

## Contenido energético del *Sargassum spp.* del Caribe Mexicano – Efecto de la composición química

Enrique Salgado-Hernández <sup>1,\*</sup>, Alejandro Alvarado-Lassman <sup>2</sup>, Sergio Martínez-Hernández <sup>1</sup>, Erik Samuel Rosas-Mendoza <sup>2</sup> y Ángel Isauro Ortiz-Ceballos <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Biotecnología y Ecología Aplicada, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México

<sup>2</sup> División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba, Orizaba, Veracruz, México

\* Autor de correspondencia: henry\_sh22@hotmail.com; +52 1 228 4105107

**Energías Renovables** (Biomasa).

**Resumen:** En la última década las costas del Caribe han recibido cada año grandes cantidades de macroalgas pardas del género *Sargassum* provocando afectaciones económicas y ambientales. Diferentes estudios se han realizado para evaluar la valorización de estas macroalgas. Algunas propuestas incluyen la generación de biocombustibles o bioenergía, sin embargo, estas aplicaciones aún presentan algunas limitaciones, principalmente bajos rendimientos. Este estudio evaluó la aplicación de pretratamientos económicamente viables para mejorar el potencial de biometano teórico (PBMT) y poder calorífico (HHV) de *Sargassum spp.* Los resultados mostraron que el PBMT se mejoró con los pretratamientos, siendo el tratamiento químico (CT) el que generó mejores resultados. El contenido energético teórico se vio mejorado con la reducción de la materia inorgánica, principalmente las sales minerales (Na, K, Ca, y Mg). El pretratamiento CT alcanzó un PBMT de 503.84 N L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> SV que representó una mejora del 50%. Mientras que los pretratamientos, de lavado con agua (WT) y el macerado + lavado con agua tibia (SW), ambos pretratamientos mejoraron también el contenido energético teórico y el contenido de materia inorgánica. Estos resultados mostraron que la producción de metano en la digestión anaeróbica de *Sargassum spp.* podría ser mejorado con la eliminación del contenido de materia inorgánica.

**Palabras clave:** *Sargassum* pelágico; macroalga; pretratamiento; inhibidores

## Energy content from *Sargassum spp.* from the Mexican Caribbean - Effect of the chemical composition

**Abstract:** In the last decade, the Caribbean coasts have received large quantities of brown macroalgae of the genus *Sargassum* every year, causing economic and environmental damage. Different studies have been carried out to evaluate the valorization of these macroalgae. Some proposals include the generation of biofuels or bioenergy; however, these applications still have some limitations, mainly low yields. This study evaluated the application of economically viable pretreatments to improve the theoretical biomethane potential (TBMP) and calorific value (HHV) of *Sargassum spp.* The results showed that the TBMP was improved with the pretreatments, being the chemical treatment (CT) the one that generated the best results. The theoretical energy content was improved with the reduction of inorganic matter, mainly mineral salts (Na, K, Ca, and Mg). The CT pretreatment achieved a TBMP of 503.84 N L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> SV, which represented an improvement of 50%. While the pretreatments, water washing (WT) and maceration + warm water washing (SW), both pretreatments also improved the theoretical energy content and inorganic matter content. These results showed that methane production in anaerobic digestion of *Sargassum spp.* could be improved by removing the inorganic matter content.

**Key words:** pelagic *Sargassum*; macroalgae; pretreatment; inhibitors.

### Introducción

Desde el 2011, toneladas de macroalgas varadas han interrumpido la ecología de las aguas neríticas, las actividades de navegación y la gran industria turística del Caribe y han requerido grandes esfuerzos para su extracción (Oviatt et al., 2019). Se han identificado dos especies (una de ellas con dos formas morfológicas) de *Sargassum* holopelágico: *S. fluitans* III, *S. natans* I y *S. natans* VIII (García-Sánchez et al., 2020). La afluencia de estas especies de *Sargassum* holopelágico (denominado sargazo) ha sido recurrente desde 2011. El varamiento de cantidades masivas de *Sargassum spp.* da lugar a una acumulación de material en descomposición que tiñe de color marrón turbio las aguas cercanas a la costa, normalmente claras, debido a los lixiviados y las partículas orgánicas. Todo esto puede perjudicar, no sólo a la industria turística, sino también a la salud de los ecosistemas costeros a largo plazo (van Tussenbroek et al., 2017). En las playas turísticas, las macroalgas han sido retiradas de la playa y del mar, sin embargo, se han dispuesto en zonas que no están debidamente preparadas para evitar la filtración de los lixiviados al acuífero (R. E. Rodríguez-Martínez et al., 2020). Por ello, es necesario encontrar un uso adecuado para los grandes volúmenes de *Sargassum spp.* Dado

que estas macroalgas sólo han sido utilizadas como fertilizante por algunas pequeñas empresas y hoteles (E. R. Rodríguez-Martínez et al., 2016) y también como alimento para animales (J. Milledge & Harvey, 2016). Desafortunadamente, tanto los fertilizantes como los forrajes no pueden aprovechar los grandes volúmenes generados por las inundaciones. Los investigadores también han explorado la valorización de este género para la generación de biocombustibles y se han centrado principalmente en la digestión anaerobia (DA) para la producción de biogás (Milledge and Harvey, 2016; Thompson et al., 2020). El biogás puede utilizarse directamente para generar calor o electricidad, o refinado a biometano para inyectarse directamente en la red nacional, o utilizarse como combustible para el transporte (Brown et al., 2020).

Actualmente hay pocos estudios sobre la DA de estas especies invasoras y los resultados publicados reportan un Potencial Bioquímico de Metano (PBM) que oscila entre 61 y 145 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> SV (Milledge et al., 2020; Morrison and Gray, 2017; Tapia-Tussell et al., 2018; Thompson et al., 2020), en todos los casos, estos valores representan menos del 50 % del potencial de biometano teórico. El bajo contenido de carbohidratos, que genera bajas relaciones C: N, el alto contenido de fibras insolubles difíciles de degradar y los altos niveles de polifenoles (inhibidores potenciales de la DA) se han citados como las principales razones del bajo rendimiento de metano de la biomasa de *Sargassum* (J. J. Milledge et al., 2020; Soto et al., 2015). También se sabe que las algas pardas contienen una gran cantidad de sales (Barbot et al., 2016; Maneein et al., 2018; J. Milledge, Nielsen, Maneein, et al., 2019; Thompson et al., 2019). Las sales minerales incluyen principalmente iones de metales ligeros, como el sodio, el potasio, el calcio y el magnesio (Zhang, Alam, et al., 2017). Las bajas concentraciones de sales pueden estimular el crecimiento microbiano (J. Milledge, Nielsen, Maneein, et al., 2019). Sin embargo, se ha comprobado que a altas concentraciones, principalmente de sodio, el rendimiento de metano comienza a disminuir (Zhang, Li, et al., 2017). También, ha sido reportado que polisacáridos complejos como el ácido algínico y el alginato de sodio, afectan el rendimiento de metano (Milledge et al., 2019). Se han publicado algunos estudios relacionados con la extracción de bioproductos y la reducción de materia inorgánica en diferentes especies de macroalgas, dando como resultado una mejora en su composición y mejores rendimientos teóricos de metano (Adams et al., 2015; Barbot et al., 2016; Díaz-Vázquez et al., 2015; Hessami et al., 2019; Mhatre et al., 2019; J. Milledge et al., 2018; Ross et al., 2009; Tabassum et al., 2017; Tedesco & Daniels, 2019). Por lo tanto, la reducción de sales minerales como parte del proceso de pretratamiento de la biomasa puede mejorar el potencial de biometano teórico y poder calorífico de *Sargassum* spp. del Caribe.

Por lo tanto, el objetivo de este estudio es evaluar el efecto de la composición química del *Sargassum* spp. sobre su contenido energético utilizando diferentes pretratamientos fisicoquímicos.

## Materiales and Métodos

### Colecta de la biomasa

La biomasa del *Sargassum* spp. fue colectada el 14 de enero de 2020, en la orilla de la playa, en Playa del Carmen (20°37'19.99''N, 87°4'9.98''W), Quintana Roo, México. La arena y otros contaminantes naturales, como plásticos, conchas, plumas y otras algas adheridas al *Sargassum*, se retiraron manualmente y se transportaron al laboratorio en una nevera. Las muestras se almacenaron en bolsas de plástico resellables y se congelaron a -4 °C para su uso posterior.

### Pretratamientos de la biomasa

Las muestras de *Sargassum* se sometieron a tres pretratamientos diferentes para mejorar la composición de la biomasa de *Sargassum*. Los tres pretratamientos diferentes se describen a continuación:

Tratamiento de lavado con agua (WT): Las muestras de biomasa húmeda se lavaron manualmente con agua corriente a flujo constante durante 2 minutos a temperatura ambiente (25 °C) para eliminar la arena y otros contaminantes. Por último, las muestras se dejaron escurrir durante 5 minutos.

Macerado + lavado con agua tibia (SW): La biomasa húmeda se sumergió en agua corriente en una proporción de 1: 4 (p: v) a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, se aplicó un segundo lavado con agua tibia a 40 °C durante 3 minutos. Por último, las muestras se dejaron escurrir durante 5 minutos. Este método se basó en lo reportado por Amorim et al. (2011) para la extracción de polisacáridos sulfatados y por Tabassum et al., (2017) para reducir las cenizas.

Tratamiento químico (CT): Se pesaron 200 g de biomasa húmeda, se sumergieron en 400 mL de formaldehído (FHD) al 2 % durante un periodo de 16 h, se escurrió la solución, se filtró y se enjuagaron las algas con agua destilada. A continuación, se añadieron 500 mL de HCl 0.2 M durante 24 h y de nuevo se enjuagaron las muestras con agua destilada. Por último, se dejaron escurrir por 3 minutos. Este método fue modificado de Fertah et al., (2017). La extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente, ya que se demostró que era tan eficaz como la extracción a altas temperaturas.

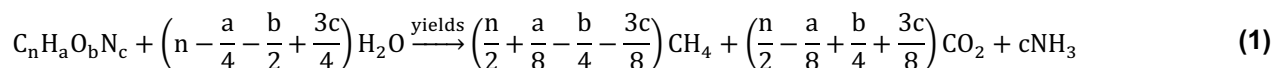
Se utilizaron muestras de algas sin tratamiento (tal como se recibieron), denominadas sin tratar (UT). Finalmente, después de los pretratamientos, las muestras se secaron a 60 °C hasta ~10% de humedad y se molieron manualmente usando mortero de cerámica con pistilo hasta convertirlas en polvo con tamaño de partícula <1 mm. Las algas en polvo se almacenaron en bolsas de plástico resellables a temperatura ambiente para su posterior análisis.

### Métodos analíticos

El contenido de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV) y cenizas de las muestras de *Sargassum* se midieron según el procedimiento de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). El pH se midió con un medidor Thermo Scientific™ Orion™ Versa star. El contenido de fenoles totales (CFT) se analizó mediante el método Folin-Ciocalteu descrito por Fu et al. (2015), usando un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu, UV 1280, Japan). El análisis de la composición elemental para el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno y la relación C: N de las muestras de biomasa no tratadas y pretratadas se analizó utilizando el analizador elemental CHNS (PerkinElmer Series II CHNS/O Analyzer 2400). El contenido de oxígeno se estimó por diferencia según la fórmula indicada en Tedesco and Daniels, (2019). Todas las pruebas anteriores se realizaron por triplicado. El análisis de la fibra para determinar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina se realizó siguiendo el método fibra detergente neutro (FDN) y detergente ácido (FDA) en un analizador de fibra ANKOM 200 (ANKOM Technology, Fairport, NY, USA). El contenido de las principales sales minerales se determinó usando un fotómetro de llama Corning 410 para el Na y el K, y un espectrómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6200 para el Ca y el Mg. Las pruebas anteriores se realizaron por duplicado.

### Valor energético teórico e índice de biodegradabilidad anaerobia

La determinación del análisis elemental experimental, se utilizó para calcular el Potencial Bioquímico de Metano Teórico (PBMT) de la biomasa pretratada y no tratada utilizando la ecuación de Buswell. La fórmula empírica ( $C_nH_aO_bN_c$ ) del *Sargassum* spp. se calculó, como se muestra en la Ecuación 1 (Mhatre et al., 2019; Raposo et al., 2011).



El PBMT de la biomasa se calculó según la ecuación de Boyle que se muestra en la Ecuación 2. (Mahmoodi et al., 2018; Mhatre et al., 2019).

$$PBMT (L CH_4/kg VS) = \frac{22.4 \times \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8}\right)}{12n + a + 16b + 14c} \quad (2)$$

donde, 22.4 es el volumen (L) de 1 mol de gas a temperatura y presión estándar.

El poder calorífico superior (HHV) de las algas tras los pretratamientos se calculó según la fórmula de Dulong modificada que se muestra en la Ecuación 4 (Nizami et al., 2009) y el poder calorífico inferior (LHV) se convirtió a partir del HHV como se muestra en la Ecuación 5 como se describe por Deng et al., (2020):

$$HHV (MJ/kg SV) = 0.337 \times C + 1.419 \times (H - 0.125 \times O) + 0.023 \times N \quad (3)$$

$$LHV (MJ/kg SV) = HHV - 0.212 \times H - 0.008 \times O \quad (4)$$

## Análisis estadístico

El error experimental se determinó para ensayos repetidos y se expresó en desviación estándar. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía para investigar el efecto de los diferentes pretratamientos sobre la composición (contenido de cenizas, fenoles totales y minerales) en un límite de intervalo de confianza del 95 %. Si los valores  $p$  eran inferiores a 0.05, los datos podían considerarse estadísticamente significativos y se podía realizar una prueba HSD de Tukey ( $\alpha = 0.05$ ). Todos los análisis estadísticos se realizaron con RStudio (versión 1.3.1093) para el lenguaje de programación R (RStudio Team, 2020).

## Resultados and discusión

### *Efecto de los pretratamientos sobre la composición de Sargassum spp.*

El análisis de composición de la biomasa de *Sargassum spp.*, no tratadas y después de los pretratamientos, se presentan en la Tabla 1. Los análisis proximales en las muestras no tratadas (tal como se recibieron) mostraron un alto contenido de cenizas con un valor de  $43.9 \pm 1.3$  % y un contenido de SV de  $44.7 \pm 0.9$  %, lo que da lugar a una elevada relación de cenizas a sólidos volátiles (A: V) de 0.98 que indica un alto contenido de material inorgánico. Asimismo, la relación entre sólidos volátiles y sólidos totales (VS: TS) tuvo un valor de 0.50, que representa el contenido de materia orgánica en la muestra. Sin embargo, después de los pretratamientos WT, SW y CT, el contenido de cenizas se redujo en aproximadamente un 50 % en todos los casos y la relación A: V también disminuyó en aproximadamente un 65 %. Mientras que, la relación SV: ST aumentó hasta 0.75, 0.74 y 0.76 con WT, HW y CT, respectivamente. El análisis estadístico indicó que hubo una diferencia significativa al comparar las medias de los contenidos de cenizas de la biomasa pretratada contra la no tratada ( $p < 0.001$ ). Sin embargo, después de la comparación de medias no se encontraron diferencias significativas entre los pretratamientos ( $p > 0.05$ ), por lo que todos tienen el mismo efecto en cuanto a la reducción de cenizas. El análisis proximal de la biomasa de *Sargassum* sin tratar indica que no es muy adecuada para la digestión anaerobia. Sin embargo, después de los pretratamientos, la materia inorgánica de la biomasa del *Sargassum* se redujo.

La relación C: N de la biomasa se pueden observar en la Figura 1. Las muestras no tratadas (UT) fue de 13.2, este valor fue inferior a los reportados por Milledge et al., (2020) y Thompson et al., (2020) para el *Sargassum spp.* Sin embargo, después de los pretratamientos, WT logró mejorar la relación C: N alcanzando un valor de 22.2 seguido de SW con un valor de 17. Por otro lado, el tratamiento químico (CT) generó una baja relación C: N de 13.6, similar a la de las muestras UT. El aumento de la relación C: N indica la acumulación de carbohidratos, que podrían ser fácilmente degradados durante la digestión. Una baja relación C: N, indica un alto contenido de proteína que da lugar a una producción excesiva de amoníaco, que causa toxicidad a la comunidad metanogénica (J. Milledge, Nielsen, Maneein, et al., 2019). Estos resultados sugieren que los pretratamientos WT y SW generan la mejor composición de carbono y nitrógeno para la digestión anaerobia.

Los valores de los componentes de la fibra cruda, celulosa, hemicelulosa y lignina para la biomasa no tratada, fueron  $3.7 \pm 0.6$ ,  $8.2 \pm 0.6$  y  $7.5 \pm 0.8$  %, respectivamente. Esta composición estructural se vio afectada al aplicar los pretratamientos. Los cambios estructurales en la biomasa pretratada pueden observarse en la Figura 2, donde se muestran los componentes del contenido de fibra como parte de la materia orgánica con respecto al material inorgánico. Principalmente el contenido de celulosa aumentó tres veces con WT y SW, posiblemente por la eliminación de materia inorgánica (cenizas), que provocó un aumento de la proporción de fibra en la biomasa pretratada, junto con la posible eliminación de hemicelulosa y lignina, ya que estos valores no mostraron un cambio significativo tras los pretratamientos. Sin embargo, con el pretratamiento CT el contenido de fibra incrementó hasta cuatro veces con respecto a las muestras UT, principalmente el contenido de lignina se incrementó en más del doble comparado con los otros pretratamientos.

Tabla 1. Características composicionales del *Sargassum* spp. a diferentes pretratamientos. UT = Sin tratamiento, WT = Lavado, SW = Macerado + lavado con agua tibia, CT = Tratamiento químico.

	UT	WT	SW	CT
<b>Análisis proximal (n=3)</b>				
ST (%)	89.1 ±0.8	89.9 ±0.06	86.3 ±0.05	91.8 ±3.4
SV (%)	44.7 ±0.7	67.3 ±1.4	64.0 ±0.5	70.2 ±3.6
Cenizas (%)	44.2 ±0.9	22.5 ±1.4	22.2 ±0.5	21.6 ±1.8
Relación SV:ST	0.50	0.75	0.74	0.76
Relación A:V*	0.98	0.33	0.35	0.31
<b>Análisis elemental (% TS) (n=3)</b>				
C	21.9 ±2.4	33.4 ±0.4	34.6 ±1.7	37.6 ±1.3
H	2.2 ±0.5	4.9 ±0.06	4.9 ±0.3	5.6 ±0.2
O	24.5 ±3.3	35.0 ±0.6	32.3 ±2.0	30.3 ±1.6
N	1.7 ±0.4	1.5 ±0.2	2.0 ±0.13	2.8 ±0.3
Relación C:N	13.2 ±1.6	22.2 ±2.5	17.0 ±1.6	13.6 ±1.2
<b>Composición estructural (% ST) (n=2)</b>				
Celulosa	3.7 ±0.60	13.2 ±0.20	12.0 ±0.89	15.2 ±1.5
Hemicelulosa	8.2 ±0.59	10.1 ±1.20	11.9 ±0.56	8.0 ±0.90
Lignina	7.5 ±0.85	10.7 ±0.60	11.9 ±0.90	28.6 ±3.2
CFT**	4.3 ±0.2	4.7 ±0.07	3.5 ±0.16	1.6 ±0.18

\*A: V es la relación de cenizas a sólidos volátiles \*\* CFT es el contenido total de fenoles expresado como equivalentes de ácido gálico (GAE) por gramo de peso seco. Los datos representaron la media ± DE.

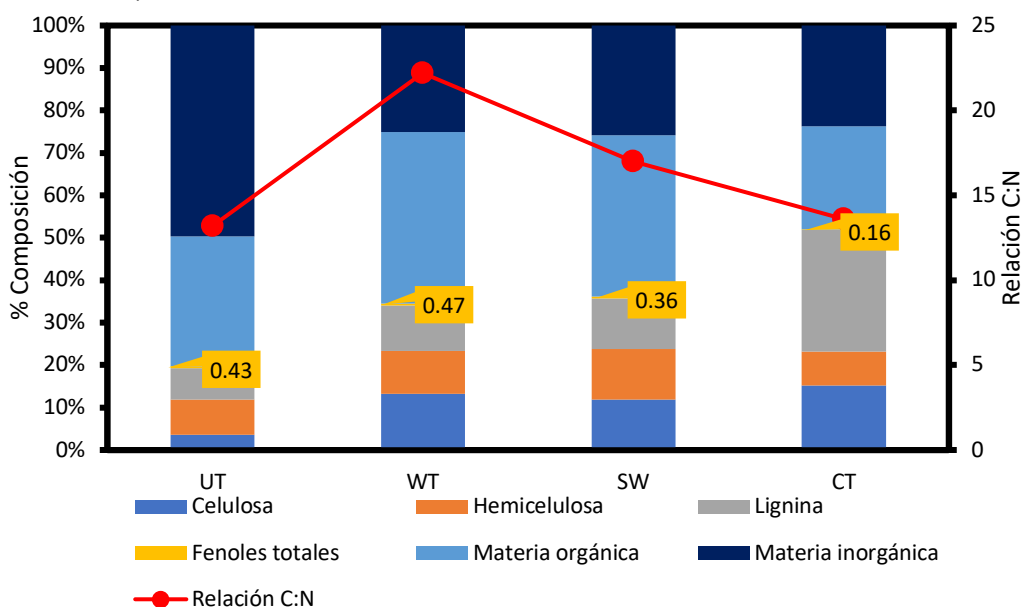


Figura 1. Cambios en las características composicionales del *Sargassum* spp. seco por el efecto de los pretratamientos. UT = Sin tratamiento, WT = Lavado, SW = Macerado + lavado con agua tibia, CT = Tratamiento químico.

El contenido de fenoles totales (CFT) fue de  $4.3 \pm 0.27$  mg EAG/g de peso seco para las muestras no tratadas, este valor fue relativamente inferior a los valores reportados en algunas especies de algas pardas (J. Milledge, Nielsen, & Harvey, 2019; J. Milledge, Nielsen, Maneein, et al., 2019; Tapia-Tussell et al., 2018). Después de los pretratamientos, el contenido total de fenoles totales mostró una disminución, como se muestra en la Figura 1. Esta disminución fue del 19 y el 64 % usando los pretratamientos SW y CT, respectivamente. Los resultados del pretratamiento CT pueden atribuirse al uso de formaldehído, ya que se ha reportado que tiene la capacidad de fijar los compuestos fenólicos (Moen et al., 1997). El análisis estadístico del contenido total de fenoles mostró que había diferencias significativas ( $p = 0.000158$ ). Esto indica que los diferentes pretratamientos afectan al contenido total de fenoles. Sólo en el caso del pretratamiento WT, la diferencia con las muestras no tratadas (UT) no fue significativa ( $p = 0.2794076$ ).

### Contenido de minerales y efecto de los pretratamientos

Se analizó la biomasa de *Sargassum* spp. pretratada y no tratada para determinar el contenido de sales minerales, que consisten principalmente de iones metálicos ligeros de Na, K, Ca y Mg. La Tabla 2 muestra los resultados del contenido de minerales presentes en la biomasa de *Sargassum* sin tratar y después de los pretratamientos. La biomasa no tratada (UT) presentó un alto contenido de Ca, seguido de Na, K y en menor cantidad el Mg. Este resultado es similar al reportado por otros autores para el *Sargassum* pelágico, quienes también encontraron un alto contenido de Ca, seguido del K, Na y Mg (Davis et al., 2021; J. J. Milledge et al., 2020; R. E. Rodríguez-Martínez et al., 2020). El contenido total de metales alcalinos en este estudio fue de 125.4 mg/g, siendo el Ca el principal contribuyente, que representó el 60 % del contenido total. Esta cantidad total de metales alcalinos, es similar a la reportada por Thompson et al., (2020) quienes encontraron 121.9 mg/g en el *Sargassum* pelágico, donde el potasio fue el principal micronutriente seguido del Ca, el Na y una menor cantidad de Mg.

Table 2. Influencia de los pretratamientos en el contenido de sales minerales y el porcentaje de remoción del *Sargassum* spp. UT = Sin tratamiento, WT = Lavado, SW = Macerado + lavado con agua tibia, CT = Tratamiento químico.

	Na	K	Ca	Mg	Total*	Remoción
	mg/g peso seco					%
UT	32 ±0.2	10.9 ±1.2	74.8 ±2.5	7.7 ±0.9	125.4	
WT	23.4 ±0.9	7.9 ±0.1	48.1 ±1.9	8.9 ±0.2	88.3	30
SW	6.6 ±0.5	2 ±0.09	70.8 ±1.3	10.8 ±0.3	90.2	28
CT	4.1 ±0.06	0.4 ±0.1	46.9 ±1	2.8 ±0.13	54.2	57

\*Los conjuntos de datos se analizaron con un ANOVA de un solo factor que mostró un valor de  $p=0.00000372$ .

Los datos representan la media ± DE, n=2.

Sin embargo, con la aplicación de los pretratamientos se logró una reducción significativa del contenido total de estos minerales ( $p=0.00000372$ ), como se observa en la Tabla 2. Principalmente CT logró la mejor reducción del contenido total de minerales (Na, K, Ca y Mg), seguido de WT y SW. Siendo SW mejor que WT en cuanto a la reducción del contenido de Na y K. Después de la prueba de comparación de medias, pudimos corroborar las diferencias estadísticas del contenido total de minerales en las muestras pretratadas con respecto a las muestras UT, se encontró que los pretratamientos WT y SW, no presentaron diferencias significativas entre ellos, ya que ambos logran una reducción similar de minerales. Sin embargo, el pretratamiento CT logró la reducción más significativa de minerales en comparación con las muestras no tratadas ( $p=0.0000002$ ), esto representó una remoción del 57 %. Específicamente, el CT tuvo una reducción del 87, 96, 37 y 63 % de Na, K, Ca y Mg, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir al uso del ácido clorhídrico, ya que se ha demostrado que el uso de soluciones ácidas es efectivo para la desmineralización de la biomasa de *Sargassum* spp. (Díaz-Vázquez et al., 2015). También, (Ross et al., 2009) lograron una remoción de minerales, presente en macroalgas pardas, del 30-40 % utilizando un pretratamiento con agua y de más del 90 % con una solución de ácido clorhídrico.

### Efecto de los pretratamientos sobre el contenido energético teórico de *Sargassum* spp.

Tabla 3. Contenido energético teórico a partir de su composición elemental

Muestra	Formula química	PBMT (mL CH <sub>4</sub> /g SV)	HHV (MJ/kg SV)	LHV (MJ/kg SV)	Mejora PBMT (%)
UT	C <sub>1.82</sub> H <sub>2.15</sub> O <sub>21.53</sub> N <sub>0.12</sub>	335.80	6.17	5.52	--
WT	C <sub>2.77</sub> H <sub>4.94</sub> O <sub>2.18</sub> N <sub>0.10</sub>	424.86	12.14	10.80	27
SW	C <sub>2.88</sub> H <sub>4.94</sub> O <sub>2.02</sub> N <sub>0.15</sub>	452.74	13.03	11.72	35
CT	C <sub>3.13</sub> H <sub>5.57</sub> O <sub>1.89</sub> N <sub>0.19</sub>	503.84	15.34	13.90	50

HHV es el poder calorífico superior; LHV es el poder calorífico inferior; PBMT es el potencial de biometano teórico.

El potencial de biometano teórico (PBMT) de las muestras se muestra en la Tabla 3. Las muestras no tratadas (UT) tuvieron un PBMT de 335.8 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> SV y tras los pretratamientos, el PBMT mejoró hasta un 50 %, como se muestra

en la Tabla 3. Principalmente el pretratamiento CT fue el que alcanzó el valor más alto, posiblemente debido a la eliminación de la materia inorgánica con el uso de soluciones químicas. En estudios realizados con otras especies de macroalgas se ha encontrado un aumento del PBMT tras la eliminación de algunos bioproductos utilizando diferentes soluciones ácidas y alcalinas (Hessami et al., 2019; Mhatre et al., 2019).

También, el valor calorífico (HHV) de la biomasa se duplicó después de los pretratamientos, siendo el pretratamiento CT el que logró un valor 2.4 veces mayor que el de la biomasa de *Sargassum* sin tratar. Estos resultados se deben principalmente a la eliminación de material inorgánico, como el contenido de cenizas, ya que se ha demostrado que las cantidades elevadas de cenizas reducen el valor calorífico de las algas. (J. Milledge et al., 2014). Milledge et al., (2018) mostraron que el HHV aumentó debido al bajo contenido de cenizas en el *Sargassum muticum* después del lavado con agua.

## Conclusiones

El contenido energético teórico del *Sargassum* spp. del Caribe se mejoró con el uso de pretratamientos ahorradores de energía, debido a la reducción de la materia inorgánica, principalmente Na, K, Ca y Mg. Podemos concluir que la eliminación de la materia inorgánica es clave para aumentar mejorar la composición química y mejorar el contenido energético del *Sargassum* spp. del Caribe. Sin embargo, es necesario evaluar de forma experimental el potencial bioquímico de metano para corroborar estos resultados teóricos.

## Bibliografía

- Adams, J. M. M., Schmidt, A., & Gallagher, J. A. (2015). The impact of sample preparation of the macroalgae *Laminaria digitata* on the production of the biofuels bioethanol and biomethane. *Journal of Applied Phycology*, 27(2), 985-991. <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0368-5>
- Amorim, R. C. das N., Rodrigues, J. A. G., Holanda, M. L., Mourão, P. A. de S., & Benevides, N. M. B. (2011). Anticoagulant properties of a crude sulfated polysaccharide from the red marine alga *Halymenia floresia* (Clemente) C. Agardh. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, 33(3), 255-261. <https://doi.org/10.4025/actasciobiolsci.v33i3.6402>
- APHA. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.
- Barbot, Y., Al-Ghaili, H., & Benz, R. (2016). A Review on the Valorization of Macroalgal Wastes for Biomethane Production. *Marine Drugs*, 14(6), 120. <https://doi.org/10.3390/md14060120>
- Brown, A. E., Finnerty, G. L., Camargo-Valero, M. A., & Ross, A. B. (2020). Valorisation of macroalgae via the integration of hydrothermal carbonisation and anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 312, 123539. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123539>
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 4044-4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Davis, D., Simister, R., Campbell, S., Marston, M., Bose, S., McQueen-Mason, S. J., Gomez, L. D., Gallimore, W. A., & Tonon, T. (2021). Biomass composition of the golden tide pelagic seaweeds *Sargassum fluitans* and *S. natans* (morphotypes I and VIII) to inform valorisation pathways. *Science of The Total Environment*, 762, 143134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143134>
- Deng, C., Lin, R., Kang, X., Wu, B., O'Shea, R., & Murphy, J. D. (2020). Improving gaseous biofuel yield from seaweed through a cascading circular bioenergy system integrating anaerobic digestion and pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 128, 109895. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109895>
- Devault, D. A., Pierre, R., Marfaing, H., Dolique, F., & Lopez, P.-J. (2020). *Sargassum* contamination and consequences for downstream uses: A review. *Journal of Applied Phycology*, 33(1), 567-602. <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02250-w>
- Díaz-Vázquez, L. M., Rojas-Pérez, A., Fuentes-Caraballo, M., Robles, I. V., Jena, U., & Das, K. C. (2015). Demineralization of *Sargassum* spp. Macroalgae Biomass: Selective Hydrothermal Liquefaction Process for Bio-Oil Production. *Frontiers in Energy Research*, 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00006>
- Fertah, M., Belfkira, A., Dahmane, E., montassir, Taourirte, M., & Brouillette, F. (2017). Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3707-S3714. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.003>
- Fu, C. W. F., Ho, C. W., Yong, W. T. L., Abas, F., & Tan, C. P. (2015). *Effects of phenolic antioxidants extraction from four selected seaweeds obtained from Sabah* [Preprint]. PeerJ PrePrints. <https://doi.org/10.7287/peerj.preprints.1249v1>
- García-Sánchez, M., Graham, C., Vera, E., Escalante-Mancera, E., Álvarez-Filip, L., & van Tussenbroek, B. I. (2020). Temporal changes in the composition and biomass of beached pelagic *Sargassum* species in the Mexican Caribbean. *Aquatic Botany*, 167, 103275. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2020.103275>
- Hessami, M. J., Phang, S. M., Sohrabipoor, J., Zafar, F. F., & Aslanzadeh, S. (2019). The bio-methane potential of whole plant and solid residues of two species of red seaweeds: *Gracilaria manilaensis* and *Gracilariopsis persica*. *Algal Research*, 42, 101581. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101581>
- Mahmoodi, P., Farmanbordar, S., & Karimi, K. (2018). Analytical Methods in Biogas Production. En M. Tabatabaei & H. Ghanavati (Eds.), *Biogas* (Vol. 6, pp. 221-238). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-77335-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-77335-3_9)
- Maneein, S., Milledge, J. J., Nielsen, B. V., & Harvey, P. J. (2018). A Review of Seaweed Pre-Treatment Methods for Enhanced Biofuel Production by Anaerobic Digestion or Fermentation. *Fermentation*, 4(4), 100. <https://doi.org/10.3390/fermentation4040100>

- Mhatre, A., Gore, S., Mhatre, A., Trivedi, N., Sharma, M., Pandit, R., Anil, A., & Lali, A. (2019). Effect of multiple product extractions on bio-methane potential of marine macrophytic green alga *Ulva lactuca*. *Renewable Energy*, *132*, 742-751. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.012>
- Milledge, J., & Harvey, P. (2016). Golden Tides: Problem or Golden Opportunity? The Valorisation of Sargassum from Beach Inundations. *Journal of Marine Science and Engineering*, *4*(3), 60. <https://doi.org/10.3390/jmse4030060>
- Milledge, J. J., Maneein, S., Arribas López, E., & Bartlett, D. (2020). Sargassum Inundations in Turks and Caicos: Methane Potential and Proximate, Ultimate, Lipid, Amino Acid, Metal and Metalloid Analyses. *Energies*, *13*(6), 1523. <https://doi.org/10.3390/en13061523>
- Milledge, J., Nielsen, B., Maneein, S., & Harvey, P. (2019). A Brief Review of Anaerobic Digestion of Algae for Bioenergy. *Energies*, *12*(6), 1166. <https://doi.org/10.3390/en12061166>
- Milledge, J., Nielsen, B., Sadek, M., & Harvey, P. (2018). Effect of Freshwater Washing Pretreatment on Sargassum muticum as a Feedstock for Biogas Production. *Energies*, *11*(7), 1771. <https://doi.org/10.3390/en11071771>
- Milledge, J., Nielsen, B. V., & Harvey, P. J. (2019). The inhibition of anaerobic digestion by model phenolic compounds representative of those from Sargassum muticum. *Journal of Applied Phycology*, *31*(1), 779-786. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1512-4>
- Milledge, J., Smith, B., Dyer, P., & Harvey, P. (2014). Macroalgae-Derived Biofuel: A Review of Methods of Energy Extraction from Seaweed Biomass. *Energies*, *7*(11), 7194-7222. <https://doi.org/10.3390/en7117194>
- Moen, E., Horn, S., & Østgaard, K. (1997). Biological degradation of *Ascophyllum nodosum*. *Journal of Applied Phycology*, *9*, 11.
- Morrison, M., & Gray, D. (2017). *CPI- The Caribbean Council -Anaerobic Digestion Economic Feasibility Study: Generating Energy From Waste, Sewage and Sargassum Seaweed in the OECS*. <https://www.uk-cpi.com/reports/anaerobic-digestion-economic-feasibility-study-generating-energy-waste-sewage-sargassum-seaweed-oecs>.
- Nizami, A.-S., Korres, N. E., & Murphy, J. D. (2009). Review of the Integrated Process for the Production of Grass Biomethane. *Environmental Science & Technology*, *43*(22), 8496-8508. <https://doi.org/10.1021/es901533j>
- Oviatt, C. A., Huizenga, K., Rogers, C. S., & Miller, W. J. (2019). What nutrient sources support anomalous growth and the recent sargassum mass stranding on Caribbean beaches? A review. *Marine Pollution Bulletin*, *145*, 517-525. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.049>
- Raposo, F., De la Rubia, M. A., Fernández-Cegrí, V., & Borja, R. (2011). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(1), 861-877. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>
- Rodríguez-Martínez, E. R., van Tussenbroek, B. I., & Jordán-Dahlgren, E. (2016). Afluencia masiva de sargazo pelágico a la costa del Caribe Mexicano. *FLORECIMIENTOS ALGALES NOCIVOS EN MÉXICO*, *14*.
- Rodríguez-Martínez, R. E., Roy, P. D., Torrecano-Valle, N., Cabanillas-Terán, N., Carrillo-Domínguez, S., Collado-Vides, L., García-Sánchez, M., & van Tussenbroek, B. I. (2020). Element concentrations in pelagic *Sargassum* along the Mexican Caribbean coast in 2018-2019. *PeerJ*, *8*, e8667. <https://doi.org/10.7717/peerj.8667>
- Ross, A. B., Anastasakis, K., Kubacki, M., & Jones, J. M. (2009). Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *85*(1-2), 3-10. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.004>
- RStudio Team. (2020). *RStudio: Integrated Development Environment for R* (1.3.1093) [Computer software]. RStudio, PBC. <http://www.rstudio.com/>
- Soto, M., Vázquez, M. A., de Vega, A., Vilariño, J. M., Fernández, G., & de Vicente, M. E. S. (2015). Methane potential and anaerobic treatment feasibility of Sargassum muticum. *Bioresource Technology*, *189*, 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.074>
- Tabassum, M. R., Xia, A., & Murphy, J. D. (2016). Seasonal variation of chemical composition and biomethane production from the brown seaweed *Ascophyllum nodosum*. *Bioresource Technology*, *216*, 219-226. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.071>
- Tabassum, M. R., Xia, A., & Murphy, J. D. (2017). Comparison of pre-treatments to reduce salinity and enhance biomethane yields of *Laminaria digitata* harvested in different seasons. *Energy*, *140*, 546-551. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.070>
- Tapia-Tussell, R., Avila-Arias, J., Domínguez Maldonado, J., Valero, D., Olguin-Maciél, E., Pérez-Brito, D., & Alzate-Gaviria, L. (2018). Biological Pretreatment of Mexican Caribbean Macroalgae Consortia Using Bm-2 Strain (*Trametes hirsuta*) and Its Enzymatic Broth to Improve Biomethane Potential. *Energies*, *11*(3), 494. <https://doi.org/10.3390/en11030494>
- Tedesco, S., & Daniels, S. (2019). Evaluation of inoculum acclimatation and biochemical seasonal variation for the production of renewable gaseous fuel from biorefined *Laminaria* sp. Waste streams. *Renewable Energy*, *139*, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.057>
- Thompson, T. M., Young, B. R., & Baroutian, S. (2019). Advances in the pretreatment of brown macroalgae for biogas production. *Fuel Processing Technology*, *195*, 106151. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106151>
- Thompson, T. M., Young, B. R., & Baroutian, S. (2020a). Pelagic Sargassum for energy and fertiliser production in the Caribbean: A case study on Barbados. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *118*, 109564. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109564>
- Thompson, T. M., Young, B. R., & Baroutian, S. (2020b). Efficiency of hydrothermal pretreatment on the anaerobic digestion of pelagic Sargassum for biogas and fertiliser recovery. *Fuel*, *279*, 118527. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118527>
- van Tussenbroek, B. I., Hernández Arana, H. A., Rodríguez-Martínez, R. E., Espinoza-Avalos, J., Canizales-Flores, H. M., González-Godoy, C. E., Barba-Santos, M. G., Vega-Zepeda, A., & Collado-Vides, L. (2017). Severe impacts of brown tides caused by Sargassum spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. *Marine Pollution Bulletin*, *122*(1-2), 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.057>
- Wang, X., Duan, X., Chen, J., Fang, K., Feng, L., Yan, Y., & Zhou, Q. (2016). Enhancing anaerobic digestion of waste activated sludge by pretreatment: Effect of volatile to total solids. *Environmental Technology*, *37*(12), 1520-1529. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1120783>
- Zhang, Y., Alam, M. A., Kong, X., Wang, Z., Li, L., Sun, Y., & Yuan, Z. (2017). Effect of salinity on the microbial community and performance on anaerobic digestion of marine macroalgae: Effect of salinity on anaerobic digestion of marine macroalgae. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *92*(9), 2392-2399. <https://doi.org/10.1002/jctb.5246>
- Zhang, Y., Li, L., Kong, X., Zhen, F., Wang, Z., Sun, Y., Dong, P., & Lv, P. (2017). Inhibition Effect of Sodium Concentrations on the Anaerobic Digestion Performance of *Sargassum* Species. *Energy & Fuels*, *31*(7), 7101-7109. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00557>