

ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE ALGINATO DE SODIO
DERIVADO DE MACROALGAS PARDAS Y SU CONVERSIÓN
HIDROTÉRMICA CATALIZADA A ÁCIDO LÁCTICO
UTILIZANDO DIGESTIÓN POR MICROONDAS”**

Jessenia E. López.



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. INTRODUCCIÓN

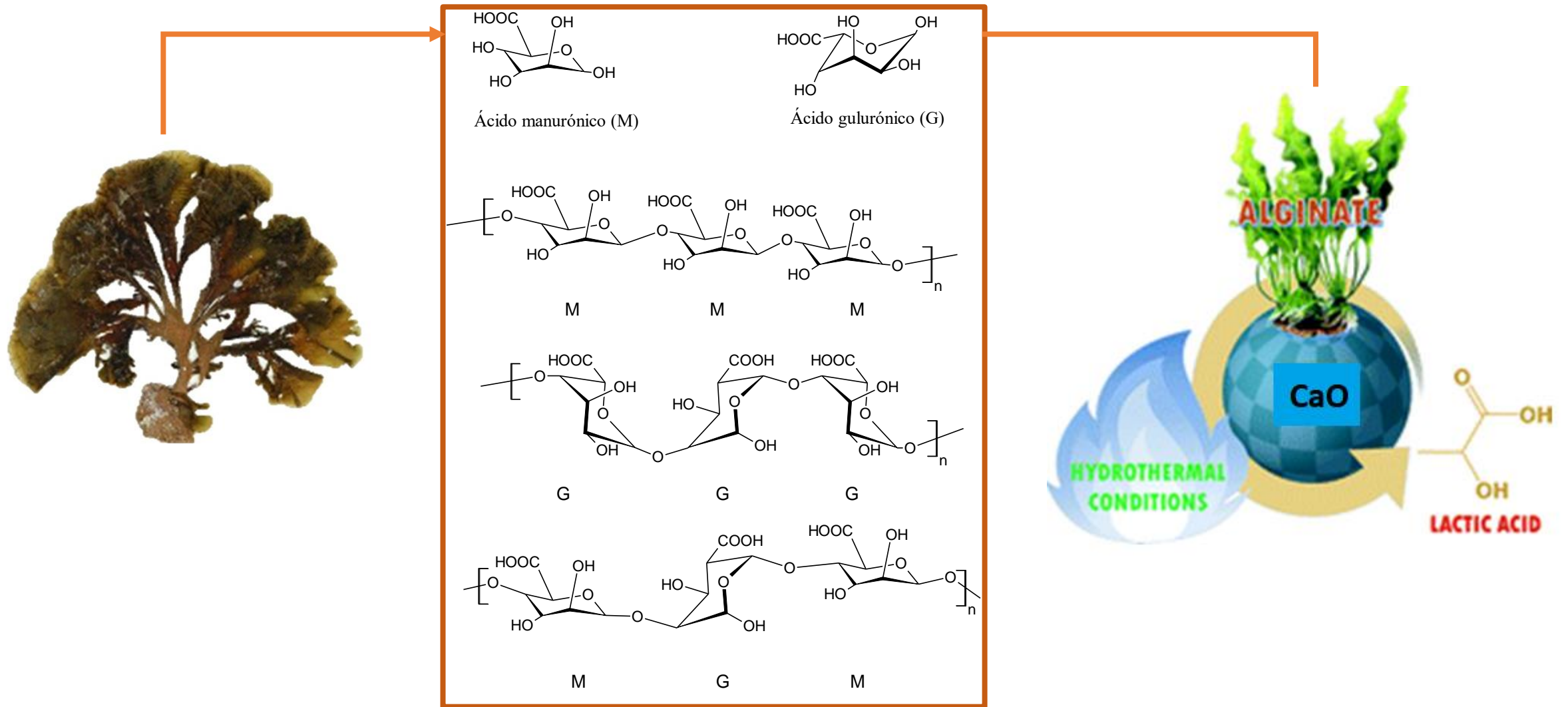


Fig. 1 Producción de alginato de sodio y ácido láctico a partir del alga parda

2. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la producción de alginato de sodio derivado de macroalgas pardas y su conversión hidrotérmica a ácido láctico utilizando digestión por microondas

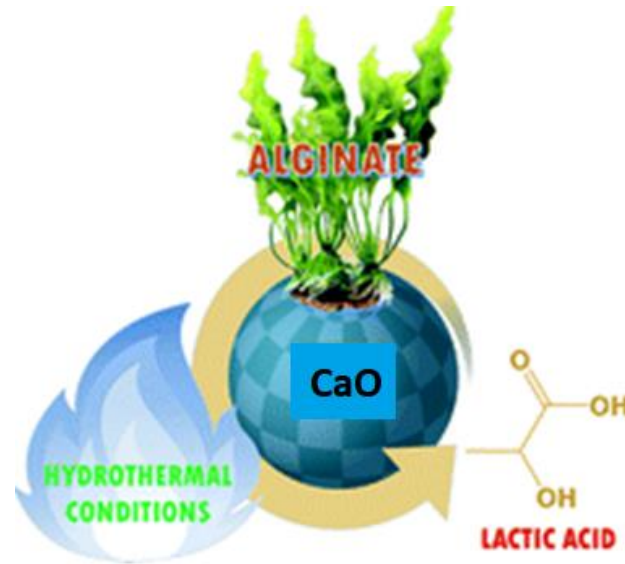


Fig. 2 Conversión del alga parda a alginato de sodio y ácidos.

2. OBJETIVOS

Objetivos Específicos

- Recolectar muestras de macroalgas pardas de litorales ecuatorianos específicos.
- Estudiar la extracción del alginato de sodio derivado de la macroalga parda en el sistema de microondas variando la temperatura, concentración alcalina, diferentes tipos de mallado y el tiempo de reacción.
- Estudiar la producción de ácidos orgánicos como: ácido láctico, derivados de la macroalga parda y del alginato de sodio por el sistema de microondas variando temperatura, concentración del catalizador y tiempo de reacción. .

3. METODOLOGÍA.


Protocolo de conservación y preservación de las macroalgas marinas.



*Protocolo de
conservación y
preservación de las
macroalgas pardas*

3. METODOLOGÍA.

Extracción del alginato de sodio en el sistema de digestión de microondas.




ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

1
DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

Proceso de extracción del alginato de sodio a partir del alga parda *Durvillaei*

Jessenia E. López.



3. METODOLOGÍA.

Metodología de respuesta de tipo Box- Behnken para la extracción del alginato de sodio.

Variables	Valores de los niveles		
	-1	0	1
Temperatura (C)	90	100	110
Concentración alcalina (%)	2	2,5	3
Tiempo (min)	60	90	120
Mallado (mesh)	1	2	3

Trat.	VARIABLES NATURALES				VARIABLES MODIFICADAS				RESULTADO
	Temperatura (A)	Alcalina (B)	Tiempo (C)	Mallado (D)	Temperatura (°C)	Alcalina (%Na ₂ CO ₃)	Tiempo (min)	Mallado (mesh)	Rendimiento (gr Al-Na/gr Alga seca)
J1	0	1	0	-1	90	3	90	1	Y1
J2	0	0	1	-1	90	2,5	120	1	Y2
J3	0	1	-1	0	90	3	60	2	Y3
J4	0	0	-1	1	90	2,5	60	3	Y4
J5	0	0	1	1	90	2,5	120	3	Y5
J6	0	-1	0	0	90	2	60	2	Y6
J7	0	0	0	-1	90	2,5	60	1	Y7
J8	-1	0	1	0	80	2,5	120	2	Y8
J9	1	1	0	0	100	3	90	2	Y9
J10	1	0	-1	0	100	2,5	60	2	Y10
J11	0	0	0	0	90	2,5	90	2	Y11
J12	-1	1	0	0	80	3	90	2	Y12
J13	1	0	1	0	100	2,5	120	2	Y13
J14	0	-1	0	1	90	2	90	3	Y14
J15	0	0	0	0	90	2,5	90	2	Y15
J16	0	1	1	0	90	3	120	2	Y16
J17	1	-1	0	0	100	2	90	2	Y17
J18	1	0	0	1	100	2,5	90	3	Y18
J19	1	0	0	-1	100	2,5	90	1	Y19
J20	-1	0	-1	0	80	2,5	60	2	Y20
J21	0	-1	0	-1	90	2	90	1	Y21
J22	0	1	0	1	90	3	90	3	Y22
J23	-1	0	0	1	80	2,5	90	3	Y23
J24	0	-1	1	0	90	2	120	2	Y24
J25	0	0	0	0	90	2,5	90	2	Y25
J26	-1	-1	0	0	80	2	90	2	Y26
J27	-1	0	0	-1	80	2,5	90	1	Y27
J28	0	0	0	0	90	2,5	90	2	Y28
J29	0	0	0	0	90	2,5	90	2	Y29

3. METODOLOGÍA.

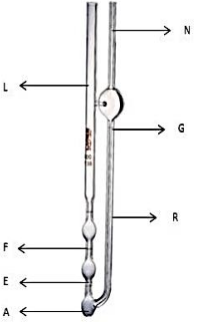


Metodología de respuesta de tipo Box- Behnken para la producción del ácido láctico.



Variables	Valores para las variables		
	-1	0	1
Temperatura (C)	180	200	220
Gramos CaO (gr)	0	0.6	1.2
Tiempo (min)	30	60	90

Trat.	VARIABLES NATURALES			VARIABLES MODIFICADAS			RESULTADO
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	CAO (gr)	Temperatura (A)	Tiempo (B)	CAO (C)	Rácido
1	0	1	1	200	90	0,6	AL 1 o Alga 1
2	-1	0	-1	180	60	0	AL 2 o Alga 2
3	1	0	1	220	60	0,6	AL 3 o Alga 3
4	1	1	0	220	90	0,3	AL 4 o Alga 4
5	1	0	-1	220	60	0	AL 5 o Alga 5
6	-1	1	0	180	90	0,3	AL 6 o Alga 6
7	1	0	0	220	30	0,3	AL 7 o Alga 7
8	0	-1	1	200	30	0,3	AL 8 o Alga 8
9	0	1	-1	200	90	0	AL 9 o Alga 9
10	-1	-1	0	180	30	0,3	AL 10 o Alga 10
11	-1	0	1	180	60	0,6	AL 11 o Alga 11
12	0	0	0	200	60	0,3	AL 12 o Alga 12
13	0	0	0	200	60	0,3	AL 13 o Alga 13
14	0	0	0	200	60	0,3	AL 14 o Alga 14
15	0	0	-1	200	30	0	AL 15 o Alga 15

3. METODOLOGÍA.

Análisis químicos

<p>Análisis de la masa molar promedio por viscometría capilar</p>	
<p>Determinación de la razón M/G por FT-IR</p>	
<p>Análisis termogravimétrico</p>	

<p>Análisis calorimétrico diferencial de barrido</p>	
<p>Cromatografía de gases acoplado al espectrómetro de movilidad iónica</p>	

4. RESULTADOS

Identificación del espécimen recolectada.

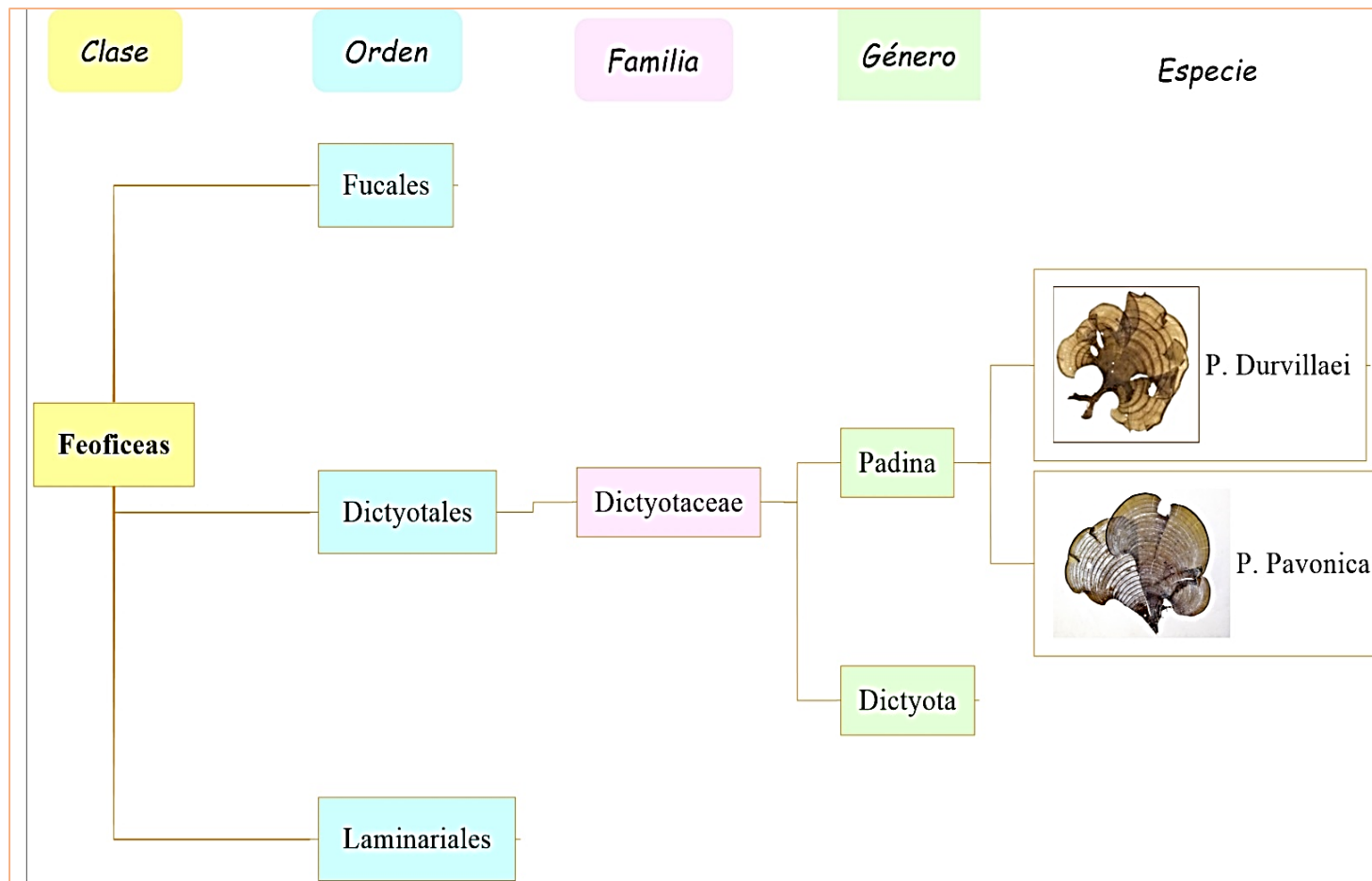


Fig. 4 Aspecto general de algas pardas recolectadas

Fig. 3 Cuadro de identificación de la especie de alga parda..

4. RESULTADOS

Rendimiento del alginato de sodio.

Trat.	Alga seca (gr)	Alginato de sodio (gr)	R _{alginato} (%)
J1	1,006	0,285	28,36
J2	1,016	0,289	28,407
J3	1,05	0,261	24,889
J4	1,013	0,229	22,623
J5	1,006	0,235	23,345
J6	1,047	0,201	19,173
J7	1,022	0,249	24,397
J8	1,012	0,22	21,765
J9	1,01	0,178	17,606
J10	1,015	0,144	14,221
J11	1,011	0,277	27,437
J12	1,04	0,238	22,94
J13	1,083	0,195	17,978
J14	1,006	0,215	21,376

Trat.	Alga seca (gr)	Alginato de sodio (gr)	R _{alginato} (%)
J15	1,018	0,284	27,873
J16	1,014	0,255	25,125
J17	1,039	0,148	14,213
J18	1,015	0,155	15,233
J19	1,019	0,199	19,544
J20	1,011	0,21	20,753
J21	1,022	0,246	24,081
J22	1,01	0,245	24,212
J23	1,011	0,215	21,267
J24	1,005	0,238	23,706
J25	1,002	0,279	27,873
J26	1,051	0,202	19,198
J27	1,009	0,256	25,37
J28	1,034	0,296	28,632
J29	1	0,288	28,754

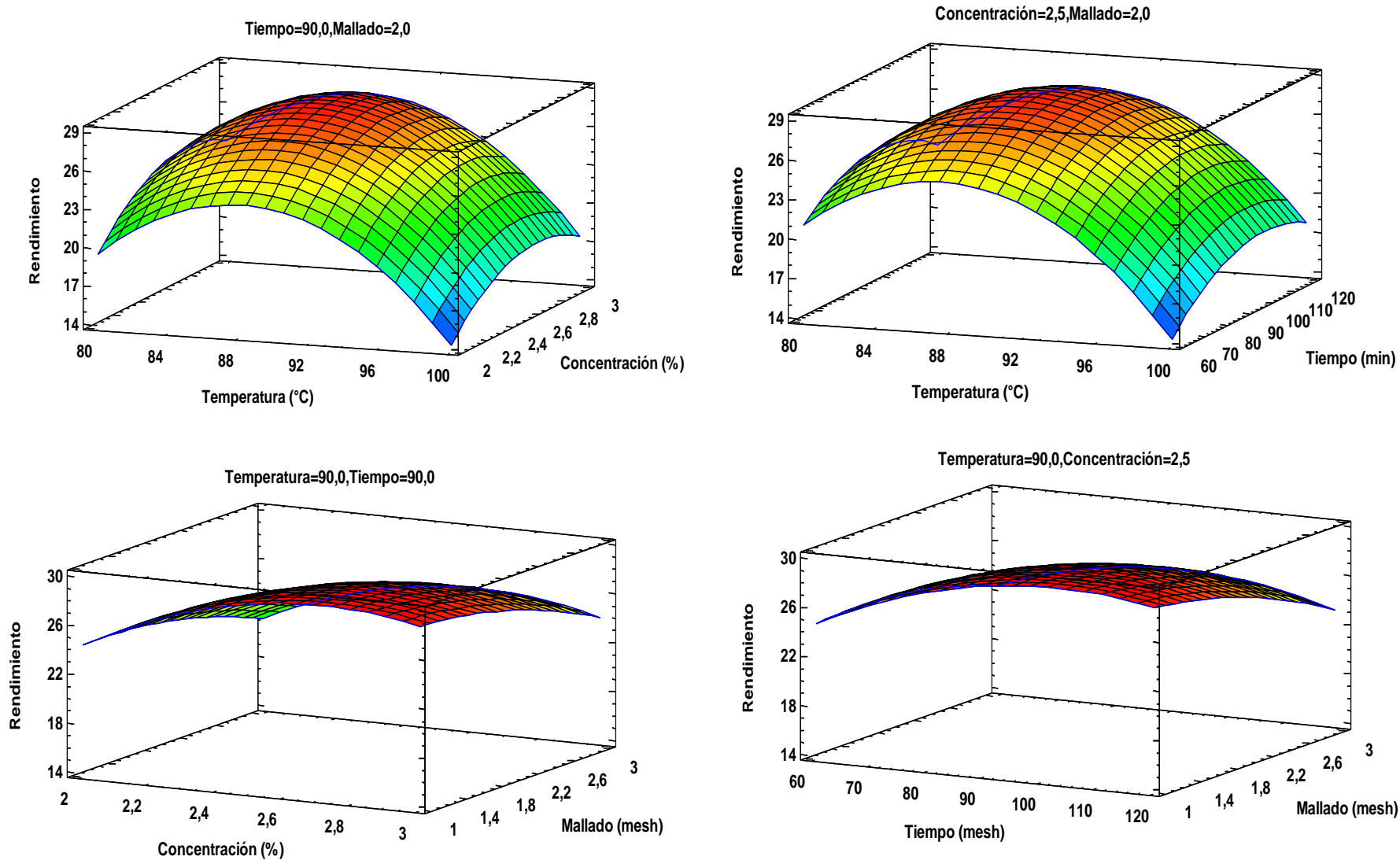
Análisis de la varianza (ANOVA).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
A	88,01	1	88,01	544,14	0,0000
B	38,11	1	38,11	235,62	0,0024
C	16,97	1	16,97	104,92	0,0015
D	40,71	1	40,71	251,71	0,0006
AA	313,63	1	313,63	1939,07	0,0004
AB	0,03	1	0,03	0,19	0,6710
AC	1,88	1	1,88	11,65	0,0042
AD	0,01	1	0,01	0,07	0,7997
BB	44,00	1	44,00	272,07	0,0003
BC	4,62	1	4,62	28,54	0,0001
BD	0,52	1	0,52	3,22	0,0944
CC	37,89	1	37,89	234,23	0,0000
CD	2,70	1	2,70	16,71	0,0011
DD	5,70	1	5,70	35,26	0,0000
Error total	2,26	14	0,16		
Total (corr.)	529,69	28			

$R^2 = 99,57\%$; R^2 ajustado = 99,14%; Error estándar = 0,4021

$$R\% = -621,14 + 12,09 * A + 65,11 * B + 0,55 * C + 6,64 * D - 0,06 * A^2 - 0,01 * A * B + 0,002 * A * C - 0,005 * A * D - 10,418 * B^2 - 0,07 * B * C - 0,72 * B * D - 0,003 * C^2 - 0,027 * C * D - 0,94 * D^2$$

4. RESULTADOS



Análisis de superficie de respuesta

Condiciones óptimas (88 °C, 2,6% Na₂CO₃, 99 min y mesh 40)
Valor optimo predicho (29,94%)

Fig. 5 Análisis de superficie de respuesta de extracción de alginato de sodio

4. RESULTADOS

Análisis del peso molecular promedio por viscometría capilar

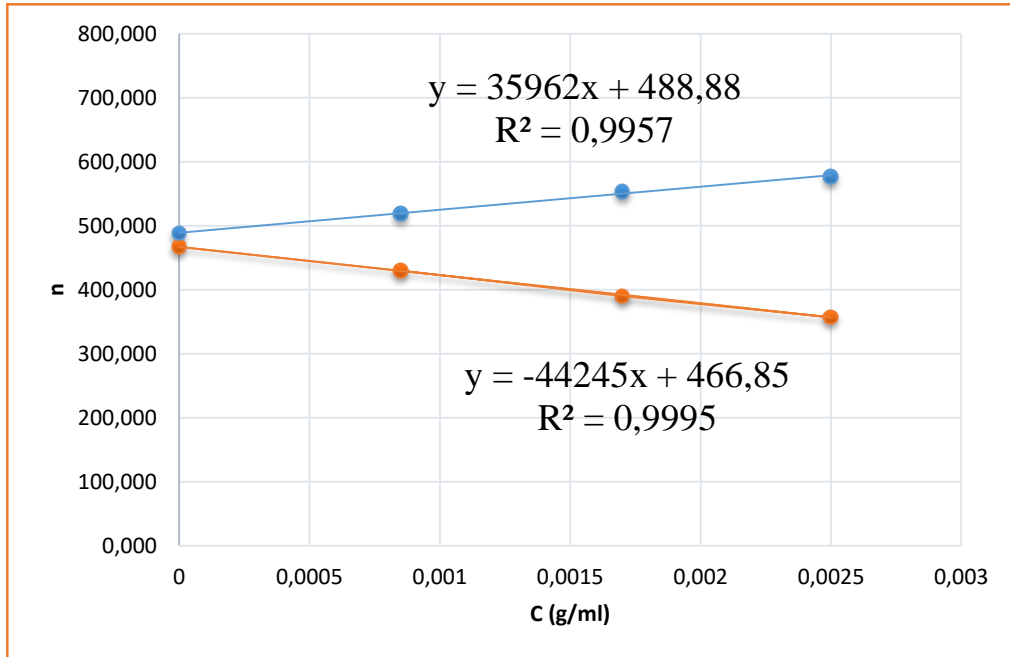


Fig. 6 Gráficas de viscosidad intrínseca del alginato de referencia

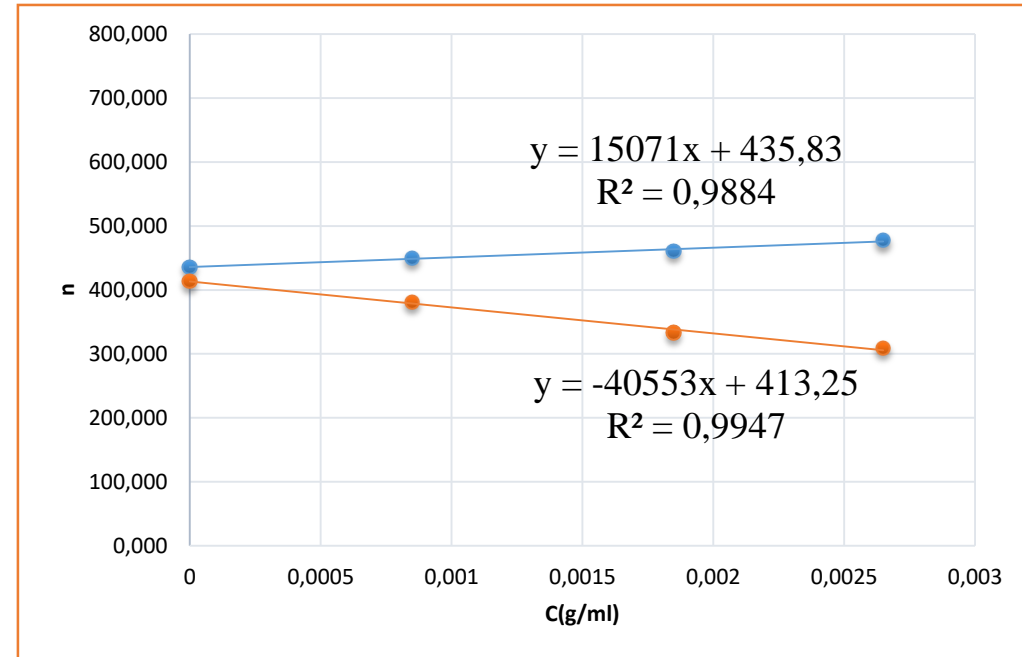


Fig. 7 Gráficas de viscosidad intrínseca del alginato óptimo.

Alginato de sodio	Viscosidad intrínseca (ml/g)	Peso molecular (gmol)
Referencia	477,43	14040,16
Óptimo	424,54	12358,11

4. RESULTADOS

Análisis de espectroscopia infrarroja FT- IR

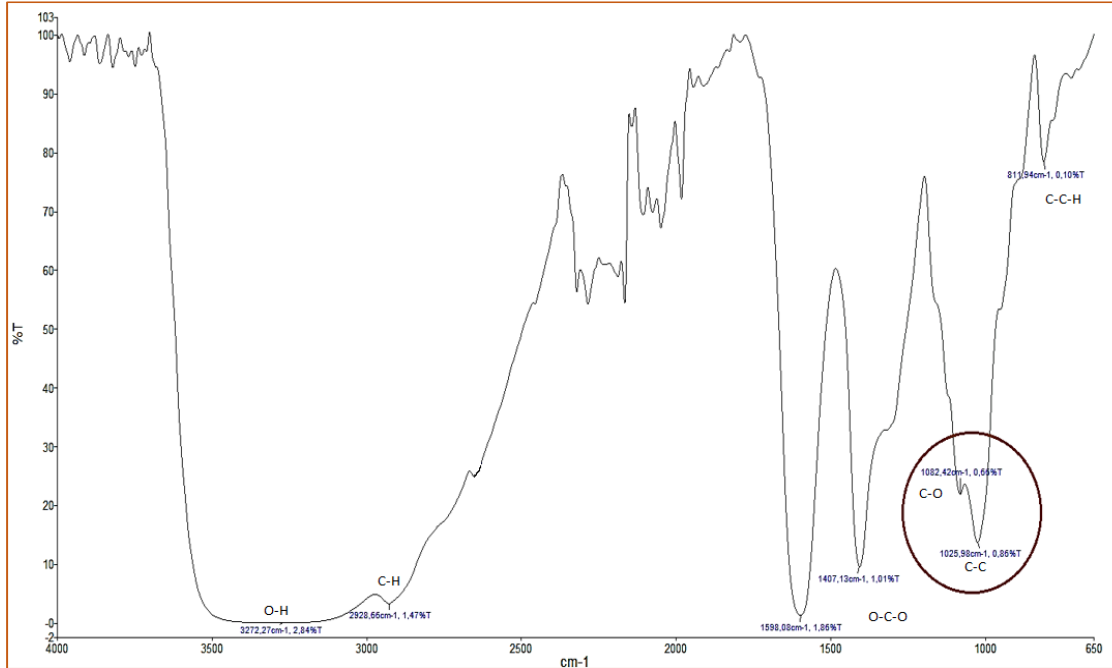


Fig. 8 Espectro IR- FT del alginato de referencia

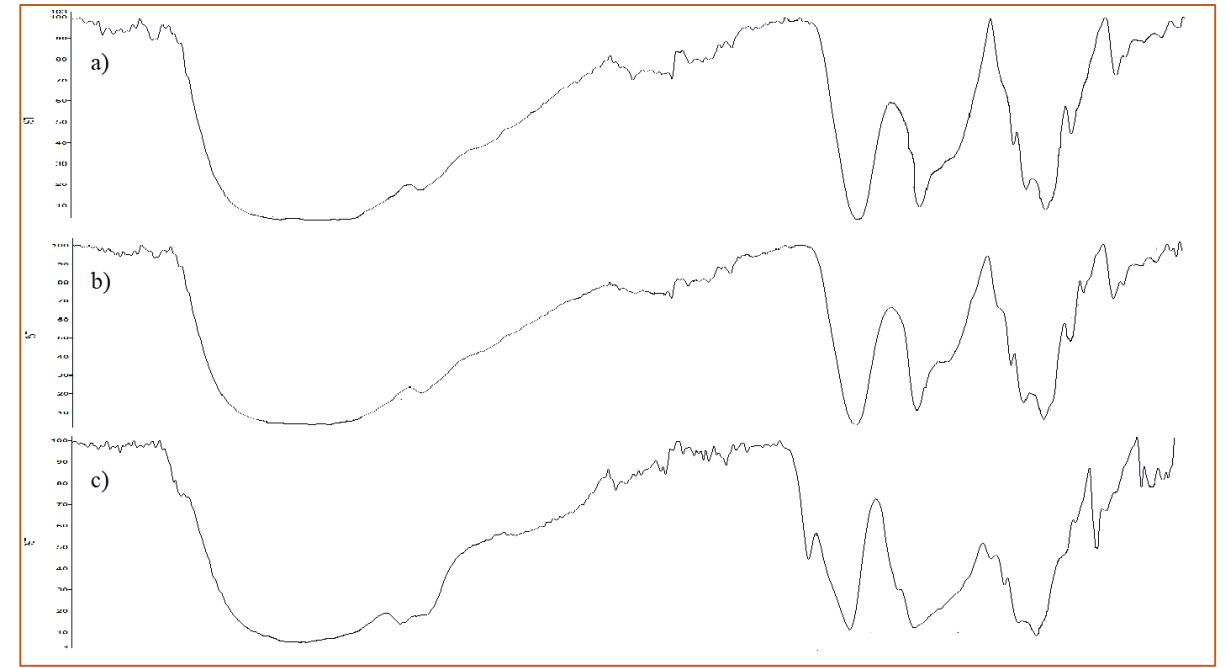


Fig. 9 Espectro IR- FT del alginato a) Trat. J20, b) óptimo y c) Trat. J13.

Alginato de sodio	Intensidad de bandas		Absorbancia		Razón M/G
	M	G	M	G	
Estándar	1025,98	1082,42	2,06	2,18	0,94
J20	1025,02	1084,67	1,11	0,74	1,50
Óptimo	1025,47	1084,50	1,17	0,80	1,46
J13	1024,83	1080,00	1,07	0,84	1,27

4. RESULTADOS

Análisis termogravimétrico (TGA)

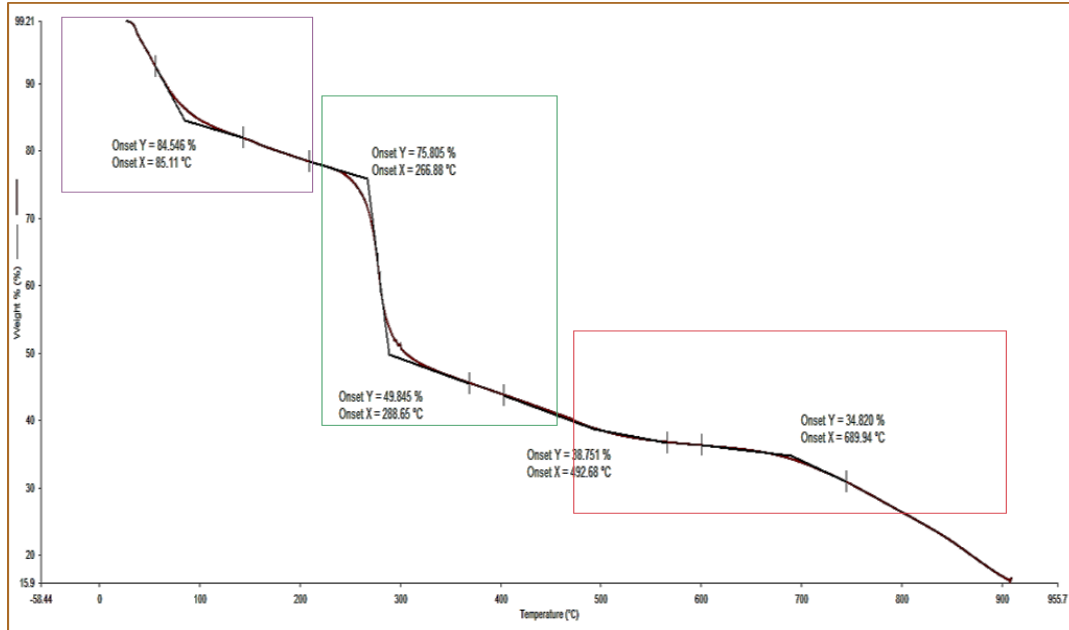


Fig. 10 Gráfica TGA del alginato de referencia.

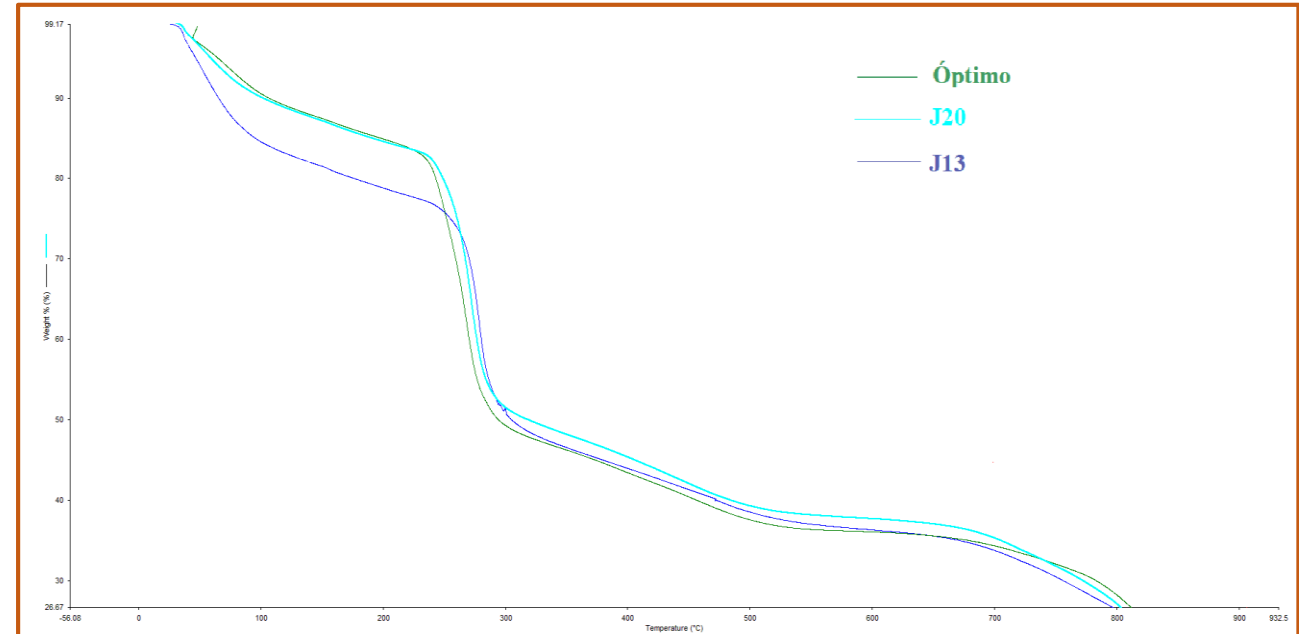


Fig. 11 Gráfica TGA de los alginatos obtenidos.

Muestra	Estándar		J20		Óptimo		J13	
	T(°C)	%masa	T(°C)	%masa	T(°C)	%masa	T(°C)	%masa
Perdida de humedad	85,11	84,546	104,47	89,404	90,22	89,979	73,01	86,839
Descomposición del polímero	266,88	75,805	240,44	83,759	253,49	82,389	267,40	78,800
	288,65	49,854	282,37	49,506	285,30	51,992	289,61	57,803
Formación Na₂CO₃	492,68	38,751	507,74	36,588	506,53	38,221	621,04	46,470
Descomposición Na₂CO₃	689,94	34,820	787,81	32,754	695,41	37,114	722,70	45,079

4. RESULTADOS

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

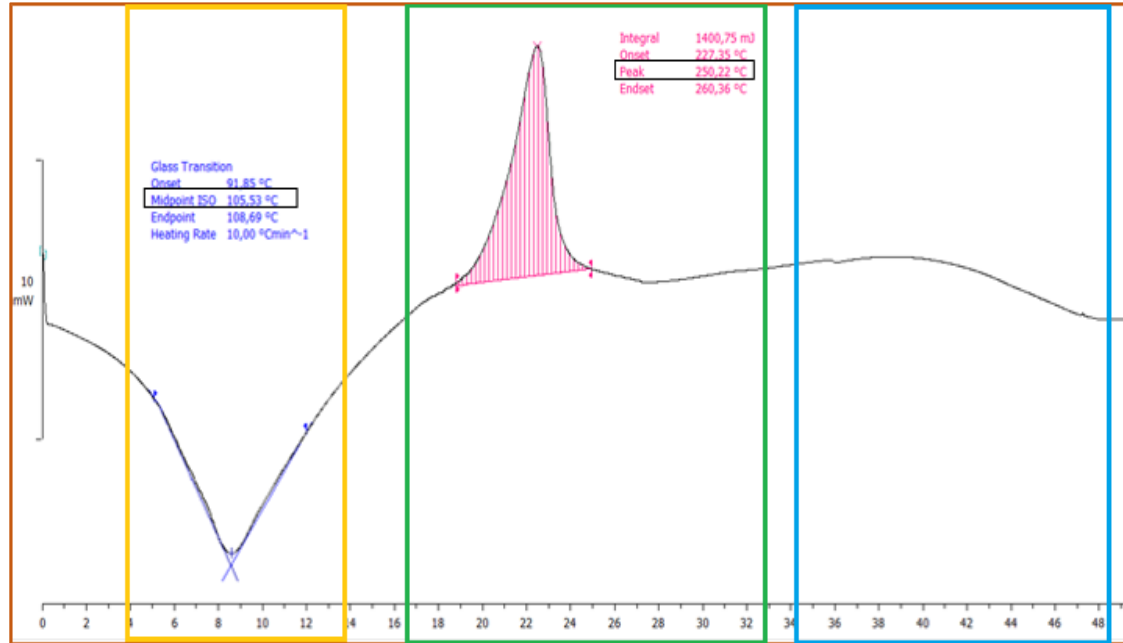


Fig. 12 Gráfica DSC del alginato del alginato óptimo

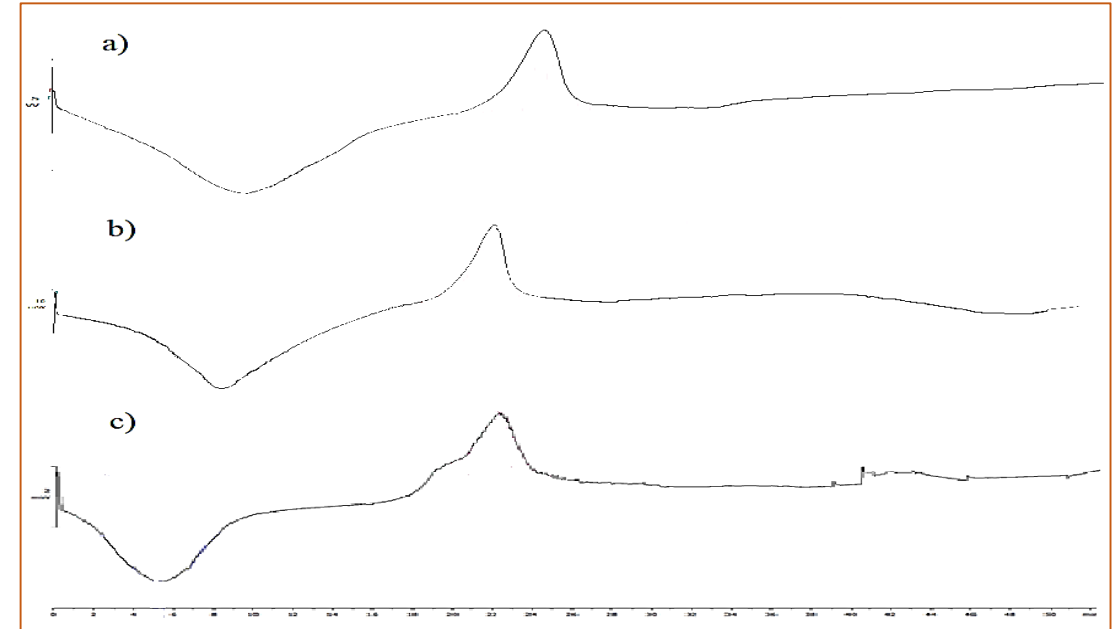


Fig. 13 Gráfica DSC del alginatos obtenidos

Muestra	Temperatura (°C)	
	Tg	Tm
Referencia	74,46	247,77
J20	106,58	242,49
Óptimo	105,53	250,22
J13	77,46	251,49

4. RESULTADOS

Cromatografía de gases acoplado al espectrómetro de movilidad iónica

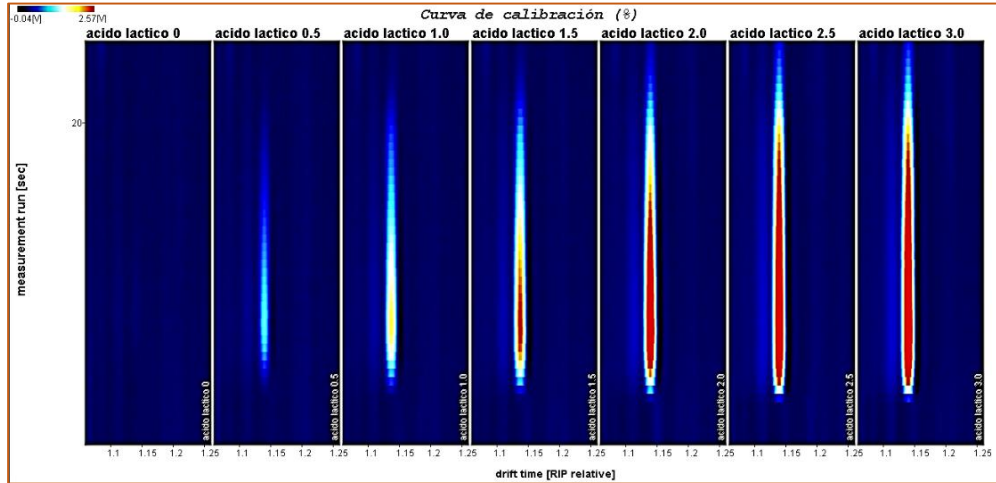


Fig. 14 Plasmagrama del ácido láctico

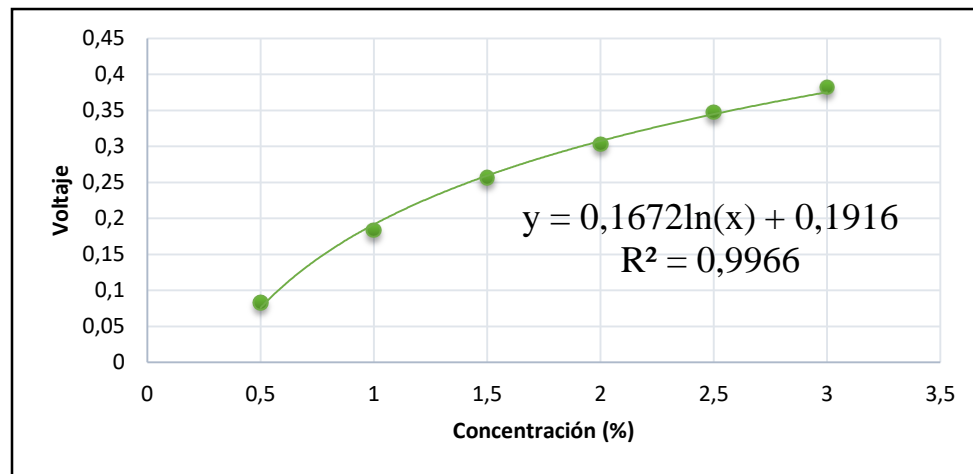


Fig. 15 Curva de calibración del ácido láctico

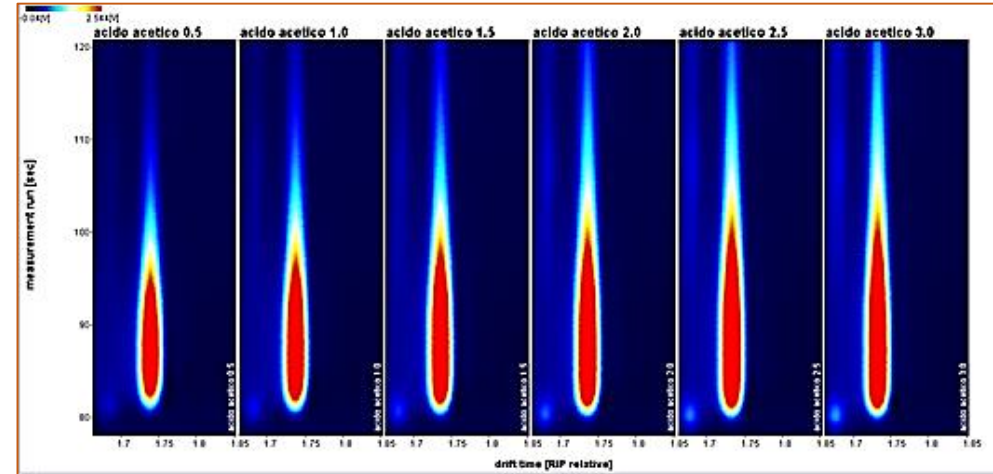


Fig. 16 Plasmagrama del ácido acético

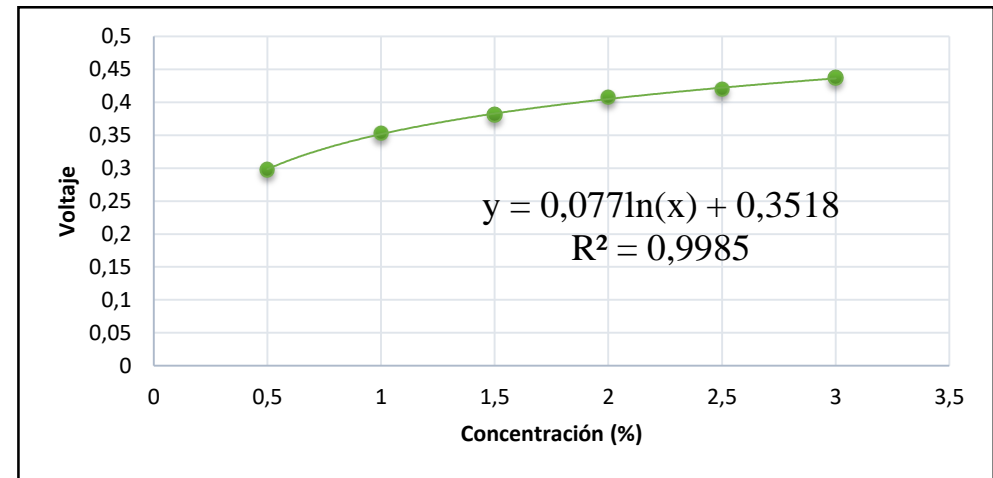


Fig. 17 Curva de calibración del ácido acético

4. RESULTADOS

Rendimiento de producción

Ácido láctico a partir del alginato

Trat.	Voltaje ácido acético	Voltaje ácido láctico	C. ácido acético (%)	C. ácido láctico (%)	Rendimiento ácido láctico	Rendimiento ácido acético
AL1	0,128	0,002	0,055	0,322	13,948	2,061
AL2	0,024	0,003	0,014	0,324	14,013	0,534
AL3	0,087	0,003	0,431	0,324	13,827	6,022
AL4	0,239	0,026	0,231	0,371	15,557	8,444
AL5	0,190	0,004	0,122	0,326	13,520	4,417
AL6	0,085	0,065	0,031	0,468	18,854	1,097
AL7	0,120	0,074	0,049	0,495	20,891	1,811
AL8	0,018	0,037	0,013	0,397	16,647	0,479
AL9	0,140	0,006	0,064	0,330	13,621	2,294
AL10	0,106	0,057	0,041	0,447	18,768	1,501
AL11	0,089	0,025	0,033	0,370	15,509	1,204
AL12	0,099	0,085	0,038	0,529	21,237	1,312
AL13	0,100	0,078	0,038	0,508	21,693	1,409
AL14	0,093	0,076	0,035	0,500	21,098	1,282
AL15	0,028	0,025	0,015	0,369	15,170	0,534

Ácido láctico a partir del alga parda

Trat.	Voltaje ácido acético	Voltaje ácido láctico	C. ácido acético (%)	C. del ácido láctico (%)	Rendimiento ácido láctico	Rendimiento ácido acético
Alga 1	0,018	0,048	0,013	0,424	18,336	0,494
Alga 2	0,025	0,001	0,014	0,320	13,837	0,541
Alga 3	0,067	0,065	0,025	0,469	20,014	0,920
Alga 4	0,051	0,055	0,020	0,442	18,534	0,735
Alga 5	0,033	0,011	0,016	0,340	14,098	0,575
Alga 6	0,069	0,017	0,025	0,352	14,185	0,891
Alga 7	0,059	0,044	0,022	0,414	17,472	0,820
Alga 8	0,042	0,039	0,018	0,402	16,857	0,654
Alga 9	0,025	0,011	0,014	0,340	14,003	0,515
Alga 10	0,064	0,019	0,024	0,357	14,991	0,870
Alga 11	0,033	0,008	0,016	0,333	13,985	0,582
Alga 12	0,054	0,040	0,021	0,404	16,235	0,731
Alga 13	0,05	0,038	0,020	0,398	16,988	0,738
Alga 14	0,048	0,034	0,019	0,390	16,476	0,711
Alga 15	0,064	0,023	0,024	0,364	14,985	0,853

4. RESULTADOS

Análisis de la varianza (ANOVA) del ácido láctico a partir del alginato de sodio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A	1,402	1	1,401	15,79	0,0106
B	11,272	1	11,272	126,93	0,0001
C	1,626	1	1,626	18,31	0,0079
AA	11,015	1	11,015	124,04	0,0001
AB	7,344	1	7,3441	82,70	0,0003
AC	0,353	1	0,353	3,98	0,1026
BB	4,451	1	4,451	50,12	0,0009
BC	0,331	1	0,331	3,72	0,1116
CC	107,596	1	107,596	1211,64	0,0000
Error total	0,444	5	0,089		
Total (corr.)	138,057	14			
R ² = 99,687%; R ² ajustado = 99,099%; Error estándar medio = 0,297					

$$R_{\text{ácido}} \% = -185,706 + 1,857 * A + 0,568 * B + 149,316 * C - 0,004 * A^2 - 0,002 * A * B - 0,050 * A * C - 0,001 * B^2 - 0,032 * B * C - 59,980 * C^2$$

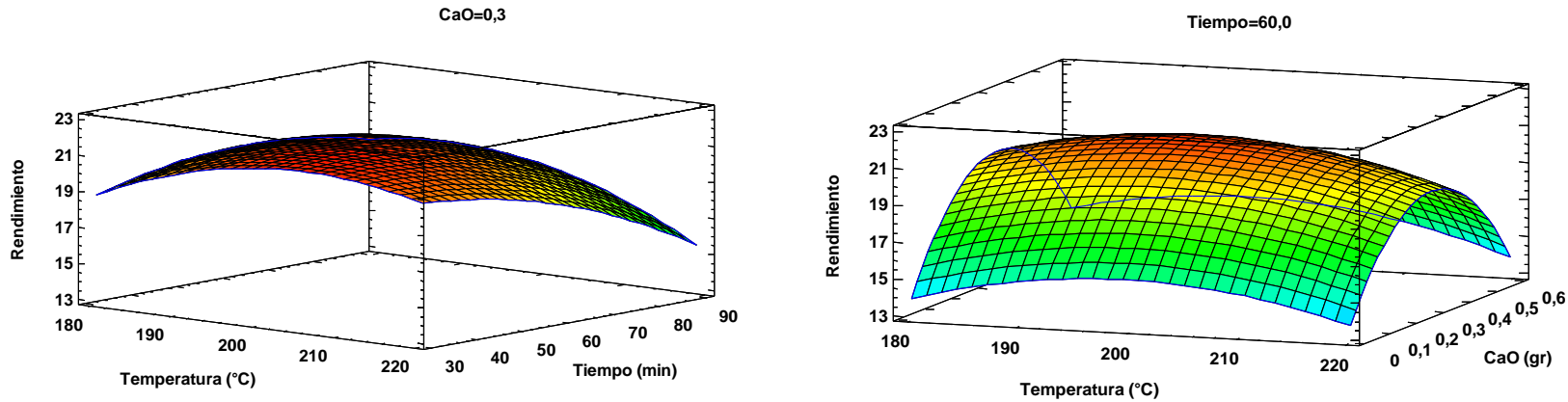
Análisis de la varianza (ANOVA) del ácido láctico a partir del alga parda

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A	21,5168	1	21,5168	314,63	0,0000
B	0,0708761	1	0,0708761	1,04	0,3554
C	18,816	1	18,816	275,14	0,0000
AA	0,639872	1	0,639872	9,36	0,0281
AB	0,872356	1	0,872356	12,76	0,0160
AC	8,31746	1	8,31746	121,62	0,0001
BB	0,0781223	1	0,0781223	1,14	0,3340
BC	1,51413	1	1,51413	22,14	0,0053
CC	1,64041	1	1,64041	23,99	0,0045
Error total	0,34194	5	0,068388		
Total (corr.)	53,7702	14			
R ² = 99,364%; R ² ajustado = 98,220%; Error estándar medio = 0,262					

$$R \% = -18,278 + 0,379 * A - 0,192 * B - 42,612 * C - 0,001 * A^2 + 0,001 * A * B + 0,240 * A * C + 0,0002 * B^2 + 0,068 * B * C - 7,406 * C^2$$

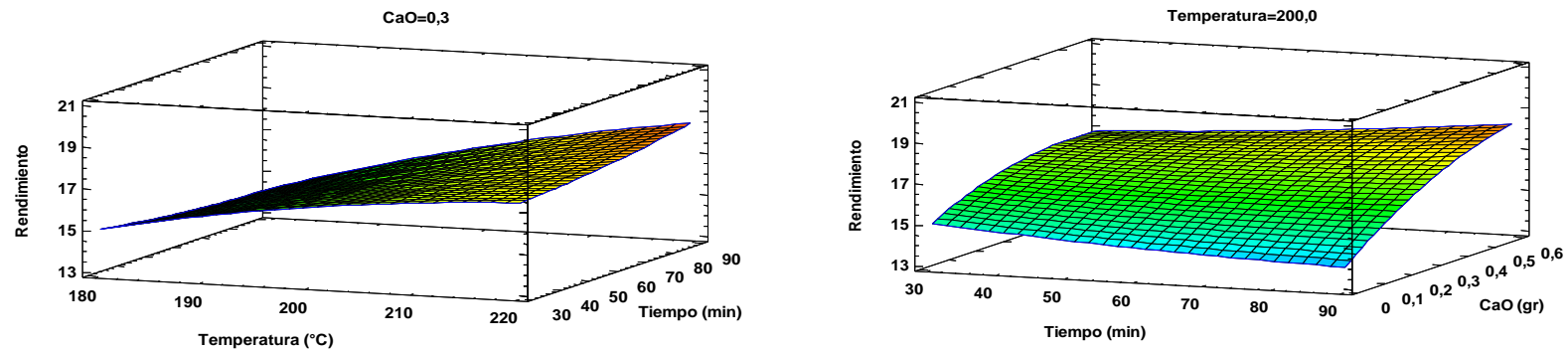
4. RESULTADOS

Análisis de superficie de respuesta



Condiciones óptimas
(202°C, 41 min y 0,3 gr de
CaO)
Valor óptimo predicho
(23,69%)

Fig. 18 Superficie de respuesta del ácido láctico a partir del alginato óptimo



Condiciones óptimas
(220°C, 90 min y 0,6 gr
CaO)
Valor óptimo predicho
(19,06%)

Fig. 19 Superficie de respuesta del ácido láctico a partir del alga parda

5. CONCLUSIONES

- Se empleó satisfactoriamente el diseño experimental de Box-Behnken para identificar las variables del proceso que influyen en el rendimiento de alginato. El análisis de varianza determinó una expresión matemática de segundo orden con un alto valor de determinación ($R^2=99,57\%$), a través del Valor P (prueba de hipótesis), se determinó la significancia de la interacción de los factores de extracción. Las condiciones establecidas como óptimas fueron a 88°C , durante 99 minutos, 2,6% de Na_2CO_3 , y mesh 40 para lograr un rendimiento de extracción de 29,94%. Los resultados obtenidos en la producción del alginato de sodio son similares al trabajo realizado por Ayarza, 2015; sin embargo, su materia prima y método de extracción es diferente.
- La caracterización el alginato óptimo obtenido a condiciones óptimas de extracción fue identificado mediante sus grupos funcionales, el valor de razón M/G, la viscosidad intrínseca, el peso molecular promedio, la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, temperatura y el porcentaje de pérdida de masa en deshidratación y descomposición del polisacárido. Se obtuvo como resultado valores semejantes a los reportados por Robalino, 2017 y Soares et al., 2004

5. CONCLUSIONES

- El análisis de varianza determinó dos expresiones matemáticas de segundo con un alto factor de determinación de $R^2=99,68\%$ y $99,36\%$ de la conversión del alginato y del alga respectivamente. Las condiciones establecidas como óptimas fueron a 202°C , 41 min y 0,3 gr de CaO obteniendo un rendimiento de 23,69% de ácido láctico, para la conversión del alginato de sodio a ácido láctico, mientras la transformación del alga parda a ácido láctico muestra las condiciones óptimas a 220°C , 90 min y 0,6 gr CaO para producir 19,06 % del ácido.
- Se obtuvo un 23,69% de rendimiento de ácido láctico; siendo, superior a la producción en el trabajo realizado por Aida ,2012 que fue solo del 17% ; pero, es inferior a los que se obtiene a partir de la biomasa lignocelulósica que superan 50% (García et al., 2010), debido a las diferencias estructurales entre las unidades monoméricas de los carbohidratos derivados de la biomasa, lo que conduce a rendimientos relativamente bajos del ácido láctico y acético.

5. CONCLUSIONES

- Se demuestra la conversión del alga parda a ácido láctico sin necesidad de pretratamientos, del mismo modo el aumento de la temperatura de reacción y la utilización del catalizador mejoró la conversión de la materia prima no convencional a ácidos orgánicos.
- El cromatógrafo de gases acoplada al espectrómetro de movilidad iónica permitió el análisis cualitativo y cuantitativo del ácido láctico y ácido acético en las muestras. Este método propuesto no requiere pretratamiento antes del análisis; por lo tanto, ofrece una investigación en tiempo real.

6. RECOMENDACIONES

- Elegir adecuadamente la estación y la época del año para la recolección de las macroalgas pardas, de estos factores depende la variación del contenido de polisacáridos; por lo que, la expresión matemática varía.
- Se debe establecer los niveles de los factores del diseño experimental de acuerdo a las limitaciones de operación del equipo para evitar problemas en el manejo del mismo.
- Se propone realizar un estudio de la conversión del alga parda a ácido láctico a condiciones supercríticas variando los factores de: temperatura, concentración de catalizadores, el pH de solución y el tiempo de reacción, utilizando la planta piloto de las Universidad de las Fuerzas Armadas.

GRACIAS