sal y de los siguientes factores:

- a) El grado de polimerización del alginato. Polímeros grandes - son precipitados con concentraciones bajas de sal.
- b) La estructura de bloque del alginato.
- c) La concentración del alginato. La alta concentración de alginato requiere una menor concentración de sal para inducir la -- precipitación.
- d) La presencia de calcio u otros cationes en cantidades pequeñas que no provoquen la insolubilidad del alginato en agua.

Cuando la precipitación se realiza con la cantidad mínima de sal para ello, la precipitación puede tomar varios días y se muestra por una gelificación gradual de la solución; concentraciones altas de la sal dan inmediatamente un precipitado floculado o una masa gelatinosa de partículas.

Cuando la precipitación toma lugar sin reacción química, - el precipitado se puede redisolver diluyéndolo en agua.

Los alginatos son esencialmente sustancias hidrofílicas y los alginatos simples son insolubles en solventes no acuosos comunes. La adición de líquidos miscibles en agua, como el etanol; en soluciones acuosas de casi todos los alginatos, causarán la-

precipitación.

La cantidad de líquido que se puede agregar sin causar precipitación depende de la base con que esté combinado el ácido alginico. De esta forma, el alginato de sodio se precipita por la adición de 20 a 30 % de alcohol.

En todos los casos, la cantidad de líquidos no acuosos que se deba adicionar para lograr la precipitación del alginato depende del grado de polimerización del alginato y de su concentración en la sal.

La presencia de calcio en un alginato soluble, disminuye su sensibilidad a la precipitación.

### 3.2.5 Usos de los alginatos.

El propósito de esta sección no es el de describir los usos de los alginatos en sus aplicaciones particulares, sino indicar los principios generales con que se puede seleccionar un alginato y ayudar a la elección de un tipo específico a partir de muchas cualidades comercialmente provechosas.

Un sumario de los usos comunes de alginatos (19,20) de un extenso campo de productos con alguna indicación de sus propiedades se presenta en la tabla 3.2.

TABLA 3.2. PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES DE ALGINATOS.

PROPIEDAD	APLICACION	CUALIDAD
Poder espesante	-Controlar la viscosidad de productos alimenticios como salsa y jarabes.	Son digeribles.
	-Espesar cremas cosméticas y lociones.	Inofensivo a la piel.
	-Detergentes líquidos y shampoos.	
	-Pastas de tintes textiles.	Fácilmente lavables.
	-Hules y latex así como algunos adhesivos.	La penetración en telas y papel es controlable.
	-Espesar agua para incendios.	No corrosivos.
Propiedad coloidal	-Estabilizador de helados.	Verifica las fases.
	-Estabiliza la espuma de cerveza.	
	-Suspende los sólidos en bebidas de fruta.	
	-Estabiliza emulsiones comestibles: aderezos de ensaladas.	
	-Estabiliza cremas artificiales.	Da un batido rápido.
	-Evita la separación de líquidos en pastas dentríficas.	
	-Acrema el hule latex.	Estabilizador.

Formación de películas y-fibras.	-Fundas de salchichas. -Hilaza de alginato de sodio. -Fibras de sodio-calcio.	Digèrible e higiènica Fácilmente soluble. Hemostática absorbible
Formación de geles.	-Postres de leche. -Gelatinas y confitería. -Comida para animales. -Frutas reformadas. -Material para impresiones -- dentales. -Preparaciones cosméticas y - farmacéuticas semisólidas.	Coagula en frío.  Puede usarse en frío.
Formación de películas en superficies, incluyendo a <u>a</u> glutinantes.	-Aglutina tabletas. -Barreras impermeabilizantes. -Dimensionar torceduras texti <u>l</u> es. -Aditivos de recubrimiento de papel y superficies porosas. -Desmoldante. -Aglutinantes temporales.	Se desintegran en agua  Fácilmente lavables.  Control de penetración  Se destruyen con fuego
Intercambio-básico y --reacciones -químicas.	-Separaciones analíticas. -Purificación de bases. -Sales de bases fisiológica-- mente activas. -Con Sr evita absorción en <u>g</u> ases.	Usos medicinales.  No remueve el calcio.

### 3.2.6 Productos sucedáneos del algin.

Los coloides hidrofílicos o hidrocoloides más comúnmente - conocidos como "gomas", son polímeros de alto peso molecular que se disuelven o dispersan en agua proporcionando efectos espesantes y gelificantes.

El uso comercial de estas gomaz, de las cuales los alginatos forman parte; está basado en la habilidad que presentan para alterar las propiedades básicas del agua.

Entre los compuestos de este tipo más utilizados se encuentran los siguientes:

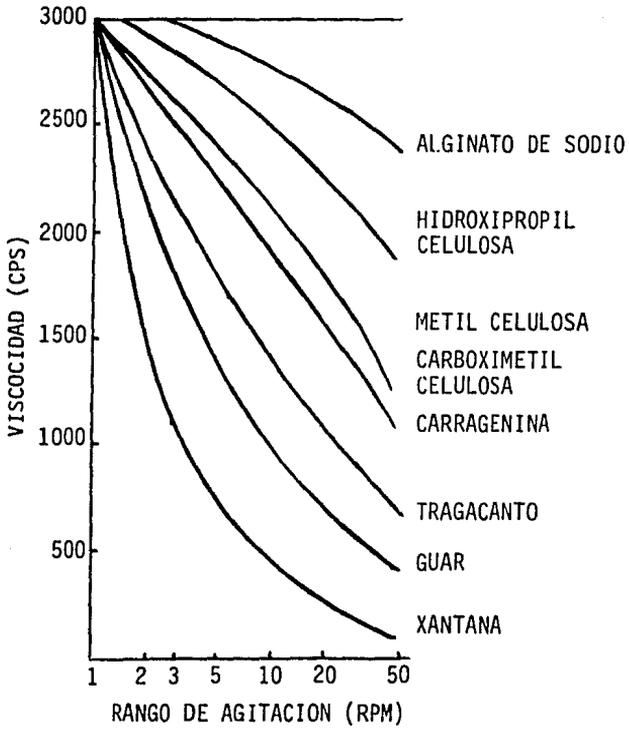
Goma tragacanto	Carboximetilcelulosa
Goma de semilla de tamarindo	Hidroxipropilcelulosa
Goma xantana	Metilcelulosa
Goma guar	Pectina
Goma karaya	Carragenina

La utilización y aplicación de cada una de ellas se basa en sus propiedades específicas de cada una de ellas, características deseadas en un producto y disponibilidad de los productos.

En algunos casos, la combinación de dos tipos diferentes de gomaz da origen a una nueva propiedad en la solución que la aporta individualmente por cada uno de ellos.

Por medio de la caracterización reológica de soluciones de estos hidrocoloides se obtiene una base de su comportamiento y se puede predecir una relación entre ellos. La gráfica 3.1 muestra comparativamente el comportamiento de algunos de ellos en su

viscoidad con respecto a la velocidad de agitaci3n (20).



GRAFICA 3.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION SOBRE LA VISCOSIDAD DE ALGUNAS GOMAS EN SOLUCION.

### 3.3 PROCESOS DE EXTRACCION DE ALGINATO DE SODIO.

#### 3.3.1 Introducción.

La preparación comercial del algin (23,24) se basa en el principio de que el algin natural es, probablemente, una combinación de alginato de calcio y ácido algínico, insoluble en agua; pero que es fácilmente transformado a alginato de sodio -- (soluble) por medio de una solución de sosa. El alga es entonces digerida en una solución de carbonato de sodio o una solución de hidróxido y se separa el licor resultante del residuo - precipitándose el ácido algínico con la adición de una sal metálica fuerte.

Para facilitar la purificación y el blanqueo se puede adoptar un procedimiento intermedio que involucra la precipitación del alginato de calcio antes de precipitar el ácido.

Como el ácido algínico es un poco inestable, el alginato de sodio es generalmente el producto manufacturado. Simplemente disolviendo el ácido en una solución de carbonato de sodio, se obtiene el alginato de sodio. Otras sales como el alginato de amonio o de calcio también se producen industrialmente.

El alginato de sodio se comercializa con diferentes grados de pureza: en "crudo" (con celulosa y residuos orgánicos) y altamente purificado, según sean los requerimientos.

### 3.3.2 Proceso Primario.

En el proceso húmedo original de Stanford (25), el algin era obtenido como subproducto en la fabricación del yodo y del potasio, que permitía a las fábricas escocesas utilizar las algas como materia prima para competir con la industria del yodo norteamericano.

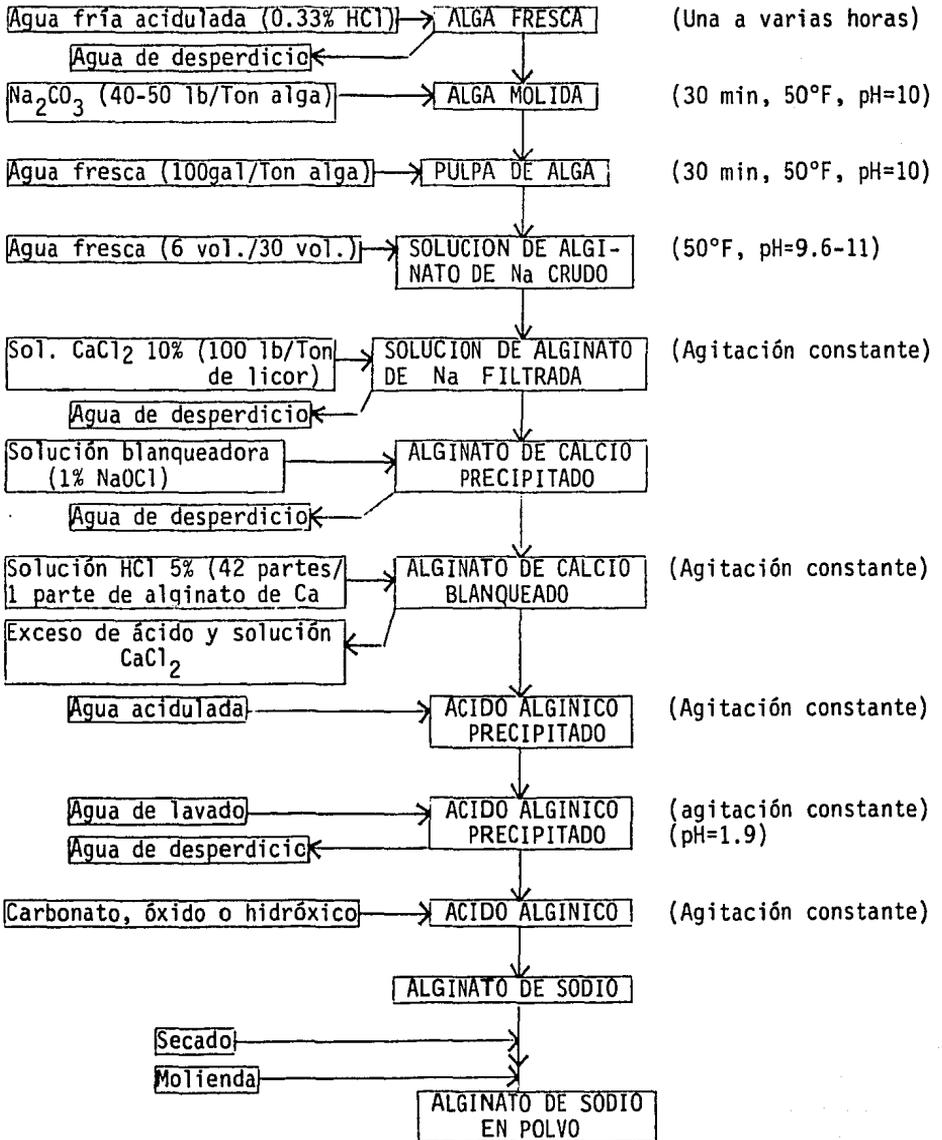
Después de un tratamiento con agua fría, el alga Laminaria se digiere por 24 horas con un décimo de su peso en carbonato de sodio. La masa viscosa resultante se filtra por bolsas de lino grueso. Se agrega ácido sulfúrico o clorhídrico y el ácido algínico precipita como una masa gelatinosa de color gris claro. El ácido se lava, prensa y seca y constituye el producto primario del proceso Stanford. El producto se puede vender así o como la sal de sodio, calcio o amonio; hechas disolviendo el ácido en el carbonato correspondiente.

El proceso original de Stanford ha sido mejorado por varios investigadores de diferentes países. En Estados Unidos de Norte América existen al presente dos procesos patentados. Uno de éstos representado por el proceso frío de Green (26) de la costa del Pacífico y el otro por el proceso de Le Gloahec-Herter (27-30) del Atlántico.

### 3.3.3 Proceso frío de Green.

El proceso Green se caracteriza porque se lleva a cabo a -

FIGURA 3.3. REPRESENTACION EN DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO FRIO DE GREEN PARA LA MANUFACTURA DE ALGIN.



la relativa baja temperatura de 50 °F (10 °C).

El alga fresca *Macrocystis pyrifera* es lixiviada por algunas horas en ácido clorhídrico para reducir el contenido de sales, después es drenada y cortada. El alga macerada es entonces digerida con una solución de sosa a un pH = 10. Se produce una masa gelatinosa, la cual es redigerida con más sosa y desintegrada en un molino de martillos. A la mezcla se le agregan 6 volúmenes de agua tratada para evitar dureza. El pH es de 9.6 a 11.0 - aproximadamente. la dilución es para facilitar el filtrado.

Después de la clarificación y filtración, la solución de alginato de sodio es tratada con una solución de cloruro de calcio al 10 % para precipitar el alginato de calcio. El alginato de calcio obtenido es convertido a ácido algínico al tratarlo -- con ácido clorhídrico al 5 %.

El ácido algínico lavado y purificado, puede ser convertido a alginato de sodio u otras sales tratándolo con el correspondiente carbonato, óxido o hidróxido. La sal obtenida se seca por los métodos usuales.

### 3.3.4 Proceso de Le Gloaher - Herter.

El alga *Laminaria* fresca o seca es lixiviada con una solución diluída de cloruro de calcio y lavada para remover la materia soluble como laminaria, manitol y sales. El residuo puede ser nuevamente lavado con ácido clorhídrico diluído para remover

cualquier residuo de sales alcalinas. El alga es entonces digerida a 40 °C (104 °F) por 2 horas con dos volúmenes de una solución de sosa al 4 %, agitando mecánicamente para obtener una pasta homogénea. Esta pasta es diluida con agua y agitada nuevamente, al mismo tiempo que se introduce aire para producir una emulsión. La celulosa asciende y es removida. La solución que contiene el alginato de sodio crudo es decolorada y clarificada por filtración y finalmente tratada con ácido clorhídrico para precipitar el ácido algínico. Este es entonces convertido a la sal de sosa por tratamiento con carbonato metálico, óxido o hidróxido.

### 3.3.5 Proceso propuesto de extracción de alginatos.

El proceso propuesto en este trabajo consiste en un proceso de extracción sólido - líquido ( lixiviación ) por lotes. Es una modificación al proceso patentado de Green (26) con algunas variantes importantes:

- El alga cosechada fresca se seca a la intemperie y se muele.
- Utilización de una bolsa plástica permeable para colocar el alga molida y de esta manera efectuar la extracción del algin.
- Recuperar el alginato de sodio utilizando alcohol isopropílico y etílico.

La justificación de las modificaciones antes mencionadas es la siguiente:

La bolsa plástica permeable se utiliza para eliminar las -

diluciones que son necesarias en el proceso patentado, a fin de facilitar el bombeo y filtración de la pulpa de alga resultante de la digestión.

Con la recuperación del alginato de sodio por medio de alcohol se eliminan las etapas de: precipitación a alginato de calcio ( insoluble ) a partir de la solución de alginato de sodio - obtenida, blanqueado del alginato de calcio, precipitación del ácido algínico a partir del alginato insoluble, convertir éste -- nuevamente a alginato de sodio en solución y por último, secar - esta solución para obtener el alginato de sodio en polvo. Con la utilización del alcohol se precipita y al mismo tiempo se purifica el alginato de sodio obtenido de la extracción, que es el producto deseado; eliminándose con ello, todas las etapas antes mencionadas y los grandes volúmenes de agua necesarios para llevarlas a cabo.

En la literatura, al proceso de extracción sólido-líquido, se le da el nombre de lixiviación para diferenciarlo del proceso de extracción líquido-líquido.

Las dos etapas principales para la obtención de alginato - de sodio a partir de algas marinas implican una lixiviación, por lo cual, en este trabajo se adoptarán los nombres de 1a. lixiviación para señalar la extracción de sales contenidas en el alga - con una solución de HCl, como preparación de ésta para efectuar la extracción del algin y 2a. lixiviación a la etapa de extrac--ción del alginato de sodio con una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

El proceso consta de los siguientes pasos:

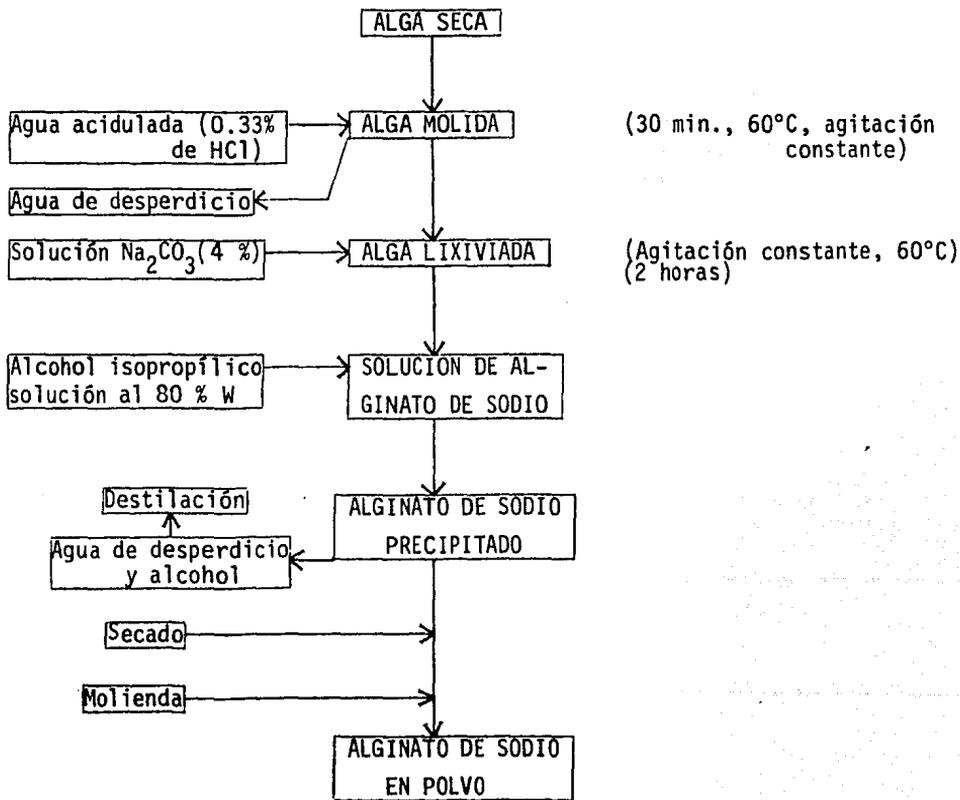
1) SECADO, MOLIENDA Y TAMIZADO DEL ALGA. El alga café (*Macrocystis pyrifera*) se seca a temperatura ambiente hasta que contenga aproximadamente un 10 % de humedad. El alga seca se muele y para efecto de determinar la influencia del tamaño de partícula en la lixiviación, se caracteriza el alga a diferentes diámetros promedio de partícula.

2) 1a. LIXIVIACION. Una muestra del alga molida de un tamaño promedio de partícula conocido se introduce en una bolsa plástica permeable. Esta bolsa se sumerge en un tanque lixivador -- donde se ha colocado una solución al 0.33 % de HCl a fin de reducir las sales contenidas en el alga (Tabla 3.1), como prepara---ción de ésta para efectuar la extracción del algin, de un 35 - 40 % original a un 5 - 15 %, agitando la solución de ácido clorhídrico. El agua de esta primera lixiviación es drenada y desechada.

3) 2a. LIXIVIACION. La extracción del algin se basa en la transformación de la sal mixta insoluble en una sal soluble del polianión, por ejemplo, alginato de sodio. Para ello, la bolsa - con el alga lixiviada se introduce en el tanque lixivador que - contiene ahora una solución al 4 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se agita la solu---ción de carbonato de sodio hasta que se ha extraído todo el alginato contenido en el alga.

4) PRECIPITACION. La bolsa con el alga tratada se desecha y la solución de alginato de sodio obtenida es precipitada con - alcohol isopropílico y/o etílico; efectuándose la operación con - agitación permanente para lograr el mayor porcentaje de recupe-

FIGURA 3.4. REPRESENTACION EN DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO PROPUESTO PARA LA MANUFACTURA DE ALGIN.



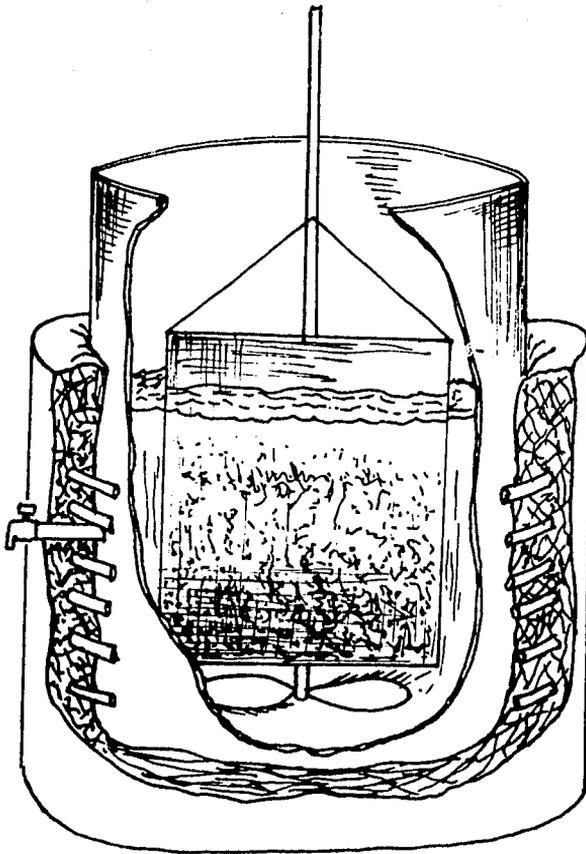


FIGURA 3.5: DIBUJO ESQUEMATICO DEL PROCESO DE EXTRACCION DE ALGIN PROPUESTO EN ESTE TRABAJO.

ración de alginato.

El alginato de sodio precipitado se separa de la solución por centrifugación, se seca y se muele. El alcohol utilizado se recupera de la solución por medio de una destilación.

La figura 3.3 muestra un esquema del proceso de extracción del algin propuesto en este trabajo.

### 3.4 COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR EN EXTRACCION SOLIDO - LIQUIDO.

La lixiviación o extracción sólido-líquido, es la transferencia de solutos de una matriz sólida hacia un fluido adyacente, el extracto. Esta operación unitaria se ha empleado extensamente en la industria alimentaria en situaciones tales como: extracción de azúcar, aceites vegetales, café y té solubles, gelatina, pectina, carragenina, agar y alginatos entre otros hidrocoloides.

La infusión es la transferencia de un soluto de una solución líquida hacia una matriz sólida. Esta operación es usada para transferencia de colores, sabores y curtientes en sistemas alimenticios sólidos.

Las operaciones anteriormente descritas ocurren con bastante frecuencia y son importantes en determinar, por ejemplo, la pérdida de nutrientes durante el procesamiento de alimentos y -

la transferencia de sustancias tóxicas hacia alimentos entre otras.

La transferencia de solutos de una matriz sólida hacia un líquido adyacente, depende en buena parte, de la estructura de la matriz. En el interior de zonas homogéneas estructuralmente, la transferencia de solutos, generalmente ocurre en la dirección que indica el decremento de la concentración del soluto. La velocidad de transferencia de soluto es proporcional al gradiente de concentración.

La transferencia de solutos puede ocurrir por diferentes mecanismos, entre otros; convección y difusión molecular. El mecanismo de convección ejerce influencia en la transferencia de soluto en el extracto. Sin embargo, debido a que en el interior -- del sólido no se puede agitar o causar movimientos convectivos, -- prácticamente no se considera acción alguna de convección sobre la transferencia de solutos en el interior de sólidos.

La convección es relativamente rápida comparada con la difusión. Esto hace que en la mayoría de los procesos de extracción-líquido-sólido, la difusión en el sólido sea la etapa controlante (31,32,33). El número adimensional para transferencia de masa, número de Biot,  $Bi = K m a / D_s$ , indica el grado de control del proceso de difusión en el sólido,  $D_s$ . En el Biot,  $K$  es el coeficiente convectivo de transferencia de masa para el soluto, " $a$ " -- es una característica de dimensión del sólido ( ej.: el radio de una esfera o cilindro, o la mitad del espesor de una placa ), -- " $m$ " se define como el radio de distribución de equilibrio entre-

"y", la concentración de soluto en el extracto y "x", la concentración de soluto en el sólido;  $m = (y / x)_{\infty}$ , (34,35,36).

Si se emplean datos experimentales de extracción para determinar  $D_s$ , el error introducido por no considerar la resistencia externa a la transferencia de masa es aproximadamente igual a  $2/Bi$ . (37). Esto significa que si el Biot es mayor que 200, el error en  $D_s$  debido a la no consideración de la resistencia externa, será menor del 1 %. Para partículas de diámetro muy pequeño, el Biot para tanques agitados será mayor a 1000, pero para extractos fluyendo a través de un lecho de sólidos, el Biot puede ser tan pequeño como 50. (31).

Los factores que influyen  $D_s$  pueden ser examinados a través de diversos enfoques: (1) un enfoque matemático, (2) un enfoque basado en la estructura del sólido y (3) a nivel molecular.

El tratamiento matemático formal se hace a partir de la primera Ley de Fick, que establece que:

$$J_A^* = - D_s \left( \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Donde:  $J_A^*$  = Flujo de difusión del soluto A en la dirección r.

$\frac{\partial x}{\partial r}$  = Gradiente de concentración de soluto en la dirección r.

Matemáticamente, el sólido es tratado como una estructura continua y homogénea en la cual, "x" varía progresivamente.

Una modificación del concepto de la celda de diafragma -- (35,37), se ha utilizado para medir  $D_s$ , cuando el sólido en cuestión puede aproximarse a una estructura continua y homogénea. Sin embargo, la mayoría de los sólidos encontrados en operaciones líquido-sólido, no presentan tales características. -- Por lo anterior, experimentos de extracción o infusión en estado transiente, se efectúan para medir  $D_s$ .

Spaninks (38), reporta una forma general de la segunda Ley de Fick para extracción en estado transiente. la cual puede ser usada para sólidos simétricos.

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} = \frac{1}{r^{\nu-1}} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{\nu-1} D_s \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (2)$$

Donde  $\nu$  es función de la geometría del sólido. Así  $\nu = 1$ , para placa infinita, igual a 2 para cilindro infinito e igual a 3 para una esfera.

Una gran variedad de soluciones para la ecuación (2) se han reportado y presentado por Crank (39). Soluciones a la ecuación (2) utilizando la analogía entre transferencia de masa y calor -- son presentadas por Carslaw y Jaeger (40).

Las soluciones (32) dependen de las condiciones iniciales -- ( ej.: la distribución de "x" dentro del sólido antes de la extracción ), las condiciones en la frontera ( ej.: como varía "x" en la superficie del sólido ) y de la variación de  $D_s$  con respecto a "x". Frecuentemente se asume que  $D_s$  es constante, --

que "x" es uniforme antes de la extracción ( ej.:  $x = x_0$  para  $0 < r < a$  cuando el tiempo de extracción  $\theta = 0$  ) y que  $\frac{\partial x}{\partial r} = 0$  cuando  $r = 0$ . Las condiciones a la frontera que son utilizadas con mayor frecuencia al medir  $D_s$  son: (1)  $x = y/m$  en  $r = a$ , donde "y" es la concentración del soluto en el extracto adyacente y se considera constante, (2) que un volumen fijo de sólido,  $R$ , esté en contacto con un volumen fijo de extracto,  $E$ , de tal manera que el llamado factor de agotamiento,  $\alpha$ , sea constante. El valor de  $\alpha$  es igual a:  $E m / R$  y (3) que las cantidades  $E$ ,  $R$ ,  $m$  sean constantes, pero, solvente fresco es alimentado en  $E$  y parte de  $E$  es drenado a tasas volumétricas iguales.

La condición (2) da origen a la extracción por lotes y la condición (3) a la extracción diferencial.

El esquema de extracción por lotes se ilustra en la figura 3.4, este esquema es el que se utilizó en la determinación experimental del coeficiente de difusión en la extracción del ácido-algínico contenido en las algas *M. pyrifera*.

Esta situación experimental se puede modelar utilizando el caso de difusión de un soluto en un sólido a través de una solución bien agitada de volumen limitado.

Supóngase que una partícula de geometría esférica ocupa un espacio  $r < a$ , donde  $a$  = diámetro promedio de la partícula, en tanto que el volumen de la solución ( excluyendo el espacio ocupado por la esfera ) es  $V$ . La concentración de soluto en la solución es siempre uniforme e inicialmente es igual a  $C_0$ . Asimismo

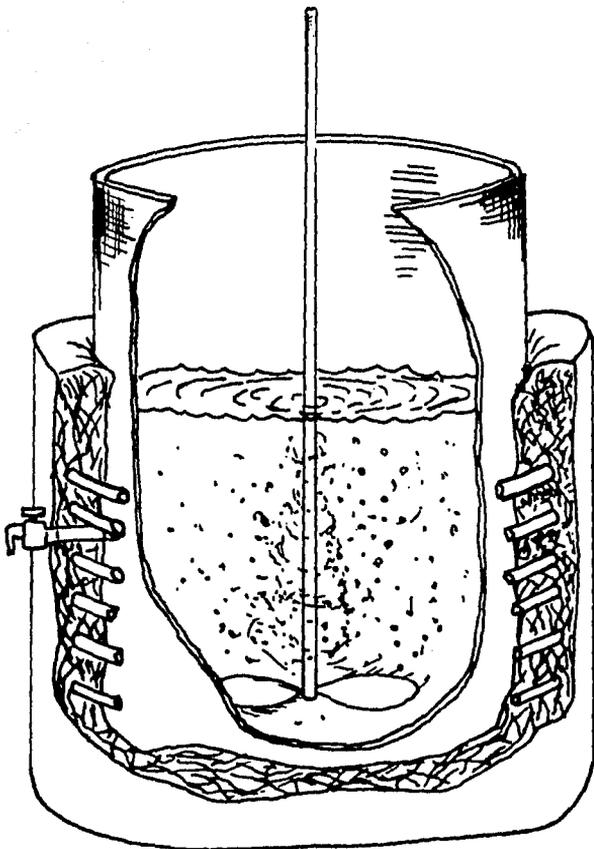


FIGURA 3.6: EXTRACCION DIFERENCIAL.

mo, si se supone que la concentración del soluto en el sólido al tiempo  $t = 0$  es uniforme, la cantidad total de soluto  $M_t$  en la esfera después de un tiempo  $t$ , es expresada como una fracción de la cantidad correspondiente después de un tiempo infinito o la concentración de equilibrio (39,41) por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \alpha (\alpha - 1) \exp(-D_s q_n^2 t / a^2)}{9 + 9 \alpha + q_n^2 \alpha^2} \quad (3)$$

donde las " $q_n$ " son las raíces (no-cero) de:

$$\tan q_n = \frac{3 q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (4)$$

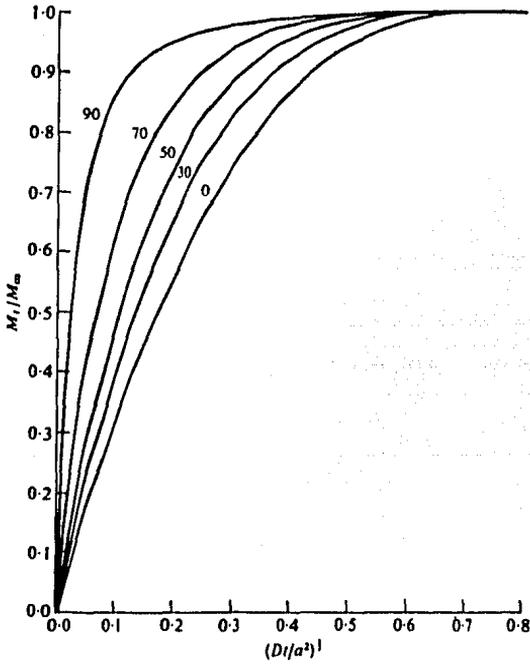
y  $\alpha$  es la razón de los volúmenes de solución y esfera, esto es:

$$\alpha = \frac{3 V}{4 \pi a^3} \quad (5)$$

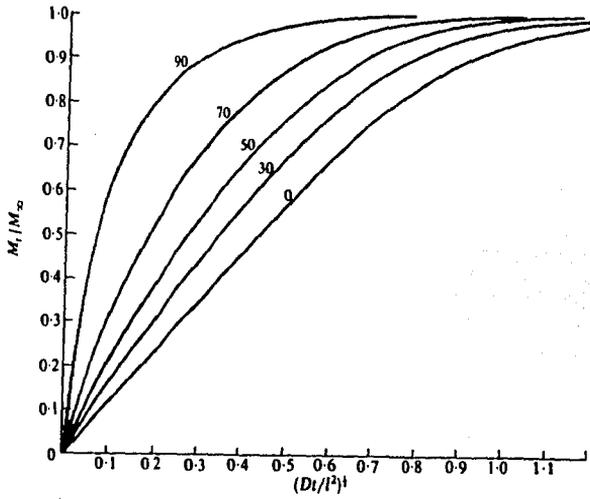
Crank (39) reporta valores de  $q_n$  para diferentes valores de  $\alpha$ . Al mismo tiempo, presenta una solución gráfica de la ecuación (3). Esta solución gráfica la presenta el autor para una geometría de esfera y una de placa plana; ambas en función de la fracción final de soluto difundida, que en los dos casos se define como:

$$\text{Fracción final de soluto difundida} = \frac{1}{1 + 1/\alpha} \quad (6)$$

Las soluciones gráficas para cada uno de los casos se presentan en las gráficas 3.1 y 3.2 .



GRAFICA 3.2. SOLUCION GRAFICA DE LA ECUACION DE FICK PARA LA DIFUSION DE UN SOLUTO, PRESENTADA POR CRANK; ASUMIENDO GEOMETRIA DE ESFERA PARA EL SOLUTO, EL CUAL SE DIFUNDE EN UNA SOLUCION AGITADA DE VOLUMEN LIMITADO. LOS NUMEROS DE LAS CURVAS CORRESPONDEN AL PORCENTAJE FINAL DE SOLUTO DIFUNDIDO (39).



GRAFICA 3.3. SOLUCION GRAFICA DE LA ECUACION DE FICK PARA LA -  
 DIFUSION DE UN SOLUTO, PRESENTADA POR CRANK; ASU-  
 MIENDO GEOMETRIA DE PLACA PLANA PARA EL SOLUTO, -  
 EL CUAL SE DIFUNDE EN UNA SOLUCION AGITADA DE VO-  
 LUMEN LIMITADO. LOS NUMEROS DE LAS CURVAS CORRES-  
 PONDEN AL PORCENTAJE FINAL DE SOLUTO DIFUNDIDO.  
 Ref.: (39).

### 3.5 ESTUDIO DE MERCADO INTERNO Y EXTERNO DE LOS ALGINATOS.

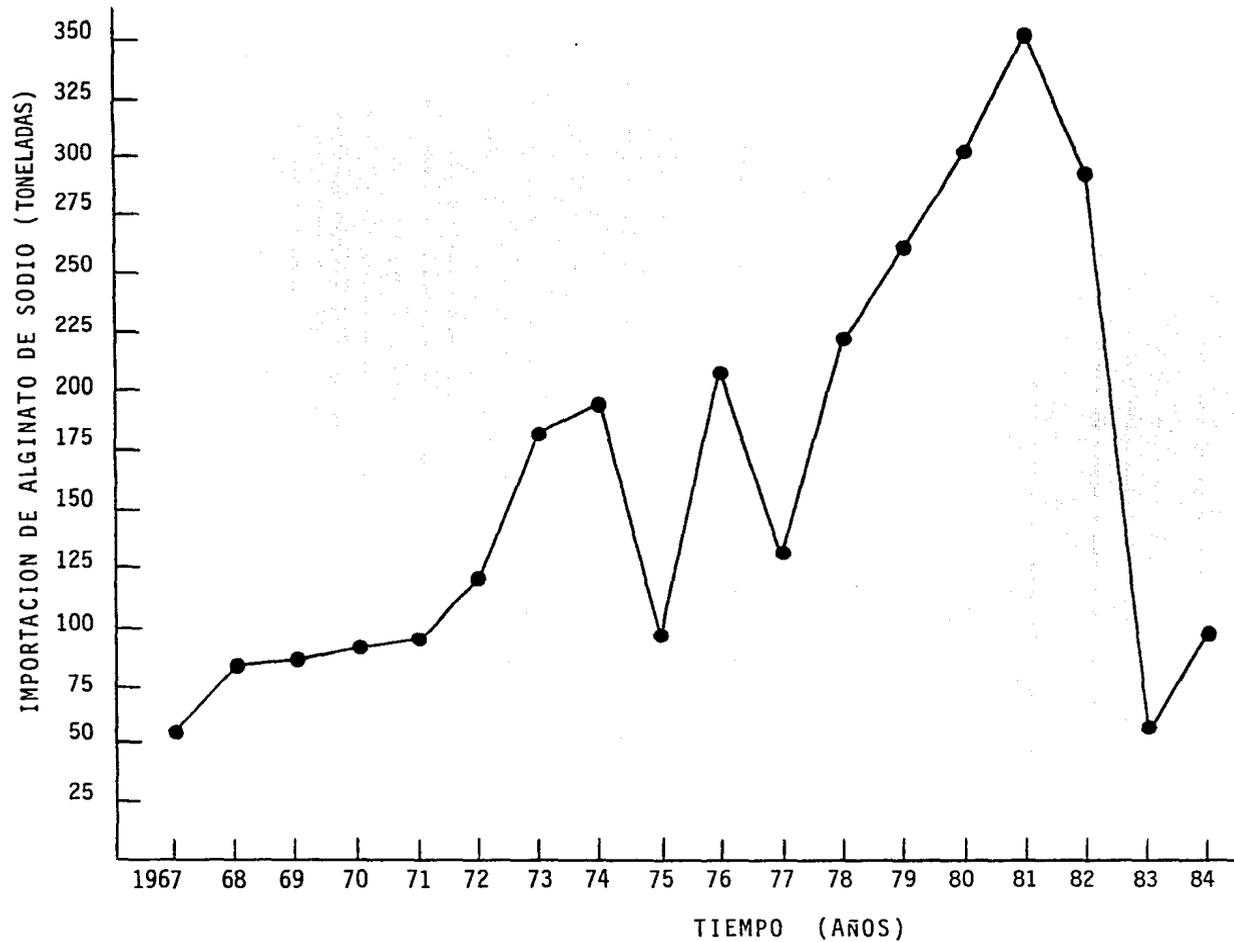
#### 3.5.1 Importaciones de alginatos en México.

La única fuente de abastecimiento de alginatos en México para las industrias que lo requieren es la importación, ya que no existe una producción nacional de estos productos.

El volumen de las importaciones de alginatos en su mayor parte corresponde al alginato de sodio. A continuación se presenta una tabla de los volúmenes importados de ácido algínico y de sus sales más utilizadas y el porcentaje de cada uno de ellos con respecto al total de las importaciones realizadas en el período correspondiente a enero - diciembre del año 1984. Estos datos fueron proporcionados por la Secretaría de Comercio Exterior y Fomento Industrial (53) en el mes de marzo de 1986.

PRODUCTO	VOLUMEN (Kg bruto)	PORCENTAJE (%)
Alginato de sodio	98,039	63.75
Alginato de potasio	22,877	14.78
Alginato de propilenglicol	30,146	19.48
Acido algínico	3,675	2.37

GRAFICA 3.3. IMPORTACION DE ALGINATO DE SODIO POR MEXICO.



Actualmente, la mayor parte de las importaciones es de los Estados Unidos de Norteamérica y el resto de países como: Reino Unido, República Federal de Alemania, Bélgica-Luxemburgo, Francia, Venezuela, España y otros.

La gráfica 3.3 muestra los volúmenes de alginato de sodio importados en el período comprendido entre los años 1967 a 1984. Estos valores no reflejan directamente las necesidades de consumo del país, ya que debido a la inestabilidad económica de éste en los últimos años ha provocado descensos considerables en los volúmenes de importación del producto.

### 3.5.2 Costo de los alginatos.

Los alginatos pagan el 40 % de impuesto por derechos de importación sobre el precio de factura, un costo adicional del 3 % sobre el impuesto de derecho de importación y un 2 % sobre el valor de la factura para el fomento a la exportación.

En el año de 1985 se llevó a cabo un acuerdo de complementación en importaciones y exportaciones de México con los siguientes países: Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Ecuador, Perú, Paraguay, Uruguay y Venezuela; por medio del cual, importando el producto de cualquiera de estos países, el impuesto sobre derechos de importación es de un 10 % sobre el valor de factura en lugar del 40 % mencionado anteriormente (53).

En la tabla siguiente se muestra el valor en dólares de las-

importaciones de alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de propilenglicol y ácido algínico de los años 1980 a 1984.

VALOR (DOLARES)

PRODUCTO	1980	1981	1982	1983	1984
Alginato de sodio	1,921,264	2,837,193	2,638,846	424,814	802,945
Alginato de potasio	135,264	90,321	109,144	62,310	267,905
Alginato de propilenglicol	192,378	190,378	112,668	18,868	340,699
Acido algínico	20,402	26,931	36,125	12,297	32,272

Con respecto a la variación que ha sufrido el precio del alginato de sodio en los últimos años, se calculó el costo del producto en base a los volúmenes importados con respecto al valor de éstos; obteniéndose los siguientes valores:

ALGINATO DE SODIO

AÑO	PRECIO POR Kg BRUTO (DLS.)
1980	7.21
1881	8.12
1982	9.30
1983	7.80
1984	8.19

El precio actual del alginato de sodio en el mercado en México se encuentra alrededor de \$4,000.00 el Kilogramo.

### 3.5.3 Principales industrias consumidoras de algin en México.

Como se puede observar en base a lo expuesto en la sección 3.2.5 de este capítulo con respecto a los usos y aplicaciones industriales del algin, tiene un campo muy amplio, por lo cual, -- las industrias que lo emplean también son muy variadas; presentándose el caso de que algunas de ellas, además de utilizarlo para consumo propio, se encargan de distribuirlo a otras industrias.

En la tabla 3.3 se presenta una lista de algunas de las --- principales industrias consumidoras y distribuidoras de algin en México.

### 3.5.4 Mercado externo de los alginatos.

En el mercado internacional el algin hizo su aparición a principios de siglo, pero hasta la década de los años treinta -- fué cuando las compañías productoras de alginatos se interesaron en su desarrollo, siendo una consecuencia directa de esto el incremento en su demanda.

Los Estados Unidos de Norteamérica por medio de su compañía

TABLA 3.3. PRINCIPALES INDUSTRIAS CONSUMIDORAS Y DISTRIBUIDORAS DE ALGINATOS EN MEXICO.

1. Dromex, S.A.
2. Química Farmacéutica Latina, S.A.
3. Compañía Medicinal La Campana, S.A.
4. Aplicaciones Farmacéuticas, S.A.
5. Vitadrog, S.A.
6. Compañía Comercio Exterior, S.A.
7. Mead Johnson México, S.A. de C.V.
8. Anderson Clayton Co., S.A. de C.V.
9. Johnson & Johnson de México, S.A.
10. Laboratorios Takeda de México, S.A.
11. Sandoz México, S.A. de C.V.
12. Cremería Chantilly, S.A.
13. Ciba-Geigy, S.A.
14. Provequím, S.A. de C.V.
15. Lacto Productos La Loma, S.A.
16. American Dental Products, S.A.
17. Acabados Textiles de México, S.A.
18. Industria Lechera, S.A.
19. Anchor, S.A.
20. Empresa Industrial Guadalajara, S.A.
21. Denver Equipment Co., S.A.
22. Dentsply Caulk de México, S.A.
23. Cervecería Cuauhtémoc, S.A.
24. Kraft Foods de México, S.A. de C.V.
25. Dow Corning de México, S.A. de C.V.

Kelco, Corp. es el principal productos de alginatos en el mundo, abarcando el 50 % de la producción mundial.

La producción de alginato de sodio de este país en el año de 1985 fué de aproximadamente 9.9 miles de toneladas, designándose el 83 % de esta producción a la industria alimentaria.

Otros productores importantes de alginatos en el mundo son: Inglaterra, Noruega, Francia, Rusia y Japón.

## CAPITULO IV

### MATERIALES Y APARATOS EXPERIMENTALES

#### MATERIAL:

- Vaso deprecipitado de 2 lt.
- Bolsa permeable de nylon, tejido plano 1/1, monofilamento, permeabilidad 30-40  $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$ .
- Bolsa permeable de polietileno, tejido plano 1/1, monofilamento, permeabilidad 20-30  $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$ .

#### APARATOS EXPERIMENTALES:

- Micropulverizador tipo 1W. Div. of Slick Ind. Co.
- Balanza de determinación de humedad. Marca Ohaus.
- Tamizador con mallas 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200 y -200. Marca Retsch.
- Balanza analítica monoplato de carga constante. Marca Sartorius.
- Balanza gravimétrica. Marca Ohaus.
- Agitador tipo RZR1-64, 115 volts, 60 CYC, 70 watts, con agitador de hélice de tres aspas. Marca Caframo.
- Termómetro Taylor. Rango de -20 a +150 °C.

- Baño de temperatura constante. Marca Tecam.
- Conductímetro E 527. Marca Metrohm.
- Celda conductimétrica de inmersión EA 608-c.
- Fotómetro de flama. Evans Electroselenium LTD.
- Espectrofotómetro Bausch & Lomb. Spectronic 20.
- Agitador Vortex Jr. Modelo K-500-J.
- Mufla Thermolyne 1500.
- Centrífuga Damon/IEC Division.
- Estufa. Marca Mapsa.
- Columna de destilación de vidrio.
- Balanza de Morh W. para densidades.
- Viscocímetro Brookfield. Modelo RUT de 8 velocidades.

#### REACTIVOS:

- Alga *Macrocystis pyrifera*. Proveedor "Productos del Pacífico - S.A.". Ensenada, Baja California.
- Alginato de sodio comercial.
- Acido sulfúrico R.A.
- Acido clorhídrico R.A.
- Fenol R.A.
- Carbonato de sodio.
- Agua destilada y desionizada.
- Alcohol isopropílico al 87.7 % en peso.
- Alcohol etílico al 96.0 % en peso.

## CAPITULO V

### PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

#### 5.1 SECADO, MOLIENDA Y TAMIZADO DEL ALGA.

El secado del alga se efectuó a medio ambiente, durante 5 días. Posteriormente, se le determinó su contenido de humedad en la termobalanza y se molió en un molino micropulverizador.

El alga molida se tamizó utilizando las siguientes mallas: 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200 y -200.

#### 5.2 1a. LIXIVIACION.

##### 5.2.1 Determinación conductimétrica.

Se tomó una muestra de 30 gr del alga molida de un tamaño promedio de partícula conocido y se introdujo en una bol-

sa plástica permeable de características conocidas, la cual se colocó suspendida dentro de un vaso deprecitado de 2 lt conteniendo éste 1.5 lt de solución de ácido clorhídrico al 0.33 % agitándose la solución con un agitador de hélice.

Para determinar el tiempo de lixiviación se hizo uso de la conductividad electrolítica (42,43,44).

La conductividad electrolítica o conductancia eléctrica, es una medida de la habilidad de una solución para transportar una corriente eléctrica; soluciones de electrolitos conducen la corriente eléctrica por medio de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado; o sea, que se origina una migración de especies cargadas positivamente hacia el cátodo y cargadas negativamente hacia el ánodo, por lo que depende directamente del número de partículas cargadas existentes en la solución. Como todos los iones contribuyen al proceso de conducción, la conductividad eléctrica es la suma de las capacidades de cada uno de ellos de la fracción de corriente transportada. Su medición directa se aplica al análisis de mezclas binarias agua - electrolito y a la determinación de concentraciones totales, ya que la conductancia es muy sensible a la presencia de impurezas.

En nuestro caso, no nos interesa un análisis selectivo, únicamente conocer como varía la pureza de la solución de HCl al ir aumentando el número de iones que están siendo extraídos del alga. Esto hace al conductímetro un instrumento adecuado a nuestras necesidades para monitorear la solución; además de que, la

turbidez y el color no tienen ningún efecto en la conductancia y es un método que asegura un patrón reproducible de mediciones.

La determinación se hizo en un conductímetro y con una celda del tipo de inmersión, la cual se introdujo a intervalos regulares de tiempo ( desde  $t = 0$  hasta  $t = x$  ) en la solución y se tomó directamente la lectura reportada por el aparato. Cuando las lecturas del aparato permanecieron constantes se suspendió la lixiviación y la agitación de la solución.

Esta etapa de la extracción se realizó con dos tamaños diferentes de partícula: 0.01995 pulg. (malla = 40) y 0.01315 pulg. (malla = 60). Cada uno de ellos a tres temperaturas diferentes: -20, 40 y 60 °C ; introduciendo el sistema en un baño de temperatura constante.

El agua de esta lixiviación es drenada y desechada.

### 5.2.2 Prueba de flamometría.

Para determinar el contenido de sales en el alga antes y después de efectuada la lixiviación se aplicó el método de espectro fotometría de flama (43,44,45). La justificación de esta utilización se presenta más adelante.

Cuando se someten los átomos a una energía térmica o eléctrica suficientemente intensa, los electrones saltan desde su estado fundamental a niveles de energía más elevados. Los electrones excitados manifiestan tendencia a regresar a su estado nor--

mal, al hacerlo, emiten el sobrante de energía en forma de fotones de energía radiante en las regiones ultravioleta y visible del espectro. Como los electrones pueden ocupar solamente estados o niveles definidos de energía, la emisión da lugar a frecuencias o longitudes de onda definidas, y por ello a líneas características de los átomos excitados.

La espectroscopía de emisión de llama conocida también -- por fotometría de llama tiene su fundamento en la excitación y emisión espectral de los elementos . La correlación entre la energía radiante emitida por un elemento y su concentración es la base del análisis.

La disolución de la muestra, generalmente en forma de cloruros por su mayor volatilidad, se atomiza en una llama oxídrica u oxiacetilénica. La energía radiante de la llama se hace pasar por un espectrofotómetro con un monocromador, dispuesto a la longitud de onda de la línea de emisión característica del elemento en cuestión. Se mide fotoeléctricamente la intensidad de la energía radiante y con una calibración conveniente con cantidades conocidas del elemento que se analiza se puede obtener la determinación cuantitativa del mismo.

Las aplicaciones más importantes de este método han sido el análisis de sodio y potasio, particularmente en tejidos biológicos ; por lo cual, resulta completamente adecuado a nuestras necesidades.

Para la determinación, se seleccionó el ión potasio por ser el elemento que está presente en mayor proporción en el al-

ga *Macrocystis pyrifera* (Capítulo III. Sec. 3.1.4) y se aplicó el método para muestras del alga lixiviada y no lixiviada.

Se preparó una solución de una sal de potasio (KCl) de -- concentración conocida y se hizo una curva patrón con las lectu ras reportadas por el espectrofotómetro para valores conocidos de concentración de la sal ( 0 a 20 ppm ).

El siguiente paso fué la preparación de las muestras del alga para efectuar su determinación de potasio.

1ª Muestra: Se realiza la 1a. lixiviación del alga dentro de la bolsa permeable hasta que las lecturas del conductímetro permanezcan constantes. Se toma una muestra del alga lixiviada y se seca en la estufa hasta un 10 % de humedad. Se pesa 1 gr del alga lixiviada seca y se lleva hasta cenizas en la mufla. La muestra calcinada se disuelve con ácido clorhídrico 1:1 utilizando la cantidad mínima de ácido para ello (3 - 4 gotas). Se afora a 100 ml y se efectúa la lectura en el espectrofotómetro de llama utilizando el cristal para potasio.

2ª Muestra: El procedimiento anterior se repite con una muestra de alga sin lixiviar y se toma la lectura de ésta en el aparato.

Las lecturas obtenidas para cada muestra se extrapolan en la curva patrón hecha con anterioridad y de esta manera se determina el contenido de potasio en cada una de ellas.

Los resultados obtenidos de estas pruebas demostrarán si la 1a. lixiviación efectuada dentro de la bolsa permeable se -- lleva a cabo en la medida esperada.

### 5.3 2a. LIXIVIACION.

#### 5.3.1 Determinación Fenol / Sulfúrico.

Se introduce la bolsa con el alga que ha sido sometida a la 1a. lixiviación en un vaso deprecipitado de 2 lt que contiene 1.5 lt de una solución al 4 % de carbonato de sodio, agitada con un agitador de hélice para extraer el alginato del alga en forma de alginato de sodio.

Para determinar la concentración de alginato de sodio en la solución obtenida y el tiempo de extracción del mismo, se aplicó el método analítico fenol - sulfúrico (21,22), con fundamento en lo descrito en páginas anteriores (Capítulo III. Sec. 3.2.3).

Siguiendo el procedimiento descrito para este método, se hizo una curva patrón con una muestra de alginato de sodio comercial, dentro de un rango de 20 a 140 microgramo/ml y en base a ella se determinó el valor de la concentración de alginato de sodio en la solución obtenida de la extracción; para lo cual, se toma 1 ml de la solución problema y se diluye a 100 ó a 50 ml según sea necesario. Se agregan los reactivos necesarios para poder aplicar el método y se toman las lecturas de porcentaje de transmitancia ( % T ) o porcentaje de absorbancia ( % A ) reportadas por el espectrofotómetro a intervalos regulares de tiempo, hasta que éstas den valores constantes.

La determinación se efectuó con dos tamaños de partícula -

diferentes: 0.01995 pulg. ( malla = 40 ) y 0.01315 pulg. ( malla = 60 ), cada uno de ellos a tres temperaturas diferentes: - 20, 40 y 60 °C, introduciendo para ello el sistema en un baño de temperatura constante.

Además se realizaron pruebas variando la velocidad de agitación de la solución para determinar la influencia de ésta sobre la extracción del algin y variando la bolsa plástica permeable para determinar su resistencia a la difusión en base a sus características.

#### 5.4 RECUPERACION DEL ALGINATO DE SODIO.

Para lograr la recuperación del alginato de sodio de la solución obtenida en el proceso, se hicieron pruebas con diferentes alcoholes: alcohol isopropílico y alcohol etílico; teniendo como objetivo determinar la cantidad necesaria de alcohol de cada uno de ellos para lograr el mayor porcentaje de precipitación de alginato. Para lo cual, se preparó una solución de concentración conocida ( 1 % ) de una muestra de alginato de sodio comercial y se agregaron diferentes volúmenes de solución a un volumen de 100 ml de alcohol para determinar el porcentaje en peso de alcohol necesario para provocar la máxima precipitación de alginato de sodio y seleccionar el más eficiente.

Los alcoholes utilizados fueron recuperados de la solución por medio de una destilación.

El alginato de sodio precipitado se separa de la solución por centrifugación, se seca en la estufa, se pesa y se muele.

Los resultados y cálculos efectuados se presentan en capítulos posteriores.

## CAPITULO VI

### DATOS EXPERIMENTALES

#### 6.1 SECADO, MOLIENDA Y TAMIZADO DEL ALGA.

Secado: Temperatura ambiente durante 5 días.

Porcentaje de humedad en el alga: 10 %.

Tamizado: 2.5 Kg de alga molida.

Los resultados del tamizado del alga se presentan en la -  
tabla # 1.

TABLA # 1. TAMIZADO DEL ALGA.

Tamaño de malla	Peso de muestra (gr)
30	250.3
40	575.3
60	602.7
80	288.3
100	248.1
150	163.2
200	173.6
-200	198.5

## 6.2 1a. LIXIVIACION. DETERMINACION CONDUCTIMETRICA.

Durante la 1a. lixiviación se tomaron lecturas directas de la solución de ácido clorhídrico a un 0.33 % con un conductímetro para determinar de manera cualitativa el tiempo de lixiviación necesario para reducir las sales contenidas en el alga (K, Na, Ca, Mg, etc.) como preparación de ésta para efectuar la extracción del alginato.

Todas las pruebas se realizaron manteniendo constantes -- las siguientes condiciones:

- Bolsa plástica permeable, nylon, permeabilidad 30-40 ft<sup>3</sup>/min/ft<sup>2</sup>, Ø de hilo = 0.037 mm.
- Solución de HCl al 0.33 %.
- Velocidad de agitación de 630 rpm.
- Cantidad de muestra de alga molida con un 10 % de humedad de 30 gr.

Variando el tamaño promedio de partícula del alga molida y la temperatura de la solución de HCl, para lo cual se seleccionaron:

- Diámetro promedio de partícula: 0.01995 pulgadas ( malla 40 )  
0.01315 pulgadas ( malla 60 )
- Temperatura de la solución de HCl: 20, 40 y 60 °C.

Los resultados obtenidos en estas pruebas se reportan de la tabla # 2 a la tabla # 7, las cuales se presentan a continuación:

TABLA # 2. 1a. LIXIVIACION. MALLA = 40 , T = 20 °C. LECTURAS DE CONDUCTIVIDAD (L).

Lectura	t (min)	L (mS = mOhm <sup>-1</sup> )
1	0	13.2
2	15	13.0
3	30	12.9
4	45	12.4
5	60	12.3
6	75	12.3
7	90	12.3

TABLA # 3. 1a. LIXIVIACION. MALLA = 40 , T = 40 °C. LECTURAS DE CONDUCTIVIDAD (L).

Lectura	t (min)	L (mS = mOhm <sup>-1</sup> )
1	0	16.8
2	15	16.7
3	30	16.6
4	45	16.4
5	60	16.4
6	75	16.4
7	90	16.4

TABLA # 4. 1a. LIXIVIACION. MALLA = 40 , T = 60 °C. LECTURAS DE CONDUCTIVIDAD (L).

Lectura	t (min)	L (mS = mOhm <sup>-1</sup> )
1	0	20.6
2	5	21.4
3	10	21.6
4	15	20.8
5	20	20.6
6	25	20.4
7	30	20.4
8	35	20.4

TABLA # 5. 1a. LIXIVIACION. MALLA = 60 , T = 20 °C. LECTURAS DE CONDUCTIVIDAD (L).

Lectura	t (min)	L (mS = mOhm <sup>-1</sup> )
1	0	13.2
2	15	13.1
3	30	12.8
4	45	12.4
5	60	12.2
6	75	12.2
7	90	12.2

TABLA # 6. 1a. LIXIVIACION. MALLA = 60 , T = 40 °C. LECTURAS DE CONDUCTIVIDAD (L).

Lectura	t (min)	L (mS = mOhm <sup>-1</sup> )
1	0	16.8
2	15	16.4
3	30	16.1
4	45	16.0
5	60	16.0
6	75	16.0

TABLA # 7. 1a. LIXIVIACION. MALLA = 60 , T = 60 °C. LECTURAS DE CONDUCTIVIDAD (L).

Lectura	t (min)	L (mS = mOhm <sup>-1</sup> )
1	0	20.6
2	5	21.4
3	10	21.6
4	15	21.8
5	20	21.6
6	25	20.2
7	30	20.2
8	35	20.2

TABLA # 8. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

Malla = 40

Dm = 0.01995 in.

T = 20 °C.

Velocidad de agitación = 1260 rpm.

Dilución de la muestra: 1:100.

t (min)	Lectura		Promedio % T	% A	Concentración	
	% T	% T			ppm	gr/lt
30	81	81	81.0	0.0915	2100	2.1
60	74	79	76.5	0.1163	2800	2.8
90	76	74	75.0	0.1249	3100	3.1
120	74	70	72.0	0.1427	3600	3.6
150	72	70	71.0	0.1487	3800	3.8
180	70	71	70.5	0.1518	3900	3.9
210	68	72	70.0	0.1549	4000	4.0
240	68	72	70.0	0.1549	4000	4.0
270	68	72	70.0	0.1549	4000	4.0

### 6.3 DETERMINACION DE SALES EN EL ALGA.

Para determinar el contenido de sales en el alga se aplicó el método de flamometría, seleccionándose el ión potasio para hacer la determinación cuantitativa de éste, por estar presente en mayor proporción en el alga que otros iones. (tabla 3.1) Determinándose su contenido en una muestra de alga lixiviada y no lixiviada.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Muestra de alga no lixiviada:

Dilución: 10 ml de solución se diluyó a 1000 ml

Lectura reportada por el aparato: 42

Contenido de potasio en el alga: 101.00 ppm

Porcentaje de potasio en el alga: 10.1 %

Muestra de alga lixiviada:

Dilución: 10 ml de solución se diluyó a 100 ml

Lectura reportada por el aparato: 44

Contenido de potasio en el alga: 1060.00 ppm

Porcentaje de potasio en el alga: 1.06 %

### 6.4 2a. LIXIVIACION. DETERMINACION FENOL - SULFURICO.

Para caracterizar el tiempo y la cantidad de alginato de-

sodio extraído, se aplicó el método fenol sulfúrico; determinándose la influencia de los siguientes factores:

- Diámetro promedio de partícula y temperatura.
- Velocidad de agitación de la solución.
- Características de la bolsa plástica permeable.

Manteniendo constante en todas las pruebas la concentración de 4 % de la solución de carbonato de sodio.

#### 6.4.1 Variación del diámetro promedio de partícula y variación de la temperatura.

Condiciones constantes de operación:

Solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 4 %.

Bolsa permeable de nylon, permeabilidad 30-40  $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$ .

Velocidad de agitación de 1260 rpm.

Condiciones variables de operación:

Diámetro promedio de partícula: 0.01995 pulgadas (malla - 40) y 0.01315 pulgadas (malla 60).

Temperatura de la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 20, 40 y 60 °C.

Los resultados obtenidos en estas pruebas se reportan de la tabla # 8 a la tabla # 13.

TABLA # 9. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

Malla = 40.

Dm = 0.01995 in.

T = 40 °C.

Velocidad de agitación = 1260 rpm.

Dilución de la muestra: 1:50.

t (min)	Lectura		Promedio	% A	Concentración	
	% T	% T	% T		ppm	gr/lt
15	69	69	69.0	0.1612	2050	2.05
30	64	63	63.5	0.1972	2600	2.60
60	58	58	58.0	0.2366	3200	3.20
90	54	52	53.0	0.2757	3800	3.80
120	52	48	50.0	0.3010	4150	4.15
150	48	50	49.0	0.3098	4300	4.30
180	48	48	48.0	0.3188	4450	4.45
210	48	48	48.0	0.3188	4450	4.45
240	48	48	48.0	0.3188	4450	4.45

TABLA # 10. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

Malla = 40

$D_m = 0.01995$  in.

$T = 60$  °C.

Velocidad de agitación = 1260 rpm.

Dilución de la muestra: 1:50.

t (min)	Lectura		Promedio	% A	Concentración	
	% T	% T	% T		ppm	gr/lt
15	66	66	66.0	0.1805	2350	2.35
30	58	58	58.0	0.2366	3200	3.20
60	52	48	50.0	0.3010	4150	4.15
90	46	44	45.0	0.3468	4850	4.85
105	44	44	44.0	0.3565	5000	5.00
120	43	45	44.0	0.3565	5000	5.00
150	44	44	44.0	0.3565	5000	5.00
180	44	44	44.0	0.3565	5000	5.00

TABLA # 11. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

Malla = 60

Dm = 0.01315 in.

T = 20 °C.

Velocidad de agitación = 1260 rpm.

Dilución de la muestra: 1:100.

t (min)	Lectura		Promedio	% A	Concentración	
	% T	% T	% T		ppm	gr/lt
30	80	79	79.5	0.0996	2300	2.30
60	80	74	77.0	0.1135	2800	2.80
90	76	74	75.0	0.1249	3100	3.10
120	72	70	71.0	0.1487	3800	3.80
150	67	71	69.0	0.1612	4150	4.15
180	69	67	68.0	0.1675	4350	4.35
210	67	67	67.0	0.1739	4550	4.55
240	68	69	67.0	0.1739	4550	4.55
270	67	67	67.0	0.1739	4550	4.55

TABLA # 12. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

Malla = 60.

$D_m = 0.01315$  in.

$T = 40$  °C.

Velocidad de agitación = 1260 rpm.

Dilución de la muestra: 1:50.

t (min)	Lectura		Promedio % T	% A	Concentración	
	% T	% T			ppm	gr/lt
15	68	68	68.0	0.1675	2200	2.20
30	67	59	63.0	0.2007	2670	2.67
45	57	55	56.0	0.2518	3450	3.45
60	53	50	51.5	0.2882	4000	4.00
75	51	50	50.5	0.2967	4120	4.12
90	48	48	48.0	0.3188	4450	4.45
120	46	44	45.0	0.3468	4850	4.85
150	44	44	44.0	0.3565	5000	5.00
180	44	44	44.0	0.3565	5000	5.00
210	44	44	44.0	0.3565	5000	5.00

TABLA # 13. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

Malla = 60.

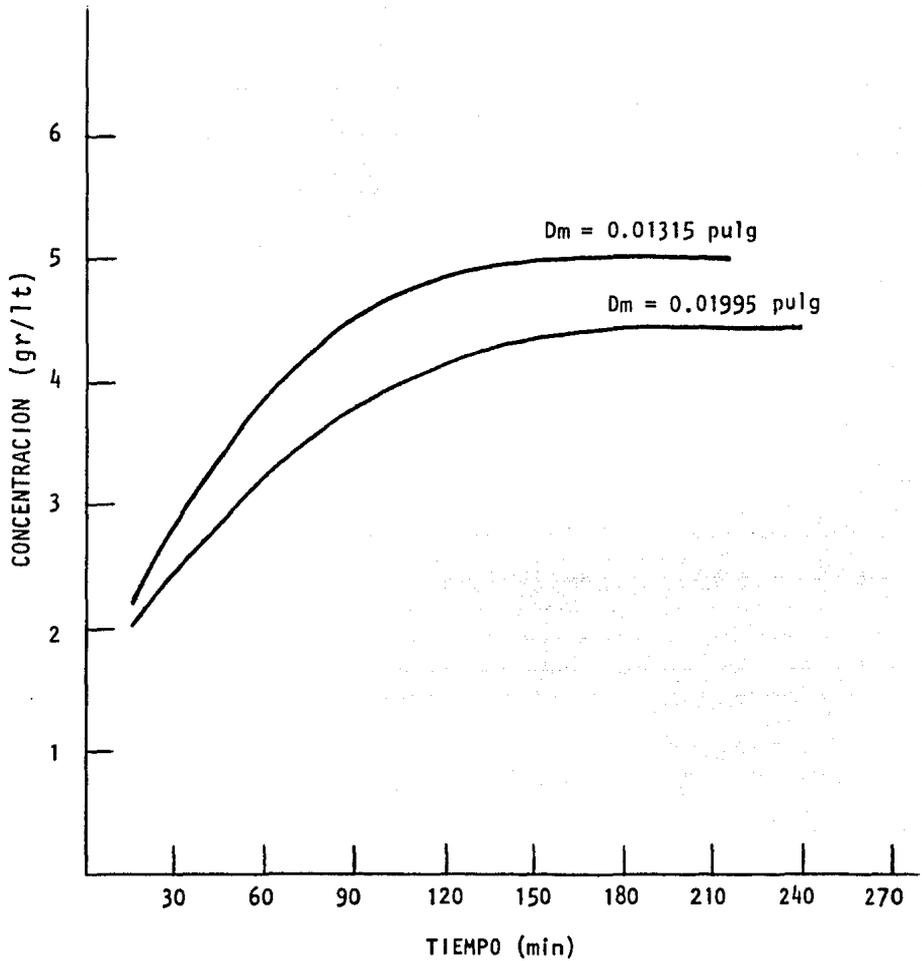
$D_m = 0.01315$  in.

$T = 60$  °C.

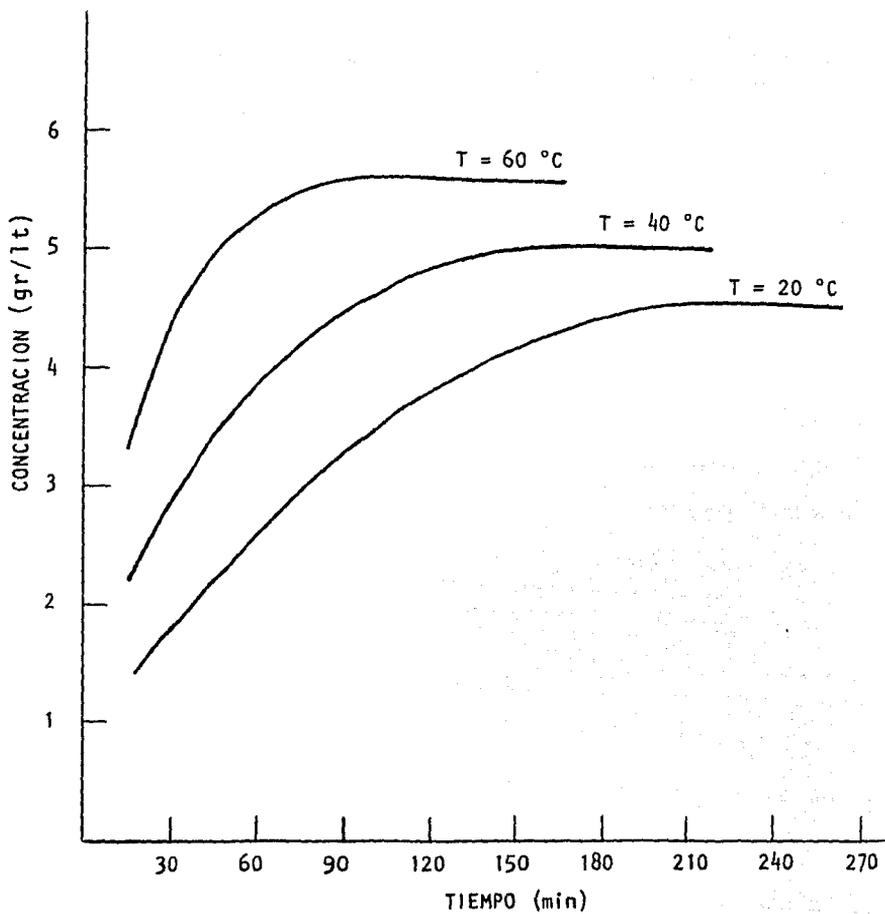
Velocidad de agitación = 1260 rpm.

Dilución de la muestra: 1:50.

t (min)	Lectura		Promedio	% A	Concentración	
	% T	% T	% T		ppm	gr/lit
15	58	56	57.0	0.2441	3300	3.30
30	47	49	48.0	0.3188	4450	4.45
45	42	46	44.0	0.3565	5000	5.00
60	41	42	41.5	0.3820	5350	5.35
75	40	42	41.0	0.3872	5450	5.45
90	40	40	40.0	0.3979	5600	5.60
105	40	40	40.0	0.3979	5600	5.60
120	40	40	40.0	0.3979	5600	5.60



GRAFICA 6.1. EFECTOS DE LA VARIACION DEL DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULA SOBRE EL TIEMPO Y LA EFICIENCIA EN LA EXTRACCION DE ALGINATO DE SODIO A UNA TEMPERATURA UNIFORME DE 20 °C.



GRAFICA 6.2. EFECTOS DE LA VARIACION DE TEMPERATURA SOBRE EL -- TIEMPO Y LA EFICIENCIA EN LA EXTRACCION DE ALGINATO DE SODIO PARA UN DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULA UNIFORME DE 0.01315 PULGADAS.

#### 6.4.2 Variación de la velocidad de agitación.

Condiciones de operación;

Solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 4 %.

Bolsa de nylon, permeabilidad  $30\text{-}40 \text{ ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$ .

$D_m = 0.01995$  pulg. (malla = 40).

$T = 20$  °C.

Velocidad de agitación: 2100 rpm.

Dilución de la muestra: 1:100.

Los resultados obtenidos en esta prueba se reportan en la tabla # 14.

TABLA # 14. 2a. LIXIVIACIÓN, LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

t (min)	Lectura		Promedio	% A	Concentración	
	% T	% T	% T		ppm	gr/lit
60	79	75	77.0	0.1135	2400	2.4
120	74	70	72.0	0.1427	3600	3.6
180	67	71	69.0	0.1612	4100	4.1
210	68	66	67.0	0.1739	4500	4.5

6.4.3 Variación de la bolsa plástica permeable.

Condiciones de operación:

Solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 4 %.

Dm = 0.01995 pulg. (malla = 40).

T = 20 °C.

v = 1260 rpm.

Bolsa permeable de polietileno, permeabilidad 20-30 ft<sup>3</sup>/min/ft<sup>2</sup>.

Dilución de la muestra: 1:100.

Los resultados obtenidos en esta prueba se reportan en la tabla # 15.

TABLA # 15. 2a. LIXIVIACION. LECTURAS DE ABSORBANCIA (A).

t (min)	Lectura		Promedio	% A	Concentración	
	% T	% T	% T		ppm	gr/lt
30	97	97	97.0	0.0132	----	----
60	96	97	96.5	0.0155	----	----
120	95	95	95.0	0.0223	600	0.60
150	89	91	90.0	0.0458	700	0.70
180	89	89	89.0	0.0506	850	0.85
210	89	87	88.0	0.0555	1000	1.00
240	88	87	87.5	0.0580	1050	1.05
270	87	87	87.0	0.0605	1100	1.10

## 6.5 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ALGINATO DE SODIO PARA EL PROCESO PATENTADO Y PARA EL PROCESO PROPUESTO.

Se efectuó la extracción del alginato de sodio siguiendo la secuencia descrita en la patente del proceso de Green; así mismo, se hizo la extracción de éste por medio del proceso propuesto. Los resultados obtenidos en cada uno de ellos, realizándose ambos a las mismas condiciones de temperatura fueron los siguientes:

Proceso	T (°C)	t(hrs)	Conc.(gr/lt)
Patentado	20	3.00	6.70
Propuesto	20	3.00	4.55

## 6.6 RECUPERACION DEL ALGINATO DE SODIO.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas para determinar la fracción de alginato de sodio precipitado por medio de los alcoholes etílico e isopropílico se presentan en las tablas # 16 y 17; en las cuales, se reportan en forma creciente las fracciones de alginato de sodio precipitado en función del porcentaje en peso de alcohol en la solución, hasta llegar a la

máxima fracción recuperada de alginato.

El porcentaje en peso de alcohol para cada una de las pruebas fué determinado numéricamente con anterioridad, siguiendo una secuencia de cálculo, la cual es mostrada en la Sección 7.3 - del Capítulo VII.

Los datos reportados en la tabla # 16 y en la tabla # 17 - son los siguientes:

% W de alcohol = por ciento en peso de alcohol en la solución.

x = gramos de alginato de sodio precipitado.

$x_0$  = gramos de alginato de sodio presentes en la solución.

X = fracción en peso de alginato de sodio recuperado = gramos - de alginato de sodio precipitado / gramos de alginato de sodio presentes en la solución.

TABLA # 16. FRACCION DE ALGINATO DE SODIO RECUPERADO DE UNA SOLUCION AL 1 % ( 1 gr/ 100 ml) CON ALCOHOL ETILICO.

% W Alcohol	x (gr)	$x_0$ (gr)	X (adimensional)
40	0.3378	1.1185	0.3020
50	0.4901	0.7350	0.6668
60	0.3748	0.4793	0.7820
70	0.2446	0.2967	0.8244
80	0.1316	0.1597	0.8240

TABLA # 17. FRACCION DE ALGINATO DE SODIO RECUPERADO DE UNA SOLUCION AL 1 % ( 1 gr / 100 ml) CON ALCOHOL ISOPROPILICO AL 87.7 % W.

% W Alcohol	x (gr)	x <sub>o</sub> (gr)	X (adimensional)
30	0.3303	2.7505	0.1201
40	0.3241	0.9689	0.3345
50	0.4303	0.6282	0.6944
60	0.3076	0.3926	0.7835
65	0.2303	0.2837	0.8118
70	0.1924	0.0782	0.8580
80	0.0671	0.0782	0.8581

## 6.7 PROPIEDADES FISICAS DE LAS SOLUCIONES DE ALGINATO DE SODIO.

### 6.7.1 Densidad.

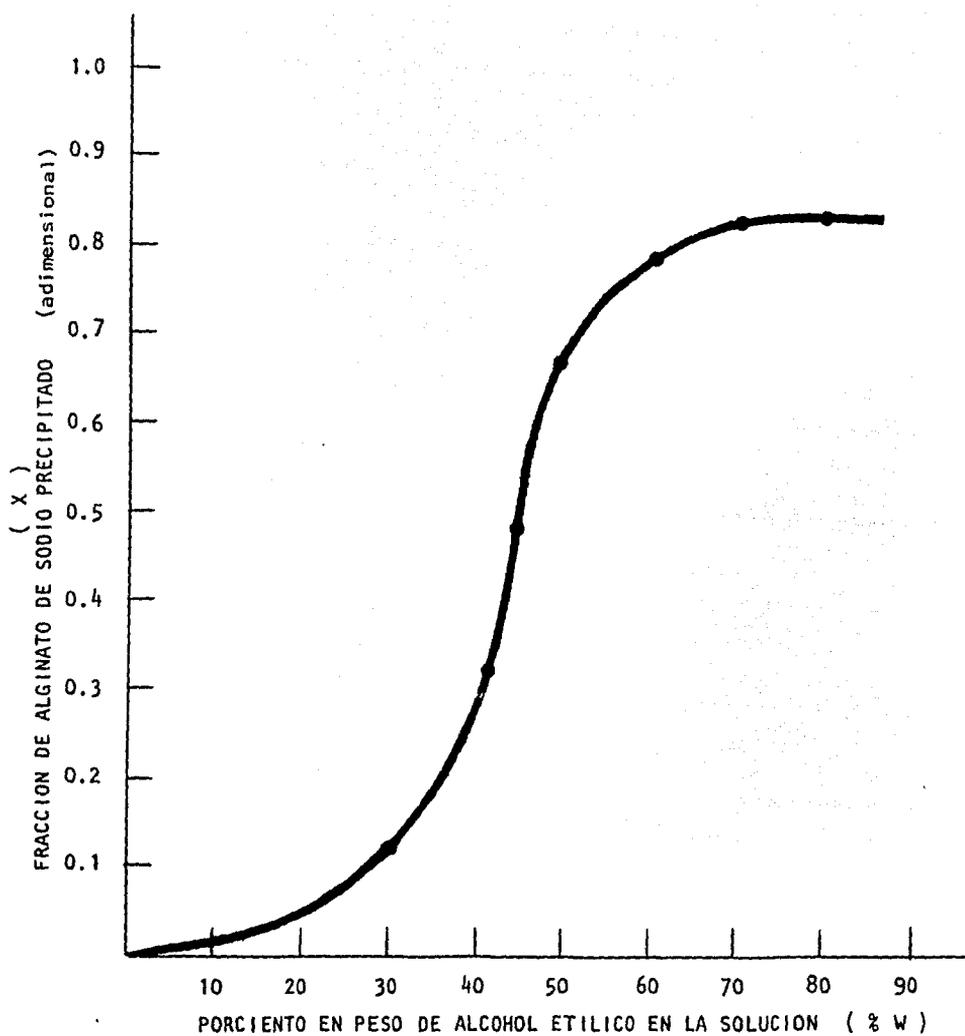
D <sub>m</sub> (pulg.)	T (°C)	Conc. (gr/lt)	ρ (gr/cm <sup>3</sup> )
0.01315	20	4.70	1.038
0.01315	40	5.00	1.040
0.01315	60	5.60	1.044

### 6.7.2 Viscosidad.

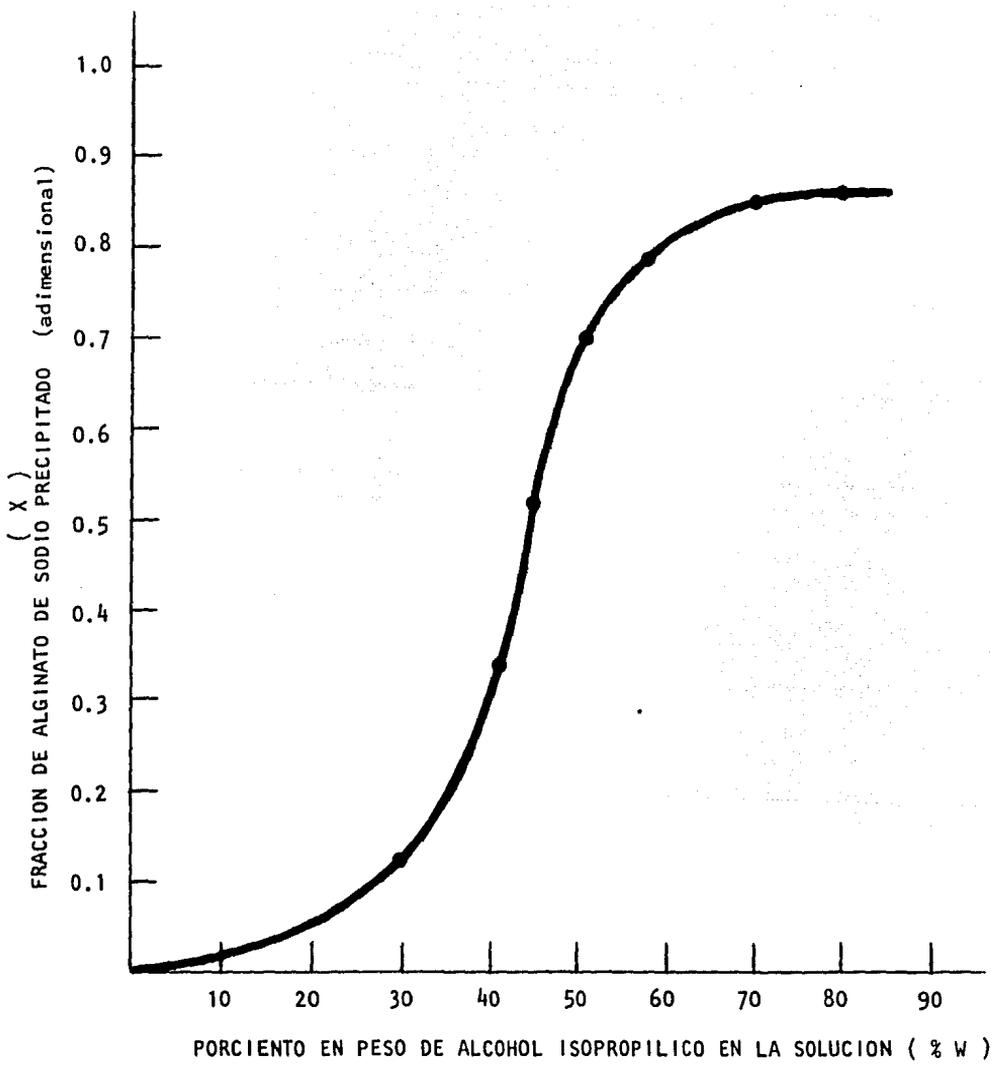
Proceso	T (°C)	Conc. (gr/lt)	$\mu$ (cp)
Patentado de Green.	20	6.7	800.0
Propuesto	20	4.7	500.0

### 6.7.3 Color.

El alginato de sodio precipitado en todas las soluciones -  
presentó color café claro.



GRAFICA 6.3. CURVA REPRESENTATIVA DE LA PRECIPITACION DE ALGINATO DE SODIO CON ALCOHOL ETILICO.



GRAFICA 6.4. CURVA REPRESENTATIVA DE LA PRECIPITACION DE ALGINATO DE SODIO CON ALCOHOL ISOPROPILICO.

## CAPITULO VII

### PROCEDIMIENTOS DE CALCULO Y RESULTADOS

#### 7.1 DETERMINACION DEL DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULA.

Después de efectuar el tamizado del alga, con las mallas seleccionadas, se calculó el diámetro promedio de partícula en base a la siguiente fórmula:

$$D_m = \frac{\text{Abertura tamiz pasado} + \text{Abertura tamiz retenido}}{2}$$

Ejemplos:

1)

Malla = 40

Abertura malla 30 = 0.0234 pulg.

Abertura malla 40 = 0.0165 pulg.

$$D_m = \frac{0.0234 \text{ pulg.} + 0.0165 \text{ pulg.}}{2}$$

$D_m = 0.01995$  pulgadas

2)

Malla = 60

Abertura malla 40 = 0.0165 pulg.

Abertura malla 60 = 0.0098 pulg.

$$D_m = \frac{0.0165 \text{ pulg.} + 0.0098 \text{ pulg.}}{2}$$

$D_m = 0.01315$  pulgadas

Se efectuó también el cálculo de la malla promedio que se obtiene de la molienda del alga. Esto se hizo de la siguiente manera: Multiplicando la cantidad en gramos obtenida en cada una de las mallas por el número de malla inmediato superior. Se suman los valores obtenidos de estos factores y la suma se divide entre la cantidad total en gramos del alga tamizada. El resultado de este cociente nos dá el número de malla promedio obtenido del tamizado.

Este procedimiento de cálculo se ejemplifica a continuación:

No. de malla	Peso de muestra (gr)	Multiplicación (gr)
20	x 250.3	= 5006.00
30	x 575.3	= 17259.00
40	x 602.7	= 24108.00
60	x 288.3	= 17298.00
80	x 248.1	= 19848.00
100	x 163.2	= 16320.00
150	x 173.6	= 25995.00
200	x 198.5	= 39700.00
-200	<hr/>	<hr/>
	2500.0	165534.00

$$\text{Tamaño de malla promedio} = 165534.00 / 2500.0 = 66.21$$

## 7.2 DETERMINACION DE SALES EN EL ALGA. PRUEBA DE FLAMOMETRIA.

Con base en la curva patrón realizada en el espectrofotómetro de flama para concentraciones conocidas de la sal de KCl, la cual se presenta en la Gráfica 7.1; se obtuvieron los valores de la concentración de potasio para muestra de alga sin lixiviar y muestra de alga sometida a la 1ª. lixiviación.

Los cálculos efectuados fueron los siguientes:

Alga no lixiviada:

Cantidad de muestra original: 1 gr / 100 ml = 10,000 ppm

Lectura = 42 , que equivale a 10.1 ppm

Dilución de la muestra: 10 ml se diluyeron a 1,000 ml

10.1 ppm — 1 %

X' — 100 %

X' = 1,010 ppm Cantidad de K en el alga no lixiviada.

10,000 ppm — 100 %

1,010 ppm — X''

X'' = 10.1 % Porcentaje de K en el alga no lixiviada.

Alga lixiviada:

Cantidad de muestra original: 1 gr / 100 ml = 10,000 ppm

Lectura = 44 , que equivale a 10.6 ppm

Dilución de la muestra: 10 ml se diluyeron a 100 ml

10.6 ppm — 10 %

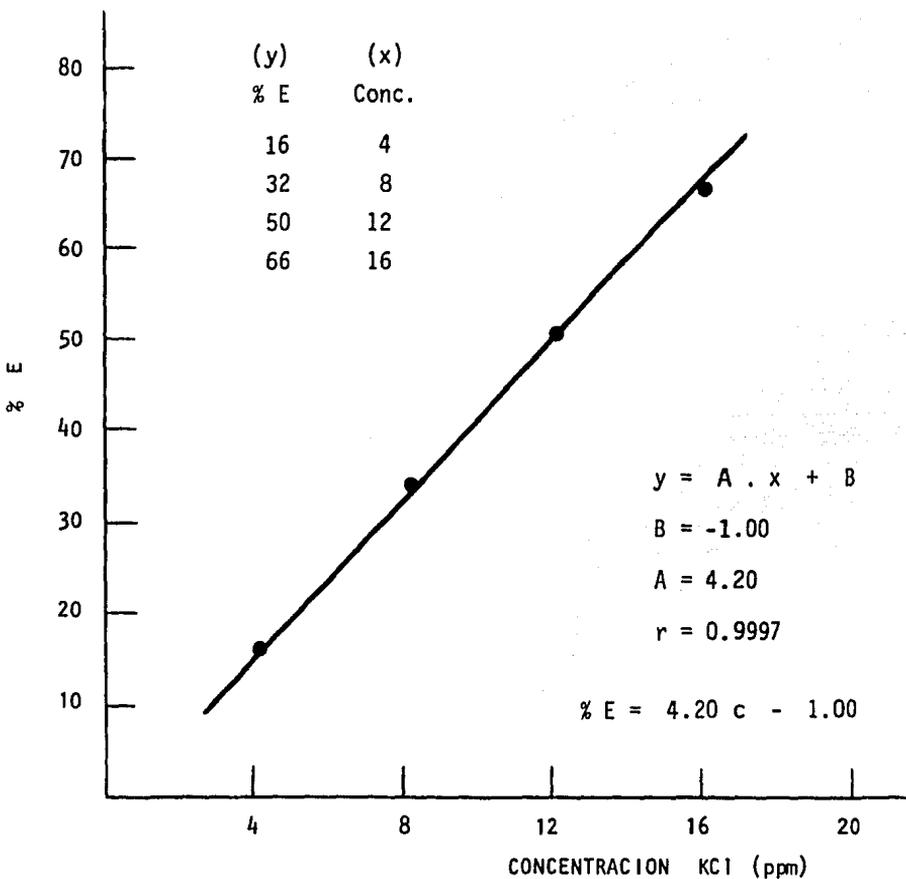
X' — 100 %

X' = 106 ppm Cantidad de K en el alga lixiviada.

10,000 ppm — 100 %

106 ppm — X''

X'' = 1.06 % Porcentaje de K en el alga lixiviada.



GRAFICA 7.1. CURVA PATRON UTILIZADA PARA LA PRUEBA DE FLAMOMETRIA. REPRESENTA LA VARIACION DEL PORCENTAJE DE ENERGIA EMITIDA POR LOS IONES POTASIO CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE LA SAL.

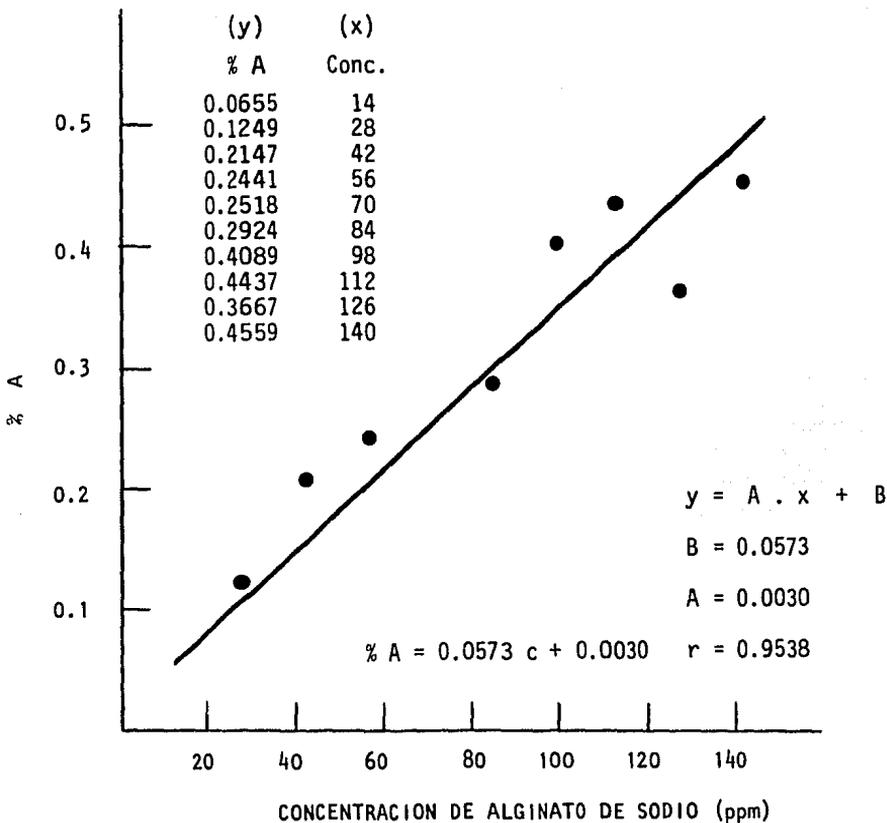
### 7.3 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ALGINATO DE SODIO EN LA SOLUCION. METODO FENOL-SULFURICO.

El fundamento para poder aplicar el método analítico fenol-sulfúrico, es el de tener una curva patrón de la muestra (polisacárido) a analizar; y de esta manera, extrapolando en ella los valores de las lecturas de absorbancia obtenidas para una solución problema, poder determinar una concentración desconocida -- del polisacárido de nuestro interés.

La curva patrón necesaria para poder aplicar el método arriba mencionado, se realizó en base a valores de absorbancia obtenidos para diferentes concentraciones conocidas de una muestra de alginato de sodio comercial.

Se tomaron lecturas de absorbancia para una solución que -- contenía únicamente alginato de sodio, asimismo, para una solución de alginato de sodio conteniendo un 4% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para determinar la influencia de esta sal sobre las lecturas de absorbancia reportadas por el espectrofotómetro, ya que al efectuarse la extracción con la sal de sodio, ésta se encontrará siempre presente en las muestras tomadas de la solución problema, aunque la concentración de la sal decrezca conforme transcurra el tiempo de lixiviación.

Los resultados obtenidos de ambas pruebas no presentan una variación importante, lo cual nos demuestra que la sal de carbonato de sodio no interfiere en la cuantificación del alginato de sodio por este método. La curva se presenta en la grafica 7.2.



GRAFICA 7.2. CURVA PATRON UTILIZADA EN EL METODO FENOL-SULFU  
RICO. VARIACION DEL PORCIENTO DE ABSORBANCIA --  
RESPECTO A LA CONCENTRACION DE ALGINATO DE SO--  
DIO.

#### 7.4 RECUPERACION DEL ALGINATO DE SODIO.

El alginato de sodio se recuperó (precipitado) utilizando dos alcoholes diferentes: alcohol etílico y alcohol isopropílico.

Los cálculos efectuados para determinar la correlación entre la cantidad de alcohol y la cantidad de alcohol necesarios para obtener una solución final con un cierto porcentaje en peso de alcohol de un valor predeterminado, fueron los siguientes: (46,47, 52).

Sean:  $m_S$  = masa de solución añadida a

$m_A$  = masa de alcohol de un cierto porcentaje en peso inicial para producir

$m_F$  = masa de solución final con alcohol diluido a un cierto porcentaje en peso final deseado.

1) Balance de materia global:

$$m_S + m_A = m_F \quad (1)$$

2) Balance de materia para la solución:

$$m_S X_{H_2O_S} + m_A X_{H_2O_A} = m_F X_{H_2O_F} \quad (2)$$

Donde:

$X_{H_2O_A}$  = Fracción peso de agua en el alcohol =  $(1 - X_{OH^-})$

$X_{OH^-}$  = Fracción peso inicial del alcohol

$$X_{H_2O}_F = \text{Fracción peso de agua en la solución final} = (1 - X_{OH^-}_A)$$

$$X_{OH^-}_A = \text{Fracción peso final del alcohol}$$

$$X_{H_2O}_S = \text{Fracción peso de agua en la solución de alginato de sodio} = 1.0 \text{ (Considerándola como agua)}$$

De las definiciones anteriores obtenemos:

$$m_S + m_A X_{H_2O}_A = m_F X_{H_2O}_F \quad (3)$$

3) De la ecuación:  $\rho = m / V$ , despejando  $m$  tenemos:

$$m = \rho V \quad (4)$$

4) Sustituyendo la ecuación (4) en las ecuaciones (1) y (3) respectivamente:

$$\rho_S V_S + \rho_A V_A = \rho_F V_F \quad (5)$$

$$\rho_S V_S + \rho_A V_A X_{H_2O}_A = \rho_F V_F X_{H_2O}_F \quad (6)$$

5) Despejando  $V_S$  de la ecuación (5) nos queda:

$$V_S = \frac{\rho_F V_F - \rho_A V_A}{\rho_S} \quad (7)$$

6) Sustituyendo la ecuación (7) en la ecuación (6) tenemos:

$$\rho_S \left( \frac{\rho_F V_F - \rho_A V_A}{\rho_S} \right) + \rho_A V_A X_{H_2O}_A = \rho_F V_F X_{H_2O}_F \quad (8)$$

7) Reacomodando términos y despejando  $V_F$  de la ecuación (8) tenemos:

$$\rho_F V_F - \rho_A V_A + \rho_A V_A X_{H_2O_A} = \rho_F V_F X_{H_2O_F}$$

$$\rho_A V_A (X_{H_2O_A} - 1.0) = \rho_F V_F X_{H_2O_F} - \rho_F V_F$$

$$\rho_A V_A (X_{H_2O_A} - 1.0) = \rho_F V_F (X_{H_2O_F} - 1.0)$$

$$V_F = \frac{\rho_A V_A (X_{H_2O_A} - 1.0)}{\rho_F (X_{H_2O_F} - 1.0)} \quad (9)$$

#### MEMORIA DE CALCULO:

Alcohol isopropílico al 87.7 % en peso.

Volúmen de alcohol isopropílico utilizado =  $V_A = 100.00$  ml

Densidad del alcohol isopropílico a un 87.7 % en peso =  $\rho_A = 0.8150$  gr/ml (Tabla 3-116 del Perry (48)).

Se desea obtener una solución final con un 70.0 % en peso de alcohol isopropílico.

Densidad de la solución final deseada a un 70.0 % en peso de alcohol isopropílico =  $\rho_F = 0.8584$  gr/ml (Tabla 3-116 del Perry (48)).

$$X_{H_2O_F} = (1.0 - X_{H_2O_A}) = (1.0 - 0.7) = 0.3$$

$$X_{H_2O_A} = (1.0 - X_{H_2O_i}) = (1.0 - 0.877) = 0.123$$

Aplicando la ecuación (9) y sustituyendo valores obtenemos:

$$V_F = \frac{\rho_A V_A (X_{H_2O_A} - 1.0)}{\rho_F (X_{H_2O_F} - 1.0)}$$

$$V_F = \frac{(0.8150 \text{ gr/ml}) (100.0 \text{ ml}) (0.123 - 1.0)}{(0.8584 \text{ gr/ml}) (0.3 - 1.0)}$$

$$V_F = \underline{\underline{118.9514 \text{ ml}}} \quad \text{Volúmen de solución final}$$

Aplicando la ecuación (7) y sustituyendo valores obtenemos:

$$V_S = \frac{\rho_F V_F - \rho_A V_A}{\rho_S}$$

$$V_S = \frac{(0.8584 \text{ gr/ml}) (118.9594 \text{ ml}) - (81.5 \text{ ml})}{(1.003 \text{ gr/ml})}$$

$$V_S = \underline{\underline{20.5462 \text{ ml}}} \quad \text{Volúmen de solución de alginato de sodio que se debe agregar a- 100 ml de alcohol isopropílico.}$$

## 7.5 CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR.

En la revisión de la literatura referente al tema del coeficiente de difusión (sección 3.3.6), se mencionó que la ecuación (3) representa la solución a la ecuación de Fick en estado transiente para el caso de difusión de un soluto contenido en un sólido en una solución bien agitada de volumen fijo. Esta solución es la que se empleará en el cálculo del coeficiente de difusión.

El cálculo del coeficiente de difusión del algin contenido en el alga *Macrocystis pyrifera*, " $D_s$ ", se efectúa a partir de los resultados experimentales de extracción del mismo, reportados en las tablas # 8 a la # 13 de la sección 6.4.1.

Dos procedimientos son posibles para calcular " $D_s$ ". El primero de éstos, es la solución gráfica de la ecuación número (3) que ha reportado Crank (39), para varias geometrías. El segundo de los procedimientos es la solución de la ecuación (3) por técnicas numéricas utilizando los datos experimentales. En este trabajo se seleccionó el primero de ellos para llevar a cabo el cálculo del coeficiente de difusión molecular del algin.

Para la solución gráfica: (1) Si se desconoce la geometría del sólido - como ocurre en nuestro caso -, ésta se supone. (2) Con los datos experimentales de la extracción, se utiliza la solución gráfica de la ecuación de Fick (ecuación 3).

En base a los datos de concentración de algín para diferentes intervalos de tiempo, tomados durante el transcurso de la extracción, los cuales fueron reportados en las tablas antes mencionadas, se calcula la fracción de la cantidad de soluto en el sólido a un tiempo determinado de la extracción con respecto a la concentración final o concentración en el equilibrio. Es decir, el  $M_t/M_\infty$ , para cada uno de los valores de concentración de algín con respecto al tiempo de extracción.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

Tomando como ejemplo la corrida experimental ilustrada en la tabla # 11 de la sección 6.4.1 tenemos:

Para  $t_1 = 1800$  seg,  $c_1 = 2.30$  gr/lt y la concentración en el equilibrio o concentración final,  $c_f = 4.55$  gr/lt. Por lo tanto:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2.30 \text{ gr/lt}}{4.55 \text{ gr/lt}} = 0.5055 = M_t/M_\infty(1)$$

De la misma manera se calcula sucesivamente, el  $M_t/M_\infty$  para  $c_2, c_3, \dots, c_\infty$  de cada una de las corridas de extracción realizadas.

Los resultados obtenidos se reportan en la tabla # 1 y en la tabla # 2 de esta sección.

El valor del coeficiente de difusión molecular promedio se va a determinar suponiendo dos geometrías diferentes para el sólido: geometría esférica y geometría de placa plana; para lo cual, se calcula el valor de  $\alpha$  de la siguiente manera:

TABLA # 1. FRACCION DE CANTIDAD DE SOLUTO EN EL SOLIDO A UN TIEMPO DE EXTRACCION CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE EQUILIBRIO.

Malla = 40.

$$D_m = a = 0.01995 \text{ in} = 5.0673 \times 10^{-4} \text{ m.}$$

T = 20 °C		T = 40 °C		T = 60 °C	
t (seg)	M <sub>t</sub> /M <sub>∞</sub> (adim.)	t (seg)	M <sub>t</sub> /M <sub>∞</sub> (adim.)	t (seg)	M <sub>t</sub> /M <sub>∞</sub> (adim.)
1800	0.5250	900	0.4607	900	0.4700
3600	0.7000	1800	0.5843	1800	0.6400
5400	0.7750	3600	0.7191	3600	0.8300
7200	0.9000	5400	0.8539	5400	0.9700
9000	0.9500	7200	0.9326	7200	1.0000
10800	0.9750	9000	0.9663	-----	-----
12600	1.0000	10800	1.0000	-----	-----

TABLA # 2. FRACCION DE CANTIDAD DE SOLUTO EN EL SOLIDO A UN TIEMPO DE EXTRACCION CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE EQUILIBRIO.

Malla = 60.

$$D_m = a = 0.01315 \text{ in} = 3.3401 \times 10^{-4} \text{ m.}$$

T = 20 °C		T = 40 °C		T = 60 °C	
t	$M_t/M_\infty$	t	$M_t/M_\infty$	t	$M_t/M_\infty$
(seg)	(adim.)	(seg)	(adim.)	(seg)	(adim.)
1800	0.5055	900	0.4400	900	0.5893
3600	0.6154	1800	0.5340	1800	0.7946
5400	0.6813	2700	0.6900	2700	0.8929
7200	0.8352	3600	0.8000	3600	0.9554
9000	0.9121	4500	0.8240	4500	0.9732
10800	0.9560	5400	0.8900	5400	1.0000
12600	1.0000	7200	0.9700	----	-----
-----	-----	9000	1.0000	----	-----

$$\alpha = \frac{E}{R} m$$

Donde:

E = Volúmen de líquido = 1.5 lt = 1,500 ml.

R = Volúmen de sólido = 150 ml.

$m = (y/x)_{\infty} = (\text{concentración en el líquido}/\text{concentración en el sólido})_{\infty} \approx 1.0.$

$$\alpha = \frac{1,500 \text{ ml}}{150 \text{ ml}} \times 1.0 = 10.0$$

Con este valor obtenido de  $\alpha$ , se calcula la fracción final de soluto difundido en el sólido hacia la solución; la cual está expresada por la ecuación (6) de la sección 3.4, tanto para una geometría de esfera como para una geometría de placa plana del sólido. Por lo tanto:

$$\text{Fracción final difundida} = \frac{1}{1 + 1/\alpha} = \frac{1}{1 + 1/10} = 0.9$$

Por esta razón, la curva a utilizar en las soluciones gráficas presentadas por Crank (39) y reproducidas en las gráficas 3.1 y 3.2 del capítulo III es la de 90 % de fracción final difundida.

Con los valores experimentales de  $M_t/M_{\infty}$  y con el valor obtenido de  $\alpha$  se hace la lectura del correspondiente valor de  $(D_s \cdot t/a^2)^{1/2}$  para cada una de las gráficas. Los términos, "t" y diámetro promedio de partícula, "a"; son conocidos experimental-

mente, quedando sólo como incógnita el valor del coeficiente de difusión, "Ds".

Un ejemplo del procedimiento se ilustra a continuación:

El valor promedio de partícula "a", se obtiene de los resultados de la caracterización de tamaño de partícula. Así, para la malla 40, el diámetro promedio es de 0.01995 pulgadas =  $5.0673 \times 10^{-4}$  metros y para la malla 60 es de 0.01315 pulgadas =  $3.3401 \times 10^{-4}$  metros. Consecuentemente, los resultados del coeficiente de difusión son, tomando como ejemplo la tabla # 8 de la sección 6.4.1 y considerando una geometría de esfera para el sólido, por lo cual se utiliza la gráfica 3.1 del capítulo III tenemos: Para  $t_1 = 1800$  seg ,  $M_t/M_\infty = 0.5250$  y  $(D_{s(1)} \cdot t_{(1)} / a^2)^{1/2} = 0.43$ . Estos valores fueron leídos en la curva del 90 % de fracción final de soluto difundida, cuya selección quedó demostrada en páginas anteriores. Por lo tanto:

$$\frac{D_{s(1)} \cdot t_{(1)}}{a^2} = (0.430)^2 = 0.1849$$

$$D_{s(1)} = \frac{(0.1849) (5.0673 \times 10^{-4} \text{ m})^2}{1800 \text{ seg}} = 7.6239 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{seg}$$

Similarmente, para otros valores experimentales, se obtiene el valor del coeficiente de difusión y por último el valor del coeficiente de difusión promedio de cada una de las corridas de extracción.

Los valores de  $(D_s \cdot t/a^2)^{1/2}$  y los resultados del coeficiente de difusión molecular promedio obtenidos para cada una de las corridas experimentales de extracción se reportan a continuación en una serie de tablas. En ellas se reporta el valor del coeficiente de difusión molecular promedio obtenido suponiendo diferentes geometrías del sólido ( esfera y placa plana ) y suponiendo un valor de fracción final difundida diferente al calculado ( 90 % ); para efecto de realizar un análisis comparativo de éste en cada uno de los casos, los cuales son los siguientes;

- 1) Cálculo del coeficiente de difusión molecular promedio para malla = 40 y malla = 60, suponiendo una geometría de esfera para el sólido y utilizando la curva del 90 % de fracción final difundida (Gráfica 3.1).
- 2) Cálculo del coeficiente de difusión molecular promedio para malla = 40 y malla = 60, suponiendo una geometría de placa plana para el sólido y utilizando la curva del 90 % de fracción final difundida (Gráfica 3.2).
- 3) Cálculo del coeficiente de difusión molecular promedio para malla = 40 y malla = 60, suponiendo una geometría de esfera para el sólido y utilizando la curva del 50 % de fracción final difundida (Gráfica 3.1).

Los resultados obtenidos para cada caso se reportan de la tabla # 3 a la tabla # 8 de este capítulo.

TABLA # 3. COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR PROMEDIO DEL ALGIN-  
 CONTENIDO EN EL ALGA M. PYRIFERA SUPONIENDO GEOMETRIA  
 ESFERICA PARA EL SOLIDO.

Malla = 40.

$D_m = a = 0.01995 \text{ in} = 5.0673 \times 10^{-4} \text{ m.}$

Fracción final difundida = 90 %.

T (°C)	$(D_s \cdot t / a^2)^{1/2}$ (adim.)	$D_s$ (m <sup>2</sup> /seg)	$\overline{D_s}$ (m <sup>2</sup> /seg)
20	0.030	$1.2639 \times 10^{-13}$	$7.6239 \times 10^{-13}$
	0.060	$2.5678 \times 10^{-13}$	
	0.080	$3.0433 \times 10^{-13}$	
	0.120	$5.1355 \times 10^{-13}$	
	0.230	$1.5093 \times 10^{-12}$	
	0.280	$1.8640 \times 10^{-12}$	
40	0.025	$1.7832 \times 10^{-13}$	$7.6142 \times 10^{-13}$
	0.035	$1.7475 \times 10^{-13}$	
	0.055	$2.1576 \times 10^{-13}$	
	0.100	$4.7551 \times 10^{-12}$	
	0.190	$1.2874 \times 10^{-12}$	
	0.280	$2.2368 \times 10^{-12}$	
60	0.030	$2.5678 \times 10^{-13}$	$1.2142 \times 10^{-12}$
	0.050	$3.5663 \times 10^{-13}$	
	0.085	$5.1433 \times 10^{-13}$	
	0.280	$3.7280 \times 10^{-12}$	

TABLA # 4. COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR PROMEDIO DEL ALGIN-  
 CONTENIDO EN EL ALGA M. PYRIFERA SUPONIENDO GEOMETRIA  
 ESFERICA PARA EL SOLUTO.

Malla = 60.

$D_m = a = 0.01315 \text{ in} = 3.3401 \times 10^{-4} \text{ m.}$

Fracción final difundida = 90 %.

T (°C)	$(D_s \cdot t / a^2)^{1/2}$ (adim.)	$D_s$ ( $\text{m}^2/\text{seg}$ )	$D_s$ ( $\text{m}^2/\text{seg}$ )
20	0.030	$5.5781 \times 10^{-14}$	$1.7910 \times 10^{-13}$
	0.045	$6.2754 \times 10^{-14}$	
	0.050	$5.1649 \times 10^{-14}$	
	0.090	$1.2551 \times 10^{-13}$	
	0.150	$2.7891 \times 10^{-13}$	
	0.220	$4.9997 \times 10^{-13}$	
40	0.020	$4.9583 \times 10^{-14}$	$3.1962 \times 10^{-13}$
	0.035	$7.5925 \times 10^{-14}$	
	0.060	$1.4875 \times 10^{-13}$	
	0.080	$1.9833 \times 10^{-13}$	
	0.090	$2.0081 \times 10^{-13}$	
	0.130	$3.4915 \times 10^{-13}$	
	0.280	$1.2148 \times 10^{-13}$	
60	0.035	$1.5185 \times 10^{-13}$	$9.6598 \times 10^{-13}$
	0.080	$3.9667 \times 10^{-13}$	
	0.130	$6.9830 \times 10^{-13}$	
	0.230	$1.6394 \times 10^{-12}$	
	0.280	$1.9437 \times 10^{-12}$	

TABLA # 5. COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR PROMEDIO DEL ALGIN-  
CONTENIDO EN EL ALGA M. PYRIFERA SUPONIENDO GEOMETRIA  
DE PLACA PLANA PARA EL SOLIDO.

Malla = 40.

$D_m = a = 0.01995 \text{ in} = 5.0673 \times 10^{-4} \text{ m.}$

Fracción final difundida = 90 %.

T (°C)	$(D_s \cdot t/a^2)^{1/2}$ (adim.)	$D_s$ (m <sup>2</sup> /seg)	$\overline{D_s}$ (m <sup>2</sup> /seg)
20	0.080	$9.1298 \times 10^{-13}$	$3.0722 \times 10^{-12}$
	0.145	$1.4996 \times 10^{-12}$	
	0.185	$1.6274 \times 10^{-12}$	
	0.320	$3.6519 \times 10^{-12}$	
	0.420	$5.0328 \times 10^{-12}$	
40	0.490	$5.7085 \times 10^{-12}$	$3.1759 \times 10^{-12}$
	0.065	$1.2054 \times 10^{-12}$	
	0.090	$1.1555 \times 10^{-12}$	
	0.150	$1.6048 \times 10^{-12}$	
	0.255	$3.0920 \times 10^{-12}$	
60	0.390	$5.4244 \times 10^{-12}$	$4.5206 \times 10^{-12}$
	0.480	$6.5734 \times 10^{-12}$	
	0.070	$1.3980 \times 10^{-12}$	
	0.110	$1.7261 \times 10^{-12}$	
	0.230	$3.7732 \times 10^{-12}$	
	0.485	$1.1185 \times 10^{-11}$	

TABLA # 6. COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR PROMEDIO DEL ALGIN-  
 CONTENIDO EN EL ALGA M. PYRIFERA SUPONIENDO GEOMETRIA  
 DE PLACA PLANA PARA EL SOLIDO.

Malla = 60.

$D_m = a = 0.01315 \text{ in} = 3.3401 \times 10^{-4} \text{ m.}$

Fracción final difundida = 90 %.

T (°C)	$(D_s \cdot t/a^2)^{1/2}$ (adim.)	$D_s$ ( $\text{m}^2/\text{seg}$ )	$\overline{D_s}$ ( $\text{m}^2/\text{seg}$ )
20	0.075	$3.4873 \times 10^{-13}$	$8.4049 \times 10^{-13}$
	0.098	$2.9762 \times 10^{-13}$	
	0.140	$4.0493 \times 10^{-13}$	
	0.230	$8.1968 \times 10^{-13}$	
	0.330	$1.3499 \times 10^{-12}$	
	0.420	$1.8222 \times 10^{-12}$	
40	0.050	$3.0990 \times 10^{-13}$	$1.3276 \times 10^{-12}$
	0.080	$3.9667 \times 10^{-13}$	
	0.130	$6.9830 \times 10^{-13}$	
	0.200	$1.2396 \times 10^{-12}$	
	0.220	$1.1999 \times 10^{-12}$	
	0.295	$1.7979 \times 10^{-12}$	
60	0.485	$3.6448 \times 10^{-12}$	$3.5986 \times 10^{-12}$
	0.095	$1.1187 \times 10^{-12}$	
	0.190	$2.2375 \times 10^{-12}$	
	0.295	$3.5958 \times 10^{-12}$	
	0.410	$5.2094 \times 10^{-12}$	
	0.485	$5.8316 \times 10^{-12}$	

TABLA # 7. COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR PROMEDIO DEL ALGIN-  
CONTENIDO EN EL ALGA M. PYRIFERA SUPONIENDO GEOMETRIA  
ESFERICA PARA EL SOLIDO.

Malla = 40.

$D_m = a = 0.01995 \text{ in} = 5.0673 \times 10^{-4} \text{ m.}$

Fracción final difundida = 50 %.

T (°C)	$(D_s \cdot t/a^2)^{1/2}$ (adim.)	$D_s$ (m <sup>2</sup> /seg)	$\overline{D_s}$ (m <sup>2</sup> /seg)
20	0.117	$1.9549 \times 10^{-12}$	$3.1098 \times 10^{-12}$
	0.182	$2.3651 \times 10^{-12}$	
	0.232	$2.5621 \times 10^{-12}$	
	0.315	$3.5425 \times 10^{-12}$	
	0.385	$4.2335 \times 10^{-12}$	
40	0.410	$4.0009 \times 10^{-12}$	$3.3423 \times 10^{-12}$
	0.090	$2.3134 \times 10^{-12}$	
	0.135	$2.6025 \times 10^{-12}$	
	0.195	$2.7151 \times 10^{-12}$	
	0.272	$3.5218 \times 10^{-12}$	
60	0.360	$4.6269 \times 10^{-12}$	$4.7080 \times 10^{-12}$
	0.387	$4.2776 \times 10^{-12}$	
	0.100	$2.8561 \times 10^{-12}$	
	0.170	$4.1271 \times 10^{-12}$	
	0.252	$4.5343 \times 10^{-12}$	
	0.392	$7.3147 \times 10^{-12}$	

TABLA # 8. COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR PROMEDIO DEL ALGIN-  
CONTENIDO EN EL ALGA M. PYRIFERA SUPONIENDO GEOMETRIA  
ESFERICA PARA EL SOLIDO.

Malla = 60.

$D_m = a = 0.01315 \text{ in} = 3.3401 \times 10^{-4} \text{ m.}$

Fracción final difundida = 50 %.

T (°C)	$(D_s \cdot t/a^2)^{1/2}$ (adim.)	$D_s$ (m <sup>2</sup> /seg)	$\overline{D_s}$ (m <sup>2</sup> /seg)
20	0.109	$7.3633 \times 10^{-13}$	$9.8586 \times 10^{-13}$
	0.149	$6.9258 \times 10^{-13}$	
	0.179	$6.6192 \times 10^{-13}$	
	0.252	$9.8392 \times 10^{-13}$	
	0.320	$1.2693 \times 10^{-12}$	
	0.390	$1.5711 \times 10^{-12}$	
40	0.095	$1.1187 \times 10^{-12}$	$4.0999 \times 10^{-12}$
	0.119	$8.7764 \times 10^{-12}$	
	0.180	$1.3387 \times 10^{-12}$	
	0.228	$1.6109 \times 10^{-12}$	
	0.248	$1.5247 \times 10^{-12}$	
	0.310	$1.6364 \times 10^{-11}$	
60	0.392	$7.3147 \times 10^{-12}$	$3.6839 \times 10^{-12}$
	0.135	$2.2590 \times 10^{-12}$	
	0.230	$3.2785 \times 10^{-12}$	
	0.312	$4.0202 \times 10^{-12}$	
	0.390	$4.7132 \times 10^{-12}$	
	0.409	$4.1469 \times 10^{-12}$	

## CAPITULO VIII

### DISCUSION Y CONCLUSIONES

Haciendo un análisis de los valores de conductividad eléctrica obtenidos de las lecturas reportadas por el conductímetro durante el primer tratamiento efectuado al alga *M. pyrifera* con una solución al 0.33 % de ácido clorhídrico, con el fin de reducir su contenido de sales como preparación de ésta para la extracción del algin; los cuales fueron presentados de la tabla # 2 a la tabla # 7 del Capítulo VI; se observa un decremento en los valores de conductividad durante el transcurso de esta primera lixiviación en todas las pruebas realizadas para diferentes temperaturas. Estos resultados no eran los esperados, ya que la conductividad eléctrica es un índice de la pureza de una solución, de acuerdo a la cantidad de iones que se encuentran en ésta; por lo que se había supuesto un comportamiento ascendente en los valores de conductividad al transcurrir el tiempo de extracción de las sales contenidas en el alga (Na, K, Ca, Mg, etc.).

Aplicando el método analítico de flamometría en diferentes

muestras de alga: lixiviada y no lixiviada, se determinó el contenido del ión sodio — por estar presente en mayor proporción en el alga *M. pyrífera* que otras sales — en cada una de ellas; obteniéndose un porcentaje de este ión de un 10.1 % en la muestra de alga no tratada y un porcentaje de 1.06 % en la muestra de alga sometida a la primera lixiviación. Estos resultados aportados por la prueba de flamometría demuestran que el contenido de sal — en el alga disminuye considerablemente con el primer tratamiento.

Apoyándose en la literatura y habiéndose comprobado la disminución de sales en el alga; se llega a la conclusión de que el alga *M. pyrífera* presenta un carácter fuertemente básico, y que al dejar en libertad un ión Na, K, Ca, Mg, etc., atrae un ión hidrógeno de la solución ácida. Los iones  $H_3O^+$  poseen un valor de conductividad iónica equivalente ( $\lambda^\circ$ ) de 349.8 ohmio-1, que resulta ser un valor muy alto al compararlo con las conductividades iónicas equivalentes de los iones extraídos:  $Na^+ = 50.1$ ,  $K^+ = 73.5$ ,  $1/2 Ca^{2+} = 59.5$ ,  $1/2 Mg^{2+} = 53.1$ , etc.; motivo por el cual, la conductividad eléctrica medida en la solución de HCl — en lugar de presentar valores ascendentes, disminuye conforme transcurre el tiempo de la primera lixiviación.

El método de medición conductimétrica cumplió el objetivo para el cual fué aplicado: determinar el tiempo en el cual el sistema llega al equilibrio, es decir, el tiempo necesario para que se realice la primera lixiviación del alga.

El siguiente punto a tratar en este capítulo, se refiere a los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas con

respecto a la segunda etapa de tratamiento del alga. En ésta se lleva a cabo la extracción del algin; poniendo el alga tratada con la primera lixiviación en contacto con una solución al 4 % de carbonato de sodio. Aquí se determinó el tiempo y la cantidad de alginato de sodio extraído para diferentes condiciones de temperatura y diferentes diámetros promedio de partícula, aplicando para ello el método analítico fenol-sulfúrico. A continuación se presenta de manera tabular un resumen de los resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas.

Diámetro promedio de partícula (pulgadas)	T (°C)	t (min)	Concentración de algin gr/lt
0.01995	20	210	4.00
	40	180	4.45
	60	105	5.00
0.01315	20	210	4.55
	40	150	5.00
	60	90	5.60

De la tabla anterior se generan dos conclusiones lógicas:

- a) El diámetro promedio de partícula presenta una relación inversamente proporcional con respecto a la eficiencia de la extracción; ya que como puede observarse de los valores reportados en la tabla, para cada una de las pruebas realizadas con-

los dos diámetros promedio de partícula seleccionados, a diferentes temperaturas; en cada uno de los casos se obtuvo una mayor cantidad de alginato de sodio para el menor diámetro promedio de partícula.

b) La temperatura también presenta una relación inversamente proporcional con respecto al tiempo de extracción: a mayor temperatura, menor tiempo de extracción.

De los dos incisos anteriores se puede concluir que trabajan do el sistema con un menor diámetro promedio de partícula y temperaturas altas dentro de un cierto margen ( temperaturas mayores a los 180 °F en soluciones de alginato de sodio provocan una depoli merización del producto, lo cual afecta sus propiedades ); ya que la viscosidad de las soluciones de algin decrece aproximadamente un 12 % por cada 10 grados Fahrenheit de incremento en la temperatura; puede optimizarse el proceso de extracción del algin.

Con respecto a la permeabilidad de la bolsa plástica permeable y con fundamento en las pruebas realizadas, se deduce que ésta presenta una influencia muy directa sobre la eficiencia de la extracción del algin en nuestro sistema propuesto. Mientras menor es la permeabilidad de la bolsa, menor es la cantidad de algin extraído, o mejor dicho, el tiempo de extracción se incrementa en muy altas proporciones, lo cual es totalmente impráctico para --- nuestro proceso. Los resultados obtenidos de estas pruebas se presentan en las tablas # 8 y # 15 del Capítulo V.

La confrontación realizada entre el proceso patentado y el proceso propuesto con respecto a la cantidad de algin en ambos ca

sos, aportó los siguientes resultados: El proceso propuesto presentó una disminución del 19 % en la cantidad de alginato de sodio extraído con respecto al proceso patentado; lo cual suponemos puede deberse a una insuficiente agitación proporcionada a la solución por el equipo utilizado y el cual no fué posible sustituir. Por lo anterior, una de las recomendaciones que se considera de suma importancia en este trabajo para futuras investigaciones, y que se expondrá en el Capítulo IX, es la de probar otros métodos de agitación para el sistema; para tratar de optimizar la extracción y que constituye una gran limitante en nuestro estudio.

La modificación más importante que se presenta en este proceso propuesto con respecto a los procesos patentados consiste en la utilización de alcoholes para precipitar y recuperar el alginato de sodio de la solución extraída; en lugar de las convencionales precipitaciones y diluciones que se realizan con el mismo fin en el proceso original.

Se realizaron varias pruebas con dos tipos diferentes de alcohol, para tener una base más sólida sobre la cual dilucidar el comportamiento de cada uno de ellos y su rendimiento en la precipitación. De los resultados obtenidos, los cuales se presentan en las tablas # 16 y # 17 del Capítulo VI, se concluye que el más eficiente es el alcohol isopropílico, pues proporcionó el porcentaje más alto de precipitación de alginato, aunque el comportamiento de ambos fué el mismo, es decir, el comportamiento del alcohol etílico.

La precipitación del alginato de sodio no se logró en un -- 100 % con ninguno de los dos alcoholes utilizados ( alcohol etílico y alcohol isopropílico ); lo cual puede deberse a factores-- muy complejos como son: el grado de polimerización, la estructu-- ra de bloque del alginato, el contenido de calcio ( en el caso - de las pruebas realizadas para muestras de alginato de sodio co-- mercial ) y otros. El conocimiento de ellos se encuentra hasta - la fecha en etapa de investigación, ya que el comportamiento de-- las soluciones de algin respecto a su precipitación es muy com-- plejo y no es la finalidad de este trabajo el determinarlo.

Los resultados obtenidos en general de la precipitación del algin por medio de alcoholes son satisfactorios; al quedar demos-- trada la factibilidad de su utilización con este fin, presentan-- do además la gran ventaja de que pueden ser fácilmente recupera-- dos de la solución madre por medio de una simple destilación y - poder ser reutilizados.

Como parte complementaria de este trabajo experimental, se-- calculó el valor teórico del coeficiente de difusión del algin,- en base a los datos obtenidos de concentración con respecto al - tiempo en la extracción de éste.

El coeficiente de difusión molecular promedio del algin fué calculado gráficamente, los resultados obtenidos se mostraron de la tabla # 3 a la tabla # 8 del Capítulo VII. A continuación se-- presenta un resumen de éstos, para diferentes condiciones experi-- mentales y diferentes suposiciones en forma tabular, con lo cual se aprecian mejor las variaciones del  $\overline{D_s}$  en cada uno de los casos

Geometría esférica.

Fracción final difundida (%)	Diámetro promedio de partícula (m)	Temperatura (°C)	Coef. de difusión molecular prom. (m <sup>2</sup> /seg)
90	5.0673 x 10 <sup>-4</sup>	20	7.6239 x 10 <sup>-13</sup>
		40	7.6142 x 10 <sup>-13</sup>
		60	1.2142 x 10 <sup>-12</sup>
90	3.3401 x 10 <sup>-4</sup>	20	1.7910 x 10 <sup>-13</sup>
		40	3.1962 x 10 <sup>-13</sup>
		60	9.6598 x 10 <sup>-13</sup>
50	5.0673 x 10 <sup>-4</sup>	20	3.1098 x 10 <sup>-12</sup>
		40	3.3423 x 10 <sup>-12</sup>
		60	4.7080 x 10 <sup>-12</sup>
50	3.3401 x 10 <sup>-4</sup>	20	9.8586 x 10 <sup>-13</sup>
		40	4.0999 x 10 <sup>-13</sup>
		60	3.6839 x 10 <sup>-12</sup>

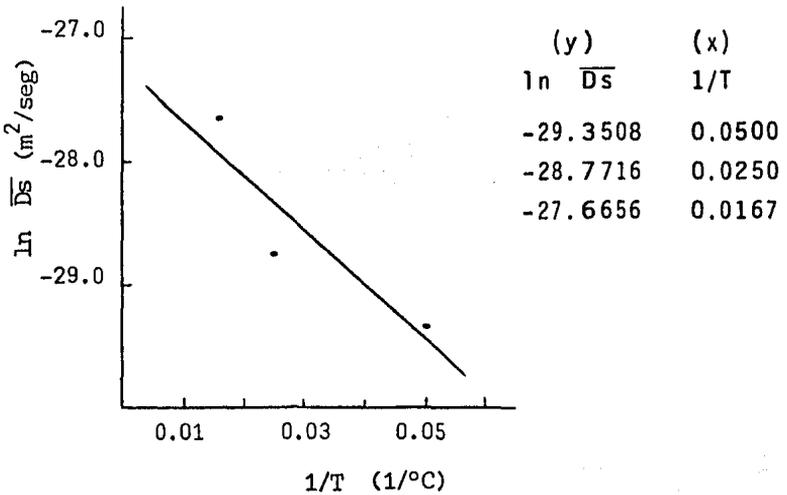
Geometría de placa plana.

90	3.3401 x 10 <sup>-4</sup>	20	8.4049 x 10 <sup>-13</sup>
		40	1.3276 x 10 <sup>-12</sup>
		60	3.5986 x 10 <sup>-12</sup>
90	5.0673 x 10 <sup>-4</sup>	20	3.0722 x 10 <sup>-12</sup>
		40	3.1759 x 10 <sup>-12</sup>
		60	4.5206 x 10 <sup>-12</sup>

a) El coeficiente de difusión del algin en la extracción aumenta con respecto a incrementos en la temperatura. Este comportamiento

to es similar al observado por diferentes autores en sistemas líquido-sólido (34,35).

b) Un análisis para determinar la dependencia del  $\overline{D_s}$  con respecto a la temperatura, muestra que existe una tendencia lineal, tipo ecuación de Arrhenius. La siguiente figura muestra los datos de  $\ln \overline{D_s}$  contra  $1/T$  para los datos experimentales de un diámetro promedio de partícula de  $3.3401 \times 10^{-4}$  m ( malla 40 ) y 90 % de fracción final difundida.



$$\overline{D_s} = A e^{-Ea/RT} ; \quad \ln \overline{D_s} = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

$$b = - 27.2434 \Rightarrow A = 1.4735 \times 10^{-12}$$

$$m = - 44.2521$$

$$r = - 0.8959$$

La ecuación que mejor correlaciona los datos (  $r = - 0.8959$  ) es:

$$\overline{D_s} = 1.4735 \times 10^{-12} \exp ( - 44.2521 / T )$$

El comportamiento tipo Arrhenius de  $\overline{D_s}$  con respecto a la temperatura ha sido reportado previamente en la literatura por varios autores (33,34), para diferentes solutos.

c) El efecto del tamaño de partícula en la extracción utilizando los diámetros promedio de  $3.3401 \times 10^{-4}$  m ( malla 60 ) y de  $5.0673 \times 10^{-4}$  m ( malla 40 ) no fué muy significativo. En términos generales, se esperaría que a menor diámetro de partícula, mayor valor del coeficiente de difusión ya que existe una mayor área de transferencia de masa. Sin embargo, con los datos del presente trabajo, no es posible concluir lo anterior. Esto pudiera ser debido a que las diferencias entre los diámetros promedio son en realidad muy pequeños.

d) Los valores reportados obtenidos experimentalmente para el coeficiente de difusión del algin, no son posibles compararlos con valores de la literatura, ya que éstos no fueron encontrados para el mismo sistema. Sin embargo, para efectos comparativos, a continuación se citan en una tabla algunos valores de difusión de sistemas que pueden ser parecidos (49,50,51).

#### DIFUSIVIDADES DE SOLUTOS EN SOLIDOS DE INTERES EN EL PROCESAMIENTO DE ALIMENTOS.

Solido	Soluto	Solvente	T (°C)	$D_s \times 10^{10}$
Granos de café.	Caféina	$CH_2Cl_2$	30	0.47
Hojuelas de soya.	Aceite de soya	Hexano	70	0.11
Hojuelas de semillas de algodón.	Aceite de algodón	Tricloro etileno	70	0.02
Cacahuates.	Aceite de cacahuete.	Hexano	25	0.0056
Alga <i>M. pyrifera</i> .	Acido algínico	Agua	60	0.012

e) De los datos obtenidos, se concluye que el coeficiente de difusión molecular del algin no es constante durante la extracción. Este comportamiento de  $\overline{D_s}$  se ha observado en muchos sistemas y algunos autores (50) lo atribuyen a las irregularidades geométricas del sólido. Lo anterior se soporta de igual manera al analizar el efecto de modelar los datos de  $D_s$  suponiendo una fracción final difundida del 50 %. Al disminuir la fracción final difundida, esto es al 50 % en lugar del 90 %; se observa que  $\overline{D_s}$  es mayor. Una menor fracción final difundida implica un mayor gradiente de concentración durante la extracción. Lo anterior explicaría el porqué  $\overline{D_s}$  es mayor a menor fracción final difundida.

Ciertamente, la dependencia cuantitativa de  $\overline{D_s}$  con respecto a la concentración no puede ser inferida a partir de estos resultados. Lo que sí se afirma es que existe una dependencia de  $\overline{D_s}$  con respecto a la concentración de algin.

f) Un análisis del efecto de la geometría sobre el valor de  $\overline{D_s}$  indica que en general, la consideración de que el sólido presente una geometría esférica resulta en valores más bajos de  $\overline{D_s}$ , incluso de un orden de magnitud en comparación con una geometría de placa plana.

Para finalizar este capítulo, se presenta a continuación de forma tabular el proceso patentado de Green que se seleccionó como proceso de referencia en este trabajo; un resumen de las pruebas y estudios realizados, y por último; el proceso propuesto originado de este trabajo.

TABLA 8.1. TABLA COMPARATIVA DEL PROCESO DE GREEN Y DEL PROCESO PROPUESTO.

PROCESO FRIO DE GREEN	ESTUDIO REALIZADO	PROCESO PROPUESTO
<pre>           graph TD             A[ALGA FRESCA O SECA] --&gt; B[MOLIENDA]             B --&gt; C[AGUA ACIDULADA LAVADO AGUAS MADRES]             C --&gt; D[ALGA TRATADA]             D --&gt; E[ALCALI + AGUA DISOLUCION DE ALGINATO]             E --&gt; F[AGUAS MADRES CLARIFICACION]             F --&gt; G[SOLUCION DE ALGINATO]             G --&gt; H[SOLUCION CaCl2 PRECIPITACION]             H --&gt; I[PURIFICACION ALGINATO DE CALCIO]             I --&gt; J[ACIDO TRATAMIENTO ACIDO AGUAS MADRES]             J --&gt; K[ACIDO ALGINICO PRECIPITADO]             K --&gt; L[CARBONATO DE SODIO INCORPORACION]             L --&gt; M[ALGINATO DE SODIO]             M --&gt; N[SECADO]             N --&gt; O[MOLIENDA]             O --&gt; P[ALGINATO DE SODIO EN POLVO]           </pre>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Determinar la influencia del diámetro promedio de partícula de la alga molida sobre la extracción del alginato de sodio.</li> <li>2) Determinar la influencia de la temperatura sobre la extracción del alginato de sodio.</li> <li>3) Utilización de una bolsa plástica permeable para colocar el alga molida, determinando su influencia en la extracción del alginato de sodio.</li> <li>4) Recuperación del alginato de sodio de la solución por medio de alcoholes; efectuando pruebas para alcohol etílico e isopropílico para determinar la eficiencia de cada uno de ellos en la precipitación.</li> </ol>	<pre>           graph TD             A[ALGA SECA] --&gt; B[MOLIENDA]             B --&gt; C[AGUA ACIDULADA LAVADO AGUAS MADRES]             C --&gt; D[ALCALI + AGUA ALGA TRATADA]             D --&gt; E[ALCOHOL DISOLUCION DE ALGINATO]             E --&gt; F[AGUAS MADRES + ALCOHOL ALGINATO DE SODIO PRECIPITADO]             F --&gt; G[SECADO]             G --&gt; H[MOLIENDA]             H --&gt; I[ALGINATO DE SODIO EN POLVO]           </pre>

## CAPITULO IX

### RECOMENDACIONES PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

A continuación se enumeran algunas recomendaciones que se consideran de utilidad para futuras investigaciones sobre este trabajo, ya sea que se lleven a cabo a nivel laboratorio o para planta piloto.

Se recomienda que la bolsa plástica permeable se haga en forma de jaula; es decir, colocar la tela sobre una armazón, la cual puede ser de forma cuadrada o cilíndrica. La forma cilíndrica sería la más apropiada pues corresponde a la forma del tanque lixiviador con lo cual se aprovecharía al máximo el volúmen de éste y se puede lograr mejorar el contacto entre el sólido y el líquido. A esta jaula se le puede instalar un buje para así introducir por éste la flecha del agitador; para el caso en que se desee agitar la solución con un agitador de hélice.

Por otro lado, se puede pensar en instalar el sistema con otro tipo de agitación, que no sea con un agitador de hélice; con el propósito de optimizar la agitación de la solución. Esto

puede lograrse, por ejemplo, de las siguientes maneras:

- 1) Agitación de la solución con aire por medio de un burbujeo - de éste dentro del líquido.
- 2) Bombeo de la solución; es decir, instalar un sistema con reflujo del líquido de extracción por medio de una bomba, ya sea para uno o varios tanques.
- 3) Utilizando el agitador de hélice propuesto en este trabajo - como medio de agitación, pero proporcionando una mayor velocidad para mejorar la agitación de la solución.

Como todas estas recomendaciones están enfocadas para alcanzar una mayor eficiencia en el proceso de extracción, se puede pensar también en utilizar telas con una mayor permeabilidad, aunque como esta propiedad está en función del diámetro entre los hilos; podría presentarse el problema de fugas de material hacia la solución, por lo que para ello, también debe de tomarse en consideración el tamaño de partícula apropiado.

Por último, y como una variante al proceso propuesto en este trabajo, se recomendaría la utilización de un tanque de fondo cónico con un filtro en su parte inferior para realizar la extracción del algin, y por medio de una bomba succionar las soluciones; en lugar de introducir el alga dentro de una bolsa permeable, es decir, aplicar un proceso del tipo de percolación.

Para trabajos posteriores a nivel plante piloto es indispensable realizar un estudio económico sobre rendimientos, gastos fijos, gastos de operación, etc.; para seleccionar un proce

so de extracción para el ácido algínico, se trate de un proceso-  
que ha sido aplicado con anterioridad, un proceso modificado par-  
cialmente o de un proceso de extracción totalmente nuevo.

## CAPITULO X

### NOMENCLATURA

- a Diámetro promedio de partícula. (metros).
- % A Por ciento de absorbancia. Porcentaje de energía radiante-absorbida por una muestra. (adimensional).
- Bi Número de Biot. Indica el grado de control del proceso de difusión en el sólido. (adimensional).
- c Concentración. (gramos/litros).
- Dm Diámetro promedio de partícula. (pulgadas, metros).
- Ds Difusión molecular en un sólido. (metros cuadrados/segundos).
- % E Por ciento de energía emitida por un ión. (adimensional).
- E Volúmen de extracto. (metros cúbicos, litros).
- % H Por ciento de humedad. (adimensional).
- $J_A^*$  Flujo de difusión del soluto A en una dirección. (metros-cuadrados/segundos).
- K Coeficiente convectivo de transferencia de masa para el soluto. (metros/segundos).
- L Conductancia eléctrica. Medida de la habilidad de una so-

lución para transportar una corriente eléctrica. (ohm recíproco ó mho, siemens)

- $\frac{M_t}{M_\infty}$  Fracción de la cantidad de soluto en el sólido después de un tiempo infinito o a la concentración de equilibrio. (adimensional).
- m Masa. (gramos).
- m Radio de distribución de equilibrio entre "y", la concentración de soluto en el extracto y "x", la concentración de soluto en el sólido. (adimensional).
- R Volúmen de sólido. (metros cúbicos, litros).
- r Dirección de flujo.
- T Temperatura. (grados centígrados).
- t Tiempo. (minutos, segundos).
- % T Porcentaje de transmitancia. Porcentaje de energía radiante transmitida por una muestra. (adimensional).
- v Velocidad de agitación. (revoluciones por minutos).
- V Volúmen de solución. (metros cúbicos, litros).
- % W Porcentaje en peso. (adimensional).
- x Peso. (gramos).
- x Concentración de soluto en el sólido. (gramos/litros).
- X Fracción peso. (adimensional).
- y Concentración de soluto en el extracto. (gramos/litros).

#### LETRAS GRIEGAS

- $\alpha$  Factor de agotamiento para difusión. (adimensional).

- $\delta$  Derivada parcial.
- $\theta$  Tiempo. (minutos, segundos).
- $\mu$  Viscocidad. (centipoases).
- $\nu$  Función de la geometría del sólido en difusión molecular.
- $\pi$  Constante. 3.141592.
- $\rho$  Densidad. (gramos/centímetro cúbico).
- $\Sigma$  Sumatoria.
- $\Phi$  Diámetro. (milímetros).

## CAPITULO XI

### BIBLIOGRAFIA

- (1) - Secretaría de Programación y Presupuesto. 1985. Departamento de documentación. México, D.F.
- (2) - Chapman, V.J., 1970. Seaweeds and their uses. 2nd. Ed. -- Methuen & Co., London.
- (3) - Percival, E.E. and McDowell, R.H., 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic Press.
- (4) - Baxter, J.L., 1961. California's marine plant resources - kelp. Comm. Fish Abstracts 15(2):13.
- (5) - Dawson, E.Y., 1961. A guide to the literature and distributions of Pacific Benthic algal from Alaska to the Galapagos Islands. Pacific Science. 15:370-461.
- (6) - North, W.J., 1957. Experimental ecology. Kelp Inv. Prog., Quart. Prog. Rept., 1 july - 30 sept. 1957. Univ. Calif.- Inst. Mar. Res., IMR. Ref. 57-6:11-21.
- ———, 1958. Kelp investigations program. Annual Report. Univ. Calif., Inst. Mar. Res., IMR. Ref. 58-12:11-15.

- ———, 1959a. Experimental ecology. Kelp Inv. Prog. Quart. Prog. Rept. 1 January - 31 March 1959. IMR. Ref. 59-9:7-13
- ———, 1959b. Kelp investigations program. Annual report, - 1958-1959. Univ. Calif., Inst. Mar. Res., IMR. Ref. 59-10: 10-12.
- ———, 1969. Effects of canopy cutting on kelp growth: comparison of experimentation with theory. p. 223-254. En W. J. North and C.L. Hubb (Ed.). Utilization of kelp-bed resources in Southern California. Calif. Dept. Fish and Game, Fish Bull. 139.
- ——— y Neushul, M., 1968. A note of the possibilities of large scale cultivation of *Macrocystis*. p. 18. En W.J. -- North y C.L. Hubbs (Ed.). Utilization of kelp-bed resources in Southern California. Calif. Dept. Fish and Game, - Fish. Bull. 139.
- (7) - Clendenning, K.A., 1964. Photosynthesis and growth in *Macrocystis pyrifera*. In proc. fourth international seaweed symposium. Pergamon, Oxford. p. 55-65.
- (8) - Papenfuss, G.F., 1942. Studies of South African Phaeophyceae. I: *Ecklonia maxima*, *Laminaria palida*, *Macrocystis pyrifera*. American Journal Botany. 29:15-24.
- (9) - Clendenning, K.A., 1960. Physiology of giant kelp. Kelp - investigations program. Quart. Prog. Rep., 1 January - 31 March 1960. Univ. of Calif. Inst. Mar. Res. IMR. Ref. 60-68.
- (10) - Anon, 1954. The seaweed story. California Dept. of Fish -

and Game. Sacramento.

- (11) - Guzmán del Prío, S.A.; de la Campa de G., S. y Granados - Gallegos, J.L., 1971. El sargazo gigante (*Macrocystis pyrifera*) y su explotación en Baja California. Rev. Soc. -- Mex. Hist. Nat., Tomo XXXII.
- (12) - Blanco, S.G., 1982. La explotación de los recursos algales de Baja California. I Informe. SEP-IIP-UABC. Sin publicarse.
- (13) - Productos del Pacífico, S.A., 1970. Informe técnico presentado a la Direc. Gral. de Pesca. No publicado.
- (14) - Kelco/Algin. Div. of Merck & Co. Inc., Hidrophyllic derivatives of alginic acid for scientific water control. 2nd. Ed.
- (15) - Kirk - Othmer, 1947. Encyclopedia of Chemical Technology. Volume I. The Interscience Encyclopedia Inc. p. 345-353.
- (16) - Nelson, W.L. and Cretcher, L.H., 1930. The isolation and identification on D-mannuronic acid lactone from the *Macrocystis pyrifera*. Journal American Chem. Soc., Ref. 52: 2130-2.
- (17) - Hirst, E.L.; Jones, J.K.N. and Jones, W.O., 1939. Structure of alginic acid. Part. I. Journal Chem. Soc., p. 1880-1886.
- Hirst, E.L.; Percival, E. and Wold J.K., 1964. The structure of alginic acid. Part. IV. Journal Chem. Soc., p. -- 1493-9.
- (18) - Haug, A.; Larsen, B. and Smidsrod, O., 1966. A study of - the contitution of alginic acid by partial acid hidroly--

- sis. Acta Chem. Scand., Ref. 20:183-90.
- Haug, A.; Larsen, B. and Smidsrod, O., 1967a. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Acta Chem. Scand., Ref. 21:691-704.
  - Haug, A.; Myklestad, S.; Larsen, B. and Smidsrod, O. --- 1967b. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. Acta Chem. Scand., Ref. 21: 768-78.
- (19) - McDowell, R.H., 1977. Properties of alginates. Fourth Ed. Alginate Industries Limited.
- (20) - Glicksman Martin, 1979. Gelling hydrocolloids in food -- product applications. Polysaccharides in food. Ed. by --- Blanshard & Mitchell. Butterworth Pub. Inc. Mass.
- (21) - Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A. - and Smith, F., 1956. Colorimetric method for determina-- tion of sugars and related substances. Analytical Chemistry. Volume 28, No. 3, p. 351-56.
- (22) - Southgate, D.A.T., 1976. Determination of food carbohy-- drates. Applied Science Publishers, LTD. London, p. 107-113.
- (23) - Kirk - Othmer, 1980. Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd. Ed. Volume 12. A Wiley Interscience Publication, p. 48-51.
- (24) - Glicksman, Martin, 1969. Gum Technology in the Food In-- dustry. Academic Press, p. 239-45.
- (25) - Stanford, E.C.C., 1883. Chem. News. 47,254-57; 262-69.

- (26) - Green, H.C., 1936. U.S. Pat. 2,036,934. ( to Kelco Co. ).
- (27) - Le Gloahec, V.C.E. and Herter, J.R., 1938. U.S. Pat. ---  
2,128,551. ( to Algin Corp. of America ).
- (28) - Le Gloahec, V.C.E., 1939. U.S. Pat. 2,163,147. ( to Algin  
Corp. of America ).
- (29) - Le Gloahec, V.C.E. and Herter, J.R., 1940. U.S. Pat. ---  
2,188,092. ( to Algin Corp. of America ).
- (30) - Le Gloahec, V.C.E. and Herter, J.R., 1941. U.S. Pat. ---  
2,233,787. ( to Algin Corp. of America ).
- (31) - Bichsel, B.; Gal, S. and Signer, R., 1976. Diffusion phe-  
nomena during the decaffeination of coffee beans. J. Food  
Technd. p. 637.
- (32) - Boucher, D.F.; Brier, J.C. and Osburn, J.O., 1942. Extrac-  
tion of oil from a porous solid. Trans. AICHE., 38, p.967.
- (33) - Desai, M. and Schwartzberg, H., 1980. Mathematical mode--  
lling of leaching process in "Food Process Engineering".-  
Vol. I. Edited by Linko, P.; Malkki, Y.; Olkku, J. and --  
Larinkari, J.; Applied Science. Press, London. p. 86.
- (34) - Treybal, R.E., 1980. Mass Transfer Operations. 3rd. Ed.--  
Mc Graw Hill. N.Y..
- (35) - Geankoplis, C.J., 1978. Transport Processes and Unit Ope-  
rations. Allyn Bacon, Mass.
- (36) - Charm, S.E., 1981. The Fundamentals of Food Engineering.-  
AVI. Pub. Co..
- (37) - Zanderighi, L., 1983. Mass transfer in solvent extraction  
in "Progress in Food Engineering". Edited by Cantarelli,-

- C. and Peri, C.; in the Proceedings of a European Symposium of the Food Working Party of the E.F.C.E., England.
- (38) - Spaninks, J.A., 1979. Design procedures for solid liquid extractors. Ph. D. Thesis. Agricultural University of -- the Netherlands. The Netherlands. p. 39.
- (39) - Crank, J., 1975. The mathematics of diffusion. Oxford University Press, London.
- (40) - Carslaw and Jaeger, 1959. Conduction of heat in solids.- Oxford University Press, London.
- (41) - Tanaka, H.; Matsumura, M. and Veliky, I., 1984. Diffu--- sion characteristics of substrates in Ca alginate gel -- beads. Biotech. & Bioeng., Vol. XXVI. p. 53-58.
- (42) - Willard, H.H.; Merritt, L.L. and Dean, J.A., 1965. Ins-- trumental methods of analysis. 4th. Edition. D. Van Nos-- trand Company Inc.
- (43) - Strobel, H.A., 1962. Chemical instrumentation. 2nd. Ed.- Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- (44) - Skoog, D.A. y West, D.M., 1975. Análisis Instrumental. - 1a. Edición. Editorial Interamericana.
- (45) - Ayres, G.A., 1975. Análisis químico cuantitativo. 2a. Ed. Harla, S.A. de C.V.
- (46) - Balzhiser, R.E.; Samuels, M.R. and Eliassen, J.D., 1972. Chemical engineering thermodynamics. Prentice-Hall, Inc.
- (47) - Smith, J.M. and Van Ness, H.C., 1959. Introduction to -- chemical engineering thermodynamics. 3rd. Edition. Mc--- Graw-Hill Book Company.

- (48) - Perry, R.A. and Chilton, C.H., 1982. Chemical engineer's handbook. Fifth Edition. McGraw-Hill Book Company. New York.
- (49) - Karnofsky, G., 1949. The theory of solvent extraction. - JAOCs, 26, p. 564.
- (50) - Schwartzberg, H.A., 1980. Continuous countercurrent extraction in the food industry. Chemical Engineering Progress, April, p. 67.
- (51) - Este trabajo.
- (52) - Brito, E., Comunicación personal.
- (53) - Secretaría de Comercio Exterior y Fomento Industrial, -- 1986. Departamento de documentación. México, D.F.