



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 132**

51 Int. Cl.:
C08B 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02790281 .6**

86 Fecha de presentación : **23.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1458762**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Un procedimiento heterogéneo para la elaboración de carragenanos a partir de un alga monocomponente con nivel de uso reducido de KOH.**

30 Prioridad: **28.12.2001 DK 2001 01959**

73 Titular/es: **CP Kelco A.p.S.**
Ved Banen 16
4623 Lille Skensved, DK

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

72 Inventor/es: **Therkelsen, Georg**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento heterogéneo para la elaboración de carragenanos a partir de un alga monocomponente con nivel de uso reducido de KOH.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método mejorado para la elaboración de carragenanos gelificantes a partir de algas marinas. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método mejorado para la elaboración de carragenanos gelificantes a partir de algas marinas, en el que las algas marinas mono-componentes son tratadas en un procedimiento heterogéneo que incluye una etapa de reacción en un medio alcalino acuoso, una o más etapas de lavado y un tratamiento adicional. En el método inventivo se pueden emplear productos químicos económicos, como álcalis económicos. Además de ello, la presente invención se refiere a un producto de carragenano que se puede obtener mediante este método.

Técnica anterior

Los carragenanos comprenden una clase de hidratos de carbono polímeros que pueden ser obtenidos mediante extracción de ciertas especies de la clase Rhodophyceae (alga marina roja). En un carragenano idealizado, la cadena polímera está constituida por monómeros alternados A y B, que forman por tanto unidades dímeras repetidas. Sin embargo, en el alga marina en bruto y, por tanto, también en los carragenanos tratados y purificados, esta regularidad está interrumpida a menudo por algunos restos monómeros que tienen una estructura modificada.

Algunos carragenanos presentan características de hidrocoloides particularmente deseables en presencia de ciertos cationes y, por tanto, exhiben propiedades útiles en una amplia gama de aplicaciones. Consecuentemente, los carragenanos son usados como agentes gelificantes y modificadores de la viscosidad en productos alimenticios así como no alimenticios, como productos lácteos, caramelos masticables, confituras y mermeladas, alimentos para animales, cremas, lociones, ambientadores, geles, pinturas, cosméticos, dentífricos, etc.

En las aplicaciones anteriormente mencionadas los carragenanos son usados en forma de un producto de carragenano refinado (RC) o en forma de un producto de carragenano semi-refinado (SRC) que contiene otros residuos de algas marinas.

Como se estableció anteriormente, los carragenanos comprenden monómeros alternados A y B. Más específicamente, los carragenanos comprenden cadenas de restos alternados de D-galactopiranosas más o menos modificadas en un enlace $\alpha(1\rightarrow3)$ y una galactopiranosas más o menos modificadas en un enlace $\beta(1\rightarrow4)$, respectivamente. Los diferentes tipos de carragenanos son clasificados según su estructura idealizada, indicada en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

Carragenano	residuo unido en 3 (=B)	residuo unido en 4 (=A)
Beta (β)	Beta-D-galactopiranosas	3,6-anhidrogalactopiranosas
Kappa (κ)	Beta-D-galactopiranosas-4-sulfato	3,6-anhidrogalactopiranosas
Iota (ι)	Beta-D-galactopiranosas-4-sulfato	3,6-anhidrogalactopiranosas-2-sulfato
Mu (μ)	Beta-D-galactopiranosas-4-sulfato	galactopiranosas-6-sulfato
Nu (ν)	Beta-D-galactopiranosas-4-sulfato	galactopiranosas-2,6-disulfato
Lambda (λ)	Beta-D-galactopiranosas-2-sulfato (70%) y galactopiranosas (30%) (para Chondrus)	galactopiranosas-2,6-disulfato
Teta (θ)	Galactopiranosas-2-sulfato (70%) y galactopiranosas (30%) (para Chondrus)	3,6-anhidrogalactopiranosas-2-sulfato
Xi (ξ)	Beta-D-galactopiranosas	2-Alfa-D-galactopiranosas-2-sulfato

Normalmente las cadenas polímeras originarias de algas marinas se desvían de la estructura ideal por tener irregularidades presentes como, por ejemplo, restos únicos en la cadena que poseen un número superior o inferior de grupos sulfato. También, tipos copolímeros (o tipos híbridos) de carragenanos que tienen dos secuencias alternadas que representan cada una unidades dímeras repetidas diferentes de dos monómeros están presentes en algunas especies de algas marinas. Consecuentemente, existe una amplia diversidad de materiales de carragenanos que tienen propiedades diferentes.

El alcance de la capacidad gelificante de los diferentes tipos de carragenanos está determinado, entre otras cosas, por la cantidad de grupos hidrófilos en los anillos de galactopiranososa, el peso molecular, la temperatura, el pH y el tipo y las concentraciones de las sales en el disolvente con el que está mezclado el hidrocoloide.

Para fines de gelificación, fines organolépticos y de unión a agua así como para fines de modificación de la textura y la viscosidad, los carragenanos más interesantes y ampliamente usados son los carragenanos kappa, iota, teta y lambda. Estos no están presentes todos en el alga marina en bruto, pero algunos de estos pueden ser obtenidos mediante modificación con álcalis de carragenanos precursores (carragenano mu, nu y lambda, respectivamente) presentes en el alga marina en bruto, según el siguiente esquema de reacciones:



Por tanto, mediante un tratamiento con álcalis de algas marinas en bruto, se forma un enlace éter intramolecular en uno de los restos del anillo en las unidades dímeras del polímero de carragenano, proporcionando menos carácter hidrófilo al polímero y, consecuentemente, haciendo que el polímero sea un agente gelificante más potente. Las propiedades gelificantes están provocadas por los carragenanos que se organizan en una estructura helicoidal terciaria.

Las estructuras kappa e iota (y sus precursores) difieren solamente en un grupo sulfato, y se encuentran de hecho en alguna medida en las mismas cadenas moleculares de un material de algas marinas, y por esta razón este grupo de estructuras de carragenano son denominadas la “familia kappa” de estructuras de carragenanos. Sin embargo, existe un alga marina kappa/mu casi pura que proporciona respectivamente iota/nu, como también algas marinas que proporcionan copolímero más igualmente equilibrados o “híbridos”.

Análogamente, las estructuras xi y lambda (y su estructura modificada, teta después del tratamiento) se encuentran siempre en un material de algas marinas distinto que da lugar al término “familia lambda” para este grupo de estructuras de carragenanos.

Aunque los carragenanos lambda y teta aislados son solubles en agua bajo casi cualquier condición de temperatura y concentración de sales, los carragenanos kappa y iota en las formas de sal de potasio y/o calcio son casi insolubles en agua fría.

Todos los carragenanos anteriores son solubles en agua caliente. Los carragenanos kappa y iota son capaces de formar geles en presencia de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y NH_4^+ . Por otra parte, los carragenanos lambda y teta no forman geles.

Algunas especies o poblaciones de algas marinas rojas disponibles en el comercio contienen solamente un tipo de carragenano (y su precursor). Estas son denominadas “algas marinas mono-componentes” en la presente solicitud. El alga marina disponible en el comercio *Eucheuma Cottonii* (también conocida en la bibliografía científica como *Kappaphycus alvarezii* (Doty)) pertenece a esta categoría que contiene solamente una familia de carragenanos, la “familia kappa”.

Otros ejemplos de algas marinas mono-componentes disponibles en el comercio son *Eucheuma spinosum* (también conocida en la bibliografía científica como *Eucheuma denticulatum*), *Hypnea spp.* y *Furcellaria spp.*

Sin embargo, muchas especies o poblaciones de algas marinas disponibles contienen al menos dos tipos de carragenanos (que incluyen algunos de sus precursores). Estas son denominadas en la presente solicitud “algas marinas bi-componentes”. El alga marina disponible en el comercio *Chondrus crispus* pertenece a esta categoría, que contiene la “familia kappa” así como la “familia lambda” de estructura de carragenanos, teóricamente pueden estar en la relación de 70% kappa y 30% lambda. Otros ejemplos de algas marinas bi-componentes disponibles en el comercio son algunas especies del género *Gigartina*.

En la presente invención, la expresión “carragenano gelificante” se usará para los tipos de carragenanos que son capaces de formar geles. Por tanto, la familia kappa de carragenanos son “carragenanos gelificantes”, mientras que la familia lambda de carragenanos no lo son. La expresión “precursor de carragenano gelificante” indica en la presente

solicitud un precursor de carragenano que se hace gelificante después de una modificación con álcalis. Por tanto, el propio precursor puede que no sea gelificante.

Tradicionalmente, los carragenanos han sido elaborados mediante procedimientos de extracción. Así, después de un lavado, el alga marina es sometida a una extracción con agua a temperatura elevada. El extracto líquido es seguidamente purificado por centrifugación y/o filtración. Después de esto, el hidrocoloide es obtenido por evaporación de agua o bien por precipitación selectiva mediante una sal de potasio, o mediante un alcohol, como isopropanol. Este método de elaboración proporciona un producto puro y concentrado, pero adolece de un elevado coste de producción.

El documento US 2.811.451 (Tjoa) describe un tratamiento de algas marinas en el que las algas marinas son aclaradas y trituradas y extraídas con agua (neutra, ácida o alcalina). Extrayendo a temperaturas diferentes, se obtienen hidrocoloides con diferentes propiedades. Los extractos obtenidos pueden ser usados como tales o pueden ser adicionalmente tratados para obtener un hidrocoloide en polvo.

En el documento US 3.094.517 (Stanley) se describe un procedimiento homogéneo típico para preparar carragenano. El procedimiento incluye el uso de un álcali, preferentemente hidróxido de calcio. Un exceso de hidróxido de calcio, que puede ascender a 40% hasta 115% en peso de carragenano presente en el alga marina, ha mostrado ser especialmente eficaz. La mezcla de alga marina y álcali es seguidamente calentada a temperaturas que varían en el intervalo de 80°C a 150°C, durante un período de 3-6 horas. El álcali en exceso puede ser recuperado para ser reutilizado, después de lo cual es añadido un adyuvante de filtración y se realiza la filtración por medio de cualquier tipo adecuado de dispositivo, mientras la mezcla está todavía caliente. El extracto filtrado es seguidamente neutralizado usando cualquier ácido adecuado. Cuando es filtrado, el extracto es secado en tambor, secado por aspersión o coagulado con alcohol. Cuando se emplea una precipitación con alcohol, el coagulado resultante es secado usando métodos convencionales.

El documento IE 912.360 (Lhonneur) (equivalente al EP 476.373) se refiere a un procedimiento para elaborar carragenano kappa a partir de *Euchema cottonii* tratando el alga marina con una solución alcalina acuosa a una temperatura de 80-100°C para solubilizar el kappa-carragenano, filtrando la solución y ajustando la concentración de iones potasio a 10-20 g/l antes o después de filtrar, pulverizando este extracto obtenido a una temperatura de 80-95°C en un recipiente enfriado de forma se formen que las partículas de carragenano gelificadas y finalmente se separa agua de dicho gel. Preferentemente, se usa NaOH como álcali en una cantidad de 30-80 g/l de agua.

Redeout *et al.* en el documento US 5.801.240 se refieren a un método de la técnica anterior para la producción de carragenano semi-refinado o en bruto, y el documento US 5.801.240 se refiere a mejoras para este procedimiento. El método de Rideout *et al.* incluye un cierto número de etapas: en primer lugar el alga marina es limpiada y clasificada. El alga marina limpiada y clasificada es seguidamente aclarada a temperatura ambiente con agua fresca o bien un lavado de hidróxido de potasio reciclado. El alga marina es seguidamente colocada en una solución acuosa de cocción de hidróxido de potasio reciclado a 60-80°C (2 horas a 12% de KOH o 3 horas a 8% de KOH) para modificar el carragenano y disolver parte de los azúcares solubles alcalinos. Después de la cocción, el alga marina es retirada y escurrida, y seguidamente es sometida a una serie de etapas de lavado para reducir el pH, para suprimir por lavado el hidróxido de potasio residual y por disolver los azúcares y sales. Finalmente, el carragenano semi-refinado resultante es troceado, secado y triturado. El procedimiento inventivo de Rideout *et al.* comprende adicionalmente las etapas de verificar el progreso de la reacción midiendo el potencial de oxidación-reducción y deteniendo la reacción cuando se alcanza un equilibrio medido por medio de un valor constante predeterminado de este potencial.

Por tanto, parece que a partir de las referencias de la técnica anterior anteriormente citadas es posible obtener carragenanos gelificantes a partir de la modificación con álcalis de ciertas especies de algas marinas. Los carragenanos pueden ser obtenidos en un procedimiento homogéneo (usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH como álcali) en el que los carragenanos son solubilizados, o pueden ser obtenidos mediante un procedimiento heterogéneo (usando KOH como álcali) en el que el kappa-carragenano permanece insoluble. En la industria de elaboración de carragenano, el procedimiento heterogéneo es preferido, ya que este procedimiento no necesita grandes cantidades de agua para manejar los extractos muy viscosos de carragenano obtenidos en el procedimiento homogéneo. Consecuentemente, la forma más ampliamente usada y más económica para realizar un procedimiento homogéneo según la técnica anterior es mediante el uso de KOH como el álcali en una solución caliente, ya que el KOH proporciona de forma bastante eficaz una modificación alcalina de carragenanos precursores así como la supresión de la solubilidad del carragenano modificado, haciendo así posible bajos volúmenes de reacción.

Por tanto, como tanto K^+ como OH^- son necesarios para el KOH añadido, no es posible optimizar los costes de la concentración tanto de OH^- como de K^+ individualmente, sin tener que complementar la posible deficiencia de K^+ por medio de otra sal de K, o de tener que aceptar un posible exceso de K^+ .

Un inconveniente del método de la técnica anterior que usa KOH como el álcali es que el KOH es un producto químico caro en comparación con otros álcalis, como por ejemplo NaOH. Considerando la cantidad de KOH necesario para realizar el procedimiento heterogéneo según el método anterior, según el documento US 5.801.240 (se menciona 8-12% en peso), se contemplan ahorros sustanciales si se pudiera evitar un exceso de producto químico y/o si conjuntamente de forma alternativa, pudieran ser usados menos productos químicos costosos en el procedimiento heterogéneos para la elaboración de carragenanos. Otro inconveniente del método de la técnica anterior de Redeout *et*

al. es que se lleva a cabo poca o ninguna recuperación del KOH “en exceso” sin agotar que queda en el alga marina tratada húmeda cuando sale de la etapa de modificación con álcali.

Consecuentemente, existe una necesidad de proporcionar un método para la elaboración de carragenanos empleando un procedimiento heterogéneo en el que se pueda reducir considerablemente el uso de un álcali caro, como KOH.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que es posible realizar un método para la preparación de carragenanos gelificantes en una etapa de reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso, en cuya etapa de reacción la cantidad de KOH añadido puede ser considerablemente reducida o incluso completamente evitada y en el que la cantidad de absorción de OH^- por el alga marina tratada pueda ser reducida. La etapa de reacción está seguida de una o más etapas de lavado y etapas adicionales de aislamiento conocidas por sí mismas para obtener carragenano semi-refinado (SRC) o carragenano refinado (RC).

El método según la presente invención es adecuado para la elaboración de carragenanos originarios de algas marinas mono-componentes, como la elaboración de carragenano de la familia kappa.

Breve descripción de la invención

Consecuentemente, la presente invención se refiere a un método para la elaboración de carragenano(s) gelificante(s), en que el alga marina mono-componente que contiene precursor(es) de carragenano(s) es sometida a

a) una etapa de reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso que tiene una concentración de OH^- y una temperatura que hacen posible la modificación hasta alcance deseado del precursor(es) de carragenano(s) gelificante(s) al carragenano(s) gelificante(s);

b) opcionalmente, una o más etapa(s) de lavado para separar por lavado el álcali en exceso;

c) opcionalmente, secar y opcionalmente triturar para obtener carragenano semi-refinado (SRC); y/o

d) opcionalmente, una extracción, purificación y aislamiento adicionales para obtener carragenano refinado (RC);

caracterizado porque la concentración de OH^- requerida por el alga marina para la modificación en la etapa a) es obtenida por medio de una solución de uno o más de los álcalis seleccionados entre NaOH, Na_2CO_3 , fosfatos de Na, K_2CO_3 , fosfatos de K y amoníaco que son suministrados a la misma, que comprende también opcionalmente otros álcalis adecuados, y porque el medio alcalino acuoso tiene una concentración de sales suficiente para evitar esencialmente la disolución del (o de los) carragenano(s) gelificante(s) presente(s) en el tejido del alga marina.

Por tanto, la presente invención está basada en los descubrimientos de que bajo ciertas condiciones de temperatura y concentración de sales del medio de reacción, es posible realizar un procedimiento heterogéneo para la elaboración de carragenanos sin necesidad del producto químico de KOH caro como álcali. El uso de una concentración elevada de sales en el medio de reacción tiene adicionalmente el efecto ventajoso de reducir la cantidad de álcali sacado fuera del sistema por el alga marina, y por tanto proporcionará una reducción adicional de la cantidad de álcali consumido en la etapa de reacción. Esta característica es debida a la reducción del hinchamiento del alga marina cuando es tratada en un medio de reacción que tiene una elevada concentración de sales, en comparación con los medios de reacción que tienen una baja concentración de sales.

En la presente invención la concentración de sales no alcalinas del medio de reacción está constituida por los iones disueltos suministrados al medio de reacción por la propia alga marina, los iones originarios de (o de los) álcali(s) usado(s), así como los iones procedentes de álcali ya reaccionado y opcionalmente también de sales no álcalis añadidas al medio de reacción. Sin embargo, en la presente solicitud los términos “álcali” y “sales no álcalis” están estrictamente distinguidas. Es decir, cualquier compuesto añadido al medio de reacción, que dé lugar a una alcalinidad aumentada, debe ser considerado un “álcali”. Las sales que no aumenten la alcalinidad deben ser consideradas “sales no álcalis”.

Basándose en los precios presentes en el mercado de KOH y NaOH y en el hecho de que en una instalación típica de fabricación de carragenano industrial que use una técnica de la técnica anterior, la producción de un kg de carragenano requiere un kg de KOH, y un cambio de usar KOH a usar NaOH como el álcali en la etapa de reacción significaría una reducción en los costes de álcali de más de 0,25 US \$/kg de carragenano producido. Por tanto, en una instalación típica de fabricación de carragenano que tenga una capacidad anual de 2.000 toneladas métricas de carragenano, pueden ser contemplados ahorros de más de 500.000 US \$.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe más en detalle mediante una referencia a los dibujos, en los cuales:

La Fig. 1 expone mediciones de la viscosidad de *Eucheuma cottonii* como una función de la temperatura bajo condiciones de 5% (p/v) de NaOH y 1% (p/v) de KCl, y a diferentes concentraciones de NaCl. A partir de la Fig. 1 parece que la viscosidad se eleva rápidamente a temperaturas superiores, indicando que el carragenano gelificante

se disuelve y, posteriormente, el alga marina se disgrega I (visualmente observado). La viscosidad es bastante baja a temperaturas de 70-75°C, indicando así que no aparece ninguna disolución de carragenano ni alga marina a estas temperaturas a cualquiera de las concentraciones de NaCl escogidas.

Basándose en las mediciones ilustradas en la Fig. 1 y las observaciones visuales acompañadas de la disgregación de alga marina, pueden ser determinadas concentraciones “umbrales” aproximadas de NaCl para cada temperatura escogida. Esto conduce a la aparición de un “diagrama de fases” aproximado para el alga marina que está siendo sometida a tratamiento con álcali. Esto es observado en la Fig. 2.

La Fig. 2 consecuentemente es un diagrama de fases que muestra la concentración umbral de NaCl para mantener el carragenano gelificante en diferentes algas marinas mono-componentes diferentes insolubilizado bajo condiciones de una concentración de álcalis de 5% (p/v) de NaOH y 1% (p/v) de KCl a diferentes temperaturas. La Fig. 2 expone estas concentraciones umbrales para las especies *Eucheuma cottonii*, *Hypnea musc.* *Eucheuma spinosum* y *Furcellaria umbric.*, respectivamente. Por tanto, la Fig. 2 pone de manifiesto que el carragenano gelificante en una cierta alga marina mono-componente permanecerá insolubilizado en una solución al 5% (p/v) de NaOH a temperaturas por debajo de un punto específico en la curva correspondiente a esta alga marina a la correspondiente concentración de NaCl. Dicho de otro modo, el área por debajo de las curvas corresponde a situaciones o combinaciones de la temperatura y concentraciones de NaCl a las que son solubilizados los carragenanos gelificantes.

La Fig. 3 es un diagrama de flujo sencillo que expone un modo de llevar a cabo el método de la presente invención. En la Fig. 3 el alga marina está colocada en un depósito de reacción estacionario (SW), y los diferentes líquidos que van a ser usados en las diversas etapas según la invención son transferidos hasta y desde este depósito. Por tanto, la etapa a), la etapa de modificación con álcali, es realizada en la Zona de Reacción (RZ). R₁ representa un depósito que contiene el medio alcalino acuoso que va a ser usado en la etapa a). En la Zona de Tratamiento Adicional (FWZ), se lleva a cabo la etapa b). Después de estas etapas, el alga marina puede ser tratada de una manera conocida por sí misma para el carragenano semi-refinado (SRC) o el carragenano refinado (RC).

La Fig. 4 muestra un modo preferido para llevar a cabo el método según la invención, en el que se establece un ajuste a contracorriente entre la Zona de Reacción y la Zona de Tratamiento Adicional. Esto se hace introduciendo una Zona de Recuperación de Lejía (LRZ) entre la Zona de Reacción y la Zona de Tratamiento Adicional. En la zona de Recuperación de Lejía (LRZ), L₁, L₂, ... L_n indican depósitos que contienen solución de recuperación de lejía. Las flechas y los números que acompañan en la Fig. 4 indican la dirección y el orden cronológico de los flujos en este modo a contracorriente de llevar a cabo el método según la invención. Este ajuste proporcionará un movimiento de dirección ascendente de álcali y sales en el sistema y, por tanto, hará posible reducciones considerables en el consumo de productos químicos empleados. Este modo de llevar a cabo el método según la invención requiere que sea creada una deficiencia de agua en la etapa de reacción, por ejemplo, asegurando que el alga marina sea introducida en la etapa de reacción en un estado seco o proporcionando algunos medios para reducir el volumen del medio que se desplaza en dirección ascendente como, por ejemplo, medios de evaporación.

El alcance y la aplicabilidad de la invención aparecerán a partir de la siguiente descripción detallada. Sin embargo, deben entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos están incluidos meramente para ilustrar realizaciones preferidas, y que diversas alteraciones y modificaciones dentro del alcance de protección serán obvias para los expertos en la técnica, sobre la base de la descripción detallada.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La invención se explicará seguidamente en términos generales con referencia a la Fig. 3. En la Fig. 3 el alga marina está colocada en un depósito estacionario equipado con medios de agitación adecuados y los líquidos con los que va a ser tratada el alga marina son transferidos hasta y desde este depósito. La Fig. 3 sirve solamente para explicar un modo sencillo de llevar a cabo el método según la invención y, por tanto, para mostrar el modo en que pueden ser realizadas las etapas individuales del método inventivo. Por tanto, un experto en la técnica conocerá el modo de adaptar el ajuste de procedimiento de la Fig. 3 a otros tipos de ajustes, por ejemplo, a un ajuste de procedimiento en el que el alga marina no es estacionaria, sino que es desplazada de un depósito a otro.

Debe resaltarse que términos como: “medio acuoso”, “solución acuosa” y “líquido acuoso” en la presente solicitud comprenden una sustancia líquida que comprende agua y, por tanto, puede comprender también algunas cantidades de otros disolventes, como alcoholes. La cantidad de otros disolventes distintos de agua sobre una base de peso/peso puede ascender a 0-50%, como 0-20%, por ejemplo, 0-10% o 0-5%.

El ajuste de procedimiento de la Fig. 3 comprende dos zonas; una Zona de Reacción (RZ) y una Zona de Tratamiento Adicional (FWZ). Estas zonas comprenden un cierto número de depósitos que contienen los líquidos que van a ser usados en cada etapa. En la Fig. 3 las flechas y los números que acompañan a las flechas indican la dirección y el orden cronológico de los flujos en el procedimiento. Preferentemente, el alga marina y el líquido son agitados en cada etapa con el fin de obtener una reacción/extracción a fondo y eficaz.

Los depósitos en cada etapa deben tener un tamaño y un contenido que sean suficientes para realizar los procedimientos en cada etapa de forma eficaz. Por tanto, deben ser evitados depósitos que tengan un volumen que no sea suficiente para contener la cantidad de líquido necesario en cada etapa.

Zona de Reacción

En la Zona de Reacción, un medio acuoso alcalino situado en el depósito del medio de reacción (R_1) que tiene una concentración de álcali especificada es transferido al depósito de alga marina (SW) indicado por la flecha (1) y la reacción se lleva a cabo en el alga marina durante un período de tiempo suficiente para modificar el carragenano hasta un alcance deseable. Posteriormente, el líquido usado es transferido nuevamente al depósito (R_1) como se indica mediante la flecha (2).

Zona de tratamiento adicional

Después de la etapa de reacción, el alga marina es sometida a una o más etapas de lavado. Esto tiene lugar en la Zona de Tratamiento Adicional. La Zona de Tratamiento Adicional comprende un cierto número de depósitos (W_1), (W_2), ... (W_n) que contienen los líquidos de lavado que van a ser usados en cada etapa. En la Zona de Tratamiento Adicional el líquido de lavado es transferido desde el primer depósito de líquido de lavado (W_1) hasta el depósito de alga marina (SW). Esto está indicado mediante la flecha (3). Después de un tiempo de lavado adecuado, el líquido de lavado es desechado como se indica mediante la flecha intermitente (4). Alternativamente, parte del líquido de lavado usado de la primera etapa de lavado puede ser transferido al depósito del medio de reacción (R_1), como se indica mediante la flecha intermitente (5), y el resto puede ser desechado como se indica mediante la flecha intermitente (4).

Seguidamente (R_1) es ajustado a la concentración de álcali original añadiendo álcali como se indica mediante (6) (obviamente, este ajuste no tiene lugar en este punto particular, sino que el ajuste tiene que llevarse a cabo antes de realizar la tanda que sigue). A continuación, el líquido de lavado de (W_2) es transferido al depósito de alga marina (SW) como se indica mediante la flecha (7) y después de un período de tiempo adecuado, el líquido de lavado usado es desechado, como se indica mediante la flecha (8). Están contemplados ciclos repetidos de adición de líquido de lavado a (SW) y un lavado durante un período de tiempo adecuado y el desecho del líquido de lavado usado. Esto se muestra par la enésima etapa de lavado mediante las flechas (9) y (10), respectivamente. Habitualmente serán suficientes 3 etapas de lavado, pero están contempladas solamente una así como 4, 5 ó 6 o más etapas de lavado. Después de un número adecuado de ciclos de lavado, el alga marina puede ser adicionalmente tratada hasta carragenano semi-refinado (SRC) o carragenano refinado (RC) como se indica por medio de la flecha (11).

Las secciones previas se han enfocado principalmente hacia el orden cronológico de los flujos de líquidos según el método de la presente invención, como se representa mediante la Fig. 3. Las siguientes secciones se enfocarán más en detalle sobre las diversas condiciones de las etapas únicas de la reacción y tratamiento adicional, respectivamente, según el método de la presente invención.

La etapa de reacción heterogénea

En la etapa de reacción en el método según la presente invención, diversos parámetros tienen que ser equilibraos con el fin de obtener condiciones que proporcionen resultados aceptables, es decir, son necesarias condiciones específicas con el fin de mantener el carragenano sin disolver, aunque todavía esté modificado. Estos parámetros comprenden el tipo de alga marina empleada, el tipo y concentración de álcali, tipo y concentración de sales no álcalis, temperatura del medio alcalino acuoso, tiempo de reacción, grado de agitación, etc.

Un requisito para las condiciones de reacción es que esté presente una suficiente concentración de sales en el medio de reacción con el fin de suprimir o evitar esencialmente que los carragenanos se solubilizan a la temperatura empleada. La concentración de sales suficiente puede ser proporcionada por iones presentes en la propia alga marina o puede ser proporcionada añadiendo uno o más agentes que proporcionan iones, como sales. por tanto, en la etapa de reacción según el método de la presente invención, el medio acuoso usado comprende álcali y opcionalmente comprende además otras sales no álcalis. La concentración de sales suficiente puede ser proporcionada añadiendo al medio de reacción una o más sales no álcalis, como sales seleccionadas entre sulfatos y/o cloruros de sodio, potasio y/o calcio. Como un ejemplo de una sal no cara, como NaCl, se ha encontrado que es útil para conferir la suficiente concentración de sales en el medio de reacción.

La Fig. 2 pone de manifiesto posibles combinaciones de concentración de sales no álcalis, concentración de álcalis, temperatura y tipo de alga marina con la que el carragenano gelificante permanece insolubilizado y sin disgregar. Un experto en la técnica conocerá el modo de realizar una experimentación sencilla similar con el fin de obtener los correspondientes diagramas que ponen de manifiesto los umbrales de disolución y disgregación para especies de algas marinas bajo otras condiciones, es decir, bajo condiciones de empleo de otros álcalis y otras sales no álcalis. Para más detalles, se hace referencia al Ejemplo 1.

En el método según la presente invención, el consumo de álcali puede ser dividido en dos partes; parte 1: consumo debido a la neutralización de ácido sulfúrico liberado de los carragenanos e hidrólisis de material orgánico en el alga marina; y parte 2: pérdidas en los lavados, es decir, álcali residual llevado fuera de la etapa de reacción por el alga marina tratada. La parte 1 anterior contribuye normalmente a la mayor cantidad de consumo de álcali.

La finalidad de la etapa de reacción heterogénea es convertir el (o los) precursor(es) de carragenano(s) gelificante(s) en carragenano(s) gelificante(s). Esto se hace mediante una modificación con álcalis de (o de los) precursor(es).

Basándose en descubrimientos de la bibliografía (véase, por ejemplo, Ciancia *et al.* en “Carbohydrate Polymers” 200 (1993), pag. 95-98), se supone que la reacción homogénea de modificación con álcalis de carragenanos sigue una cinética global de reacciones de 2º orden. Si se supone algo similar para la reacción heterogénea, se tiene:

$$-r_A = k_A \times C_A \times C_B$$

en la cual

r_A = la velocidad de reacción del reactante A (= precursor de carragenano)

k = constante de velocidad, una función de la temperatura,

C_A = concentración de reactante A (= precursor de carragenano)

C_B = concentración de reactante B (= iones hidroxilo).

Esto ilustra la experiencia práctica de que un cierto alcance de modificación de un tipo cualquiera de carragenano precursor puede ser obtenida mediante un cierto número de diferentes combinaciones de temperatura y concentración de álcalis.

El alga marina

El alga marina que va a ser usada en el método según la presente invención debe ser un alga marina mono-componente. Por tanto, especies como *Eucheuma Cottonii*, *Hypnea musc.*, *Eucheuma spinosum* y *Furcellaria umbric.* son particularmente útiles como material de partida en el método según la presente invención. El alga marina está disponible en el comercio en una forma relativamente seca y un contenido de materia seca es de 45 a 90% es normal. El alga marina puede ser introducida en la etapa de reacción en un estado seco o húmedo. Sin embargo, cuando es aplicado un ajuste de procedimiento en contracorriente, como se describe con posterioridad, el alga marina debe ser introducida en la etapa de reacción en un estado seco con el fin de utilizar las ventajas que se pueden obtener mediante este ajuste, como ahorros en el consumo de productos químicos empleados en el procedimiento. Alternativamente, la deficiencia necesaria del medio que se desplaza en sentido ascendente puede ser obtenida en este ajuste proporcionando medios para reducir el volumen de este medio que se desplaza en sentido ascendente como, por ejemplo, medios de evaporación. La relación de alga marina a medio alcalino acuoso depende de la cantidad de líquido presente en el alga marina. Preferentemente, la relación del medio alcalino acuoso está en el intervalo de 1:5 a 1:20 basada en el peso de alga marina seca.

Tipo de álcali

Según la presente invención, la etapa de reacción se lleva a cabo en un medio alcalino acuoso, en el que la concentración de OH^- requerida por el alga marina para la modificación es obtenida mediante una solución de álcali que comprende uno o más álcalis seleccionados entre NaOH, Na_2CO_3 , fosfatos de Na, K_2CO_3 , fosfatos de K y con aporte de amoníaco, y que comprende también opcionalmente otros álcalis adecuados. Por tanto, la reacción heterogénea según la invención es posible en otro tipo de medio alcalino distinto al KOH. Incluso una solución de NaOH, que hasta ahora había sido considerada incapaz de evitar que el kappa-carragenano y el iota-carragenano entren en la solución, es adecuada como un álcali en la etapa de reacción según la presente invención. El requisito para el álcali de que esté presente en una cantidad suficiente para modificar el precursor de carragenano gelificante presente en el alga marina es hasta cierto punto deseable a la temperatura empleada.

Teniendo en cuenta que el concepto inventivo para la presente invención es reducir la cantidad e incluso evitar el producto químico caro KOH como el álcali empleado en la etapa de reacción en la modificación de carragenano(s), el KOH no es deseable en la solución alcalina acuosa suministrada al alga marina en la etapa de reacción. Sin embargo, pueden ser incluidas ciertas cantidades de KOH en la solución de álcali suministrada al alga marina en el medio de reacción, si es apropiado. Obviamente, el grado de efecto ventajoso de ahorro de costes del método de la presente invención dependerá de la relación de KOH incluida en la solución de álcali suministrada al alga marina en el medio de reacción. Por tanto, el efecto de costes más ventajoso es obtenido cuando el empleo de KOH es completamente omitido, y se obtiene menos efecto ventajoso cuando son incluidas cantidades crecientes de KOH. En la presente invención está contemplado que puedan ser empleadas diversas relaciones de KOH a cantidad total de álcali. También pueden ser empleados otros tipos de álcalis en combinación con el NaOH, Na_2CO_3 , fosfatos de Na, K_2CO_3 , fosfatos de K, amoníaco o sus mezclas. Teniendo en cuenta lo que antecede, está contemplado que la relación de NaOH, Na_2CO_3 , fosfatos de Na, K_2CO_3 , fosfatos de K, amoníaco o sus mezclas a la cantidad total de álcali en la solución alcalina suministrada al alga marina, calculada sobre una base de peso/peso seco, debe estar en el intervalo de 10-100%, por ejemplo, 20-100%, como 30-100%, preferentemente 40-100% o 50-100% y lo más preferido 90-100%. En una realización especial del método de la presente invención, el álcali en la solución alcalina suministrada al alga marina en la etapa de reacción consiste esencialmente solo en NaOH, Na_2CO_3 , fosfatos de Na, K_2CO_3 , fosfatos de K, amoníaco o sus mezclas, y en una realización preferida del método de la presente invención el álcali en la solución alcalina suministrada al alga marina en la etapa de reacción consiste esencialmente solo en NaOH.

ES 2 268 132 T3

Si se usa NaOH como la única fuente de álcali, la concentración C_B del álcali puede estar en el intervalo de $0\% < C_B < 12\%$ (p/v), preferentemente $0,05\% \text{ (p/v)} < C_B < 10\% \text{ (p/v)}$, lo más preferido $0,1\% \text{ (p/v)} < C_B < 8\% \text{ (p/v)}$. Si se usa otro álcali o una mezcla de otros álcalis, la concentración de esto(s) álcali(s) debe ser ajustada con el fin de obtener una solución que tenga un poder de modificación correspondiente al poder de modificación de la solución de NaOH que tiene una concentración dentro de los intervalos anteriores. La concentración necesaria para otros álcalis o mezclas de álcalis puede ser encontrada mediante simple experimentación.

Temperatura

La temperatura debe ser escogida de forma que sea posible realizar la etapa de reacción en un período de tiempo menor que aproximadamente tres horas. Sin embargo, son posibles tiempos de reacción más largos, pero es menos preferido debido a consideraciones prácticas. Cuando se escoge la temperatura de reacción, se debe tener cuidado en lo referente a la solubilidad de los carragenanos. Por tanto, la temperatura de la reacción que va a ser usado está limitada a valores para los que los carragenanos esencialmente no entren en solución; estos valores dependen de las concentraciones de sales y la concentración y composición del medio alcalino acuoso. La temperatura del medio alcalino acuoso varía normalmente en el intervalo de 20-95°C. Cuando se usa NaOH como el álcali es aplicada una temperatura de 45-85°C, preferentemente 55-75°C, lo más preferido aproximadamente 65°C. Estas temperaturas pueden hacer innecesarias sales o álcalis adicionales. Como la solubilidad de los carragenanos aumenta generalmente con una temperatura creciente, las temperaturas inferiores requieren una concentración inferior de sales y viceversa. Preferentemente, el medio alcalino acuoso es calentado a la temperatura de la reacción antes de mezclarlo con el alga marina, pero puede ser calentado también después de mezclarlo con el alga marina.

Sales no álcalis

Bajo algunas combinaciones de parámetros de la reacción, la etapa de reacción puede ser realizada de forma heterogénea (es decir, los carragenanos permanecen esencialmente sin disolver) sin la adición al medio de reacción alcalino acuoso de otros productos químicos distintos del álcali necesario. En esta situación el propio álcali (en combinación con los iones opcionalmente acompañados con el alga marina) proporciona suficiente concentración de sales en el medio para mantener los carragenanos esencialmente sin disolver.

Por otra parte, si las condiciones de reacción son escogidas de forma que los carragenanos esencialmente puedan disolverse en el transcurso de la etapa de reacción, la disolución de los carragenanos puede ser suprimida o incluso evitada mediante la adición complementaria al medio de reacción de sales no álcalis. También, el hincharse del alga marina durante el tratamiento con álcali, y por tanto también su absorción y la separación de OH^- sin agotar cuando sale de la etapa de reacción, puede ser reducido mediante la adición al medio de reacción de sales no álcalis. Estas sales no álcalis pueden ser en principio de cualquier tipo, pero las consideraciones de los costes naturalmente limitarán la gama de tipos de estas sales útiles en la práctica. Otro factor restrictivo para las sales adecuadas es que no deben actuar como ácidos que disminuyan la alcalinidad del medio. Por tanto, las sales no álcalis adecuadas pueden ser escogidas entre sulfatos y/o cloruros de sodio, potasio y/o calcio.

Equilibrio de diversos parámetros de la reacción

Como aparece a partir de las secciones anteriores, diversos parámetros tienen que ser equilibrados con el fin de obtener condiciones de la reacción que proporcionen la modificación del precursor de carragenano mientras todavía mantienen los carragenanos sin disolver. Estas combinaciones de parámetros de la reacción que proporcionarán condiciones que permitirán que la etapa de reacción se realice de forma heterogénea pueden ser deducidas a partir de la Fig. 2 para las especies de algas marinas *Euclima cottonii*, *Hypnea musc.*, *Euclima spinosum* y *Furcellaria umbric.*, respectivamente. Consecuentemente, se observa a partir de la Fig. 2 que el carragenano en la especie *Euclima spinosum* permanece sin disolver en una solución de NaOH al 5% (p/v) que comprende 1% (p/v) de KCl hasta temperaturas de 85°C. Por encima de 85°C es necesaria una cantidad de hasta 17% (p/v) de NaCl en el medio de reacción con el fin de mantener este carragenano sin disolver. Para las especies *Euclima cottonii* y *Hypnea musc.*, por otra parte, es necesaria una concentración de sal adicional a temperaturas por encima de 70°C con el fin de mantener los carragenanos sin disolver. Por tanto, mediante la adición de cantidades crecientes de NaCl es posible mantener estos carragenanos sin disolver también a temperaturas superiores. Nuevamente, a una concentración de NaCl de 17% (p/v) los carragenanos permanecen sin disolver a temperaturas hasta 95°C. Finalmente, la Fig. 2 pone de manifiesto que en comparación con las dos especies anteriores, el carragenano en la especie *Furcellaria umbric.* es más soluble a una temperatura inferior (aproximadamente por debajo de 72°C), pero menos soluble a temperaturas superiores. Por tanto, la *Furcellaria umbric.*, necesita sales adicionales a todas las temperaturas por encima de 60°C con el fin de mantener los carragenanos sin disolver.

Cuando se desea un alcance elevado de la reacción (modificación del carragenano), es escogida normalmente una combinación de valores de parámetros del procedimiento que dan lugar a una velocidad de reacción elevada: concentración de álcalis elevada durante el tiempo de reacción completo y una temperatura elevada. Por ejemplo, >3% (p/v) de NaOH, 75°C, 3 horas. Un alcance elevado de modificación de carragenano dará lugar a un carragenano con una elevada concentración de gel.

Modificación incompleta con álcali

Sin embargo, en algunos casos, hay una necesidad de realizar una modificación incompleta con álcali del carragenano en el alga marina. Restringiendo la modificación con álcali, pueden ser producidos carragenanos con menos poder de gelificación. Estos carragenanos producen geles de menor concentración de gel con menos exudación o sinéresis de agua y son ventajosos para preparar geles con una capacidad aumentada de extensión y una sensación cremosa en la boca aumentada. Estos carragenanos son particularmente importantes en la elaboración de postres lácteos. En la presente solicitud, también estos carragenanos son clasificados como "carragenanos gelificantes". Esta modificación incompleta con álcalis puede ser proporcionada empleando condiciones de reacción de concentración de álcalis reducida, tiempo de reacción reducido y/o temperatura reducida.

Cuando se desea un alcance bajo de la reacción (modificación de carragenano), normalmente es escogida una combinación de valores de parámetros del procedimiento que proporcione una velocidad de reacción baja: concentración de álcalis inicial y (más importante) final baja, y la temperatura y el tiempo pueden ser también reducidos si es necesario. Por ejemplo, <2% (p/v) de NaOH, 60°C, 2 horas.

Modo de contracorriente

Una forma preferida de llevar a cabo el método según la presente invención es emplear un ajuste de procedimiento en contracorriente. Este ajuste de procedimiento en contracorriente proporcionará reducciones sustanciales de costes cuando se realizan varias tandas, ya que los productos químicos empleados en el procedimiento son reutilizados cuando se realiza una tanda posterior. Cuando se realiza el procedimiento en contracorriente, es preferido que el alga marina que es introducida en el medio de reacción esté seca con el fin de crear una deficiencia en el medio que se desplaza en sentido ascendente debido al hinchamiento del alga marina. Alternativamente, esta deficiencia puede ser obtenida proporcionando medios para reducir el volumen del líquido que se desplaza en sentido ascendente, como por ejemplo medios de evaporación. El modo en contracorriente se describirá a continuación brevemente haciendo referencia a la Fig. 4. Sin embargo, las indicaciones completas del modo de realizar esta reutilización de productos químicos empleando un procedimiento en contracorriente se describen en la solicitud de patente en trámite del solicitante n° WO....

En la Fig. 4 una Zona de Recuperación de Lejía (LRZ) es introducida entre la Zona de Reacción (RZ) y la Zona de Tratamiento Adicional (FWZ). La Zona de Recuperación de Lejía comprende un cierto número de depósitos. Es posible también una única etapa en la Zona de Recuperación de Lejía, pero generalmente se emplearán de forma habitual 2, 3 ó 4 etapas para proporcionar una recuperación suficiente del álcali empleado en la Zona de Reacción. En una situación de comienzo, los líquidos que van a ser usados en los depósitos de la Zona de Recuperación de Lejía, en esta aplicación denominados soluciones de recuperación de lejía, pueden contener solamente agua. Después de realizar un cierto número de tandas se alcanzará aproximadamente una situación de estado estacionario, en la que cada depósito contendrá una solución de recuperación de lejía que tenga una concentración de álcali y otros solutos que sea menor que en el líquido en el depósito previo. Alternativamente, en la situación de comienzo, los depósitos pueden estar ya preparados con esta alcalinidad decreciente por etapas.

En la Zona de Reacción, un medio alcalino acuoso situado en el depósito del medio de reacción (R_1) que tiene una concentración de álcali especificada es transferido al depósito de alga marina (SW) como se indica mediante la flecha (1), y la reacción se lleva a cabo en el alga marina durante un período de tiempo suficiente para modificar el carragenano hasta un alcance deseable. Posteriormente, el líquido usado es nuevamente transferido al depósito (R_1) como se indica mediante la flecha (2).

En la Zona de Recuperación de Lejía, la solución de recuperación de lejía es suministrada desde (L_1) hasta el depósito de alga marina (SW) como se indica mediante la flecha (3). El alga marina es tratada durante un período de tiempo adecuado. Como el alga marina en la etapa de reacción ha absorbido algo de la solución alcalina aportada al alga marina por (1), la cantidad de solución de álcali en (R_1) es menos de lo que era originalmente. Por tanto, (R_1) es alimentado con la solución de recuperación de lejía usada de la primera etapa de recuperación de lejía con el fin de constituir la cantidad original de solución de álcali en (R_1) como se indica mediante la flecha (4). Después de esto, la concentración de álcali en (R_1) es ajustada al valor original añadiendo álcali como se indica por medio de (5) (obviamente, este ajuste no tiene que tener lugar en este punto particular, sino que el ajuste tiene que llevarse a cabo antes de que tenga la realización de la tanda). El resto de la solución de recuperación de lejía usada de la primera etapa de recuperación de lejía es seguidamente reciclada desde el depósito de alga marina (SW) hasta (L_1), como se indica mediante la flecha (6).

En la siguiente etapa en la Zona de Recuperación de Lejía, la solución de recuperación de lejía es suministrada desde (L_2) hasta el depósito de alga marina (SW), como se indica mediante la flecha (7). Después de un tratamiento durante un período de tiempo adecuado, la cantidad de solución de recuperación de lejía en (L_1) es seguidamente llevada hasta su valor original aportando la solución de recuperación de lejía usada desde la segunda etapa de recuperación de lejía hasta (L_1), como se indica mediante la flecha (i). El resto de la solución de lejía usada de la segunda etapa de recuperación de lejía es seguidamente reciclada hasta (L_2) como se indica mediante la flecha (9).

Se pueden realizar ciclos repetidos de estas etapas de recuperación de lejía de una manera similar, en los que parte de la solución de recuperación de lejía usada en una etapa de recuperación de lejía es transferida al depósito del que

procede la solución de recuperación de lejía de la etapa previa, y en la que el resto de la solución de recuperación de lejía usada en dicha etapa de recuperación de lejía es reciclada al depósito del que procede. Esto está indicado por medio de las flechas (10), (11) y (12) para la etapa de recuperación de lejía enésima. Como se indicó anteriormente, normalmente serán suficientes 2, 3 ó 4 etapas de recuperación. Sin embargo, está contemplada incluso solo 1 etapa de recuperación de lejía, así como 5, 6 o más etapas. Después de la última etapa de recuperación de lejía, el alga marina puede ser adicionalmente tratada en la Zona de Tratamiento Adicional (FWZ) como se describe en esta solicitud. Esto está indicado mediante la flecha (13). Debido al movimiento en sentido ascendente de líquidos en el sistema, el depósito (Ln) necesita ser rellenado. La fuente de líquido para este relleno puede ser usada sacando líquido de la Zona de Tratamiento Adicional (FWZ) como se indica mediante la flecha (14). De forma alternativa, el relleno de (Ln) puede ser completado por medio de una fuente externa, por ejemplo, de agua, como se indica mediante (15).

Si en la situación de comienzo los depósitos en la Zona de Recuperación de Lejía contenían agua, estos contendrán ahora una solución alcalina y cada uno tendrá una alcalinidad más débil que el depósito precedente. Cuando haya sido tratado un cierto número de tandas, se alcanzará de forma aproximada un estado estacionario en el que la alcalinidad en cada depósito de recuperación de lejía permanecerá esencialmente constante durante el tratamiento continuado de tandas adicionales. Este estado estacionario surgirá también si los depósitos han sido previamente ajustados con basicidades sucesivamente decrecientes.

Etapas de lavado

Cuando la reacción para modificar el (o los) carragenano(s) es efectuada, se realizan una o más etapas de lavado en la zona de Tratamiento Adicional (como aparece a partir de la Fig. 3) con el fin de separar por lavado cualquier álcali y/o sales no alcalis residuales. El líquido de lavado normalmente es agua. Sin embargo, si se utiliza un medio de reacción que tenga un contenido relativamente elevado de iones de sodio en la etapa de reacción, y si se usa agua como líquido de lavado, el producto final de carragenano gelificante del método inventivo, es decir, el carragenano semi-refinado (SRC) o el carragenano refinado (RC) puede ser un polímero de carragenano que tenga un contenido muy grande de iones de sodio como contraiones para los grupos sulfato. Estos tipos de carragenanos pueden ser menos deseables para algunos fines debido a sus características gelificantes. Por tanto, en estas situaciones es deseable realizar un intercambio iónico antes de obtener el producto final. Este intercambio iónico se realiza normalmente con una sal de potasio como, por ejemplo, KCl o K_2SO_4 , si el carragenano gelificante es kappa-carragenano, con el fin de obtener un producto final que tenga un contenido muy elevado de iones de potasio como contraiones para los grupos sulfato del polímero. Por otra parte, si el carragenano gelificante es iota-carragenano, es deseable a menudo realizar un intercambio iónico con una sal de calcio, como $CaCl_2$, con el fin de obtener un producto final que tenga un contenido muy elevado de iones de calcio como contraiones para los grupos sulfato del polímero.

En el caso de que esté contemplado un intercambio iónico, el líquido de lavado en al menos una de las etapas de lavado puede contener en una realización preferida los iones necesarios para el intercambio iónico. Por tanto, uno o más de los depósitos que contienen el líquido de lavado pueden comprender una sal de potasio o calcio en solución. La concentración de esta sal de intercambio iónico puede estar en el intervalo de 0,1 a 105 (p/v).

A veces puede ser deseable asegurar que todo el álcali ha sido eliminado antes de que el alga tratada con álcali sea adicionalmente procesada en forma de producto(s) de carragenano(s). Este se puede hacer tratando el alga marina con una solución ácida débil en una de las etapas de lavada, preferentemente la última etapa de lavado.

A veces puede ser deseable blanquear el alga marina antes de un tratamiento adicional. Esto se puede hacer añadiendo un agente oxidante, por ejemplo, un hipoclorito o peróxido de hidrógeno a la solución de lavado, preferentemente en la última etapa de lavado.

La temperatura del líquido de lavado depende del tipo de fuente de alga marina. Generalmente se emplea una temperatura en el intervalo de 5-70°C, normalmente en el intervalo de 10-50°C. Sin embargo, debe ser evitada una temperatura demasiado elevada que pueda dar lugar a la solubilización de los carragenanos gelificantes.

Preferentemente se realizan ciclos repetidos de añadir líquido de lavado, agitación y separación de líquido de lavado usado con el fin de alcanzar un producto final de la calidad deseable.

Tratamiento adicional para obtener SRC o RC

Después de la última etapa de lavado, el alga marina del sólido restante puede ser recuperada y opcionalmente elaborada de forma adicional de una manera conocida por sí misma. Por tanto, en el procedimiento según la presente invención es posible la elaboración de tipos de productos de carragenano de carragenano semi-refinado (SRC) así como de carragenano refinado (RC).

Un método para la elaboración de carragenano refinado (RC) puede ser realizar un refinado tradicional mediante extracción, es decir, añadir agua al alga marina, neutralizar por medio de un ácido con el fin de obtener un pH adecuado y posteriormente calentar para disolver el carragenano contenido en el alga marina, separar los residuos de alga marina mediante separación sólido/líquido adecuada, precipitar el carragenano selectivamente por ejemplo mediante isopropanol, deshidratar el precipitado, secar y triturar.

La técnica anterior describe el modo en que parte del refinado, para algunas algas marinas, se puede llevar a cabo preferentemente de forma heterogénea mediante lavado. Esto hace posible implícitamente producir, a un bajo coste, carragenano semi-refinado (SRC) que no ha sido nunca disuelto (extraído) a partir de algas marinas. Para una descripción más detallada del tratamiento final se hace referencia al documento US 5.801.240.

Ejemplos

Determinación del rendimiento gelificante

En los ejemplos posteriores se usó el siguiente método gradual del rendimiento con el fin de determinar los rendimientos gelificantes de los productos obtenidos.

Los “métodos graduales” se basan en el principio de que el valor gradual es proporcional al valor del rendimiento funcional del producto en el medio. En cada método hay que definir una muestra de producto exacta como *el patrón*, que tiene una concentración gradual = 100° (u otro número, para esa materia).

Consecuentemente, si una muestra nueva muestra una concentración gradual de 50°C, es necesario doblar la dosificación en el medio para obtener el mismo rendimiento que el patrón, es decir, el valor (comercial) de 50 de la muestra de 50° es un 50% del valor de la muestra de 100°.

En cada uno de los métodos graduales del rendimiento que se describen a continuación, se hacen mediciones del efecto funcional (por ejemplo, concentración de gel o viscosidad) a ciertas concentraciones de muestra (SRC o RC). Estas concentraciones de muestra (“concentraciones de muestra diana”) son escogidas empíricamente para proporcionar concentraciones próximas a una diana definida, con lo que las “graduaciones” pueden ser calculadas mediante interpolación o extrapolación. El valor gradual es en principio inversamente proporcional a la concentración de muestra necesaria para proporcionar un efecto funcional diana en el medio y es definido en relación con un patrón que tiene un número de graduación definido, como se mencionó anteriormente.

Las “graduaciones” pueden ser obtenidas sobre una base de materia seca de muestra, multiplicando por el término: 110/(%D.M. en polvo). La D.M. (materia seca) es determinada secando el producto en una cámara de secado durante cuatro horas a 105°C, pesando antes y después).

Concentraciones de gel lácteo, °MIG-R y °MIG-B

Este método está destinado a reflejar el rendimiento gelificante del producto en productos de postres lácteos y sirve para calcular las concentraciones graduales: °MIG-R (graduación de *rigidez* de gel lácteo a 2 mm de deformación) y °MIG-B (graduación de gel lácteo en punto de *rotura*).

Determinación de concentraciones de muestras dianas

Si la muestra se espera que rinda por ejemplo a X °MIG-R, la cantidad en gramos de polvo de muestra, Y, que va a ser usada en el procedimiento posterior será $Y = 1,00 \text{ g} \times (100/X)$. Por tanto, si por ejemplo $X = 50$ °MIG-R, la cantidad de polvo debe ser 2,00 g. Son escogidas dos concentraciones diferentes de muestra Y_1 e Y_2 basándose en esto, las dos próximas al valor encontrado de Y, con el fin de hacer posible una intrapolación o extrapolación adecuada. Por tanto, el procedimiento descrito a continuación se realizará para concentración de muestra individualmente.

El patrón de muestra de producto para este método es: GENULACTA Carragenano P-100-J, lote nº 02 860-0 que está valorado a 101 °MIG-R (determinado como valor R diana de 40,0 g) y 114 °MIG-B (determinado a un valor B de diana de 100 g). Para ser capaces de calcular las “graduaciones” de la muestra en relación con este testigo, se debe realizar el procedimiento descrito a continuación para dos concentraciones de muestras diferentes individualmente, también para esta muestra patrón.

Preparación de gel lácteo

Se colocan 50,0 g de polvo de leche desnatada (MILEX 240, MD Foods Ingredients amba) y Y_n g de muestra (Y_n = una concentración diana, para ser determinada como se describió anteriormente) en una probeta aforada de vidrio de 1 litro y los polvos se mezclan con una espátula. Se añaden 450 g de agua desionizada a la probeta bajo agitación. La mezcla se calienta a 68°C en un baño con agua y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos mientras se mantiene la agitación. El contenido de la probeta se lleva seguidamente a un peso total de 500,0 g mediante la adición de agua desionizada y se agita para mezclar. La solución se vierte seguidamente en dos platos de cristalización (diámetro de 70 mm, altura 40 mm, provistos cada uno con cinta adhesiva en sus extremos verticales para prolongar la altura del plato hasta por encima de 50 mm). La superficie de la solución va a ser prolongada hasta aproximadamente 10 mm por encima del extremo de vidrio del plato, mientras todavía está confinado por la cinta adhesiva. Los platos se colocan seguidamente en un baño termostataado a 5°C. Después de 2,5 horas en el baño de enfriamiento, se formaron geles. Los platos se sacan, la cinta adhesiva se retira del extremo y la superficie superior del gel es cortada al nivel del extremo del plato por medio de un cortador de lonchas de queso de alambre.

Mediciones de gel

El módulo de gel y la resistencia a la rotura fueron medidos en un tipo de analizador de textura SMS TA-XT2 usando un diámetro del émbolo de 2,54 cm y una velocidad del émbolo de 1 mm/s. La *rigidez* R (módulo) se registra como la presión del émbolo a una depresión de 2 mm de la superficie de gel. La *rotura* B (rotura) se registra como la presión del émbolo a la rotura del gel. Cada medición se hace en cada uno de los dos platos de gel y se halla la media (R_{med} y B_{med}).

Cómputo de concentraciones graduales

Tanto para la muestra como para el patrón, la concentración necesaria para proporcionar un valor R diana definido de 40,0 g se determina mediante intrapolación o extrapolación de los dos valores de R_{med} obtenidos para cada uno de los dos productos: patrón resp. de muestras. Estas concentraciones calculadas se denominan YR_{SA} y YR_{ST} respectivamente.

El °MIG-R se define como: $(YR_{XT} \times 101/YR_{SA})$ °MIG-R

Análogamente, para un valor B definido de la diana de 100 g, se encuentran respectivamente las dos concentraciones YB_{SA} y YB_{ST} .

El °MIG-B se define como: $(YB_{ST} \times 114/YB_{SA})$ °MIG-B

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el modo en que se construyó el diagrama de viscosidad de la Fig. 1 y el diagrama de fases de la Fig. 2.

Se trocearon aproximadamente 10 kg de alga marina *E. cottonii* (aprox. 60% de sólidos) en trozos con un tamaño de 2-4 cm. Estos trozos se mezclaron a fondo.

Seguidamente se prepararon 20 l de una solución madre de álcali que contenía 5% (p/v) de NaOH y 1% (p/v) de KCl. Esta solución madre de álcali se mantuvo a temperatura ambiente. Se preparó una serie de soluciones de NaCl sobre la base de la solución madre de álcali anterior. Estas soluciones de NaCl tenían una concentración de NaCl de 0, 5, 10, 15, 20 y 25% (p/v), respectivamente. Estas soluciones se mantuvieron también a temperatura ambiente.

Para cada una de las seis soluciones de álcali anteriores se introdujeron 1,8 de las mismas en una probeta de 3 l dispuesta en una placa de calefacción provista con un agitador de laboratorio (propulsor de barras cruzadas; Ø: 50 mm) que funcionaba a 240 rpm. Cada solución fue calentada a 60°C y se añadieron 140 g de alga marina troceada con el fin de obtener un remajo completo del alga marina. A cada probeta se añadió solución de NaOH/KCl/NaCl que tenía la concentración de NaCl en cuestión para constituir un volumen total de 2,0 l. Cada suspensión fue nuevamente calentada a 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Seguidamente se aumentó el calentamiento con el fin de obtener un aumento de aproximadamente 2°C por 5 minutos. Se hicieron las siguientes observaciones a cada intervalo de 5°C:

- observación visual: disgregación, coloración, disolución;

- mediciones de la viscosidad: se recogió una muestra líquida a la temperatura en cuestión. Esta se introdujo en un vidrio de viscosidad (Ø interno: 50 mm, altura: 115 mm). La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield LVT después de 30 segundos de rotación (aguja 1).

Las lecturas de la viscosidad se recogen en la Tabla 2 siguiente.

En la columna de más a la derecha, la “concentración umbral de NaCl” es estimada para cada temperatura medida como la concentración mínima de NaCl necesaria para evitar la disolución de carragenano, indicada por una elevación de la lectura de la viscosidad de la solución. En todos los casos, la observación visual de la disgregación incipiente del material de alga marina se situó en la “concentración umbral de NaCl” anteriormente mencionada o por debajo de ella. La Fig. 1 es una ilustración gráfica de los datos de la tabla 2. Debe apreciarse que el gráfico correspondiente a los valores de 25% de NaCl coincide con el gráfico correspondiente a los valores de 20% de NaCl y consecuentemente no se observa explícitamente en la Fig. 1.

ES 2 268 132 T3

TABLA 2

Temp. °C	Viscosidad (cP) en soluciones de 5% (p/v) de NaOH, 1% (p/v) de KCl y di- versas concentraciones de NaCl (% NaCl (p/v))						Concentraciones umbrales de NaCl
	0	5	10	15	20	25	% (p/v)
60	4	3,5	4	4	4	4	0
65	4	3,5	4	4	3,5	3,5	0
70	4	4	4,5	3,5	3,5	3,5	0
75	6	4	5	3,5	3,5	3,5	10
80	7,5	5	5,5	3,5	3,5	3,5	13
85	11,5	7	8	4	3,5	3,5	15
90	24,5	10	13	6	3,5	3,5	17
92	87,5	22,5	45	8	3,5	3,5	17
93		51	51,2	9	3,5	3,5	17
94			56	10	3,5	3,5	17
95				11,5	3,5	3,5	17

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el factor de hinchamiento de algas marinas y las cualidades del producto como una función de la concentración de sales en la solución de álcali usada para la modificación.

Preparación de SRC

Se trocearon aproximadamente 10 kg de alga marina *E. cottonii* (aproximadamente 70% de sólidos) en trozos que tenían tamaños de 2-4 cm y estos fueron mezclados a fondo. Se preparó una solución madre de 120 l de NaOH al 5% (p/v) y KCl al 1% (p/v) y se mantuvo a temperatura ambiente.

Se preparó una serie de soluciones de NaOH/NaCl/KCl que tenían concentraciones de 0, 4,2, 8,4, 12,6, 16,8 y 21% (p/v) de NaCl, respectivamente, añadiendo NaCl a la solución madre anterior. Esta fue mantenida a temperatura ambiente.

Para cada una de estas seis soluciones de NaOH/NaCl/KCl se siguió el siguiente procedimiento:

Se transfirieron 19 l de la solución a un recipiente de reacción termostático con encamisado provisto con medios de agitación lenta y salida en el fondo. Después de calentar a 60°C se añadió 1 kg del alga marina troceada y se empapó completamente en la solución. Al recipiente se añadió solución adicional de NaOH/NaCl/KCl del tipo inicial para constituir un volumen de 20 l y el contenido se volvió a calentar a 60°C y se mantuvo a esta temperatura. Después de 2,5 horas de agitación lenta o intermitente a esta temperatura, la reacción se vació del recipiente. El alga marina tratada se retiró del recipiente, su peso escurrido húmedo se registró y seguidamente el alga marina fue nuevamente transferida al recipiente.

El alga marina tratada fue seguidamente lavada añadiendo 20 l de agua corriente fría al recipiente y el alga marina se agitó a una velocidad constante durante 10 minutos. La solución de lavado se vació del recipiente. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces.

ES 2 268 132 T3

Seguidamente el alga marina lavada y escurrida se secó durante una noche en una cámara de secado con circulación forzada de aire a una temperatura de 60-70°C. El material seco se trituro pasta un tamaño de partículas que hiciera posible el paso a través de un tamiz de malla de 250 micrómetros. El producto final denominado SRC tenía un contenido de agua de aproximadamente 5%.

Las concentraciones de gel lácteo de las seis muestras de los ensayos se midieron como se describe en la sección de Métodos Graduales del Rendimiento. Sin embargo, en lugar de medir a concentraciones variables de la muestra con el fin de computar un valor gradual, se añadió una cantidad constante de 0,556 g de SRC a la solución láctea total de 500 g en la totalidad de los seis casos. Los resultados se expresan como Módulo y Rotura para cada una de las muestras y pueden ser observados en la Tabla 3 siguiente.

TABLA 3

Ensayo	Conc. NaCl % (p/v)	Factor de hinchamiento después del tratamiento	Mediciones de gel lácteo (media)	
			Módulo (g)	Rotura (g)
1	0	2,5	8,9	Disgregación
2	4,2	2,5	9,7	18,4
3	8,4	2,3	10,7	20,8
4	12,6	2,4	15,7	35,3
5	16,8	2,1	16,0	32,5
6	21,0	2,1	16,0	35,0

Se observa a partir de la Tabla 3 que el factor de hinchamiento de algas marinas, debido al humedecimiento conferido por el tratamiento con álcalis, disminuye con una concentración creciente de sales. Adicionalmente, se observa a partir de la Tabla 3 que los módulos y resistencia a la rotura del gel lácteo aumentan con una concentración creciente de sales sobre el intervalo de 0-12% (p/v) de NaCl, ilustrando que la constante de la velocidad de reacción depende de la concentración de sales. Para concentraciones de sales por encima de 12% (p/v), los datos indican que se ha conseguido la modificación completa del precursor de carragenano (solo diferencias ligeras en los resultados medidos). Para concentraciones de sales por debajo de 12% (p/v), los datos indican que la modificación del precursor de carragenano ha sido incompleta.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra que es posible obtener una modificación incompleta con álcalis realizado la etapa de modificación con álcalis en una solución que tenga una concentración reducida de álcali.

Preparación de SRC

Se trocearon aproximadamente 10 kg de alga marina *E. cottonii* (aproximadamente 60% de sólidos) en trozos que tenían tamaños de 2-4 cm y estos se mezclaron seguidamente a fondo. Se preparó una solución madre de 70 l de 24% (p/v) de NaCl y 1% (p/v) de KCl y se mantuvo a temperatura ambiente.

Se preparó una serie de tres soluciones que tenían concentraciones de NaOH de 0, 0,8 y 5,0% (p/v) de NaOH respectivamente añadiendo NaOH a la solución madre anterior. Estas tres soluciones se mantuvieron a temperatura ambiente.

Para cada una de estas tres soluciones de NaOH/NaCl/KCl se siguió en siguiente procedimiento:

Se transfirieron 19 l de la solución a un recipiente de reacción termostático encamisado provisto con medios de agitación lenta y una salida en el fondo. Después de agitar a 75°C se añadió 1 kg del alga marina troceada y se remojó completamente en la solución. La recipiente se añadió solución adicional de NaOH/NaCl/KCl del tipo inicial para constituir un volumen de 20 l y el contenido se volvió a calentar a 75°C y se mantuvo a esta temperatura. Después de una hora de agitación lenta o intermitente a esta temperatura, la solución de la reacción se vació del recipiente.

ES 2 268 132 T3

El alga marina tratada se lavó seguidamente añadiendo 20 l de agua corriente fría al recipiente y el alga marina se agitó a una velocidad constante durante 10 minutos. La solución de lavado se vació del recipiente. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces.

Seguidamente el alga marina lavada y vaciada se secó durante una noche en una cámara de secado con circulación forzada de aire de 60-70°C. El material secado se trituró hasta un tamaño de partículas que pasara a través de un tamiz de malla de 250 micrómetros. El producto final denominado SRC tenía un contenido de agua de aproximadamente 5%.

Las concentraciones graduales de gel lácteo °MIG-R y °MIG-B de las tres muestras, sobre una base como tal, se midieron como se describió en la sección de Métodos Graduales del Rendimiento. Para fines de comparación, se midió también un producto típico de SRC de un procedimiento convencional a escala de la instalación: GENU texturizante X-9513, lote nº 12 720-0. Los resultados se exponen en la tabla 4 siguiente.

TABLA 4

Ensayo nº	Conc. de NaOH % (p/v)	Concentraciones graduales de gel lácteo	
		°MIG-R	°MIG-B
1	0	56,3	47,8
2	0,8	77,9	79
3	5,0	221	252
X-9513	Procedimiento de la técnica anterior	192	179

Aparece a partir de la tabla 4 que las concentraciones graduales de gel lácteo aumentan con una concentración creciente de álcali. En el ensayo 2 (0,8% (p/v) de NaOH) las concentraciones graduales son mayores que en el ensayo 1 (con 0% de NaOH), pero menores que en el ensayo 3 (con 5,0% (p/v) de NaOH). Esto confirma lo esperado en cuanto a que la velocidad de la reacción debe ser de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de hidroxilo y que, al menos en los casos del ensayo 1 y 2, la modificación del precursor de carragenano ha sido incompleta, y se puede obtener aparentemente una concentración de gel superior (como se muestra para el ensayo 3) cuando se usa una concentración de álcali superior.

La descripción anterior de la invención pone de manifiesto que es obvio que puede ser alterada de muchas formas. Estas alteraciones no son consideradas una desviación del alcance de la invención, y estas modificaciones que son obvias para los expertos en la técnica se considera también que están comprendidas en el alcance de las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la elaboración de carragenano(s) gelificante(s), en el que precursor(es) de carragenano(s) gelificante(s) que contiene(n) algas marinas mono-componentes es (son) sometido(s) a

a) una etapa de reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso que tiene una concentración de OH^- y una temperatura que hacen posible la modificación hasta alcance deseado del precursor(es) de carragenano(s) gelificante(s) al carragenano(s) gelificante(s);

b) opcionalmente, una o más etapa(s) de lavado para separar por lavado el álcali en exceso;

c) opcionalmente, secar y opcionalmente triturar para obtener carragenano semi-refinado (SRC); y/o

d) opcionalmente, una extracción, purificación y asilamiento adicionales para obtener carragenano refinado (RC);

caracterizado porque la concentración de OH^- requerida por el alga marina para la modificación en la etapa a) es obtenida por medio de una solución de uno o más de los álcalis seleccionados entre NaOH, Na_2CO_3 , fosfatos de Na, K_2CO_3 , fosfatos de K y amoníaco que son suministrados a la misma, que comprende también opcionalmente otros álcalis adecuados, y porque el medio alcalino acuoso tiene una concentración de sales suficiente para evitar esencialmente la disolución del (o de los) carragenano(s) gelificante(s) presente(s) en el tejido del alga marina.

2. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se proporciona la concentración de sales suficiente en el medio alcalino acuoso mediante la adición de sales no álcalis.

3. Un método según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se proporciona la concentración de sales suficiente en el medio alcalino acuoso mediante la adición de sales no álcalis seleccionadas entre sulfatos y cloruros de sodio, potasio y calcio.

4. Un método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se proporciona la concentración de sales suficiente en el medio alcalino acuoso mediante la adición de NaCl.

5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las etapas a) y b) se llevan a cabo en un único reactor que contiene el alga marina suministrando y retirando los líquidos que van a ser usados hasta y desde este reactor.

6. Un método según las reivindicaciones 1-4, en el que las etapas a) y b) se llevan a cabo en múltiples depósitos que contienen medio alcalino acuoso y soluciones de lavado, respectivamente, a través de los cuales se desplaza el alga marina.

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carragenano gelificante es un carragenano de la familia kappa.

8. Un método según la reivindicación 7, en el que el carragenano gelificante es iota-carragenano.

9. Un método según la reivindicación 7, en el que el líquido de lavado en al menos uno de las etapas en b) comprende una sal de potasio para intercambiar los cationes unidos al polímero de carragenano con iones de potasio.

10. un método según la reivindicación 9, en el que la sal de potasio se selecciona entre KCl y K_2SO_4 .

11. Un método según la reivindicación 8, en el que el líquido de lavado en al menos una de las etapas en b) comprende una sal de calcio para intercambiar los cationes unidos al polímero de carragenano con iones de calcio.

12. Un método según la reivindicación 11, en el que la sal de calcio es CaCl_2 .

13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alga marina mono-componente se selecciona entre las especies *Eucheuma cottonii*, *Hypnea musc.*, *Eucheuma spinosum* y *Furcellaria umbric*.

14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para tratar más de una tanda de alga marina mono-componente, en particular alga marina mono-componente seca, método que comprende adicionalmente una serie de una o más etapas de recuperación de lejía que incluyen una o más soluciones de recuperación de lejía entre la etapa a) y la etapa b), **caracterizado** porque el medio alcalino acuoso usado obtenido en el apartado a) en una tanda es reutilizado en la etapa a) cuando se realiza una tanda posterior, y en que para cada una de las etapas de recuperación de lejía, al menos parte de la solución de recuperación de lejía usada obtenida en una tanda es reutilizada en una etapa que precede a esta etapa cuando se realiza una tanda posterior, y en que el resto de dicha solución de recuperación de lejía usada obtenida en una tanda es reutilizada en la misma etapa cuando se realiza una tanda posterior, haciendo posible así la recuperación del medio alcalino acuoso empleado en el método.

ES 2 268 132 T3

15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de NaOH, Na₂CO₃, fosfatos de Na, K₂CO₃, fosfatos de K o amoníaco, o sus mezclas, a la cantidad total de álcali en la solución de álcali suministrada al alga marina en la etapa a), calculada sobre una base seca peso/peso, está en el intervalo de 10-100%, como en el intervalo de 20-100% o 30-100%, preferentemente en el intervalo de 40-100%, más preferentemente en el intervalo de 50-100%, incluso más preferentemente en el intervalo de 60-100%, todavía más preferentemente en el intervalo de 70-100%, como 80-100% y los más preferentemente en el intervalo de 90-100%.

16. Un método según la reivindicación 15, en el que la relación de NaOH, NaCO₃, fosfatos de Na, K₂CO₃, fosfatos de K o amoníaco, o sus mezclas, a la cantidad total de álcali en la solución de álcali suministrada al alga marina en la etapa a), calculada sobre una base seca peso/peso, es de aproximadamente 100%.

17. Un método según la reivindicación 16, en el que el álcali en la solución de álcali suministrada al alga marina en la etapa a) comprende esencialmente solo NaOH.

18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcance de la modificación del (o de los) precursor(es) de carragenano(s) gelificante(s) es menor que la modificación completa.

19. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido de lavado en al menos una de las etapas en b) comprende un agente blanqueante como, por ejemplo, hipoclorito y/o peróxido de hidrógeno con el fin de blanquear el alga marina.

20. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que solamente se realizan las etapas a), b) y c).

21. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que solamente se realizan las etapas a), b) y d).

22. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que se realizan las etapas a), b), c) y d).

23. Un método según las reivindicaciones 1-8 y 13-18, en el que solamente se realizan las etapas a) y d).

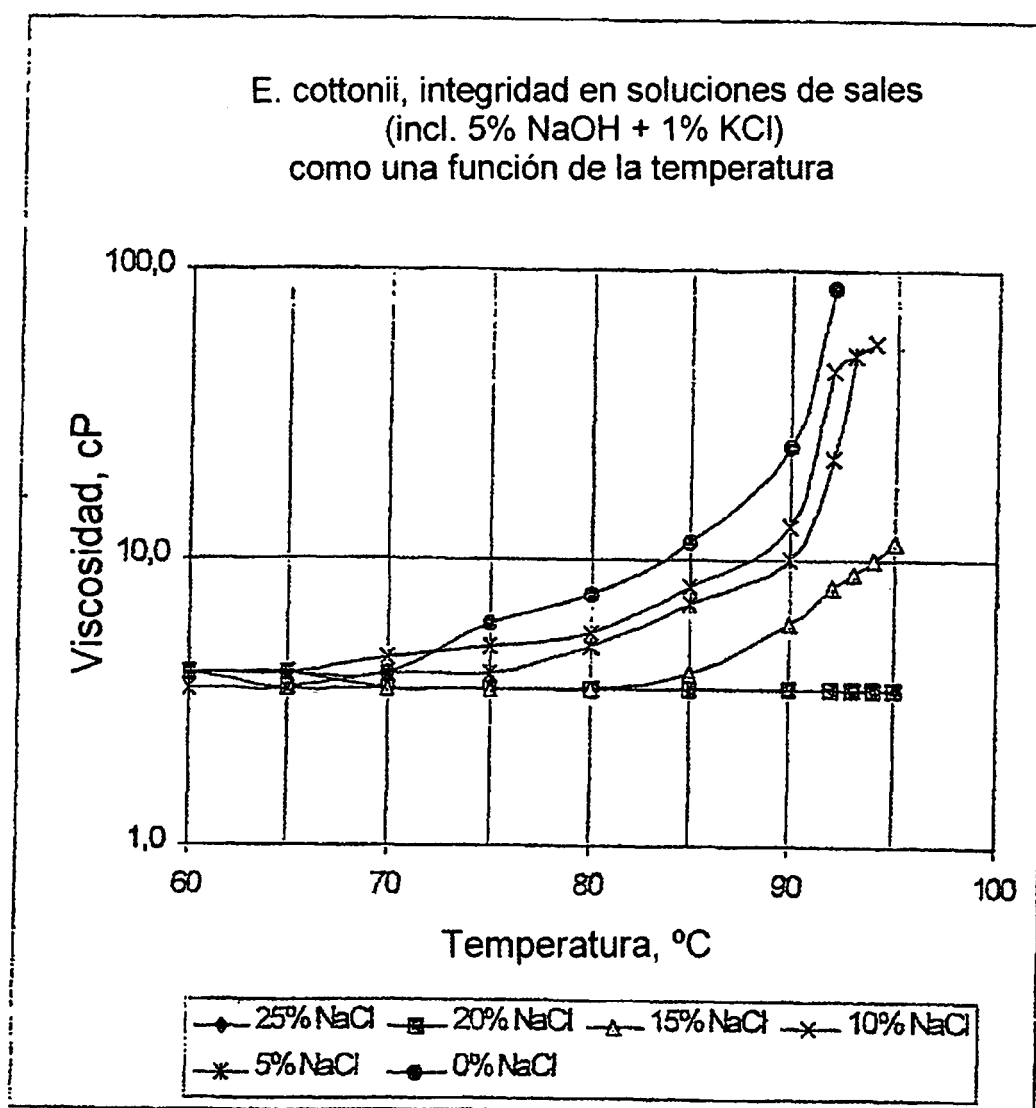
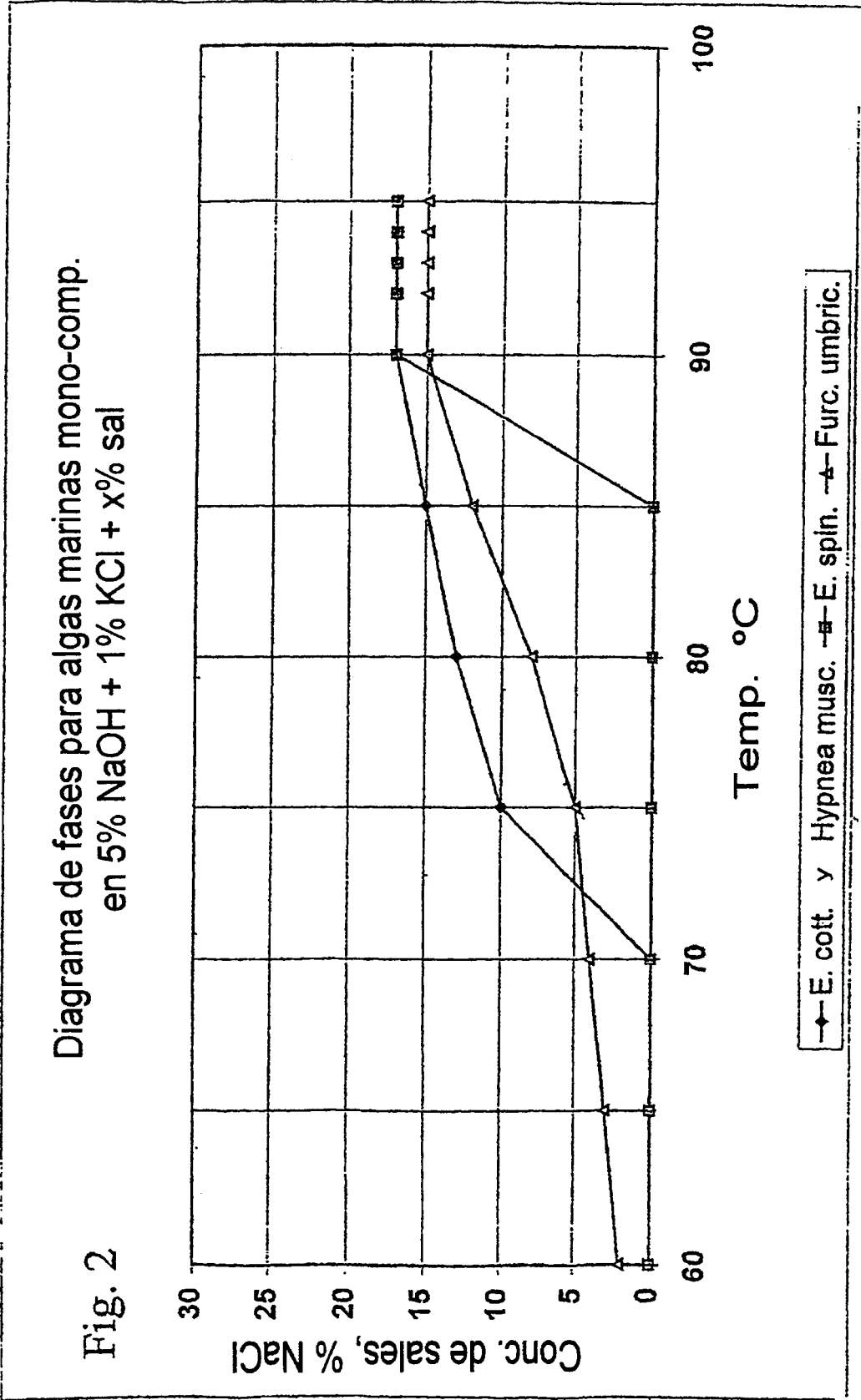


Fig. 1



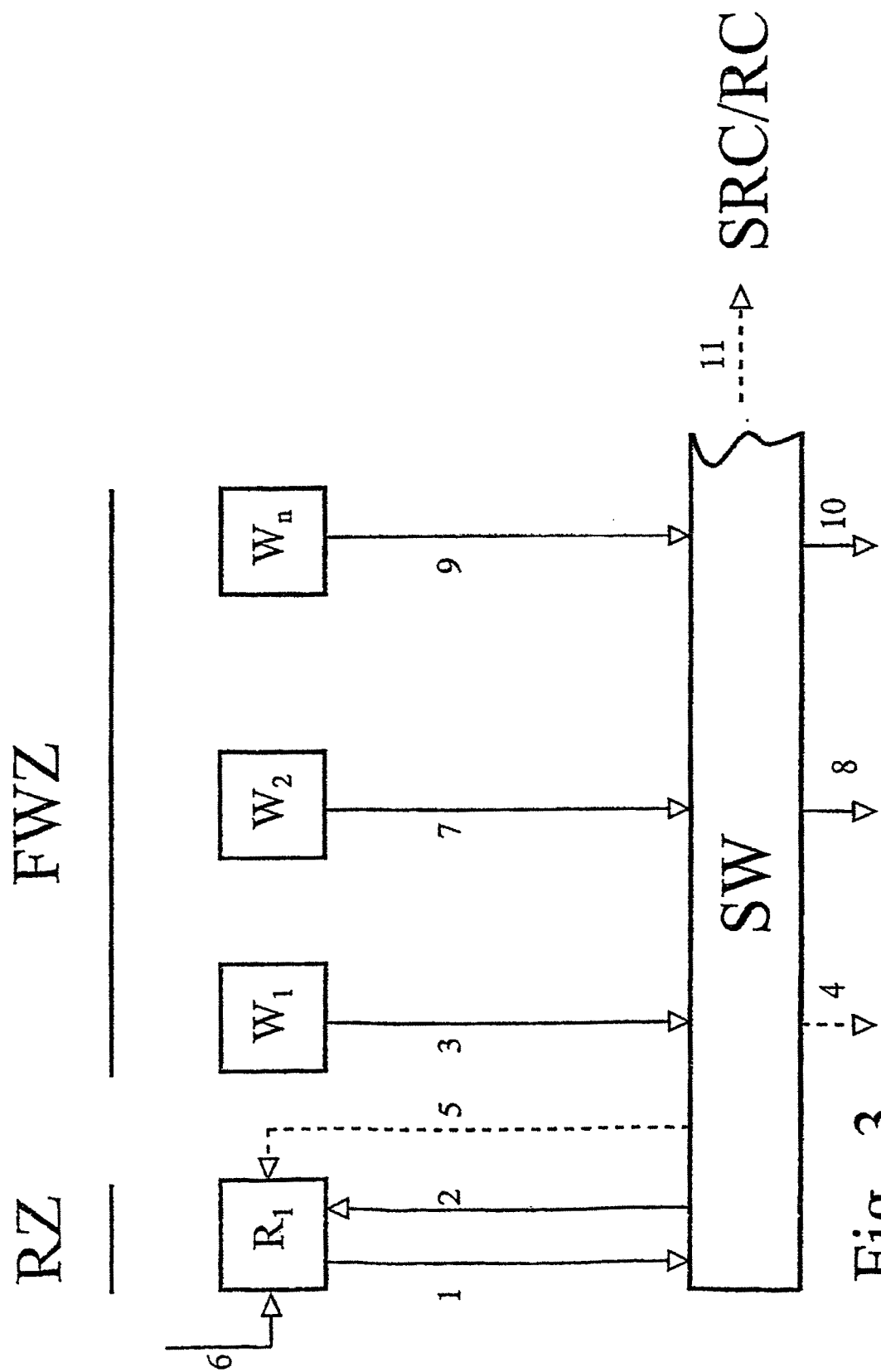


Fig. 3

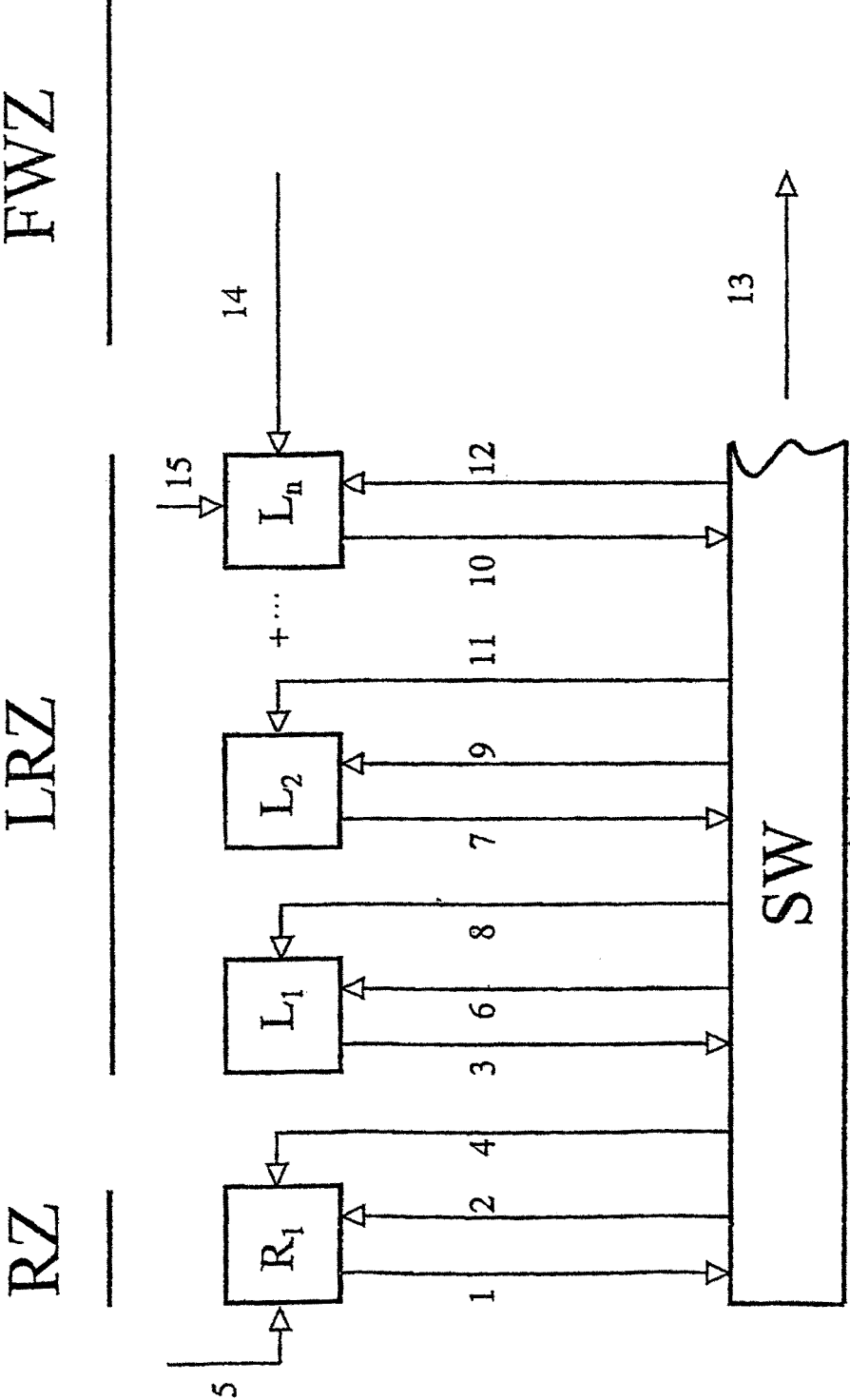


Fig. 4