

(19) REPUBLICA DE CUBA



Oficina Cubana de la  
Propiedad Industrial

(11) No de publicación:

**CU 22707 A1**

(21) No. de solicitud : **1996/035**

(51) Int. Cl<sup>7</sup>: **C12N 1/12,C01B 31/24**

(12)

## Certificado de Autor de Invención

---

(22) Fecha de presentación: 1996.03.22

(71) Solicitantes: Centro Nacional de Investigaciones Científicas ; (CU)

(30) Prioridad:

(72) Inventor/es: Fagundo Castillo, Juan Reynerio (CU) ; González Hernández, Patricia (CU) ; Ferrera León, Vivian (CU) ; Benítez Pacheco, Griselda (CU) ; Furet Bridón, Norma Raisa (CU) ; Cumberbatch Miguén, Jorge ; (CU)

(45) Fecha de publicación: 2001.07.31

(73) Titular: Centro Nacional de Investigaciones Científicas ,domiciliado en Ave. 25 No. 15202, esquina a 158, Cubanacán, Playa; (CU)

(74) Agente: García Delgado, Beatriz; (CU)

---

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE BICARBONATO DE SODIO.**

(57) Resumen: Esta invención se relaciona con la Rama de Química, en particular con un procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio con el fin de ser utilizadas como medio de cultivo en la producción de microalgas. Esta invención tiene como objetivo la obtención de soluciones concentradas de Bicarbonato de Sodio, que sirvan como soluciones de partida en la formulación del medio de cultivo de microalgas conocidas como cianobacterias (*Arthrospira maxima* y *Spirulina*). El procedimiento se basa en la Carbonatación del carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) presente en el mineral Calcita en presencia de un intercambiador catiónico y se lleva a cabo poniendo en contacto en un mismo recipiente agua, mineral Calcita y un intercambiador catiónico, con un flujo de  $\text{CO}_2$  constante, hasta que se alcance el equilibrio concluida esta fase se procede a la separación por filtración, de los materiales remanentes de la solución concentrada de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Esta invención es aplicable a la formulación del medio de cultivo de microalgas conocidas como cianobacterias (*Arthrospira maxima* y *Spirulina*) de altos contenidos proteicos ya sean para el consumo animal y humano, como para la síntesis de compuestos biológicamente activos y a la purificación de sólidos que contengan el Carbonato de Calcio como impureza.

## MEMORIA DESCRIPTIVA

1996/035

### PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE BICARBONATO DE SODIO

Esta invención se relaciona con la Rama de Química y muy especialmente con la de la Tecnología para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio, utilizadas para formular el medio de cultivo de microalgas conocidas como cianobacterias, entre las que se encuentra la especie *Arthrospira maxima*.

El cultivo de las microalgas conocidas como cianobacterias se lleva a cabo en muchos países de América (Estados Unidos, México, Brasil), Asia (Japón), Europa y África. El mayor interés que ofrece este cultivo es la producción de una gran biomasa de carácter proteico, que puede constituir suplemento alimentario al hombre y a los animales. Estas especies de algas constituyen el resultado de una adaptación genética a un medio especial, caracterizado por el hecho de que el nutriente mayoritario es el bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), el cual debe encontrarse en el medio de cultivo en una concentración del orden de los 12 a 15 g/L y es la fuente fundamental del esqueleto carbonatado de estos microorganismos.

Aguas naturales con elevadas concentraciones de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) abundan en Francia (Vichi), Karlsbad (Bohemia), así como en España (Gerona, Pontevedra y otros sitios).

Es conocida la obtención del bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) a partir del carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) por acción del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) -



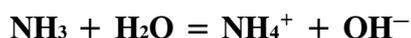
Los yacimientos de carbonato de sodio más comunes se encuentran en el norte de África (Egipto) con el nombre de Natrón o Trona; en Venezuela, con el nombre de Urao, y en México, con el nombre de Tequezquite. También este mineral se puede encontrar disuelto en las aguas de algunos lagos de California y Oregón (Estados Unidos) y en embalses de la antigua África Inglesa.

En muchos países como México y Kenya se aprovechan las aguas naturales ricas en bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) para la formulación del medio de cultivo idóneo para la producción de *Arthrospira maxima*. En otros países, como el nuestro, el mismo es preparado sintéticamente a partir de reactivos químicos. De esto se deriva la importancia de encontrar una forma alternativa para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), que sirvan de partida para la formulación del medio de cultivo idóneo para la producción de *Arthrospira maxima*.

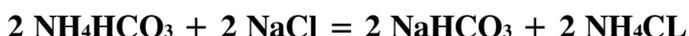
El bicarbonato de sodio es convencionalmente sintetizado por carbonatación de soluciones acuosas de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), de salmuera de hidróxido de magnesio o calcio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y salmuera amoniacal ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

La obtención de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) por carbonatación de una salmuera amoniacal, método denominado Solvay, es actualmente uno de los más utilizados en la industria, aunque se le han hecho diversas modificaciones, siendo perfeccionado en 1983 por Woode Richard. Comprende un ciclo de reacciones químicas, que se pueden describir de la siguiente forma:

1) Primero se prepara una salmuera amoniacal disolviendo amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en una solución saturada de sal común ( $\text{NaCl}$ ):



2) luego se hace burbujear  $\text{CO}_2$  en el seno de esta solución y se obtiene el bicarbonato de sodio que no es soluble a bajas temperaturas en la solución de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), y se separa por precipitación.



Por calcinación posterior del bicarbonato de sodio se puede obtener además el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Este método de obtención de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) requiere de instalaciones y protecciones especiales por la utilización de sustancias tóxicas volátiles y la implementación de diferentes etapas de alta complejidad.

Otros procesos de obtención de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), en los que soluciones de otros carbonatos alcalinos o del mismo carbonato de sodio son puestas en contacto con el  $\text{CO}_2$  son referidos a continuación.

En la European Patent Application Publication No.5981 (asignada a Stauffer Chemical Co.) "Carbonation process for manufacture of sodium bicarbonate", se describe la carbonatación de una solución saturada de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, con el objetivo de obtener cristales de bicarbonato de sodio de tamaños controlados para usos específicos. Este procedimiento requiere de una tecnología sofisticada que permita asegurar la adecuada cantidad de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución, con vistas a obtener los resultados esperados.

La European Patent Application Publication No.13586 (asignada a Akzo N. V. Co.) "Process for the combined manufacture of chlorinated hydrocarbons and sodium bicarbonate", describe la producción de bicarbonato de sodio por el método Solvay-Soda empleando una amina alifática volátil en lugar de amonio, lo cual simplifica algo el método Solvay-Soda ya que permite la recuperación y por tanto su reutilización de la amina alifática, pero no por ello el proceso deja de ser complejo.

La U.S.Pat.No.3780160 describe los diferentes pasos para la obtención de bicarbonato de sodio a partir del mineral Trona (sesquicarbonato de sodio crudo)

En la patente U.S. Pat. No 2,704,239 también se describe otro método de obtención de bicarbonato de sodio a partir del mineral Trona, pero ambos se basan en el método Solvay-Soda, lo que arrastra los inconvenientes del mismo. Otro procedimiento para la obtención de bicarbonato de sodio, es el descrito por Robert Kunin (Industrial and Engineering Chemistry: 56 (1), 35-39, 1964). Donde se presenta un procedimiento de acuerdo a la siguiente ecuación general:



Donde R-N es una resina de intercambio anionico (base débil, utilizada en lugar del amoníaco) y M un metal alcalino.

Este método de obtención requiere de anionitas especiales de suficiente basicidad y sales cloruradas de metales alcalinos, lo que lo hace costoso.

Esta invención tiene como objetivo la simplificación del procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio, a través de la carbonatación del carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), presente en el mineral Calcita, el cual se encuentra en las rocas Calizas, en presencia de un intercambiador catiónico.

El procedimiento tiene como ventajas la utilización de recursos naturales (mineral Calcita), el aprovechamiento del  $CO_2$ , expulsado a la atmósfera por las industrias, evitando el efecto invernadero que esto trae como consecuencia, la eliminación del uso de sustancias tóxicas tales como el amoníaco, y la reutilización de resinas intercambiadoras (cationitas utilizadas en el ablandamiento de agua). Todo lo cual hace del mismo un procedimiento ecológico.

Esta invención tiene la novedad de utilizar un proceso natural, como es la disolución del mineral Calcita, entre 2 y 20 g, por el ácido carbónico producido por la disolución en agua, entre 300 y 500 mL, del  $CO_2$ , suministrado a un flujo entre 0 y 7.86 m<sup>3</sup> /seg., en presencia de intercambiador cationico, entre 200 y 300 g.

Este procedimiento favorece la formación del ion bicarbonato, la disolución de la Calcita y el aumento de la concentración de  $NaHCO_3$  en la solución, hasta llegar a obtenerse soluciones de concentraciones entre 6.3 y 12 g/L.

El proceso de forma general se lleva a cabo poniendo en contacto en un mismo recipiente agua, roca caliza y cationita, con  $CO_2$  durante una hora. Una vez finalizado este tiempo, la solución se separa por filtración de los materiales sólidos remanentes y se toman muestras para realizar los análisis correspondientes. Los cationes  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  se determinan por espectrofotometría de absorción atómica, con llama de aire-acetileno. Los aniones  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$  por análisis químico. En la figura 1 se puede observar las variaciones de las concentraciones de estos iones en el tiempo.

El procedimiento se lleva a cabo de la siguiente forma:

A través de la frita de porosidad 1. se hace circular el CO<sub>2</sub> a un flujo entre 0 y 7.86 m<sup>3</sup>/seg., después se añade el agua, en cantidades entre 300 y 500 mL, la resina, en cantidades entre 200 y 300 g y la roca Caliza, en cantidades que oscilan entre 2 y 20 g. Todo esto se deja una hora. Transcurrida la hora, se separa la solución obtenida del residuo sólido remanente por filtración y se utiliza para formular el medio de cultivo de las microalgas conocidas como cianobacterias.

En la tabla 1 se muestran diferentes ejemplos de las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo los experimentos para la obtención de soluciones de altas concentraciones de bicarbonato de sodio, mientras que en las figuras 1 y 2 se muestran la evolución en el tiempo de los iones Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y del pH y la CE y la representación gráfica de los resultados obtenidos en los diferentes ejemplos experimentales.

**Tabla 1. Condiciones y resultados de los diferentes ejemplos experimentales.**

Eje.	F.CO <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /seg)	V. Agua (ml)	Roca (g).	Intercambiador (g)	Conc. NaHCO <sub>3</sub> (g/L)
1	7.86	500	2	200	10.5
2	0	300	4	200	6.3
3	7.86	300	5	300	10.0
4	7.86	300	7	200	10.5
5	7.86	500	20	200	12.6

Como se aprecia se obtienen soluciones concentradas de bicarbonato de sodio, adecuadas para el cultivo de cianobacterias, cuya fuente de carbono fundamental es el ion bicarbonato. Las soluciones obtenidas deben ser complementadas con el resto de los nutrientes necesarios para obtener la biomasa algal deseada.

### VENTAJAS DE LA SOLUCIÓN PROPUESTA

1) Esta invención tiene la ventaja de proporcionar un procedimiento sencillo para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) dado por la sencillez de los procesos físico-químicos que ocurren en el mismo.

2) Las soluciones obtenidas de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), pueden ser utilizadas satisfactoriamente en la formulación del medio de cultivo de las microalgas conocidas como cianobacterias.

3) Es un procedimiento ecológico pues permite:

a) eliminar la utilización de sustancias tóxicas como el amoníaco.

b) utilizar recursos naturales como la roca Caliza.

c) Aprovechar el CO<sub>2</sub> que normalmente se expulsa a la atmósfera por algunas industrias.

d) la reutilización de resinas catiónicas (cationitas utilizadas en el ablandamiento de agua).

e) utilización de las soluciones concentradas de bicarbonato sodio como solución de partida para formular el cultivo de las microalgas conocidas como cianobacterias.

## **REIVINDICACIONES**

- 1. Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio mediante la carbonatación del carbonato de calcio, presente en el mineral calcita en presencia de un intercambiador catiónico, caracterizado por llevar la carbonatación del mineral calcita en una frita, en presencia de agua en cantidades entre 300 y 500 mL, mineral Calcita en cantidades entre 2 y 20 g, intercambiador catiónico en cantidades entre 200 y 300 g, y CO<sub>2</sub> a un flujo constante entre 0 y 7.86 m<sup>3</sup> /seg, durante una hora, transcurrido ese tiempo se separa por filtración con papel de filtro la solución de bicarbonato de sodio de los materiales sólidos remanentes.**
- 2. Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio de acuerdo a la reivindicación No. 1, caracterizado porque la solución de bicarbonato de sodio obtenida tiene una concentración entre 6.3 y 12 g/L.**
- 3. Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de bicarbonato de sodio de acuerdo a la reivindicación No. 1, caracterizado porque la frita utilizada como reactor tiene porosidad 1.**