



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 965**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02795054 .2**

86 Fecha de presentación : **23.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1458764**

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

54 Título: **Un método para fabricar y fraccionar carragenanos gelificantes y no gelificantes a partir de algas de dos componentes.**

30 Prioridad: **28.12.2001 DK 2001 01961**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

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

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 284 965 T3

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 método para fabricar y fraccionar carragenanos gelificantes y no gelificantes a partir de algas de dos componentes.

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un nuevo método para el tratamiento de algas de dos componentes. Más específicamente la presente invención se refiere a un método para la fabricación de carragenanos a partir de algas de dos componentes, en el que la alga se somete a un tratamiento alcalino de tal modo que tanto las algas que contienen el componente kappa como el componente lambda permanezcan integra durante el tratamiento, lo que permite posteriormente una extracción selectiva del componente lambda a partir de la mezcla de algas de dos componentes mientras que las plantas que contienen el componente kappa permanecen integra. Además la presente invención se refiere a un producto de carragenano obtenible mediante este procedimiento.

Técnica anterior

Los carragenanos comprenden una clase de carbohidratos poliméricos que se obtienen mediante su extracción de ciertas especies de la clase Rhodophyceae (algas rojas). En un carragenano idealizado la cadena polimérica está constituida por monómeros A y B alternantes formando así unidades diméricas repetitivas. Sin embargo en las algas sin tratar y así también en los carragenanos tratados y purificados esta regularidad está rota a menudo por algunos restos monoméricos que tienen una estructura modificada.

Algunos carragenanos presentan particularmente características de hidrocoloides deseables en la presencia de ciertos cationes y exhiben así propiedades útiles en una amplia gama de aplicaciones. De acuerdo con esto los carragenanos se usan como agentes de gelificación y de modificación de la viscosidad en alimentación así como también en productos no alimenticios, tales como productos lácteos, caramelos tipo chicle, jaleas y mermeladas, alimentos para mascotas, cremas, lociones, purificadores de aire, geles, pinturas, productos cosméticos, dentífricos, etc.

En las aplicaciones antes mencionadas los carragenanos se usan bien como un producto de carragenano refinado (RC) o como un producto de carragenano semi-refinado (SRC) que contienen otros restos de algas.

Según se indicó anteriormente los carragenanos comprenden monómeros A y B alternantes. Más específicamente los carragenanos comprenden cadenas de restos alternantes de una D-galactopiranososa más o menos modificada en un enlace $\alpha(1 \rightarrow 3)$ y una D-galactopiranososa más o menos modificada en un enlace $\beta(1 \rightarrow 4)$, respectivamente. Los diferentes tipos de carragenanos se clasifican de acuerdo con su estructura idealizada según se muestra en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Carragenano	Resto unido en posición 3 (= B)	Resto unido en posición 4 (= A)
Beta (β)	Beta-D-galactopiranososa	3,6-anhidrogalactopiranososa
Kappa (κ)	4-sulfato de Beta-D-galactopiranososa	3,6-anhidrogalactopiranososa
Iota (ι)	4-sulfato de Beta-D-galactopiranososa	2-sulfato de 3,6-anhidrogalactopiranososa
Mu (μ)	4-sulfato de Beta-D-galactopiranososa	6-sulfato de galactopiranososa
Nu (ν)	4-sulfato de Beta-D-galactopiranososa	2,6-disulfato de galactopiranososa
Lambda (λ)	2-sulfato de Beta-D-galactopiranososa (70%) y galactopiranososa (30%) (para Chondrus)	2,6-disulfato de galactopiranososa
Theta (θ)	2-sulfato de galactopiranososa (70%) y galactopiranososa (30%) (para Chondrus)	2-sulfato de 3,6-anhidrogalactopiranososa
Xi (ξ)	Beta-D-galactopiranososa	2-sulfato de 2-alfa-D-galactopiranososa

Normalmente las cadenas de polímero que se originan a partir de las algas se desvían de la estructura ideal en que tienen presentes irregularidades, tales como, por ejemplo restos únicos dentro de la cadena que poseen un número más elevado o más bajo de grupos sulfato. También tipos de copolímeros (o tipos híbridos) de carragenanos que tienen dos secuencias alternantes cada una de las cuales representan unidades diméricas repetitivas diferentes de dos monómeros

ES 2 284 965 T3

están presentes en algunas especies de algas. De acuerdo con esto existe un vasto conjunto de diferentes materiales de carragenanos que tiene propiedades diferentes.

El grado de capacidad de gelificación de los diferentes tipos de carragenanos viene determinado entre otros factores por la cantidad de grupos hidrofílicos en los anillos de galactopiranosas, el peso molecular, la temperatura, el pH y los tipos y las concentraciones de las sales en el disolvente con el cual se mezcla el hidrocoloide.

Para los propósitos de gelificación, los propósitos organolépticos y de unión al agua así como también para los propósitos de modificación de la textura y de la viscosidad los carragenanos los más interesantes y los más ampliamente usados son los kappa-, iota-, theta- y lambda-carragenanos. Estos no están todos presentes en las algas sin tratar, pero algunos de estos se obtienen mediante modificación alcalina de los carragenanos precursores (μ -, ν - y lambda-carragenanos respectivamente) presentes en las algas sin tratar de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:



Así mediante el tratamiento con álcalis de las algas sin tratar se forma un enlace de éter intramolecular dentro de uno de los restos del anillo en las unidades diméricas del polímero de carragenano lo que proporciona un carácter menos hidrofílico al polímero y de acuerdo con esto convierte al polímero en un agente de gelificación más poderoso. Las propiedades de gelificación se originan por los carragenanos que se organizan en una estructura helicoidal terciaria.

Las estructuras kappa y iota (y sus precursoras) difieren sólo en un grupo sulfato y se encuentran siempre de hecho en alguna medida en las mismas cadenas moleculares de un material de algas, y por esta razón este grupo de estructuras de carragenanos se denominan estructuras de carragenanos de la "familia kappa". Existen algas que proporcionan carragenanos kappa/mu y iota/nu respectivamente casi puros, sin embargo, existen algas que proporcionan copolímeros balanceados más igualmente o "híbridos".

Asimismo, de acuerdo con la bibliografía: McCandless, E. L. y colaboradores, *Planta (Berl.)* 112, 201-212 (1973), los carragenanos xi y lambda (y su estructura modificada, theta, después de su tratamiento), se obtienen predominantemente, si no siempre, a partir de un material de algas diferenciado que da lugar a la expresión de "familia lambda" para este grupo de estructuras de carragenanos.

Mientras que los carragenanos lambda y theta aislados son solubles en agua bajo casi todas las condiciones de temperatura y de concentración de sal, los carragenanos kappa y iota en la forma de sal de potasio y/o de calcio son insolubles en agua fría. Todos los carragenanos anteriores son solubles en agua caliente. Los carragenanos kappa y iota son capaces de formar geles en la presencia de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} y NH_4^+ . Los carragenanos lambda y theta por otra parte no forman geles.

Algunas especies o poblaciones de algas rojas disponibles comercialmente contienen sólo un tipo de carragenano (y su precursor). Estas algas se denominan "algas de un sólo componente" en la presente Solicitud de Patente. El alga *Eucheuma cottonii* disponible comercialmente pertenece a esta categoría que contiene sólo una familia de carragenanos, la "familia kappa".

Otros ejemplos de algas de un sólo componente disponibles comercialmente son *Eucheuma spinosum* *Hypnea spp.*, y *Furcellaria spp.*

Sin embargo muchas especies o poblaciones de algas rojas disponibles contienen al menos dos tipos de carragenanos (incluyendo algunos de sus precursores). Dichas algas se denominan en la presente Solicitud de Patente "algas de dos componentes". De acuerdo con la bibliografía, estas algas no se han encontrado todavía dentro de las familias de las Gigartinales y Phylloporaceae del orden de las Gigartinales. Las algas *Chondrus crispus* disponibles comercialmente pertenecen a esta categoría, que contienen la "familia kappa" así como también la "familia lambda" de estructuras de carragenanos, según informes publicados ellas pueden estar en la relación de 70% de kappa y 30% de lambda. Otros ejemplos de algas de dos componentes disponibles comercialmente son diversas especies del género Gigartina: *Gigartina chamissoi*, *Gigartina pistillata*, y *Gigartina radula*. La última especie comprende los nombres comerciales: skottsbergii (GSK), "Narrow leaf" (hoja estrecha) (GNL) y "Broad leaf" (hoja ancha) (GBL). En la bibliografía científica, la GNL se conoce también como *Mazaella laminarioides* y la GBL se conoce como *Sarcothalia crispata*.

La presente invención se refiere a la fabricación de carragenanos a partir de algas de dos componentes, y en particular a partir de plantas que comprenden carragenanos de la familia kappa y carragenanos de la familia lambda aunque dichas algas en la práctica pueden contener una cierta proporción de algas del grupo de algas de un sólo componente. Así, tanto las plantas de algas de dos componentes como también mezclas de materiales de plantas que individualmente comprenden carragenano de la familia kappa y de la familia lambda se pueden tratar mediante el método de acuerdo con la presente invención.

ES 2 284 965 T3

En la presente invención la expresión “carragenanos de gelificación” se usará para aquellos tipos de carragenanos que son capaces de formar geles. Así, la familia kappa de los carragenanos son “carragenanos de gelificación”, mientras que la familia lambda de carragenanos no se considera que sean carragenanos de gelificación. La expresión “precursor de carragenano de gelificación” denota en la presente Solicitud de Patente un precursor de carragenano que se llega a gelificar después de la modificación con álcali. Así el precursor mismo puede ser no gelificante.

Tradicionalmente, las algas de dos componentes para la fabricación de carragenano se han tratado mediante extracción en caliente. Así, las algas se han sometido a una extracción con agua a temperatura elevada y con un pH elevado para efectuar un tratamiento alcalino durante y después de la extracción *per se*. El extracto líquido se purifica a continuación mediante centrifugación y filtración. Después de esto, se obtiene el hidrocoloide bien mediante evaporación del agua o mediante precipitación selectiva por una sal de potasio, o mediante un alcohol, tal como el isopropanol. Este método de fabricación produce un carragenano refinado, denominado en lo sucesivo RC, que contiene, sin embargo, tanto el componente kappa como el componente lambda del alga de dos componentes. La posibilidad de producir uno o ambos de los componentes, individualmente o conjuntamente, como un carragenano semirefinado, denominado en lo sucesivo SRC, no es posible de acuerdo con este modo tradicional de fabricación del carragenano.

El Documento CA 561.448 (Smith) se refiere a un procedimiento de fraccionamiento de las gelosas obtenidas a partir de algas del orden de las Gigartinales. En el procedimiento de Smith la gelosa se trata con una sal que comprende un catión seleccionado de amonio, potasio, rubidio y cesio, por medio de lo cual se forma un precipitado. El precipitado contiene principalmente el compuesto de carragenano kappa y la disolución restante contiene principalmente el componente de carragenano lambda. Las dos fracciones se separan mediante centrifugación o mediante filtración. Sin embargo se establece, que las fracciones individuales no se obtienen en formas puras, sino que una fracción contiene pequeñas cantidades de la otra y viceversa. No se menciona que se realice ningún tratamiento alcalino de las algas con anterioridad a la etapa de fraccionamiento.

El Documento US 3.176.003 (Stancioff) se refiere a un método para la extracción selectiva de las fracciones lambda y kappa de las algas. El método de Stancioff implica mantener en remojo el alga en una disolución en agua de sales e hidróxidos de cationes seleccionados de entre amonio, potasio, rubidio, cesio, calcio, bario, estroncio y magnesio a una temperatura de 5-90°C a una concentración de catión, C dada por la ecuación $0 > \log C > 0,03T - 2,77$, en la que C es la concentración del catión en mol/l y T es la temperatura en grados centígrados, y a una concentración de hidroxilo no superior a aproximadamente 0,2 mol/l, con el fin de volver la fracción lambda soluble mientras que se mantiene la fracción kappa insoluble. Finalmente la disolución que contiene la fracción lambda se separa de la fase sólida que contiene la fracción kappa. En este documento se describe el uso de una concentración de hidróxido por debajo de 0,2 M. Aunque está presente hidróxido él sirve meramente para incrementar la hinchazón del alga y para obtener un rendimiento de producto incrementado, no para modificar el carragenano.

El Documento U.S. 4.816.573 (Whitaker) se refiere a un método para la separación de las fracciones lambda y kappa de una alga de dos componentes. En el método mezclas de plantas que contiene carragenano lambda y plantas que contienen carragenano kappa se tratan con un medio acuoso, de tal manera que la fracción lambda se hidrata en un grado más elevado que la fracción kappa, y la separación se realiza a continuación basada en las diferencias en el contenido en agua de las dos fracciones. En una realización el medio acuoso tiene una temperatura en el intervalo de 5-95°C y un pH por encima de aproximadamente 10 y él contiene además cationes seleccionados entre amonio, potasio, rubidio, cesio, calcio, bario, estroncio y magnesio. La separación de las dos fracciones se efectúa manualmente o mediante una máquina. No se describe ninguna modificación con álcali de los carragenanos.

El Documento U.S. 3.879.890 (Chen y colaboradores) describe un método para la fabricación de carragenanos kappa y lambda respectivamente de una calidad casi pura. El método evita la separación después de la recolección por medios químicos o físicos mediante separar las partes vegetativas de las esporas de por ejemplo los géneros Chondrus ó Gigartina en gametofitos y tetraesporofitos y permitir que cada tipo de material de la planta se propague por separado. Después de la recolección los polisacáridos se recuperaron, por ejemplo mediante precipitación con 2-propanol. No se describe ningún tratamiento con álcalis de los carragenanos.

En el Documento U.S. 3.094.517 (Stanley) se describe un procedimiento homogéneo de modificación de los carragenanos para conseguir un índice de gelificación más elevado. El procedimiento implica el uso de un álcali, preferiblemente hidróxido de calcio. Un exceso de hidróxido de calcio, el cual puede ascender desde un 40% a 115% del peso de carragenano presente en el alga, ha probado ser especialmente eficaz. La mezcla de alga y de álcali se calienta a continuación a temperaturas en el intervalo desde 80°C a 150°C, durante un periodo de 3-6 horas. El exceso de álcali se puede recuperar para su reutilización, después de lo cual se añade un coadyuvante de filtración y la filtración se efectúa mediante cualquier tipo adecuado de equipo, mientras la mezcla está todavía caliente. El extracto filtrado se neutraliza a continuación usando cualquier ácido adecuado. Una vez que se ha filtrado, el extracto se seca en un tambor giratorio, se seca por pulverización o se coagula con alcohol. Cuando se emplea la precipitación con alcohol, el coagulado que se obtiene se seca usando los métodos convencionales. Este procedimiento de extracción homogéneo funciona bien para las algas de un sólo componente así como también para la de dos componentes. En el último caso, sin embargo, no se describe el método de fraccionamiento de los carragenanos de la familia lambda de los carragenanos de la familia kappa.

Rideout y colaboradores en el Documento U.S. 5.801.240 se refieren a un método de la técnica anterior para la producción de carragenano semi-refinado o impuro, y el Documento U.S. 5.801.240 se refiere a mejoras en este

ES 2 284 965 T3

procedimiento. El método de Rideout y colaboradores implica un cierto número de etapas: en primer lugar el alga sin tratar se limpia y se clasifica. El alga limpiada y clasificada se enjuaga a continuación a la temperatura ambiente bien con agua de nuevo aporte o con un lavado de hidróxido de potasio reciclado. A continuación el alga se coloca en una disolución de cocción de hidróxido de potasio acuoso a 60-80°C (2 horas con 12% en peso de KOH ó 3 horas con 8% en peso de KOH) para modificar el carragenano y para disolver algunos de los azúcares solubles en álcali. Después de la cocción el alga se separa y se drena, y a continuación se hace pasar a través de una serie de etapas de lavado para reducir el pH, para separar por lavado cualquier hidróxido de potasio residual y para disolver los azúcares y las sales. Finalmente, el carragenano semi-refinado que se obtiene se corta en trozos, se seca y se muele. El procedimiento de la invención de Rideout y colaboradores comprende además las etapas de controlar el progreso de la reacción mediante la medida del potencial de oxidación-reducción y la paralización de la reacción cuando se consigue un equilibrio según se mide mediante un valor constante predeterminado de este potencial. El Documento no menciona específicamente el tratamiento de otras especies de algas distintas a *E. cottonii*, pero establece que otra clase de material de la planta, si presente, se separará típicamente durante la etapa de clasificación. Así, el Documento se refiere sólo a algas de un sólo componente.

El Documento WO 94/22.922 (Larsen) se refiere entre otros a un método para la preparación de un producto de carragenano, en el cual las algas en un sistema de agua/disolvente alcalino se calientan para modificar el material de partida de algas. La relación en peso de disolvente a agua está en el intervalo dentro de 5:95 a 50:50, la concentración de álcali está en el intervalo dentro de 0,25 M/kg de fase líquida a 3,0 M/kg de fase líquida, y la temperatura está en el intervalo de 50-150°C. El tiempo de reacción es de 15 minutos a 30 horas. Cuando la reacción ha terminado, el medio de reacción se drena y las algas tratadas se lavan con una o más mezclas de disolvente/agua. Posteriormente el material de algas se seca. Las algas de un solo componente así como también las de dos componentes se pueden tratar de acuerdo con este método. Sin embargo, no se describe ningún fraccionamiento en este Documento.

Así, como se aprecia a partir de las secciones anteriores, en la técnica anterior se han contemplado un cierto número de métodos cuando se refieren al tratamiento de las algas de dos componentes. Los carragenanos se pueden separar menos sofisticadamente mediante clasificación de las algas de dos componentes que contienen plantas que contienen el componente kappa y que contienen el componente lambda diferente. Este método exige mucha mano de obra y es difícil, sin embargo, ya que los dos tipos de plantas se parecen una a otra mucho. No obstante, él se emplea o se ha empleado en una escala comercial y plantas clasificadas que contienen el componente lambda clasificada están o han estado disponibles a partir de al menos ambas GSK y GBL (grado denominado "elástico"). Debido a los costes implicados en la separación de las plantas, el nivel de precios es sustancialmente más elevado que el de las algas sin clasificar de las mismas especies.

Otros medios para la separación de las fracciones kappa y lambda comprende mantener separadas las plantas individuales que contienen el componente lambda con independencia de las que contienen el componente kappa bajo condiciones de cultivo (Chen). Este método no parece haber sido explotado comercialmente de una manera consistente, presumiblemente debido al excesivo coste de su recolección en comparación con la recolección de crecimiento silvestre.

La mezcla de plantas que contienen el componente kappa con independencia de las que contienen el componente lambda se puede separar también industrialmente (Whitaker) después de una etapa de humidificación que convierte las plantas de componente lambda en plantas altamente hinchadas y pegajosas que se pueden separar mecánicamente de las plantas de componente kappa menos hinchadas y duras.

Otros métodos describen métodos de fraccionamiento en el procedimiento en los que la fracción lambda se separa de la fracción kappa durante el procedimiento de extracción (Stancioff) o después del procedimiento de extracción (Smith), antes del tratamiento de las fracciones individualmente.

Todos los métodos anteriores en los cuales los carragenanos se separan en una fracción de familia kappa y una fracción de familia lambda, deben ser seguidos de un tratamiento alcalino por separado de la fracción de planta que contiene el componente kappa con el fin de obtener su potencial de gelificación completo con los consecuentes costes de productos químicos y de equipos.

Por otra parte la técnica anterior describe también métodos para el tratamiento con álcalis de algas de dos componentes.

La modificación alcalina de las algas de dos componentes se puede realizar en una reacción homogénea mediante el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u otro como el álcali (Stanley). Este método se usa ampliamente en la industria pero no está combinado con el fraccionamiento subsiguiente, presumiblemente debido a los costes excesivos implicados con dicho procedimiento. Este procedimiento emplea también grandes cantidades de agua desde el principio de las secuencias del procedimiento, lo que añade a los costes del procedimiento los relacionados con el manejo y la separación final del agua. La disolución de carragenano de dos componentes del procedimiento que se obtiene, debido a su contenido significativo de la fracción lambda ó theta, será, además, poco susceptible a un aislamiento subsiguiente mediante KCl (el cual se prefiere económicamente respecto al alcohol) el cual se gelifica con sólo la fracción Kappa de la mezcla.

ES 2 284 965 T3

La modificación alcalina de las algas de dos componentes se puede realizar, sin embargo, como una reacción heterogénea mediante el uso de mezclas de disolvente alcalino/agua (Larsen) lo que sirve para mantener tanto las plantas que contienen el componente kappa como el lambda íntegras durante el procedimiento. Por la misma razón se usan también mezclas de disolvente/agua para las etapas de lavados subsiguientes en las que se eliminan el exceso de productos químicos y de impurezas. Es un serio inconveniente de este método que las mezclas de disolvente/agua se usen ampliamente, y frecuentemente a temperaturas elevadas, por razones de su inflamabilidad y consecuentemente de medidas costosas para asegurar la seguridad de la operación, la recuperación del disolvente y la separación de los restos de disolvente del producto final.

Sin embargo ninguno de los dos últimos documentos describe el fraccionamiento del material de carragenano en los carragenanos de la familia lambda y los carragenanos de la familia kappa.

Así de acuerdo con la técnica anterior el tratamiento de las algas de dos componentes para obtener una fracción de familia kappa que tiene un contenido elevado de los carragenanos kappa modificados y altamente valiosos y una fracción de familia lambda, se debe efectuar en dos procedimientos diferentes; bien mediante modificación con álcali de la alga en un procedimiento homogéneo y la posterior separación en las fracciones aisladas en un procedimiento diferente, o mediante efectuar en primer lugar la separación y posteriormente la modificación con álcali en dos procedimientos diferentes.

De acuerdo con esto, existe una necesidad de un procedimiento para el tratamiento de algas de dos componentes que incluya los beneficios de un tratamiento alcalino heterogéneo como se conoce a partir del tratamiento de algas de sólo un componente (por ejemplo sin disolución del carragenano kappa modificado) pero que excluya los inconvenientes del uso de mezclas de disolvente/agua para mantener la integridad del alga y que opcionalmente permita una etapa de fraccionamiento de bajo coste para la obtención individualmente de una fracción lambda de elevada calidad y una fracción kappa de elevada calidad, la última opcionalmente en una forma semi-refinada.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se puede diseñar un método para el tratamiento de algas de dos componentes, en el que la alga experimente heterogéneamente una modificación con álcali mediante ser sometida a un tratamiento alcalino con una disolución acuosa que tiene una concentración elevada de sal para mantener la integridad del alga, proporcionado por una composición y concentración de sales en particular, y en el que opcionalmente se puede efectuar un fraccionamiento posterior de bajo coste de la alga tratada en su fracción lambda y su fracción kappa individualmente.

Breve descripción de la invención

De acuerdo con esto la presente invención se refiere a un método para la fabricación de carragenanos a partir de algas que comprende los carragenanos de familia kappa y los carragenanos de familia lambda, en particular a partir de algas de dos componentes, en el que la alga se somete a:

- 1) una etapa de reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso que tiene una concentración de OH^- y una temperatura que permite la modificación al grado deseado del precursor(es) de la familia kappa a carragenano(s) de familia kappa de gelificación;
- 2) una etapa de separación para separar el material tratado sólido que contiene el carragenano(s) de la fase líquida;
- 3) una o más etapas de fraccionamiento, en las que el material de algas tratado sólido obtenido en 2) se trata con un medio de extracción acuoso con el fin de separar por lavado el exceso de álcali y extraer el carragenano(s) de familia lambda; de tal manera que se obtenga una fracción sólida que comprende el carragenano(s) de familia kappa y una fracción líquida que comprende el carragenano(s) de familia lambda;
- 4a) opcionalmente secar y opcionalmente moler la fracción sólida obtenida en 3) para obtener un carragenano kappa semi-refinado (SRC-kappa); y/o
- 4b) opcionalmente posterior extracción, purificación y aislamiento de la fracción sólida obtenida en 3) y/o en 4a) para obtener carragenano de familia kappa refinado (RC-kappa);
- 5) opcionalmente tratamiento adicional de la fracción líquida obtenida en 3), que comprende las etapas de purificación y aislamiento para obtener carragenano de familia lambda refinado (RC-lambda);
- 6) opcionalmente posterior extracción, purificación y aislamiento del material sólido obtenido en 2) para obtener un mezcla refinada de carragenanos de familia kappa y de familia lambda (RC);

caracterizado porque el medio alcalino acuoso empleado en 1) tiene un contenido y composición de NaCl y/o KCl y opcionalmente otras sales no alcalinas, hasta una concentración de saturación, suficiente para esencialmente prevenir la desintegración de la alga y esencialmente prevenir la disolución del carragenano presente en el mismo.

Además la presente invención se refiere a unos productos de carragenano obtenibles mediante el método anterior.

Así, la presente invención se basa en los descubrimientos, de que bajo condiciones específicas de concentración de álcali, temperatura, concentración de sal y composición de la sal del medio de reacción, es posible tratar algas de dos componentes en una etapa de reacción acuosa heterogénea, en la que los precursores de familia kappa se modifican en el grado deseado, y en la que la alga no se desintegra esencialmente y esencialmente no se produce la disolución de los carragenanos. Después de la etapa de reacción el material sólido restante (que comprende el carragenano de familia kappa modificado y el carragenano de familia lambda) se separa del medio alcalino y se fracciona en una fracción sólida de familia kappa y una fracción líquida de familia lambda mediante tratamiento con un medio acuoso. La fracción de familia kappa sólida obtenida después del fraccionamiento se puede secar a continuación y opcionalmente molida para obtener carragenano kappa semi-refinado (SRC-kappa), o la fracción de familia kappa sólida se puede posteriormente extraer, purificar y aislar para obtener carragenano de familia kappa refinado (RC-kappa).

La fracción líquida que contiene la fracción de familia lambda se puede asimismo tratar posteriormente mediante purificación y aislamiento para obtener carragenano de familia lambda refinado (RC-lambda). Con anterioridad a la purificación posterior de la fracción de familia lambda, ella puede ser sometida como una opción a una modificación alcalina adicional. Dicha modificación puede ser viable mediante el mantenimiento de la fracción líquida a una temperatura adecuadamente elevada y con sólo ese álcali presente que ya está contenido en la fracción líquido, o ella puede requerir la adición de más álcali.

Una característica ventajosa adicional del método de acuerdo con la presente invención es el descubrimiento adicional de que bajo ciertas condiciones mencionadas anteriormente de temperatura, concentración de sal y composición de sal del medio de reacción, es posible obtener una amplia gama de grados de modificación alcalina deseables de la fracción kappa de las algas de dos componentes mientras que la fracción lambda producida en conjunción con la misma no experimenta esencialmente dichos cambios observables relacionados con el procedimiento lo que podría haber esperado que impactara negativamente en su utilidad y en su coste/eficacia como un agente espesante y estabilizador de una manera sustancial, en comparación con los productos de carragenano actuales producidos para dichas aplicaciones.

Aspectos importantes beneficiosos de la invención son que la fracción kappa, según se obtiene como un producto intermedio húmedo o seco cuando se ejecuta el procedimiento de la invención, y liberada ahora sustancialmente del componente lambda no gelificante, llega a ser así elegible para ser tratada de la manera la más económica y deseable. La manera la más económica sería tratar la fracción kappa simplemente mediante secado y molienda a un producto SRC final. La segunda manera más económica sería tratar la fracción kappa mediante aislamiento con ClK, prensado del gel y finalmente secado y molienda a un producto RC final. La tercera manera más económica sería tratar la fracción kappa mediante aislamiento con alcohol, prensado y finalmente secado y molienda a un producto RC final. Los ahorros en los costes del procedimiento incurridos cuando se elige una u otra manera más económica de aislamiento pueden ascender a un 40-70% de los incurridos con el procedimiento actual que usa el aislamiento por medio de alcohol.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe con más detalle por referencia a los dibujos en los cuales:

La Figura 1 representa las medidas de viscosidad de GBL-10 (*Gigartina radula* "broad leaf" originaria de la Región X en Chile) como una función de la temperatura bajo condiciones de 5% (peso/volumen) de NaOH y 1% (peso/volumen) de KCl, y a diferentes concentraciones de NaCl. Se deduce de la Figura 1, que la viscosidad aumenta rápidamente a temperaturas más elevadas y en los casos en los que se usan los porcentajes más bajos de NaCl, lo que indica que el carragenano se disuelve y que, posteriormente, se produce alguna desintegración del alga (observada visualmente).

Basadas en las medidas ilustradas en la Figura 1 y en las observaciones visuales que las acompañan de desintegración del alga, se pueden determinar de modo aproximado las concentraciones "umbrales" de NaCl para cada temperatura elegida. Esto da lugar al aspecto de un "diagrama de fases" aproximado para las algas que se van a someter a un tratamiento con álcalis. Esto se aprecia en la Figura 2.

La Figura 2 es de acuerdo con esto un diagrama de fases que muestra la concentración umbral de NaCl para mantener el carragenano de gelificación en diferentes algas de dos componentes insolubilizado bajo condiciones de una concentración de álcali del 5% (peso/volumen) de NaOH y del 1% (peso/volumen) de KCl a diferentes temperaturas. La Figura 2 representa estas concentraciones umbrales para las algas de dos componentes conocidas como *Chondrus NS* (*Chondrus crispus* originarias de Nueva Escocia, Canadá), *Chondrus PEI* (*Chondrus crispus* originarias de la isla Príncipe Eduardo, Canadá), y los cuatro materiales de algas *Gigartina radula* conocidos como GSK, GBL-8 (originario de la Región VIII de Chile), GBL-10 (originario de la Región X de Chile) y GNL. La Figura 2 revela así que los carragenanos en ciertas algas de dos componentes permanecerán en gran medida sin disolver en una disolución de NaOH del 5% (peso/volumen) a temperaturas por debajo de un punto específico en la curva que corresponde a esta alga a la concentración de NaCl correspondiente. En otras palabras, el área bajo las curvas corresponde a situaciones - o combinaciones de temperatura y concentraciones de NaCl - en las que los carragenanos están disueltos. Es de advertir que para los dos materiales de algas ensayados, el GBL-8 y el GNL, la ausencia de desintegración /disolución incluso en el intervalo más bajo de temperatura de 60-70°C exige la casi saturación de la disolución con NaCl.

ES 2 284 965 T3

La Figura 3 es un diagrama de fases construido de la misma manera que la Figura 2, excepto con el uso de KCl en lugar de NaCl. Cuando se comparan las Figuras 2 y 3 para cada alga individualmente, el KCl se aprecia que tiene un efecto supresor de la disolución generalmente más elevado que el NaCl, sobre una base de concentración equivalente de peso por volumen. Se advierte que para los dos mismos materiales demandados según se mencionó anteriormente, el GBL-8 y el GNL, la ausencia de desintegración/disolución en el intervalo más bajo de temperatura de 60-70°C cuando se usa KCl, requiere ahora sólo una concentración de 15-25% (peso/volumen) de KCl, es decir sustancialmente inferior a la saturación. Se ilustra por eso que es posible, para cada uno de los materiales de algas ensayados, encontrar una “ventana” adecuada de temperatura, concentración de sal y composición de la sal que nos permita realizar la modificación alcalina de las mezclas de algas de dos componentes sin dar lugar a la desintegración de las algas y a la disolución de los carragenanos.

La Figura 4 es un simple diagrama de flujo que representa un modo de realizar el método de la presente invención. En la Figura 4 el alga está localizada en un depósito de reacción estacionario (SW), y los diferentes líquidos a usar en las diversas etapas de acuerdo con la invención se transfieren a y desde este depósito. Así, las etapas 1) y 2) - la etapa de modificación con álcali y la subsiguiente separación del alga tratada del medio de reacción usado - se efectúan en la zona de reacción (RZ). R₁ simboliza un depósito que contiene el medio alcalino acuoso a usar en la etapa 1). En la Zona de Tratamiento Posterior (FWZ) se realiza la etapa 3) opcional. Esto es, el alga es extraída/fraccionada con el líquido de fraccionamiento con el fin de disolver o extraer los carragenanos de familia lambda. El fraccionamiento se puede efectuar mediante una o más etapas de fraccionamiento. En la Figura 4, W₁, W₂...W_n simbolizan diferentes depósitos que contienen los líquidos de fraccionamiento a usar en la etapa 3). Después de estas etapas el material sólido de algas que contienen el componente kappa se puede tratar posteriormente de una manera conocida *per se* a carragenano semi-refinado (SRC) o a carragenano refinado (RC). También se pueden tratar posteriormente los extractos de carragenanos de familia lambda.

La Figura 5 es un modo preferido de realizar el método de acuerdo con la invención en el que se establece un montaje en contracorriente entre la Zona de Reacción y la Zona de Tratamiento Posterior. Esto se efectúa mediante la introducción de una Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina (LRZ) entre la Zona de Reacción y la Zona de Tratamiento Posterior. En la Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina (LRZ), L₁, L₂,...L_n denotan depósitos que contienen una disolución de recuperación. Las flechas y los números que se acompañan indican la dirección y el orden cronológico de los flujos en este modo en contracorriente de realizar el método de acuerdo con la invención. Este montaje proporcionará un movimiento hacia arriba del álcali y las sales en el sistema y así permite una considerable reducción en el consumo de los productos químicos empleados. Este modo de realizar el método de acuerdo con la invención requiere que se cree una deficiencia de agua en la etapa de reacción, por ejemplo mediante asegurar que el alga se introduce en la etapa de reacción en un estado seco, o mediante la separación selectiva de agua de esta etapa por medio por ejemplo de su evaporación. Se debe advertir que este modo de realizar el método de acuerdo con la invención implica que la concentración y la composición de sal en la etapa de reacción será total o parcialmente consecuencia del montaje en contracorriente que sirve para acumular las concentraciones de sales que resultan de la adición de la disolución alcalina (típicamente KOH y/o NaOH) y las sales que acompañan al alga cuando se introduce en la etapa de reacción. Así, la mezcla de sales estará dominada por los iones K⁺ y los iones Na⁺, en una cierta relación que depende del tipo de disolución alcalina y de la cantidad y de la identidad de los cationes presentes en el alga y de este modo lo más a menudo representan situaciones entre las ilustradas en las Figuras 2 y 3.

La Figura 6 muestra los comportamientos en viscosidad en agua y en leche del carragenano lambda de GSK y GBL según se obtienen a diferentes concentraciones de álcali.

El grado de aplicación de la invención se deduce de la descripción detallada que sigue. Se debe entender, sin embargo, que la descripción detallada y los ejemplos específicos se incluyen meramente para ilustrar las realizaciones preferidas, y que diversas alteraciones y modificaciones dentro del alcance de la protección serán obvias a las personas especializadas en la técnica sobre la base de la descripción detallada.

Mejor modo de realizar la Invención

De acuerdo con la presente invención es posible de una manera eficiente y conveniente tratar un material de algas de dos componentes para obtener un material de algas no desintegrado y sólido que comprende una fracción de familia kappa modificada con álcalis y una fracción de familia lambda. En una realización preferida de la presente invención estas fracciones se pueden separar en una etapa de fraccionamiento posterior. Alternativamente este material sólido se puede tratar como es para obtener un producto de carragenano que comprende una mezcla de carragenanos de familia kappa y de familia lambda.

En las secciones siguientes se describirá el método de acuerdo con la presente invención con referencia a la Figura 4. Este método incluye la etapa de fraccionamiento.

En la Figura 4 el alga está localizada en un depósito estacionario equipado con medios de agitación adecuados y los líquidos con los que el alga se va a tratar se transfieren a y desde este depósito. La Figura 4 sólo sirve para explicar un modo sencillo de realizar el método de acuerdo con la invención, y así mostrar cómo se pueden efectuar las etapas individuales en el método de la invención. Así, una persona especializada en la técnica conocerá cómo adaptar el montaje del procedimiento de la Figura 4 a otros tipos de montajes, por ejemplo a un montaje de procedimiento en el que el alga no está estacionaria, sino que se mueve de un depósito a otro.

El montaje de procedimiento de la Figura 4 comprende dos zonas; una Zona de Reacción (RZ) y una Zona de Tratamiento Posterior (FWZ). Estas zonas comprenden un cierto número de depósitos que contienen los líquidos a usar en cada etapa. En la Figura 4 las flechas y los números de las flechas que las acompañan indican la dirección y el orden cronológico de los flujos en el procedimiento. Preferiblemente el alga y el líquido se agitan en cada etapa para obtener una reacción/extracción completa y eficaz.

Los depósitos en cada etapa tienen un tamaño y un contenido que son suficientes para efectuar los procedimientos en cada etapa eficazmente. Así, se deben evitar los depósitos que tengan un volumen que no sea suficiente para contener la cantidad de líquido necesaria 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 especificada de álcali y una concentración de sal y composición especificadas se transfiere al depósito de algas (SW) según se indica mediante la flecha (1) y la reacción se realiza sobre alga durante un tiempo suficiente para modificar el carragenano en un grado deseable.

Zona de Tratamiento Posterior

Después de la etapa de reacción, el medio alcalino usado se drena del alga y se transfiere de vuelta al depósito de reacción para su reutilización cuando se opere la carga siguiente. Esto se denota mediante la flecha (2). Para los propósitos de operar más de una carga (R_1) se puede posteriormente ajustar a esencialmente la composición original mediante la adición del álcali y las sales apropiados como se indica mediante (3) (obviamente este ajuste no tiene que tener lugar en este punto en particular, sino que el ajuste se tiene que realizar antes de operar la carga que sigue). Posteriormente el alga se somete a una o más etapas de fraccionamiento. Esto tiene lugar en la Zona de Tratamiento Posterior. La Zona de Tratamiento Posterior comprende un cierto número de depósitos (W_1), (W_2), ... (W_n) conteniendo cada uno de los cuales un "medio de extracción" acuoso a usar en cada una de las etapas de fraccionamiento. En la Zona de Tratamiento Posterior el medio de extracción se transfiere desde el primer depósito del medio de extracción (W_1) al depósito de alga (SW). Esto se indica mediante la flecha (4). Después de un tiempo de tratamiento adecuado, el medio de fraccionamiento usado se separa por drenado según se indica mediante la flecha (5). Esta fracción contiene una fracción de familia lambda extraída.

A continuación, el medio de extracción de (W_2) se transfiere al depósito de alga (SW) según se denota mediante la flecha (6) y después de un período de tiempo adecuado el medio de extracción usado se separa por drenado según se denota mediante la flecha (7). Se contemplan ciclos repetidos de adición del medio de extracción a (SW) y de tratamiento durante un período de tiempo adecuado y el drenaje del medio de extracción usado. Esto se muestra para la enésima etapa de fraccionamiento mediante las flechas (8) y (9) respectivamente. Usualmente 3 etapas de fraccionamiento serán suficientes ya que las primeras etapas típicamente proporcionarán la extracción más elevada de los carragenanos de familia lambda, pero sólo se contemplan una así como también 4, 5 ó 6 ó más etapas de fraccionamiento. Después de un adecuado número de etapas de fraccionamiento el material de alga sólido que contiene la fracción de familia kappa puede continuar a lo largo de la cadena de tratamiento para ser posteriormente tratado a carragenano kappa semi-refinado (SRC-kappa) o a carragenano kappa refinado (RC-kappa) según se indica mediante la flecha (10).

Las secciones previas han puesto la atención principalmente en el orden cronológico de los flujos de los líquidos de acuerdo con el método de la presente invención según se representa por la Figura 4. Las secciones siguientes pondrán la atención más detallada sobre las diversas condiciones de las etapas únicas de reacción y del tratamiento posterior respectivamente de acuerdo con el método de la presente invención.

La etapa de reacción heterogénea

En la etapa de reacción en el método de acuerdo con la presente invención se tiene que balancear diversos parámetros con el fin de proporcionar unos resultados aceptables, es decir son necesarias condiciones específicas con el fin de evitar que el material de algas se desintegre o se disuelva, proporcionando todavía aún la modificación de familia kappa. Estos parámetros comprenden el empleo de especies específicas de algas, el tipo y la concentración del álcali, el tipo y la concentración de las sales no alcalinas, la temperatura del medio alcalino acuoso, el tiempo de reacción, el grado de agitación etc.

Se debe hacer hincapié que expresiones tales como "medio acuoso", "disolución acuosa" y "líquido acuoso" en la presente Solicitud de Patente comprende una sustancia líquida que comprenda agua, y así ella puede comprender también algunas cantidades de otros disolventes, tales como alcoholes. La cantidad de los otros disolventes diferentes del agua, tales como el alcohol sobre una base de peso/peso puede ascender a 0-50%, tal como 0-20%, y por ejemplo 0-10% ó 0-5%.

Un requerimiento de las condiciones de reacción es que esté presente una concentración de sal suficiente en el medio de reacción con el fin de suprimir o esencialmente prevenir que los carragenanos sean solubilizados a la temperatura empleada y además prevenir la desintegración del material de algas. La concentración de sal suficiente se proporciona mediante la adición de ClNa y/o KCl y opcionalmente también una o más sales no alcalinas. Así en la

ES 2 284 965 T3

etapa de reacción de acuerdo con el método de la presente invención el medio acuoso usado comprende álcalis y opcionalmente comprende además NaCl y/o KCl. Así la concentración de sal suficiente se puede proporcionar mediante la adición al medio de reacción de una o más sales no alcalinas, tales como las sales seleccionadas entre sulfatos de sodio, potasio y calcio y CaCl₂. La sal barata, NaCl se ha encontrado que se útil para impartir una concentración de sal suficiente al medio de reacción. Otra sal útil es el KCl.

La Figura 2 y la Figura 3 revelan posibles combinaciones de tipo de sal, concentración de sal, concentración de álcalis, temperatura y tipo de alga con las que los carragenanos de la familia kappa y de la familia lambda permanecen insolubilizados y con las cuales el material de algas permanece sin desintegrarse. Una persona especializada en la técnica conocerá cómo efectuar una sencilla experimentación similar con el fin de obtener los diagramas correspondientes que revelan los umbrales de disolución y de desintegración para las especies de algas bajo otras condiciones, es decir bajo condiciones de empleo de otros álcalis y de sales no alcalinas; o para otras especies de algas. Para más detalles se hace referencia al Ejemplo 1.

El propósito de la etapa de reacción heterogénea es modificar mediante álcalis el precursor(es) de carragenano de familia kappa. Basados en los descubrimientos de la bibliografía (véase por ejemplo Ciancia y colaboradores, en Carbohydrate Polymers 20 (1993), páginas 95-98), se puede suponer que la reacción de modificación con álcalis homogénea de los carragenanos sigue la cinética global de una reacción de segundo orden. Si se supone algo similar para la reacción heterogénea, se obtiene:

$$- \tau_A = k_A * C_A * C_B$$

en la que:

τ_A = la velocidad de reacción de la sustancia reaccionante A (= precursor de carragenano)

k = la constante de velocidad (una función de la temperatura)

C_A = concentración de la sustancia reaccionante A (= precursor de carragenano)

C_B = concentración de la sustancia reaccionante B (= iones hidroxilo)

Esto ilustra la experiencia práctica de que se puede obtener un cierto grado de modificación de cualquier tipo de carragenano precursor mediante un cierto número de combinaciones diferentes de temperatura y de concentración de álcali.

El alga

El alga a usar en el método de acuerdo con la presente invención es un alga que comprende carragenanos de familia kappa así como también carragenanos de familia lambda, y en particular algas de dos componentes. Así se contempla el tratamiento de especies de algas de dos componentes así como también mezclas de especies de algas de un solo componente y de dos componentes.

Así, especies como *Chondrus crispus*, *Gigartina chamissoi*, *Gigartina pistillata*, y *Gigartina radula* son particularmente útiles como material de partida en el método de acuerdo con la presente invención. El alga está disponible comercialmente en forma relativamente seca y contenidos en materia seca desde 70 a 90% son normales. El alga se puede introducir en la etapa de reacción en un estado seco o húmedo. Sin embargo, cuando se aplica un montaje de tratamiento en contracorriente - según se describe más adelante - el alga se debe introducir en la etapa de reacción en un estado seco con el fin de utilizar las ventajas que se obtienen mediante este montaje, tales como los ahorros en el consumo de los productos químicos empleados en el procedimiento. La relación de alga a medio alcalino acuoso depende de la cantidad de líquido presente en el alga. Preferiblemente la relación de alga a medio alcalino acuoso está dentro del intervalo de 1:10 - 1:40 basado en el peso del alga seca.

Tipo de álcali

De acuerdo con la presente invención la etapa de reacción se realiza en un medio alcalino acuoso, en el que la concentración de OH⁻ requerida para la modificación del precursor(es) de carragenano de familia kappa se obtiene mediante el empleo de una disolución alcalina que comprende uno o más álcalis seleccionados entre KOH, NaOH, Na₂CO₃, fosfatos de Na, K₂CO₃, fosfatos de K y amoníaco, comprendiendo también opcionalmente otros álcalis adecuados. El requerimiento del álcali es que esté presente en una cantidad suficiente para modificar el precursor de carragenano de familia kappa presente en el alga en un grado deseable a la temperatura empleada. Puede ser deseable para algunas aplicaciones obtener una modificación de los precursores de familia lambda. Esto se puede obtener mediante tratamiento del alga a concentraciones de álcalis más elevadas. Alternativamente la fracción lambda se somete a un tratamiento de modificación con álcalis posterior después de su fraccionamiento peso antes de su refino.

Asimismo puede existir una "ventana" de parámetros del procedimiento que permita la fabricación de una fracción de familia lambda que tiene después de su refino algunas cualidades deseables que se refieren a su comportamiento de

modificación de la viscosidad o de disolución, pero los cuales parámetros dan lugar a una fracción de familia kappa modificada que para algunos propósitos podría tener que ser modificada posteriormente. Así en este caso, es deseable someter la fracción de familia kappa a un tratamiento adicional con álcali después de la etapa de separación, pero antes del tratamiento posterior.

Los álcalis preferidos incluyen entre KOH, NaOH, Na₂CO₃, fosfatos de Na, K₂CO₃, fosfatos de K y amoníaco o mezclas de los mismos. En una realización especial del método de la presente invención, el álcali en la disolución alcalina suministrada al alga en la etapa de reacción consiste esencialmente exclusivamente en KOH, NaOH, Na₂CO₃, fosfatos de Na o mezclas de los mismos.

Si se usa NaOH como la única fuente de álcali, la concentración C_B del álcali puede estar dentro del intervalo de 0,1% < C_B < 12% (peso/peso), preferiblemente 0,2% (peso/peso) < C_B < 10% (peso/peso), y lo más preferiblemente de 0,3% (peso/peso) < C_B < 8% (peso/peso). Si se usa/usan otro álcali o una mezcla de otros álcalis la concentración de este/estos álcali(s) se debe ajustar de tal manera que se obtenga una disolución que tenga un poder de modificación que corresponda al poder de modificación de una disolución de NaOH que tiene una concentración dentro de los intervalos anteriores. La concentración necesaria para los otros álcalis o mezclas de álcalis se puede encontrar mediante una sencilla experimentación.

Temperatura

La temperatura se debe elegir de tal manera que sea posible efectuar la etapa de reacción en un período de tiempo de menos de aproximadamente tres horas. Sin embargo son posibles tiempos de reacción más prolongados, pero es menos preferido debido a problemas de orden práctico. Cuando se va a elegir la temperatura de reacción, se deben tener en cuenta consideraciones que afectan a la solubilidad de los carragenanos. Así la temperatura de reacción a usar se limita a valores para los que los carragenanos de familia kappa y de familia lambda no entran esencialmente en disolución y para los cuales no se produce esencialmente la desintegración del alga. Estos valores dependen de la concentración de sal y de la composición del medio alcalino acuoso. La temperatura del medio alcalino acuoso está típicamente en el intervalo dentro de 30-95°C. Cuando se usa NaOH como el álcali se puede aplicar una temperatura de 40-90°C, preferiblemente 50-85°C, y lo más preferiblemente 55-80°C. Puesto que la solubilidad de los carragenanos incrementa generalmente con el incremento de la temperatura, las temperaturas más bajas requieren una concentración de sal más baja y viceversa. Preferiblemente el medio alcalino acuoso se calienta a la temperatura de reacción con anterioridad a la mezcla con el alga, pero él se puede calentar también después de su mezcla con el alga. Puede ser deseable para alguna aplicación obtener también una modificación de los precursores de familia lambda. Esto se puede obtener mediante tratamiento del alga a temperaturas más elevadas.

Sales no alcalinas

Una característica del procedimiento de acuerdo con la presente invención es que la desintegración del alga se puede evitar mediante asegurar una cierta cantidad de concentración de sal en el medio alcalino acuoso. Esta concentración de sal se consigue mediante el suministro de sales no alcalinas al medio acuoso. Estas sales no alcalinas comprenden NaCl y KCl, y opcionalmente se pueden usar sales adicionales. Estas sales adicionales pueden ser en principio de cualquier tipo, pero las consideraciones de coste limitarán por supuesto la gama tipo de dichas sales prácticamente útiles. Otro factor restrictivo de las sales adecuadas es que ellas no deben actuar como ácidos lo que decrece la basicidad del medio. Así, las sales no alcalinas adicionales útiles se pueden elegir entre los sulfatos de sodio, potasio y/o calcio así como también cloruro de calcio. La cantidad de sales no alcalinas a emplear depende entre otros factores del alga a tratar, y del tipo de sal. Si se usa NaCl como la sal la concentración será típicamente de entre 7-35% (peso/volumen) de NaCl. Si se emplean otros tipos de sales estas se deben incluir en el medio de reacción con álcali acuoso en una concentración que corresponda a un efecto de supresión de la disolución (y no desintegración) del NaCl en el intervalo establecido para el NaCl. Una persona especializada en la técnica será capaz fácilmente de efectuar experimentos que revelen dicha concentración necesaria de sales no alcalinas distintas al NaCl (véase el Ejemplo 1).

Balance de los diversos parámetros de reacción

Como se deduce de las secciones anteriores, los diversos parámetros se deben compensar con el fin de obtener condiciones de reacción que proporcionen la modificación del precursor de carragenano de familia kappa de algas de dos componentes mientras que todavía se mantienen los carragenanos sin disolver y el material de algas sin desintegrar. Los ejemplos de dichas combinaciones de parámetros que proporcionan condiciones que permiten que la etapa de reacción se efectúe heterogéneamente sin la desintegración del material de algas se pueden deducir de las Figuras 2 y 3 para algunas de las especies de algas Chondrus y Gigartina.

De acuerdo con esto se aprecia en la Figura 2 que los carragenanos en las especies Chondrus PEI permanecen sin disolver en una disolución del 5% (peso/volumen) de NaOH que comprende 1% (peso/volumen) de KCl hasta temperaturas de 85°C cuando la concentración de NaCl es del 15% (peso/volumen) o superior a este valor. Volviendo a la Figura 3, se revela que las misma especie permanecen sin disolver en una disolución de NaOH del 5% (peso/volumen) que comprende hasta temperaturas de 90°C cuando la disolución contiene además KCl en una concentración de solo 15% (peso/volumen), lo que convierte al KCl en una mejor sal supresora de la solubilidad para Chondrus PEI, en comparación con el NaCl.

ES 2 284 965 T3

Cuando se desea un elevado grado de reacción (modificación del carragenano de familia kappa), se elige normalmente una combinación de valores de parámetros del procedimiento que proporcione una velocidad de reacción elevada: concentración de álcali elevada durante el tiempo de reacción total y temperatura elevada. Por ejemplo > 5% (peso/-volumen) de NaOH, 60°C, 3 horas y una concentración de sal que suprima la disolución de los carragenanos y la desintegración del alga (según se determina a partir de un diagrama de fases) bajo estas condiciones. Un grado elevado de modificación del carragenano dará lugar a carragenanos de familia kappa con resistencia elevada a la gelificación.

Modificación incompleta con álcalis

En algunos casos, sin embargo, existe una necesidad para realizar una modificación incompleta con álcalis de los carragenanos de familia kappa en el alga. Mediante la restricción de la modificación con álcalis, se pueden producir carragenanos con menos poder de gelificación. Dichos carragenanos producen geles de resistencia a la gelificación más baja con menos exudación de agua o sinéresis y son ventajosos para la preparación de geles con capacidad de extensión incrementada y una sensación gustativa cremosa incrementada. Estos carragenanos se clasifican como "carragenanos de gelificación". Dicha modificación con álcalis restringida se puede proporcionar mediante el empleo de condiciones de reacción de concentración de álcalis reducida, un tiempo de reacción reducido y/o temperatura reducida.

Cuando se desea un bajo grado de reacción (modificación del carragenano), se eligen normalmente una combinación de valores de los parámetros del procedimiento que proporcionan una velocidad de reacción baja; concentración de álcalis inicial baja y (más importante) concentración de álcalis final baja, la temperatura y el tiempo se pueden reducir también si fuera necesario. Por ejemplo < 1% (peso/volumen) de NaOH, 60°C, 2 horas, y una concentración de sal que suprimirá la disolución de los carragenanos y la desintegración de las algas (según se determina a partir de un diagrama de fases) bajo estas condiciones.

Modo en contracorriente

Un modo preferido de realizar el método de acuerdo con la presente invención es emplear un montaje de procedimiento en contracorriente. Dicho montaje de procedimiento en contracorriente proporcionará unas reducciones sustanciales de costes cuando se operan varias cargas ya que los productos químicos empleados se vuelven a usar cuando se opera una carga posterior. Cuando se efectúa el procedimiento en contracorriente, se prefiere que el alga se introduzca en el medio de reacción en seco. Alternativamente, medios para reducir el volumen del medio que se mueve aguas arriba, tales como medios de evaporación, pueden ser provistos con el fin de establecer la reducción necesaria en volumen del medio que se mueve aguas arriba. El modo en contracorriente se describirá ahora brevemente con referencia a la Figura 5. Sin embargo, las directrices completas de cómo efectuar esta reutilización de los productos químicos mediante el empleo de un procedimiento en contracorriente se describen en la Solicitud de Patente en tramitación del Solicitante N° WO...

En la Figura 5 una Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina (LRZ) se introduce entre la Zona de Reacción (RZ) y la Zona de Tratamiento Posterior (FWZ). La Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina comprende un cierto número de depósitos. Es también posible una única etapa en la Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina, pero generalmente se emplearán usualmente 2, 3, ó 4 etapas para proporcionar una recuperación suficiente del álcali y de las sales no alcalinas empleadas en la Zona de Reacción. En una situación de puesta en marcha los líquidos acuosos a usar en los depósitos de la Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina - en esta Solicitud de Patente se hace referencia a ellos como disoluciones de recuperación de la disolución alcalina - pueden contener agua que tenga una concentración en sal elevada. Después de operar un cierto número de cargas se alcanzará una situación de estado estacionario, en la que cada depósito contendrá una disolución de recuperación de la disolución salina que tienen una concentración de álcali y otros solutos la cual es inferior a la del líquido en el depósito previo. Es esencial que la disolución de recuperación de la disolución salina a usar tenga una concentración en sal que será suficiente para suprimir la disolución de los carragenanos y la desintegración del alga. De nuevo se hace referencia al diagrama de fases para la información que se refiere a dichas concentraciones de sal suficientes. Como se podía esperar, de una mirada a los diagramas de fases de las Figuras 2 y 3 un método eficaz en costes y conveniente es emplear una disolución de recuperación de la disolución salina que no tenga una temperatura demasiado elevada.

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 y una concentración de sal especificada se transfiere a un depósito de algas (SW) según se indica mediante la flecha (1) y la reacción se realiza sobre las algas durante un tiempo suficiente para modificar el carragenano en un grado deseable. Después de esto el líquido usado se transfiere de vuelta al depósito (R_1) según se indica mediante la flecha (2).

En la Zona de Recuperación de la Disolución Alcalina la disolución de recuperación de la disolución alcalina se suministra desde (L_1) al depósito de algas según se denota mediante la flecha (3). El alga se trata durante un tiempo adecuado. Debido a que el alga en la etapa de reacción ha absorbido algo de la disolución alcalina alimentada al alga mediante (1) la cantidad de disolución alcalina en (R_1) es menos que originalmente. Así, (R_1) es alimentado con la disolución de recuperación de la disolución alcalina usada procedente de la primera etapa de recuperación de la disolución alcalina con el fin de reponer la cantidad original de disolución alcalina en (R_1) según se indica mediante la flecha (4). Después de esto, la concentración de álcali y la concentración de sal no alcalina en (R_1) se ajusta a su valor original mediante la adición de álcali, y si fuera necesario, de sales no alcalinas según se indica mediante (5) (obviamente este ajuste no tiene que tener lugar en este punto en particular, sino que el ajuste se tiene que realizar

antes de operar la carga por venir). El resto de la disolución de recuperación de la disolución salina usada procedente de la primera etapa de recuperación de la disolución salina se recicla a continuación desde el depósito de alga (SW) de vuelta a (L_1) según se indica mediante la flecha (6).

5 En la siguiente etapa en la Zona de Recuperación de la Disolución Salina, la disolución de recuperación de la disolución salina se suministra desde (L_2) al depósito de algas (SW) según se indica mediante la flecha (7). Después del tratamiento durante un tiempo adecuado la cantidad de disolución de recuperación de la disolución salina en (L_1) se hace reponer a continuación a su valor original mediante alimentación de la disolución de recuperación de la disolución alcalina usada procedente de la segunda etapa de recuperación de la disolución alcalina a (L_1) según se
10 indica mediante la flecha (8). El resto de la disolución de recuperación de la disolución alcalina usada procedente de la segunda etapa de recuperación de la disolución alcalina se recicla a continuación a (L_2) según se indica mediante la flecha (9).

Ciclos repetidos de estas etapas de recuperación de la disolución salina se pueden efectuar de un modo similar, en los que parte de la disolución de recuperación de la disolución alcalina usada en una etapa de recuperación de la disolución alcalina se transfiere al depósito desde el cual la disolución de recuperación de la disolución salina procedente de la etapa previa se origina, y en los que el resto de la disolución de recuperación de la disolución salina usada en dicha etapa de recuperación de la disolución salina se recicla al depósito a partir del cual ella se origina. Esto se indica mediante las flechas (10), (11) y (12) para la n ésima etapa de recuperación de la disolución salina. Como se indicó anteriormente, las etapas de recuperación de la disolución salina 2, 3 ó 4 serán normalmente
20 suficientes. Sin embargo, se contemplan sólo un etapa de recuperación de la disolución salina así como también 5, 6, o más etapas. Después de la última etapa de recuperación de la disolución salina el alga se puede tratar posteriormente y se fracciona en la Zona de Tratamiento Posterior (FWZ) según se describe en esta Solicitud de Patente. Esto se denota mediante la flecha (13). Debido al movimiento aguas arriba de los líquidos en el sistema, el depósito (L_n) necesita ser
25 rellenado. La fuente de líquido para este relleno se puede completar por medio de una fuente externa de por ejemplo disolución de recuperación de la disolución salina de nuevo aporte según se denota mediante (14).

Cuando han sido tratadas un cierto número de cargas se alcanzará un estado estacionario en el que la alcalinidad y la concentración de sal en cada depósito de recuperación de la disolución salina permanece esencialmente constante durante el tratamiento continuado de cargas posteriores.

Etapas de fraccionamiento

Cuando la reacción para modificar el carragenano(s) se realiza con una o más etapas de fraccionamiento se efectúan en esta realización preferida del procedimiento de acuerdo con la presente invención en la Zona de Tratamiento Posterior (como aparece en la Figura 4) con el fin de extraer los carragenanos de familia lambda presentes todavía en el material de algas.

El medio de extracción puede ser agua o una disolución salina.

40 Sin embargo si un medio de reacción que tiene un contenido relativamente elevado de iones sodio se utiliza en la etapa de reacción, y si se usa agua como el medio de extracción, el producto final de carragenano de familia kappa del método de la invención, es decir el carragenano semirefinado (SRC-kappa) o el carragenano refinado (RC-kappa) puede ser un producto de carragenano que tiene en una muy gran medida iones sodio como iones de carga opuesta de los grupos sulfato. Estos tipos de carragenanos pueden ser para algunos propósitos menos deseables debido a sus características de gelificación. Así, en tales situaciones es deseable efectuar un cambio de ion antes de la obtención del producto final. Dicho cambio de ion se efectúa típicamente con una sal de potasio, tal como por ejemplo KCl ó K_2SO_4 , si el carragenano de gelificación es un carragenano kappa con el fin de obtener un producto final que tiene en un grado muy elevado iones potasio como un ion de carga opuesta a los grupos sulfato del polímero.

50 En el supuesto de que se contemple un cambio de ion, el material de algas se puede someter a al menos una etapa de lavado - efectuada del mismo modo que las etapas de fraccionamiento - con la excepción de que el "medio de extracción" acuoso en este caso contiene los iones necesarios para el cambio de ion. Así, uno o más de los depósitos que contienen el medio de extracción pueden comprender una sal de potasio en disolución.

55 Algunas veces puede ser deseable blanquear el alga antes de su tratamiento posterior. Esto se puede efectuar mediante la adición de un agente oxidante, por ejemplo un hipoclorito o peróxido de hidrógeno a la disolución de lavado, y preferiblemente en la última etapa de lavado.

60 Algunas veces puede ser deseable comprobar que todo el álcali se ha separado por lavado antes de que el alga que contiene familia kappa tratada con álcali sea tratado posteriormente para obtener un producto(s) de carragenano tipo kappa. Esto se puede conseguir mediante tratamiento del alga con una disolución ácida débil en una de las etapas de fraccionamiento, y preferiblemente en la última etapa de fraccionamiento.

65 La temperatura del medio de extracción depende del tipo de fuente del alga. Generalmente se emplea una temperatura en el intervalo de 5-70°C, y normalmente en el intervalo de 10-50°C. Sin embargo, se debe evitar una temperatura demasiado elevada que pueda dar lugar a la solubilización de los carragenanos tipo kappa.

ES 2 284 965 T3

Preferiblemente se efectúan ciclos repetitivos de adición del medio de extracción, agitación y separación del medio de extracción usado con el fin de conseguir productos finales de deseable calidad y rendimientos satisfactorios.

Tratamiento posterior para la obtención de SRC-kappa o RC-kappa

Después de la etapa de reacción y de la etapa de separación el material sólido que contiene la familia kappa obtenido después de la etapa 2) o la fracción sólida que contiene la familia kappa obtenida después de la etapa 3) se pueden recuperar y opcionalmente tratado posteriormente de una manera conocida *per se*. Así, es posible en el procedimiento de la invención la fabricación de los tipos de carragenano semi-refinado (SRC) así como también de carragenano refinado (RC) de los productos de carragenano kappa.

Un método para la fabricación de carragenano refinado (RC) podría ser efectuar un refino tradicional mediante extracción, es decir añadir agua al material de alga tratado, neutralizar por medio de ácido con el fin de obtener un pH adecuado y después de esto calentar para disolver el carragenano contenido en el alga, separar los restos de alga mediante una separación sólido/líquido adecuada, precipitar el carragenano selectivamente mediante por ejemplo isopropanol, eliminar el agua del precipitado, secar y moler.

La técnica anterior describe cómo parte del refino, para algunas algas, se puede realizar con preferencia heterogéneamente mediante lavado. Esto implícitamente hace posible producir, a un coste bajo, carragenano semi-refinado (SRC) que nunca ha sido disuelto (extraído) del alga. Para una descripción más detallada del tratamiento final se hace referencia al Documento U.S. 5.801.240.

Tratamiento posterior para obtener RC-lambda

El medio de extracción que contiene el carragenano tipo lambda se trata con el fin de obtener un producto RC-lambda. Esto se puede efectuar mediante calentamiento del extracto y filtración a través de por ejemplo un coadyuvante de filtración Perlite bajo vacío. Después de la filtración el filtrado se puede reducir mediante el uso de la evaporación. A continuación la disolución después de enfriar se puede someter a una precipitación con isopropanol. A continuación el material fibroso puede ser separado y prensado, secado y molido al producto RC-lambda.

Ejemplos

Determinación del comportamiento de gelificación

En los ejemplos posteriores se usó el método de graduación del comportamiento siguiente con el fin de determinar los comportamientos de gelificación de los productos obtenidos.

Los “métodos de graduación” se basan en el principio de que el valor graduado es proporcional al valor del comportamiento funcional del producto en el medio. Dentro de cada método se tiene que definir una muestra exacta de producto como que es *el estándar*, que tiene un índice de graduación = 100 (u otro número, según convenga).

Consecuentemente, si una nueva muestra presenta un índice de graduación de 50°, se necesita una dosis doble en el medio para obtener el mismo comportamiento que el del estándar, es decir el valor (comercial) de la muestra de 50° es un 50% del valor de la muestra de 100°.

En cada uno de los métodos de graduación del comportamiento descritos más adelante, se efectúan medidas del efecto funcional (por ejemplo índices de gelificación ó viscosidad) a ciertas concentraciones de la muestra (SRC ó RC). Estas concentraciones de la muestra (“concentraciones de muestra objetivo” se eligen empíricamente para proporcionar índices próximos a un objetivo definido por medio de lo cual se pueden calcular los “grados” mediante interpolación o extrapolación. El índice de grado es en principio inversamente proporcional a la concentración de muestra necesaria para proporcionar un efecto funcional objetivo en el medio y se define en relación a un estándar que tiene un índice de grado definido, según se mencionó anteriormente.

Los “grados” se pueden obtener, sobre una base de materia seca en la muestra, mediante multiplicación por el termino: 100/(% de D.M. en polvo). La D.M. (materia seca) se determina mediante secado del producto en una vitrina de secado durante cuatro horas a 150°C, y pesar antes y después.

Índices de gel en leche, °MIG-R y °MIG-B

Este método se propone reflejar el comportamiento de gelificación del producto en productos de postre a base de leche y sirve para calcular los índices de grado: °MIG-R (grado de *rigidez* de gel en leche a 2 mm de deformación) y °MIG-B (grado de gel en leche en el *punto de ruptura*).

Determinación de la concentraciones objetivo de la muestra

Si la muestra se espera que se comporte como por ejemplo X °MIG-R, la cantidad en gramos de polvo de muestra, Y, a usar en el procedimiento que se indica más adelante será $Y = 1,00 \text{ g} * (100/X)$. Así, si por ejemplo

ES 2 284 965 T3

X = 100 °MIG-R, la cantidad de polvo deberá ser de 1,00 g y si por ejemplo X = 50 °MIG-R, la cantidad de polvo deberá ser de 2,00 g. Se elige basado en esto dos concentraciones de muestra diferentes Y_1 e Y_2 , ambas próximas al valor encontrado de Y, con el fin de permitir una interpolación o extrapolación adecuada. Así, el procedimiento descrito más adelante se efectuará para cada concentración de muestra individualmente.

5

La muestra producto estándar para este método es: GENULACTA Carrageenan P-100-J, lote N° 02 860-0 que se puntúa como 101 °MIG-R (determinado a un índice R objetivo de 40,0 g) y 114 °MIG-B (determinado a un índice R objetivo de 100 g). Para ser capaces de calcular los “grados” de la muestra en relación con este estándar, el procedimiento descrito más adelante se debe efectuar para dos concentraciones de muestra diferentes individualmente, y también para esta muestra estándar.

10

Preparación del gel de leche

50,0 g de polvo de leche desnatada (MILEX 240, MD Foods Ingredients amba) e Y_n g de muestra (Y_n = una concentración objetivo, a determinar según se describió anteriormente) se colocan en vaso de precipitados de vidrio de 1 litro pesado y los polvos se mezclan con una espátula. Se añaden 450 g de agua desionizada al vaso de precipitados bajo agitación. La mezcla se calienta a 68°C en un baño de agua y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos mientras que se mantiene la agitación. A continuación los contenidos del vaso de precipitados se llevan a un peso total de 500,0 g por medio de la adición de agua desionizada y agitación para mezclar. A continuación la disolución se vierte en dos cápsulas de cristalización (diámetro de 70 mm, altura de 40 mm, provista cada uno de cinta adhesiva sobre sus bordes verticales para extender la altura de la cápsula por encima de 50 mm). La superficie de la disolución se extiende a aproximadamente 10 mm por encima del borde de vidrio de la cápsula mientras que todavía está confinada por la cinta adhesiva. A continuación las cápsulas se colocan en un baño provisto de un termostato a 5°C. Después de 2,5 horas en el baño de refrigeración, se han formado los geles. Las cápsulas se recogen, se separa la cinta adhesiva del borde y la superficie superior del gel se corta a nivel del borde de la cápsula por medio de un cortador en rebanadas de queso de alambre.

25

Medidas del gel

Se midieron el módulo del gel y la resistencia a la ruptura sobre un SMS Texture Analyser Type TA-XT2 usando un diámetro de émbolo de 2,54 cm. y una velocidad del émbolo de 1 mm/s. Se registra la *rigidez R* (módulo) como la presión del émbolo a 2 mm de depresión de la superficie del gel. Se registra la *ruptura B* (rotura) como la presión del émbolo a la ruptura del gel. Cada medida se efectúa sobre cada una de las cápsulas de gel y se promedian (R_{avg} y B_{avg}).

30

Cálculo de los índices de graduación

Se determina para tanto la muestra como para el estándar, la concentración necesaria para proporcionar un índice R objetivo definido de 40,0 g mediante interpolación o extrapolación de los dos índices R_{avg} obtenidos para cada uno de los dos productos: muestra resp. respecto al estándar. Estas concentraciones calculadas se denominan $Y_{R_{SA}}$ e $Y_{R_{ST}}$ respectivamente.

40

El °MIG-R se define como: $(Y_{R_{ST}} * 101/Y_{R_{SA}})°MIG-R$

Asimismo, para un índice B objetivo definido de 100 g, se encontraron las dos concentraciones $Y_{B_{SA}}$ e $Y_{B_{ST}}$ respectivamente.

45

El °MIG-B se define como: $(Y_{B_{ST}} * 114/Y_{B_{SA}})°MIG-B$

Viscosidad de la leche chocolateada, °CAM

50

Este método pretende reflejar el comportamiento a la estabilización del producto en los productos de leche chocolateada tratados en caliente y sirve para calcular el índice de graduación de la viscosidad de la leche chocolateada en frío: °CAM.

Determinación de las concentraciones objetivo de la muestra

Si la muestra se espera que se comporte como por ejemplo X °CAM, la cantidad en gramos de polvo de muestra, Y, a usar en el procedimiento que se indica más adelante será $Y = 100 \text{ mg} * (100/X)$. Así, si por ejemplo X = 100 °CAM, la cantidad de polvo deberá ser de 100 mg y si por ejemplo X = 50 °CAM, la cantidad de polvo deberá ser de 200 mg. Se elige basado en esto tres concentraciones de muestra diferentes Y_1 , Y_2 e Y_3 , todas próximas al valor encontrado de Y, con el fin de permitir una interpolación o extrapolación adecuada. Así, el procedimiento descrito más adelante se efectuará para cada concentración de muestra individualmente.

60

La muestra producto estándar para este método es: GENULACTA Carrageenan K-100, lote N° 82 070-1 que se define como 107 °CAM (determinado a una viscosidad objetivo de 30 cP). Para ser capaces de calcular el “grado” de la muestra en relación a este estándar, el procedimiento descrito más adelante se debe efectuar para tres concentraciones de muestra diferentes individualmente, y también para esta muestra estándar.

65

ES 2 284 965 T3

Preparación de la leche chocolateada

35,0 g de polvo de leche desnatada (MILEX 240, MD Foods Ingredients amba) y 350 g de agua se transfirieron a un vaso de precipitados de 600 ml pesado y se mezclaron bien con una espátula. A continuación el vaso de precipitados se colocó en un baño de agua a 74°C y se aplicó una agitación constante.

Se colocan 4,8 g de cacao (cacao ADM, 10-12% de grasa, tipo D-11-MR), 24 g de azúcar e Y_n g de muestra (Y_n = concentración objetivo, a determinar según se describió anteriormente) en un vaso de precipitados de vidrio pesado y los polvos se mezclan con una espátula. Cuando la temperatura de la leche reconstituida alcanza los 50°C, los contenidos en polvos del vaso de precipitados de 250 ml se transfieren cuantitativamente a la leche. Se continúa el calentamiento para alcanzar una temperatura de 68°C a cuya temperatura la muestra se mantiene durante 15 minutos. A continuación el vaso de precipitados se transfiere a un baño de refrigeración a 5°C y se enfría a 10°C bajo agitación con una espátula. El peso neto de los contenidos del vaso de precipitados se llevan a 400,0 g por medio de la adición de agua desionizada bajo mezcla total, y el vaso de precipitados se coloca en un refrigerador (3-4°C) durante la noche.

Medida de la viscosidad

Después de 16-24 horas, el vaso de precipitados se regula mediante un termostato a 5°C en un baño de agua. Después de agitar suavemente los contenidos, aproximadamente 1700 ml de la leche chocolateada se transfieren a un vaso para la determinación de la viscosidad (diámetro interno 50 mm, altura interna 110 mm). La viscosidad se determina por medio de un Viscosímetro Brookfield LVF ó LVT, usando un husillo N° 1, a 60 rpm y lectura después de 30 segundos de rotación. Posteriormente, se efectúan 2-4 lecturas adicionales hasta que dos lecturas posteriores difieren en menos de 1,0 cP. Se determina la viscosidad media V_{avg} . Si la viscosidad está fuera del intervalo de 20-50 cP, el ensayo se repite con otra concentración de la muestra.

Cálculo del índice de graduación

Se determina tanto para la muestra como para el estándar, la concentración necesaria para proporcionar una viscosidad objetivo definido de la leche chocolateada de 30 cP a 5°C mediante interpolación o extrapolación (gráfico semi-logarítmico) a partir de los tres índices V_{avg} obtenidos para cada uno de los dos productos: muestra respecto al estándar. Estas concentraciones calculadas se denominan Y_{SA} e Y_{ST} respectivamente.

El °CAM se define como: $(Y_{ST} * 107/Y_{SA})^{\circ CAM}$

Viscosidad en agua, a 75°C, 1% de disolución de NaCl, °λ (wah)

Este método se desarrolló para obtener una medida provisional de la expansión molecular de los carragenanos en una disolución acuosa. Así, él debería proporcionar indicaciones acerca del peso molecular y la rigidez en disolución de las cadenas de carragenano. Estaba inspirado en el método bien conocido introducido por Food Chemical Codex, para la medida de la viscosidad de una disolución acuosa a 75°C con una concentración de la muestra del 1,5% de carragenanos. El medio en el método presente se seleccionó para tener una concentración iónica suficientemente elevada para actuar como un tampón para el caso de contenidos variables de sal residual en la muestra. El medio de disolución acuosa del 1% de NaCl que se obtiene, además, tiene una concentración iónica comparable con los diversos sistemas alimenticios lo que hace el comportamiento también directamente relacionado con una aplicación apropiada de comportamiento espesante en agua.

El método sirve para calcular el índice de graduación de la viscosidad en una disolución acuosa caliente: °λ (wah).

Determinación de las concentraciones objetivos de la muestra

Si la muestra se espera que se comporte como por ejemplo X °λ (wah), la cantidad en gramos de polvo de muestra, Y, a usar en el procedimiento que se indica más adelante será $Y = 1,89 \text{ g} * (100/X)$. Así, si por ejemplo X = 100 °λ (wah), la cantidad de polvo deberá ser de 1,89 g y si por ejemplo X = 50 °λ (wah), la cantidad de polvo deberá ser de 3,78 g. Se ensayarán un cierto número (mínimo dos) de concentraciones de muestra diferentes $Y_1, Y_2...Y_n$, sin embargo, todas próximas al valor encontrado de Y, con el fin de permitir una interpolación o extrapolación adecuada. Las $Y_1, Y_2...Y_n$ se desarrollaron mediante sucesivas diluciones con una disolución de NaCl de la misma concentración y temperatura que el medio de ensayo. Así, la Y_1 se debe elegir para proporcionar una viscosidad por encima del objetivo, para permitir que se efectúen posteriores dilución(es).

La muestra producto estándar para este método es: GENUVISCO Carrageenan X-7055, lote N° 14 80 090-0 que se puntúa como 100 °λ (wah), sobre una base de materia seca de la muestra y determinada a una viscosidad objetivo de 60 cP. Para ser capaces de calcular los “grados” de la muestra en relación con este estándar, el procedimiento descrito más adelante se debe efectuar también para esta muestra estándar.

ES 2 284 965 T3

Preparación de una disolución del 1% de NaCl

5,00 g de NaCl, 450 g de agua desionizada e Y_1 g de muestra (Y_1 = concentración objetivo superior, a determinar según se describió anteriormente) se transfirieron a un vaso de precipitados de 800 ml pesado provisto con una varilla de agitación magnética. A continuación el vaso de precipitados se coloca en un baño de agua a 80°C y se aplica una agitación constante hasta que se alcanzan los 76-77°C. Se realiza un ajuste final con agua desionizada a un peso total de la disolución de 500,0 g. Se cubre para inhibir las pérdidas por evaporación.

El husillo + la guarda de metal del viscosímetro, y otro vaso de precipitados con una disolución auxiliar del 1% (peso/peso) de NaCl, se calientan a la misma temperatura que la disolución anterior.

Medidas de la viscosidad

La viscosidad se mide después de 30 segundos de rotación, directamente en el vaso de precipitados, con un Brookfield LVF ó LVT, usando el husillo N° 1 + la guarda precalentados, a 60 rpm y a 75,0 ± 0,2°C. Posteriormente, se efectúan 2-3 lecturas adicionales hasta que dos lecturas posteriores difieran en menos de 0,5 cP. Se determina la viscosidad media $V_{1,avg}$. Si la viscosidad es inferior a 60 cP, se repite el ensayo con otra concentración de la muestra. Si la viscosidad es superior a 100 cP, se prepara una adecuada dilución con la disolución auxiliar de NaCl y la medida se repite para proporcionar la $V_{1,avg}$ a esta nueva concentración. Posteriormente, se prepara una adecuada dilución con la disolución auxiliar de NaCl y la medida se repite para proporcionar $V_{2,avg}$ a esta nueva concentración. El procedimiento se continúa hasta que la última $V_{n,avg}$ está por debajo de 60 cP.

Cálculo del índice de graduación

Se determina tanto para la muestra como para el estándar, la concentración necesaria para proporcionar una viscosidad objetivo definida de 60 cP a 75°C mediante interpolación o extrapolación (gráfico semi-logarítmico) a partir de los valores de V_{avg} más próximos obtenidos para cada uno de los dos productos: muestra respecto al estándar. Estas concentraciones calculadas se denominan Y_{SA} e Y_{ST} respectivamente.

El $^{\circ}\lambda$ (wah) se define como: $(Y_{ST} * 100/Y_{SA})^{\circ}\lambda$ (wah)

Viscosidad de la suspensión instantánea, 28°C, leche entera, $^{\circ}\lambda$ (mic)

El método pretende reflejar el comportamiento de espesamiento del producto en los productos de leche instantánea fría tales como bebidas, cremas y postres aireados y sirve para calcular el índice de graduación: $^{\circ}\lambda$ (mic).

Determinación de las concentraciones objetivos de la muestra

Si la muestra se espera que se comporte como por ejemplo X $^{\circ}\lambda$ (mic), la cantidad en gramos de polvo de muestra, Y, a usar en el procedimiento que se indica más adelante será $Y = 266 \text{ mg} * (100/X)$. Así, si por ejemplo X = 100 $^{\circ}\lambda$ (wah), la cantidad de polvo deberá ser de 266 mg y si por ejemplo X = 50 $^{\circ}\lambda$ (wah), la cantidad de polvo deberá ser de 532 mg. Se ensayarán un cierto número (mínimo dos) de concentraciones de muestra diferentes $Y_1, Y_2...Y_n$, sin embargo, todas próximas al valor encontrado de Y, con el fin de permitir una interpolación o extrapolación adecuada. Las $Y_1, Y_2...Y_n$ se desarrollaron mediante sucesivas diluciones con la misma leche y a la misma temperatura que el medio de ensayo. Así, la Y_1 se debe elegir para proporcionar una viscosidad por encima del objetivo, para permitir que se efectúen posteriores dilución(es).

La muestra producto estándar para este método es: GENUVISCO Carrageenan X-7055, lote N° 14 80 090-0 que se define como 100 $^{\circ}\lambda$ (mic), sobre una base de materia seca de la muestra y determinada a una viscosidad objetivo de 30 cP. Para ser capaces de calcular el "grado" de la muestra en relación con este estándar, el procedimiento descrito más adelante se debe efectuar también para esta muestra estándar.

Preparación de la suspensión de leche entera

593 g de leche pasteurizada con un contenido en grasa del 3,5% se transfiere a un vaso de precipitados de 1.000 ml pesado (diámetro 90 mm, altura 180 mm) provisto de una varilla de agitación magnética de 3,8 cm de longitud. A continuación el vaso de precipitados se coloca en un baño de agua a 20°C controlada mediante un termostato y se aplica una agitación constante hasta que se alcanzan los 20 ± 0,5°C. Se efectúa un ajuste final con leche a un peso total de la disolución de 600,0 g. Una muestra de malla fina (US N° 200 ó DIN 80) de Y_1 g (Y_1 = concentración objetivo superior, a determinar según se describió anteriormente) se dispersa con una pequeña espátula en 6 g de glicerol sobre una cuchara y se dispersa cuantitativamente en la leche durante la agitación a 700 rpm. Se continúa la agitación a la misma velocidad durante 15 minutos antes de efectuar la medida.

Otro vaso de precipitados con una porción de leche auxiliar de la misma carga de leche se mantiene controlado mediante termostato a la misma temperatura que la disolución anterior.

ES 2 284 965 T3

Medidas de la viscosidad

Después de 15 minutos, La viscosidad de la suspensión de leche se mide después de 30 segundos de rotación, directamente en el vaso de precipitados, con un Brookfield LVF ó LVT, usando el husillo N° 1 + la guarda, a 60 rpm y a $20,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, se efectúan 2-3 lecturas adicionales hasta que dos lecturas posteriores difieran en menos de 0,5 cP. Se determina la viscosidad media $V_{1,\text{avg}}$. Si la viscosidad es inferior a 30 cP ó superior a 80 cP, se repite el ensayo con otra concentración de muestra. Se prepara una adecuada dilución con la disolución auxiliar de leche y la medida se repite para proporcionar $V_{2,\text{avg}}$ a esta nueva concentración. Si $V_{2,\text{avg}}$ está por encima de 55 cP, se prepara una adecuada dilución con la disolución auxiliar de leche y la medida se repite para proporcionar $V_{2,\text{avg}}$ a esta nueva concentración. El procedimiento de dilución y vuelta a medir se continúa hasta que la última $V_{n,\text{avg}}$ está por debajo de 30 cP.

Cálculo del índice de graduación

Se determina tanto para la muestra como para el estándar, la concentración necesaria para proporcionar una viscosidad objetivo definida de 30 cP a 20°C determinada mediante interpolación o extrapolación (gráfico semi-logarítmico) a partir de los valores de V_{avg} más próximos obtenidos para cada uno de los dos productos: muestra respecto al estándar. Estas concentraciones calculadas se denominan Y_{SA} e Y_{ST} respectivamente.

El $^{\circ}\lambda$ (mic) se define como: $(Y_{\text{ST}} * 100/Y_{\text{SA}})^{\circ}\lambda$ (mic)

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra cómo se construyeron el diagrama de viscosidad de la Figura 1 y el diagrama de fases de la Figura 2.

Aproximadamente 10 kg de algas GBL-10 (75-80% de sólidos) se cortaron en trozos de 2-4 cm de tamaño. Estos trozos se mezclaron completamente.

Se preparó a continuación 20 l de una disolución madre alcalina que contiene 5% (peso/volumen) de NaOH y 1% (peso-/volumen) de KCl. Esta disolución madre alcalina se mantuvo a la temperatura ambiente. Se preparó una serie de disoluciones de NaCl sobre la base de la disolución madre alcalina anterior. Estas disoluciones de NaCl tenían una concentración de NaCl de 0, 5, 10, 15, 20 y 25% (peso/volumen) respectivamente. Estas disoluciones se mantuvieron también a la temperatura ambiente.

Para cada una de las seis disoluciones alcalinas 1,8 l de las mismas se llenó en un vaso de precipitados de 3 litros montado sobre una placa de calentamiento provista de un agitador de laboratorio (hélice de barra transversal); \varnothing : 50 mm) que opera a 240 rpm. Cada disolución se calentó a 60°C y se añadió 140 g de algas picadas en trozos de tal manera como para obtener un remojo completo del alga. A cada vaso de precipitados se añadió disolución de NaOH-/KCl/NaCl que tiene la concentración de NaCl en cuestión para llevar a un volumen total de 2,0 litros. Cada suspensión se volvió a calentar a 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se incrementó el calentamiento de tal manera como para obtener un incremento de aproximadamente 2°C cada 5 minutos. A cada intervalo de 5°C se efectuaron las siguientes observaciones:

- observación visual: desintegración, coloración, disolución;
- medidas de la viscosidad: se recogió una muestra líquida a la temperatura en cuestión. Esta se llenó en un vaso para la determinación de la viscosidad (diámetro interno \varnothing : 50 mm; altura: 115 mm). La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield LVT después de 30 segundos de rotación (husillo 1).

Las lecturas de la viscosidad se listan en la Tabla 2 más adelante.

En la columna extrema derecha, se estima la “concentración umbral de NaCl” para cada temperatura medida como que es la concentración mínima de NaCl necesaria para evitar la disolución del carragenano, según se indica mediante un aumento de la lectura de la viscosidad de la disolución. En todos los casos, la observación visual de la desintegración incipiente del material de algas llegó a ser igual, o inferior, a la “concentración umbral de NaCl” antes mencionada. La Figura 1 es un ilustración gráfica de los datos de la Tabla 2. Se debe advertir que el gráfico que corresponde a los valores de 5% y 0% de NaCl respectivamente no se podía preparar debido a la excesiva desintegración del alga y a la disolución del carragenano.

ES 2 284 965 T3

TABLA 2

Viscosidad de la disolución salina después del tratamiento de alga GLB-10

5
10
15
20
25
30
35

Temperatura (°C)	Viscosidad de la disolución salina (Cp) a diversas concentraciones de NaCl (listadas en % (peso/volumen))					Concentración umbral de NaCl (% (peso/volumen))
	30% NaCl	25% NaCl	20% NaCl	15% NaCl	10% NaCl	
60	3,4	5,2	8,5	11,0	92,5	16
65	3,4	5,1	9,3	15,0	> 100,0	18
70	3,5	5,4	10,9	46,0	-	20
75	4,5	5,2	12,6	81,5	-	22
80	4,5	5,0	18,8	> 100,0	-	24
85	4,3	6,0	35,3	-	-	25
90	5,0	7,6	61,0	-	-	26
92	4,9	9,0	> 100,0	-	-	26
93	5,1	10,5	-	-	-	27
94	5,1	13,8	-	-	-	27
95	-	-	-	-	-	28

Ejemplo 2

Este ejemplo sirve para explicar el procedimiento de prueba a escala piloto completo que se puede dividir en las tres etapas principales siguientes:

1. Tratamiento alcalino.
2. Lavado y extracción de la fracción lambda del alga tratada.
3. Tratamiento de las fracciones kappa y lambda.

En este ejemplo, como en los ejemplos posteriores, se usa NaOH como el álcali y un tiempo de tratamiento de 2,5 horas. En el ejemplo presente se usa el alga GSK y se usa la sal NaCl como la sal no álcali más importante.

1. Tratamiento alcalino

Se preparó un líquido para el tratamiento alcalino como una disolución madre con 5% (peso/volumen) de NaOH, 23% (peso/volumen) de NaCl y 1% (peso/volumen) de KCl. En primer lugar se disolvió el NaOH a temperatura elevada y posteriormente se disolvieron las sales. De la disolución que se mantuvo a temperatura ambiente, una cantidad adecuada se calentó a 63°C en un recipiente de cocción y aproximadamente 38 litros de ella se depositó en el "reactor". El reactor era un recipiente encamisado con un volumen total de aproximadamente 50 litros, provisto de una tapa y de una salida en el fondo cónica y una válvula de salida.

Una cantidad de 3,5 kg de algas secas (75-80% de materia seca) se transfirió al reactor y se empapó completamente en el líquido. Posteriormente, se ajustó el nivel de líquido hasta 40 litros, por medio de líquido alcalino adicional.

El tiempo del tratamiento alcalino era de 2,5 horas durante las cuales los contenidos del reactor se agitaron ocasionalmente y la temperatura se mantuvo constante a 60°C ± 1°C. Después del tratamiento, el alga se observó visualmente para tratar de apreciar signos de exudación de gel y el líquido de tratamiento se comprobó mediante verificación de

ES 2 284 965 T3

su viscosidad a 20°C. En todos los casos (en los ejemplos posteriores), el alga permaneció íntegra y la viscosidad del líquido era baja, inferior a 10 cP.

Después de la terminación del tiempo de tratamiento, (y para reproducir el efecto de realizar una recuperación de la disolución salina por medio de un sistema de recuperación en contracorriente véase la Solicitud de Patente del Solicitante N° WO...), el líquido de tratamiento se diluyó y se enfrió de la manera siguiente: 24 litros del líquido de tratamiento se extrajo de la válvula del fondo y se desechó. Después de esto, el resto del líquido de tratamiento se extrajo, se diluyó con 24 litros de agua del grifo fría a 10°C y se devolvió al reactor. Los contenidos del reactor se mezclaron y se dejaron reposar, sin calentamiento, durante un período de tiempo de 20 minutos durante cuyo tiempo los contenidos del reactor se agitaron ocasionalmente. La temperatura del reactor bajo estas circunstancias llegó a ser de aproximadamente 30°C.

Después de la terminación de este período, el alga se observó visualmente para tratar de apreciar signos de exudación de gel y el líquido de tratamiento se observó visualmente para verificar su viscosidad y signos de restos de algas desintegradas en el mismo. El líquido de tratamiento diluido se extrajo y se desechó. El alga húmeda, tratada y drenada se extrajo, se pesó y se determinó el factor de hinchamiento ((peso de salida húmedo dividido por el peso de entrada original seco).

2. Lavado y extracción de la fracción lambda a partir del alga tratada

El alga tratada húmeda se transfirió a una cámara del “extractor”. La parte principal del extractor era un cuerpo cilíndrico rotatorio, dividido en tres cámaras individuales, cada una de ellas de un volumen de aproximadamente 100 litros y provista con placas deflectoras periféricas para proporcionar una acción mecánica. Para proporcionar un impacto mecánico adicional, estaba provista también de un saco de arena recubierto de caucho de aproximadamente 2 kg. Además, cada cámara estaba provista con una puerta de inspección para la entrada y salida del alga y de dispositivos de salida periféricos, provisto cada uno con una rejilla que retiene el alga y una válvula. El extractor se diseñó originalmente para la agitación en tambor rotatorio de carne curada: “Fomaco vacuum tumbler in trisection”, suministrador: Food Machinery Company A/S, Koge, Dinamarca.

Se preparó un líquido de lavado/extracción (o medio de extracción) con 1,0% (peso/volumen) de KCl en agua del grifo y se calentó a aproximadamente 45°C. Una cantidad de 30 litros del líquido de lavado/extracción se transfirió al reactor y se comenzó la rotación a las revoluciones máximas (14 rpm). El tratamiento en tambor giratorio se continuó durante 40 minutos después de cuyo tiempo el líquido se extrajo del reactor y se conservó.

La segunda etapa de lavado/extracción se realizó como se describió anteriormente, usando líquido de lavado/extracción nuevo.

La tercera etapa de lavado/extracción se realizó también como se describió anteriormente, sin embargo, en esta etapa se añadió gradualmente ácido sulfúrico diluido hasta que el pH se redujo a 8,5-9,0 con el fin de neutralizar el álcali residual en el alga tipo kappa.

Todas las tres partes de líquido de extracción agotado se vertieron finalmente juntas en una única parte: el líquido de extracto de la fracción lambda.

El alga que contiene la familia kappa lavada, extraída, neutralizada y drenada se separó del reactor. En algunos casos (en los ejemplos posteriores), la neutralización no se efectuó en la última etapa de extracción de la fracción lambda por razones prácticas, sino en vez de eso en una etapa posterior en la que el alga que contiene la familia kappa se suspendió en isopropanol del 80% y se neutralizó a un pH de 8,0-8,5 mediante la adición de ácido sulfúrico, y a continuación finalmente se drenó. El producto de las etapas mencionadas se denominó: “SRC-kappa” húmedo.

3. Tratamiento de las fracciones kappa y lambda

El alga que contiene la fracción SRC-kappa húmeda se sometió finalmente a su secado en una vitrina de secado provista de aire de secado en circulación a 60-70°C, hasta quedar seca. Después de esto, se pesó, se midió el contenido en materia seca y el resto del material se sometió a molienda para obtener un polvo que pasa un tamiz de 250 micrómetros (US N° 60 ó DIN 24). El polvo que se obtiene se denominó “SRC-kappa” seco y tenía un contenido en materia seca de aproximadamente 95% (peso/peso).

El SRC-kappa seco procedente del procedimiento mencionado anteriormente se usó como materia prima para la preparación de la fracción kappa refinada: el RC-kappa, de la manera siguiente: Una cantidad de 200 g de SRC-kappa seco se transfirió a un recipiente de cocción provisto de una camisa de vapor de agua con un volumen total de aproximadamente 20 litros y provisto de un agitador. Se introdujo agua del grifo hasta alcanzar un volumen total de 18 litros. Los contenidos del recipiente se calentaron a 95°C con agitación constante y a continuación se mantuvieron sin agitación a la misma temperatura durante un período adicional de 2 horas. A continuación el líquido extracto de la fracción kappa caliente se filtró en caliente sobre una capa de coadyuvante de filtración de Perlite con vacío aplicado. Después de filtrar la cantidad total, la torta de filtración se lavó con agua caliente que se añadió al filtrado. A continuación el filtrado total se enfrió a la temperatura ambiente y se precipitó con isopropanol del 80% (peso/peso), también a la temperatura ambiente, usando la relación en volumen de aproximadamente 1:3. El precipitado fibroso se

ES 2 284 965 T3

separó, se prensó y se lavó ahora con isopropanol del 60% (peso/peso) y con una tercera parte de la cantidad usada originalmente. El precipitado lavado se prensó a continuación y se secó en una vitrina de secado provista de aire de secado en circulación a 60-70°C, hasta que estuvo seco. Después de esto, se pesó, se midió el contenido en materia seca y el resto del material se sometió a molienda para obtener un polvo que pasa un tamiz de 250 micrómetros (US N° 60 ó DIN 24). El polvo que se obtiene se denominó “RC-kappa” y tenía un contenido en materia seca de aproximadamente 95% (peso/peso).

El líquido con el extracto lambda se calentó a aproximadamente 60°C y se filtró en caliente sobre una capa de coadyuvante de filtración de Perlite con vacío aplicado. Después de filtrar la cantidad total, la torta de filtración se lavó con agua caliente que se añadió al filtrado. A continuación el filtrado total se sometió a una concentración por evaporación bajo vacío hasta alcanzar aproximadamente 1/3 del volumen original. A continuación el concentrado se enfrió a la temperatura ambiente y se precipitó con isopropanol del 80% (peso/peso), también a la temperatura ambiente, usando la relación en volumen de aproximadamente 1:3. El precipitado fibroso se separó, se prensó y se lavó ahora con isopropanol del 60% (peso/peso) y con una tercera parte de la cantidad usada originalmente. El precipitado lavado se prensó a continuación de nuevo y se secó en una vitrina de secado provista de aire de secado en circulación a 60-70°C, hasta que estuvo seco. Después de esto, se pesó, se midió el contenido en materia seca y el resto del material se sometió a molienda para obtener un polvo que pasa un tamiz de 75 micrómetros (US N° 200 ó DIN 80). El polvo que se obtiene se denominó “fracción lambda” y tenía un contenido en materia seca de aproximadamente 95% (peso/peso).

Para ser capaces de comparar las calidades del carragenano (“grados”) y las cantidades de carragenanos relativas obtenidas a partir del alga marina (“rendimientos”) entre el procedimiento de la invención y un procedimiento convencional, se realizó también una forma de un procedimiento convencional, que da lugar a un producto co-extracto (co-ex) que contiene tanto los componentes kappa como los lambda, según se describe a continuación:

Una cantidad de 200 g de alga seca (75-80% de contenido en materia seca) se transfirió a un recipiente de cocción a presión provisto de una camisa de vapor de agua con un volumen total de aproximadamente 20 litros y provisto con un agitador. Se añadió 40 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ junto con 10 litros de agua del grifo. El recipiente de cocción se cerró y los contenidos del recipiente se calentaron a 110°C y a continuación se mantuvieron con agitación a la misma temperatura durante 35 minutos. Después de esto, el recipiente se enfrió a 95°C, se puso en contacto con la atmósfera y se mantuvo sin agitación a la misma temperatura durante 18 horas. A continuación el líquido extracto caliente se neutralizó a un pH 8,5-9,0 por medio de burbujear CO_2 a través del líquido extracto y se filtró en caliente sobre una capa de coadyuvante de filtración de Perlite con vacío aplicado. Después de filtrar la cantidad total, la torta de filtración se lavó con agua caliente que se añadió al filtrado. A continuación el filtrado total se enfrió a la temperatura ambiente y se precipitó con isopropanol del 80% (peso/peso), también a la temperatura ambiente, usando la relación en volumen de aproximadamente 1:3. El precipitado fibroso se separó, se prensó y se lavó ahora con isopropanol del 60% (peso/peso) y con una tercera parte de la cantidad usada originalmente. A continuación el precipitado lavado se prensó de nuevo y se secó en una vitrina de secado provista de aire de secado en circulación a 60-70°C, hasta que estuvo seco. Después de esto, se pesó, se midió el contenido en materia seca y el resto del material se sometió a molienda para obtener un polvo que pasa un tamiz de 250 micrómetros (US N° 60 ó DIN 24). El polvo que se obtiene se denominó “Co-ex RC” y tenía un contenido en materia seca de aproximadamente 95% (peso/peso).

Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 3,6. Se advierte que los “grados kappa” de la “RC-kappa” son aproximadamente iguales a los correspondientes del co-extracto. Los rendimientos totales de los dos procedimientos comparados parecen ser iguales.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3

Ejemplo N°	Fracción	Rendimiento en carragenano sobre el alga % (peso/peso) (contenido en materia seca)	Grados de viscosidad Lambda		Grados Kappa	
			Agua a 75°C °λ (wah)	Leche a 20°C °λ (mic)	índice de gelificación en leche ° MIG-R	Viscosidad en leche chocolateada °CAM
2 (ensayo N° 94/63B con GSK)	SRC-kappa	60,5			74,3	150
	Lambda	11,5	17,4	71		
	RC-kappa	43,7			100,2	196
	Total RC	55,2				
	Co-extracto	55,2			107	202
3 (ensayo N° 65/75 con GBL-10)	SRC-kappa	Sin datos			Sin datos	Sin datos
	Lambda	12,4	31,1	109		
	RC-kappa	29,7			87	188
	Total RC	42,1				
	Co-extracto	44,1			64	163
4 (ensayo N° 65/75 con GBL-8)	SRC-kappa	Sin datos			Sin datos	Sin datos
	Lambda	12,8	29,8	100		
	RC-kappa	28,7			92	169
	Total RC	41,5				
	Co-extracto	41,5			58	147

* sobre la base de materia seca

Tabla 3 (Continuación)

Ejemplo N°	Fracción	Rendimiento en carragenano sobre el alga % (peso/peso) (contenido en materia seca)	Grados de viscosidad Lambda		Grados Kappa	
			Agua a 75°C °λ (wah)	Leche a 20°C °λ (mic)	Índice de gelificación en leche ° MIG-R	Viscosidad en leche chocolateada °CAM
5 (ensayo N° 94/63B con GSK)	SRC-kappa	Sin datos			Sin datos	Sin datos
	Lambda	7,1	17,0	34		
	RC-kappa	28,0			93	177
	Total RC	35,1				
Co-extracto	42,1				80	140
6 (ensayo N° 65/75 con GBL-10)	SRC-kappa	49,9			90	83
	Lambda	12,5	13,1	43		
	RC-kappa	21,8			190	172
	Total RC	34,3				
Co-extracto	37,6				149	163
7 (ensayo N° 65/75 con GBL-8)	SRC-kappa	67,8			172	123
	Lambda	10,6				
	RC-kappa	34,3			205	181
	Total RC	44,9				
Co-extracto	37,2				194	249

* sobre la base de materia seca

Tabla 3 (Continuación)

Ejemplo N°	Fracción	Rendimiento en carragenano sobre el alga & (peso/peso) (contenido en materia seca)	Grados de viscosidad Lambda		Grados Kappa	
			Agua a 75°C °λ (wah)	Leche a 20°C °λ (mic)	Índice de gelificación en leche ° MIG-R	Viscosidad en leche chocolateada °CAM
8 (ensayo N° 94/63B con GSK)	SRC-kappa	39,5			68	145
	Lambda	21,6	54			
	RC-kappa	26,7			80	159
	Total RC	48,3			45	115
	Co-extracto	46,2			46,7	108
9 (ensayo N° 65/75 con GBL-10)	SRC-kappa	53,5				
	Lambda	13,8	74			
	RC-kappa	38,1			67,7	144
	Total RC	51,9			107	202
	Co-extracto	55,2			44	97
10 (ensayo N° 65/75 con GBL-8)	SRC-kappa	51,0				
	Lambda	14,5	100			
	RC-kappa	33,6			64	134
	Total RC	48,1			sin datos	sin datos
	Co-extracto	sin datos				

* sobre la base de materia seca

ES 2 284 965 T3

Ejemplo 3

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 2 con las excepciones siguientes: el alga usada es GBL-10. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 6,8. Se advierte aquí que los “grados kappa” de la RC-kappa son considerablemente más elevados que los grados del co-extracto. Los rendimientos totales de los dos procedimientos comparados parecen ser aproximadamente iguales.

Ejemplo 4

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 2 con las excepciones siguientes: el alga usada es GBL-8. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 6,8. Se advierte aquí que los “grados kappa” de la RC-kappa son considerablemente más elevados que los grados del co-extracto. Los rendimientos totales de los dos procedimientos comparados parecen ser aproximadamente iguales.

Ejemplo 5

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 2 con las excepciones siguientes: el alga usada es GNL. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 4,4. Se advierte aquí que los “grados kappa” de la RC-kappa son considerablemente más elevados que los grados del co-extracto. El rendimiento total del procedimiento de la invención es más bajo que el del procedimiento tipo convencional. Esto se podría explicar por la elevada demanda de este tipo de alga para concentración de sal elevada durante el tratamiento alcalino (y preferiblemente basado en KCl en vez de NaCl) como se ilustra en las Figuras 2 y 3: una disolución (y pérdida) de carragenano, presumiblemente de carragenano lambda, puede haber tenido lugar durante la etapa de dilución después del tratamiento alcalino. También pueden haber surgido problemas de la integridad del alga marina durante las etapas de la extracción de la fracción lambda, lo que da lugar a un contenido de carragenano kappa en la fracción lambda según se indica mediante un diagrama de infrarrojo de la fracción lambda (absorción a 930 cm^{-1}) y dando lugar posiblemente a un grado lambda relativamente bajo (efecto espesante en la leche fría), véase la Tabla 3.

Ejemplo 6

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 3 con las excepciones siguientes: el alga usada es Chondrus PEI. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 2,5. Se advierte aquí que los “grados kappa” de la RC-kappa son algo más elevados que los grados del co-extracto. Los rendimientos totales de los dos procedimientos comparados parecen ser aproximadamente iguales.

Ejemplo 7

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 3 con las excepciones siguientes: el alga usada es Chondrus NS y la temperatura del líquido de extracción de la fracción lambda era de 25°C . Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 2,7. Se advierte aquí que los “grados kappa” de la RC-kappa son más bien comparables con los grados del co-extracto. El rendimiento total del procedimiento de la invención es más elevado que el del procedimiento tipo convencional. Esto se podría explicar por una elevada contaminación de la fracción lambda (sales coprecipitadas) como se indica también por los análisis químicos. Esto se apoya en el hecho de no se pueden medir en la práctica ningún grado de viscosidad sobre la muestra de fracción lambda.

Ejemplo 8

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 4 con las excepciones siguientes: se usó disolución del 24% (peso/volumen) de KCl durante la modificación alcalina en vez de disolución de NaCl del 23% (peso volumen) + 1% (peso/volumen) de KCl y la temperatura del líquido de extracción de la fracción lambda era de 40°C en vez de 30°C . Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 2,4 que es mucho más bajo que el factor de hinchamiento de 6,8 que se obtuvo en el Ejemplo 4, y refleja el predominio de los iones k^{+} . Este es un aspecto importante cuando se contempla el uso de un sistema de recuperación en contra-corriente por la acumulación de concentraciones de sal en la etapa de reacción (véase la Solicitud de Patente en tramitación del Solicitante N° WO...). Como en el Ejemplo 4, aunque usando otro lote de GBL-8, se advierte aquí que los “grados kappa” de la RC-kappa son considerablemente más elevados que los grados del co-extracto. El rendimiento total de los dos procedimientos comparados parece ser aproximadamente igual. En este ensayo se obtuvo un rendimiento en fracción lambda excepcionalmente elevado que asciende al 45% del total, sin embargo, los “grados lambda” obtenidos eran inferiores a los del Ejemplo 4. Se advierte que el predominio del ion K^{+} en este ensayo parece no tener un efecto de inhibición sobre el rendimiento de extracción de la fracción lambda total.

Ejemplo 9

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 2 con las excepciones siguientes: se usó disolución del 1% (peso/volumen) de NaOH durante la modificación alcalina en vez de disolución del 5% (peso volumen) de NaOH. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 3,0 que es comparable al del Ejemplo 2. Se observó que la integridad del alga a través de todo el procedimiento era satisfactoria. En comparación con el Ejemplo 2, y usando el mismo lote de GSK, se advierte que los “grados kappa” del RC-kappa y del SRC-kappa son considerablemente más bajos, debido a la incompleta modificación alcalina obtenida por el uso de disolución de NaOH de sólo el 1,5% para la modificación alcalina. Los rendimientos totales de los tres procedimientos comparados (ejemplos 2 + 9) parecen ser aproximadamente iguales. El rendimiento en fracción lambda y los “grados lambda” obtenidos eran aproximadamente iguales a los obtenidos en el Ejemplo 2.

Ejemplo 10

Este ejemplo sigue estrechamente el procedimiento que se describió para el Ejemplo 3 con las excepciones siguientes: se usó disolución del 1,5% (peso/volumen) de NaOH y de 16% (peso/volumen) de KCl + disolución del 8% (peso/-volumen) de NaCl durante la modificación alcalina en vez de disolución del 5% (peso/volumen) de NaOH y 23% (peso/-volumen) de NaCl + 1% (peso/volumen) de KCl. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El factor de hinchamiento de la SRC-kappa húmeda antes de la extracción de la fracción lambda era de 2,5 que es mucho más bajo que el factor de hinchamiento de 6,8 que se obtenía en el Ejemplo 3, y refleje el predominio de los iones K^+ . La integridad del alga a través del procedimiento se observó que era satisfactoria, En comparación con el Ejemplo 3, aunque no usando el mismo lote de GBL-10, se advierte que los “grados kappa” del RC-kappa son considerablemente más bajos, debido a la incompleta modificación alcalina obtenida por el uso de disolución de NaOH de sólo el 1,5% para la modificación alcalina. Los rendimientos totales de los tres procedimientos comparados (ejemplos 2 y 9) parecen ser aproximadamente iguales. El rendimiento en fracción lambda y los “grados lambda” obtenidos eran aproximadamente iguales a los obtenidos en el Ejemplo 3.

Ejemplo 11

Como se indicó en los Ejemplos 9 y 10, se produce alguna reducción en los “grados kappa” para las algas ensayadas cuando la concentración del álcali usado para el procedimiento de modificación alcalina se reduce desde el 5% (peso/volumen) a 1,5 (peso/volumen). Dicha reducción puede ser deseada en ciertas aplicaciones ya que está a menudo contrabalanceada por la mejora de las propiedades organolépticas, conocidas por ejemplo como “cuerpo” y “sensación gustativa”. Presumiblemente, la reducción mencionada se debe a la incompleta des-sulfatación de C-6 del monómero de α -D galactosa que forma parte de las unidades repetitivas de las cadenas de carragenano híbrido kappa-iota. Cabría esperar una similarmente reducida des-sulfatación en C-6 del monómero correspondiente que forma parte de las cadenas de carragenano lambda para proporcionar una reducción en la expansión molecular en disolución, tal como provisionalmente se refleja en el parámetro λ (wah). Véase la Tabla 3. De hecho, cuando se comparan el Ejemplo 9 con el Ejemplo 2 y el Ejemplo 10 con el Ejemplo 3, dicha reducción está en verdad indicada, sin embargo, ella no es aparentemente espectacular. El otro parámetro λ (mic) que está relacionado con el efecto de espesamiento instantáneo en leche fría no muestra, sin embargo, un cambio correspondiente.

A la luz de las indicaciones mencionadas anteriormente, se ensayó una serie de de concentraciones diferentes del álcali (NaOH) usado para el procedimiento de modificación alcalino sobre dos pequeños lotes adquiridos comercialmente, de plantas tipo lambda Gigartina clasificadas manualmente: GSK-1 y GSL-1. El procedimiento experimental era siguiendo las etapas generales como perfiladas en el Ejemplo 2 y se describe brevemente a continuación.

Tratamiento alcalino

Se prepararon los líquidos de tratamiento alcalino como disoluciones madre, todos con 23% (peso/volumen) de NaCl y 1% (peso/volumen) de KCl pero que tienen una gama de concentraciones diferentes de NaOH: véase la Tabla 4. (Nota: en el caso de 0% de NaOH, el pH del líquido de tratamiento se ajustó al comienzo del procedimiento a pH 9,5 por medio de Na_2CO_3 para prevenir la degradación de los carragenanos). En primer lugar se disolvió el NaOH a temperatura elevada y a continuación se disolvieron las sales. De las disoluciones que se mantuvieron conservadas a temperatura ambiente, una cantidad adecuada se calentó a 63°C en un recipiente de cocción y aproximadamente 17 litros de la misma se depositó en el “reactor”. El reactor era un recipiente de cocción provisto con una camisa de vapor de agua controlado con un termostato con un volumen total de aproximadamente 20 litros, y provisto de un agitador y una salida en el fondo cónica con su válvula.

Una cantidad de 450 g de algas secas tipo lambda (75-80% de materia seca) se transfirió al reactor y se empapó completamente en el líquido. Posteriormente, se ajustó el nivel de líquido hasta 18 litros por medio de líquido alcalino adicional. El tiempo del tratamiento alcalino era de 2,5 horas durante las cuales los contenidos del reactor se agitaron ocasionalmente y la temperatura se mantuvo constante a 60°C \pm 1°C.

ES 2 284 965 T3

Después de la terminación del tiempo de tratamiento, el líquido de tratamiento se diluyó y se enfrió de la manera siguiente: 10,8 litros del líquido de tratamiento se extrajeron de la válvula del fondo y se desechó. Después de esto, el resto del líquido de tratamiento se extrajo, se diluyó con 10,8 litros de agua del grifo fría a 10°C y se devolvió al reactor. Los contenidos del reactor se mezclaron y se permitieron reposar, sin calentamiento, durante un período de tiempo de 20 minutos durante los cuales los contenidos del reactor se agitaron ocasionalmente.

El líquido de tratamiento diluido se extrajo y se desechó mientras el alga tratada húmeda se conservó en el reactor.

Extracción de la fracción lambda y tratamiento

Se preparó un líquido de lavado/extracción con 1,0% (peso/volumen) de KCl en agua del grifo y se calentó a aproximadamente 45°C. Una cantidad del líquido de lavado/-extracción se transfirió al reactor para alcanzar el nivel de 18 litros y el agitador comenzó a su máxima velocidad. La extracción se continuó durante 20 minutos después de cuyo tiempo el líquido se extrajo del reactor y se conservó mientras que el alga tratada húmeda se mantuvo en el reactor.

La segunda y tercera etapas de lavado/extracción se realizaron como se describió anteriormente, usando líquido de lavado/extracción nuevo y finalmente, todas las tres partes de líquido de extracción agotado se vertieron finalmente juntas en una parte: el líquido de extracto lambda. El resto de alga tipo lambda extraída sólida se desechó.

El líquido del extracto lambda se trató finalmente a un polvo como se describe en el Ejemplo 2, y se midieron los “grados lambda” en cada muestra.

Los resultados se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 6. A partir de los datos obtenidos de dos algas diferentes se confirma claramente que la expansión molecular, como se refleja provisionalmente mediante el parámetro λ (wah), declina cuando la concentración del tratamiento alcalino se eleva, al menos en la región desde 0 hasta 2% (peso/volumen) de NaOH pero que el mismo llega a ser aproximadamente constante para concentraciones de NaOH entre 2 y 5% (peso/volumen).

El parámetro λ (mic) correspondiente muestra también un cambio en la región desde 0 y hasta 2% (peso/volumen) de NaOH y llega a ser aproximadamente constante para concentraciones de NaOH entre 2 y 5% (peso/volumen).

Esto significa con toda probabilidad, que se pueden usar incluso disoluciones alcalinas más fuertes (> 5% (peso/volumen) de NaOH) sin un impacto adicional significativo ni sobre la expansión molecular ni sobre el efecto de espesamiento en la leche fría, a la temperatura de tratamiento elegida de 60°C.

Es también claro de la figura 6 que el λ (wah) y el λ (mic) muestran tendencias inversas cuando han sido tratados en la región desde 0 y hasta 2% (peso/volumen) de NaOH, y también si se comparan entre las dos algas diferentes.

Se debe advertir que no está claro por esto cual es el parámetro de calidad indicativo de valor el más apropiado para la fracción lambda, si es el λ (wah) o el λ (mic) o algún parámetro totalmente diferente. O si existen diversos parámetros de calidad, siendo cada uno de ellos apropiado para aplicaciones específicas y, así, indicadores de valor útiles.

Estas observaciones sirven para mostrar que el método de la invención permite al usuario producir una serie de productos lambda diferentes potencialmente valiosos directamente a partir de tratamientos alcalinos diferentes de la mezcla de algas los cuales a su vez podrían proporcionar una serie de diferentes productos kappa potencialmente valiosos.

Cuando se examinan los “grados lambda” en la Tabla 3, se puede advertir una gran diversidad. Cuando se comparan con los datos del ejemplo presente (Tabla 4), se puede indicar una cierta diferencia en los niveles medios, en favor de las plantas lambda Gigartina clasificadas. Se desconoce en esta etapa, sin embargo, si esto se debe a sólo diferencias arbitrarias en los orígenes de la muestra de algas o si ellas pueden estar relacionadas con el procedimiento de fraccionamiento en planta piloto practicado de la invención.

ES 2 284 965 T3

TABLA 4

Prueba N°		86. GSK-lambda		88. GBL-lambda	
Prueba Sub N°	NaOH % (peso/volumen)	°λ			
		(wah)	(mic)	(wah)	(mic)
1	0	95,8	88	69,5	96
2	0,5	83,5	95	61,3	106
3	1	70,3	104	55,2	110
4	2	55,1	108	40,7	126
5	3	54,4	111	41,4	125
6	4	59,6	114	31,0	125
7	5	60,8	115	31,4	123

Ejemplo 12

En este ejemplo se trataron algas GSK en un procedimiento tipo por cargas similar al indicado en la Figura 5, sin embargo, el procedimiento comprendía una etapa de reacción, cuatro etapas de recuperación, y sólo una etapa de lavado en contracorriente (no mostrada en la Figura 5). El reactor tenía un volumen de 6 m³ y cada uno de los depósitos de almacenamiento tenía un volumen de 20 m³. La temperatura del medio de reacción era de 60°C, la concentración de álcali era del 5% (peso/volumen) de NaOH y el tiempo de tratamiento se varió entre 1 y 3 horas durante la prueba. Otros valores de parámetros desde la situación de puesta en marcha se muestran en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Concentraciones a la puesta en marcha de diversos depósitos de almacenamiento (% (peso/volumen))			
Depósito de almacenamiento	NaOH	NaCl	KCL
Depósito de almacenamiento del medio de reacción	5	29	1
Depósito tampón de disolución salina agotada	4,4	29	1
Primer depósito de almacenamiento de recuperación de la disolución salina	3,5	23	1
Segundo depósito de almacenamiento de recuperación de la disolución salina	2,6	18	1
Tercer depósito de almacenamiento de recuperación de la disolución salina	1,7	12	1
Cuarto depósito de almacenamiento de recuperación de la disolución salina	0,8	6	1
Depósito de almacenamiento del líquido de lavado	0	0	1

ES 2 284 965 T3

Procedimiento de prueba

La reacción heterogénea

5 400 kg de algas GSK (70 - 75% de sólidos) se introdujeron en un reactor de tambor rotatorio perforado y el reactor se llenó con disolución del 5% (peso/volumen) de NaOH procedente del depósito que contiene el medio de reacción. La reacción procedió en 1-3 horas durante cuyo tiempo la temperatura se mantuvo a 60°C.

10 Después de la terminación del tiempo de reacción la disolución salina agotada se bombeó en un depósito tampón a partir del cual era transferida, a intervalos, a un depósito de mezcla en el que se añadía nuevos gránulos de NaOH y líquido de recuperación de la disolución salina antes de ser finalmente transferida de vuelta al depósito de almacenamiento del medio de reacción. De este modo la disolución de álcali en el depósito de almacenamiento del medio de reacción se mantenía en 5,0% (peso/volumen).

15 *La recuperación de la disolución salina*

Primera etapa de recuperación de la disolución salina: El líquido procedente del primer depósito de almacenamiento de recuperación de la disolución salina, que se mantenía a aproximadamente 25°C. se llenó a continuación en el reactor hasta el nivel de 6000 litros. El tambor perforado estuvo rotando durante los 10 minutos del tiempo de contacto. A continuación parte de este líquido de recuperación de la disolución alcalina se transfirió aguas arriba al depósito de mezcla mencionado anteriormente para compensar la deficiencia de líquido creada por la absorción por las algas del medio de reacción, y el resto del líquido de recuperación de la disolución salina se recicló al depósito de la primera sección de recuperación de la disolución salina.

25 Segunda etapa de recuperación de la disolución salina: El líquido procedente del segundo depósito de almacenamiento de recuperación de la disolución salina que se mantenía a aproximadamente 20°C, se llenó en el reactor y se empleó de nuevo 10 minutos de tiempo de contacto bajo rotación. A continuación parte de este líquido de recuperación se transfirió aguas arriba al depósito de la primera sección de recuperación de la disolución salina para compensar la deficiencia de líquido creada allí, y el resto se recicló al depósito de la segunda sección de recuperación de la disolución salina.

La tercera y la cuarta etapas de recuperación de la disolución salina se realizaron de la misma manera que se describió para la segunda etapa de recuperación de la disolución salina.

35 *Las extracciones*

Después de terminar los procedimientos de recuperación de la disolución salina las algas se lavaron. Esto se efectuó mediante introducción de líquido procedente del depósito de almacenamiento del medio de extracción que se mantenía a aproximadamente 20°C, en el reactor hasta alcanzar el nivel de 6000 litros. El tambor perforado se mantuvo en rotación durante 20 minutos, mientras que se añadía en primer lugar hipoclorito de sodio y en segundo lugar ácido sulfúrico con el fin de conseguir el blanqueo y la neutralización a pH de aproximadamente 8,5 de la fracción de algas kappa y una descomposición de la fracción lambda en disolución. A continuación parte de este medio de extracción se transfirió aguas arriba al depósito de la cuarta sección de recuperación de la disolución salina para compensar la deficiencia de líquido creada allí, y el resto se bombeó para su drenaje.

45 *Tratamiento de la SRC-kappa*

Ciertas de las cargas de fracciones de SRC-kappa se cortaron a continuación en trozos y se sometieron a un secado con aire para obtener una humedad residual del 3-8%. El material secado se molió a un tamaño de partícula que permita su paso a través de un tamiz de malla de 250 micrómetros. El producto final se denomina SRC y tiene un contenido en agua residual de aproximadamente 5%.

Tratamiento de la RC-kappa

55 El resto de las cargas de fracción SRC-kappa húmeda se refinaron mediante extracción en agua a 95°C, filtración con Perlite para obtener un filtrado transparente, enfriamiento, gelificación mediante la introducción de KCl para obtener una concentración en el gel de aproximadamente 1% (peso/volumen) de KCl y prensado del gel para separar la mayor parte del contenido en agua del gel. La torta de prensado del gel se secó y se molió a un tamaño de partícula que permita su paso a través de un tamiz de 250 micrómetros. El producto final se denomina RC y tiene un contenido en agua residual de aproximadamente 5%.

Resultados

Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 6.

65

ES 2 284 965 T3

TABLA 6

Carga N°	Medio de reacción			Tipo de producto	Grado kappa
	Densidad g/ml	% de materia seca	Viscosidad a 25°C 12,5 cP		Base materia seca °CAM
1	1,21		6,5	RC	194
2				RC	
3	1,2		63	RC	
4				RC	
5				RC	
6				RC	218
7				RC	
8				SRC	
9				SRC	203
10				RC	
11				RC	
12	1,19		312	RC	219
13				RC	
14				RC	
15				RC	
16				RC	
17				SRC	130
18				RC	
19				RC	
20				RC	209
21	1,19	24,7	1600	RC	
22				RC	205
23				RC	
24				RC	
25				SRC	132

ES 2 284 965 T3

TABLA 6 (continuación)

Carga N°	Medio de reacción			Tipo de producto	Grado kappa
	Densidad g/ml	% de materia seca	Viscosidad a 25°C 12,5 cP		Base materia seca °CAM
26	1,2	27,9	6800	RC	147
27				SRC	
28				RC	
29				RC	
30				RC	
31				RC	
32				RC	
33				RC	
34				RC	
35				SRC	
					213
					197
					121

El rendimiento global de RC-kappa ascendió a aproximadamente 37% sobre las algas, sobre una base de materia seca. Las muestras tomadas del líquido de lavado agotado mostraron un contenido susceptible de precipitar en alcohol de aproximadamente 0,7% que en su mayoría consistía en carragenanos del tipo lambda.

Se advierte que la densidad es aproximadamente constante a través de la prueba, lo que indica que el nivel de concentración de soluto total definido por la situación de puesta en marcha se mantenía mayoritariamente durante la prueba, lo que indica esencialmente una situación de estado estacionario. Se advierte también que la viscosidad del medio de reacción tiene una tendencia alcista, presumiblemente debida en parte a la transferencia aguas arriba de parte del líquido de lavado agotado que contenía el carragenano tipo lambda.

Cuando se comparan los "grados kappa", medidos aquí como °CAM, con los datos obtenidos a partir del ejemplo 2 se advierte también que existe una buena consistencia. El lote de algas GSK usado en el Ejemplo 2 se usó también para la prueba presente.

Así, el ejemplo presente muestra, con las algas GSK como un ejemplo, que los principios ilustrados por los ejemplos 2-10 se pueden ejecutar en una gran escala en conjunción con un sistema de recuperación en contra-corriente (véase también la Solicitud de Patente en tramitación del Solicitante N° WO...) para obtener una acumulación de concentraciones de sal elevadas en la etapa de reacción y para el ahorro del consumo de álcali durante el procedimiento. Se muestra también que las calidades de producto que se obtienen de las fracciones kappa son comparables a las obtenidas en el Ejemplo 2 que se realizó en escala piloto.

La descripción anterior de la invención revela que es obvio que ella se puede variar de muchas maneras. Dichas variaciones no se pueden considerar una desviación del alcance de la invención, y todas de dichas modificaciones que son obvias a las personas especializadas en la técnica se consideran también comprendidas en el alcance de las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la fabricación de carragenanos a partir de algas que comprenden los carragenanos de la familia kappa y los carragenanos de la familia lambda, y en particular a partir de algas de dos componentes, en el que las algas se someten a:

10 1) una etapa de reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso que tiene una concentración de OH⁻ y una temperatura que permite la modificación en el grado deseado del precursor(es) de la familia kappa a los carragenano(s) de familia kappa de gelificación;

15 2) una etapa de separación para separar el material tratado sólido que contiene el carragenano(s) de la fase líquida;

3) una o más etapas de fraccionamiento, en las que el material de algas tratado sólido obtenido en 2) se trata con un medio de extracción acuoso con el fin de separar por lavado el exceso de álcali y para extraer el carragenano(s) de familia lambda; de tal manera que se obtenga una fracción sólida que comprende el carragenano(s) de familia kappa de gelificación y una fracción líquida que comprende el carragenano(s) de familia lambda;

20 4a) opcionalmente el secado y opcionalmente la molienda de la fracción sólida obtenida en 3) para obtener un carragenano kappa semirefinado (SRC-kappa); y/o

25 4b) opcionalmente la posterior extracción, purificación y aislamiento de la fracción sólida obtenida en 3) y/o en 4a) para obtener carragenano de familia kappa refinado (RC-kappa);

5) opcionalmente tratamiento adicional de la fracción líquida obtenida en 3), que comprende las etapas de purificación y de aislamiento para obtener carragenano de familia lambda refinado (RC-lambda);

30 6) opcionalmente posterior extracción, purificación y aislamiento del material sólido obtenido en 2) para obtener un mezcla refinada de carragenanos de familia kappa y de familia lambda (RC);

35 **caracterizado** porque el medio alcalino acuoso empleado en 1) tiene un contenido y composición de NaCl y/o KCl y opcionalmente otras sales no alcalinas, hasta una concentración de saturación, suficiente para esencialmente prevenir la desintegración de las algas y esencialmente prevenir la disolución del carragenano presente en el mismo.

40 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las algas a tratar comprenden una mezcla de especies de un sólo y de dos componentes.

3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 2, en el que la alga es una alga de dos componentes.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la alga pertenece a una de la familia Gigartinaeae o Phyllophoraceae del orden de las Gigartinales.

45 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la alga pertenece a una de los géneros Chondrus, Gigartina ó Iridaea.

50 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la alga pertenece a una de las especies *Chondrus crispus*, *Chondrus ocellatus*, *Gigartina radula*, *Gigartina chamissoi*, *Gigartina pistillata*, *Gigartina stellata*, *Gigartina acicularis* ó *Gigartina canaliculata*.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción líquida obtenida en la etapa 3) se somete adicionalmente a un tratamiento de modificación con álcali con anterioridad a ó durante la purificación y aislamiento en la etapa 5).

55 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción sólida obtenida en la etapa 3) se somete adicionalmente a un tratamiento de modificación con álcali con anterioridad a o durante el tratamiento posterior de la etapa 4).

60 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la alga a ser tratada comprende Chondrus NS y en el que el medio alcalino acuoso tiene una concentración de álcali de 0-12% (peso/volumen), calculada como NaOH, una concentración de KCl de 0-15% (peso/volumen), una concentración de NaCl de 0-20% (peso/volumen), u otra mezcla de sal y de concentración que proporcione un efecto supresor de la disolución equivalente, y a una temperatura de 40-90°C.

65 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la alga a ser tratada comprende Chondrus PEI y en el que el medio alcalino acuoso tiene una concentración de álcali de 0-12% (peso/volumen), calculada como NaOH, una concentración de KCl de 0-15% (peso/volumen), una concentración de NaCl de 0-20% (peso/volumen), u otra mezcla

ES 2 284 965 T3

de sal y de concentración que proporcione un efecto supresor de la disolución equivalente, y a una temperatura de 40-90°C.

5 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la alga a ser tratada comprende GSK y en el que el medio alcalino acuoso tiene una concentración de álcali de 0-12% (peso/volumen), calculada como NaOH, una concentración de KCl de 0-15% (peso/volumen), una concentración de NaCl de 0-25% (peso/volumen), u otra mezcla de sal y de concentración que proporcione un efecto supresor de la disolución equivalente, y a una temperatura de 40-90°C.

10 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la alga a ser tratada comprende GBL-8 y en el que el medio alcalino acuoso tiene una concentración de álcali de 0-12% (peso/volumen), calculada como NaOH, una concentración de KCl de 0-30% (peso/volumen), una concentración de NaCl hasta la saturación, u otra mezcla de sal y de concentración que proporcione un efecto supresor de la disolución equivalente, y a una temperatura de 40-90°C.

15 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la alga a ser tratada comprende GBL-10 y en el que el medio alcalino acuoso tiene una concentración de álcali de 0-12% (peso/volumen), calculada como NaOH, una concentración de KCl de 0-25% (peso/volumen), una concentración de NaCl de 0-30% (peso/volumen), u otra mezcla de sal y de concentración que proporcione un efecto supresor de la disolución equivalente, y a una temperatura de 40-90°C.

20 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la alga a ser tratada comprende GNL y en el que el medio alcalino acuoso tiene una concentración de álcali de 0-12% (peso/volumen), calculada como NaOH, una concentración de KCl hasta la saturación, una concentración de NaCl de 20% (peso/volumen) hasta la saturación, u otra mezcla de sal y de concentración que proporcione un efecto supresor de la disolución equivalente, y a una temperatura de 40-90°C.

25 15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las etapas 1), 2) y 3) se realizan en un único reactor que contiene las algas mediante suministrar y separar los líquidos a usar a y desde este reactor.

30 16. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-14, en el que las etapas 1), 2) y 3) se realizan en múltiples depósitos que contienen el medio alcalino acuoso y el medio de extracción acuoso respectivamente a través de los cuales se mueve el alga.

35 17. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el tratamiento de más de una carga de algas, en particular de algas secas, el cual método comprende además una serie de una o más etapas de recuperación de la disolución salina que implican una o más disoluciones de recuperación de la disolución salina entre la etapa 1) y la etapa 2, **caracterizado** porque el medio alcalino acuoso usado obtenido en 1) en una carga se vuelve a usar en 1) cuando se opera una carga posterior, y en el que para cada una de las etapas de recuperación de la disolución salina al menos parte de la disolución de recuperación de la disolución salina usada obtenida en una carga se vuelve a usar en una etapa que precede a esta etapa cuando se opera una carga posterior, y en el que el resto de dicha disolución de recuperación de la disolución salina usada obtenida en una carga se vuelve a usar en la misma etapa cuando se opera una carga posterior, permitiendo de este modo la recuperación del medio alcalino acuoso empleado en el método.

45 18. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acuoso en al menos uno de las etapas de fraccionamiento en 3) comprende una sal de potasio para el intercambio de los cationes unidos al polímero de carragenano con iones potasio.

50 19. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acuoso en al menos uno de las etapas de fraccionamiento en 3), comprende un agente de blanqueo, tal como por ejemplo hipoclorito y/o peróxido de hidrógeno con el fin de blanquear las algas.

55 20. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grado de modificación del precursor(es) de familia kappa es/son menos de la modificación completa.

60 21. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de OH⁻ necesaria para la modificación del precursor(es) de familia kappa se proporciona mediante el empleo de uno o más álcalis seleccionados de entre KOH, NaOH, Na₂CO₃, fosfatos de Na, K₂CO₃, fosfatos de K y amoniaco en el medio alcalino acuoso en 1).

65 22. Un método de acuerdo con la reivindicación 21, en el que la concentración de OH⁻ necesaria para la modificación del precursor(es) de familia kappa se proporciona mediante el empleo de NaOH y/o KOH, en el medio alcalino acuoso en 1).

23. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) y 6).

ES 2 284 965 T3

24. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) y 4a).

5 25. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) y 4b).

26. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) 4a) y 4b).

10 27. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) 4a) y 5).

15 28. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) 4b) y 5).

29. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que sólo se efectúan las etapas 1), 2), 3) 4a), 4b) y 5).

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**Fig. 1. GBL-10, integridad en disoluciones salinas
(incl. 5% NaOH + 1% KCl)
en función de la temperatura**

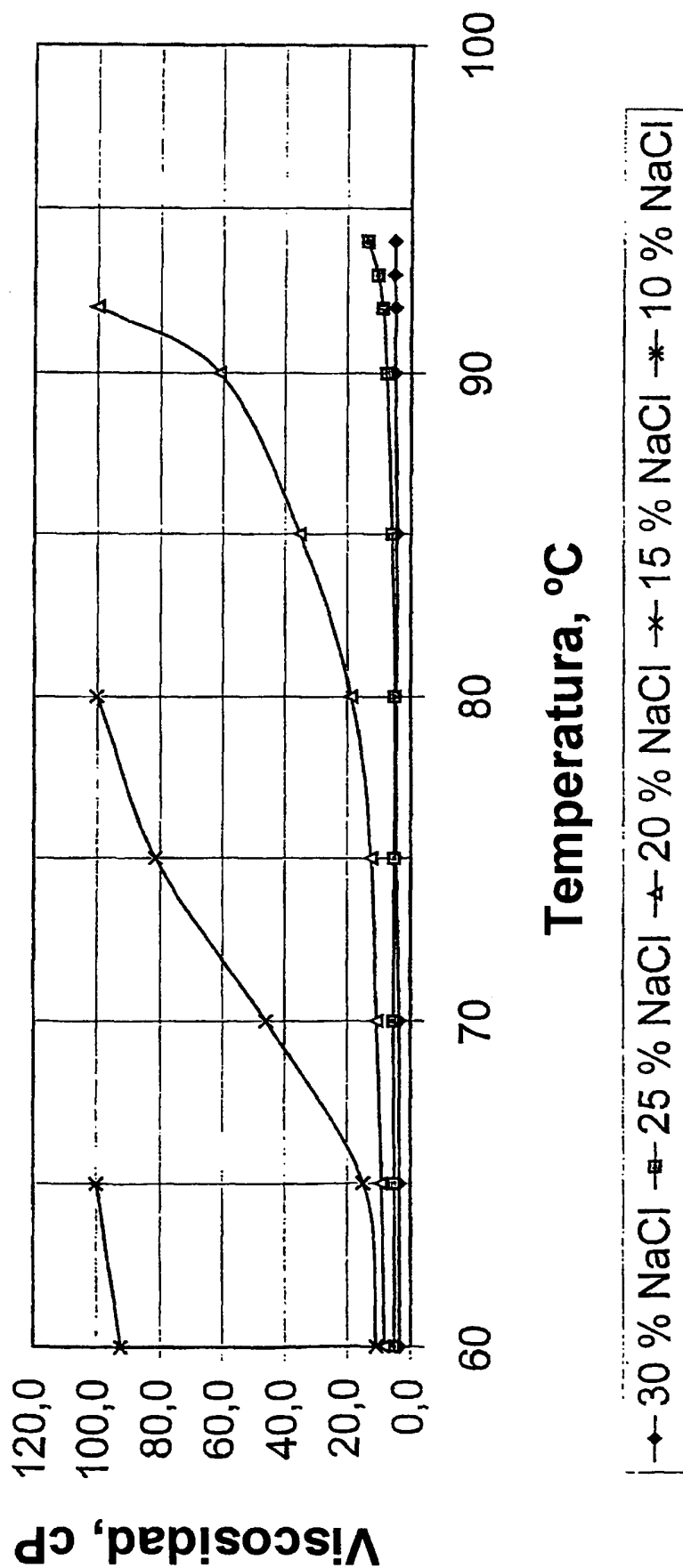


Fig. 2. Diagrama de fases para algas de dos componentes en 5% NaOH + 1% KCl + X% NaCl

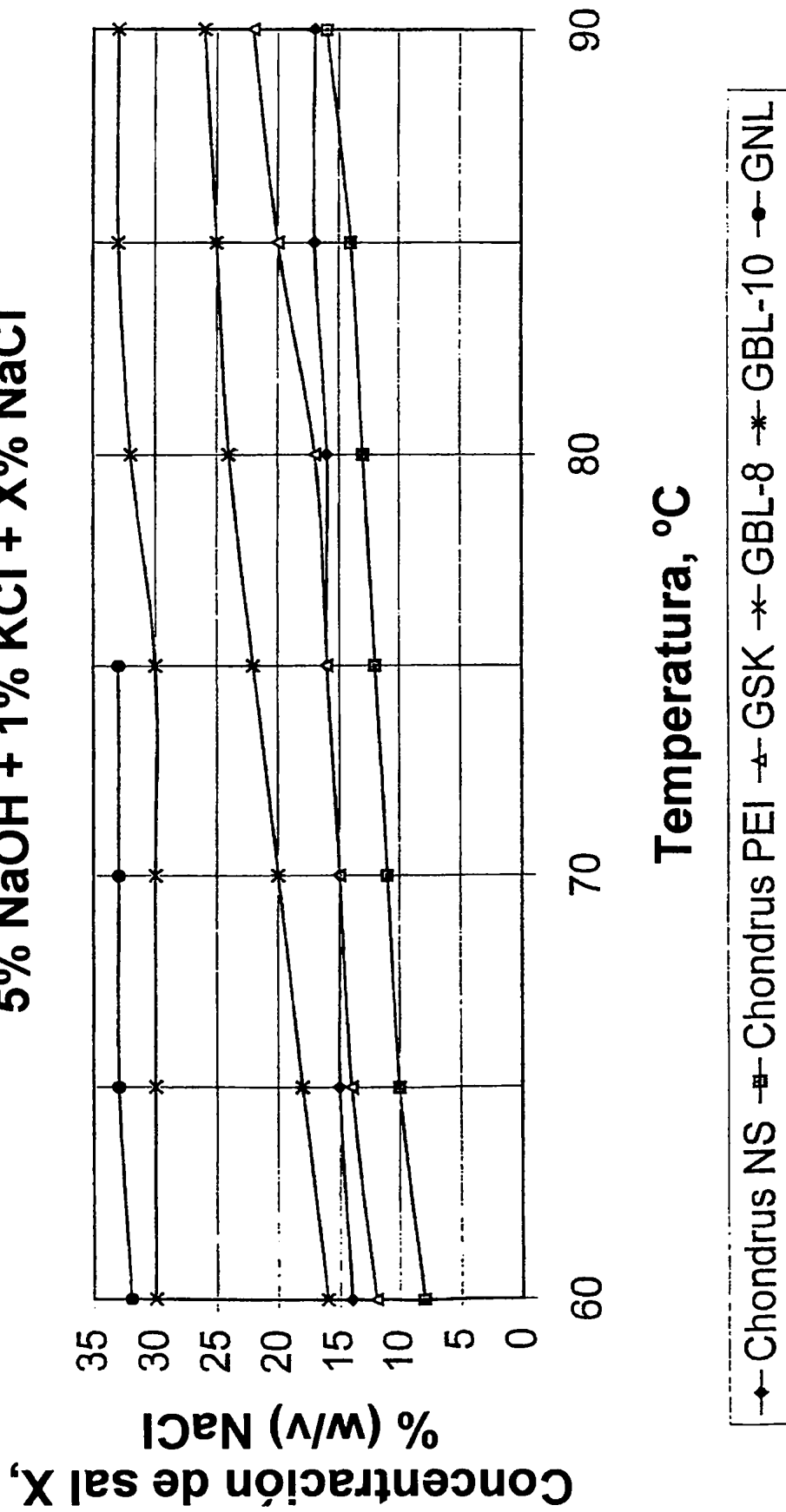
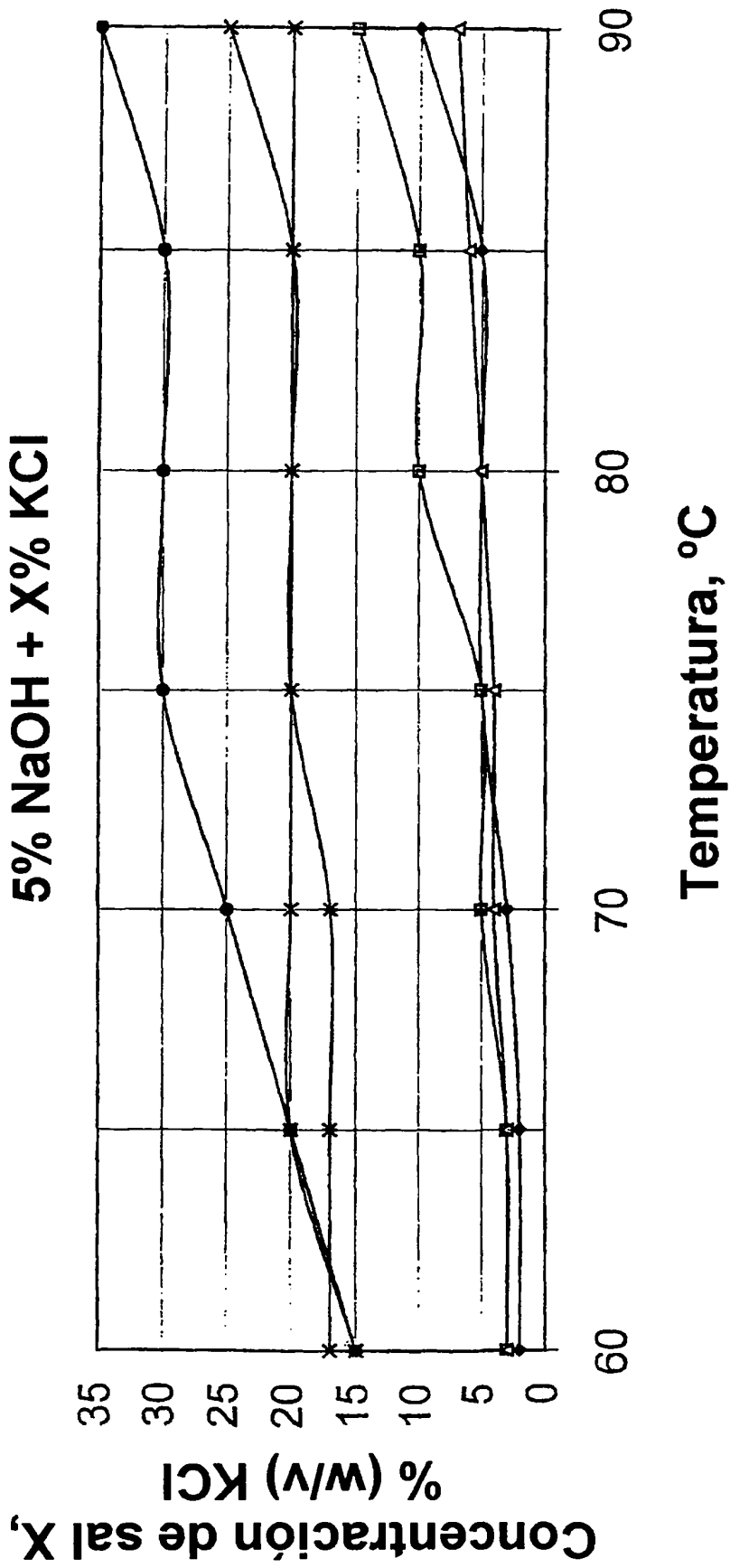


Fig. 3. Diagrama de fases para algas de dos componentes en 5% NaOH + X% KCl



—◆— Chondrus NS —■— Chondrus PEI —△— GSK —*— GBL-8 —*— GBL-10 —●— GNL

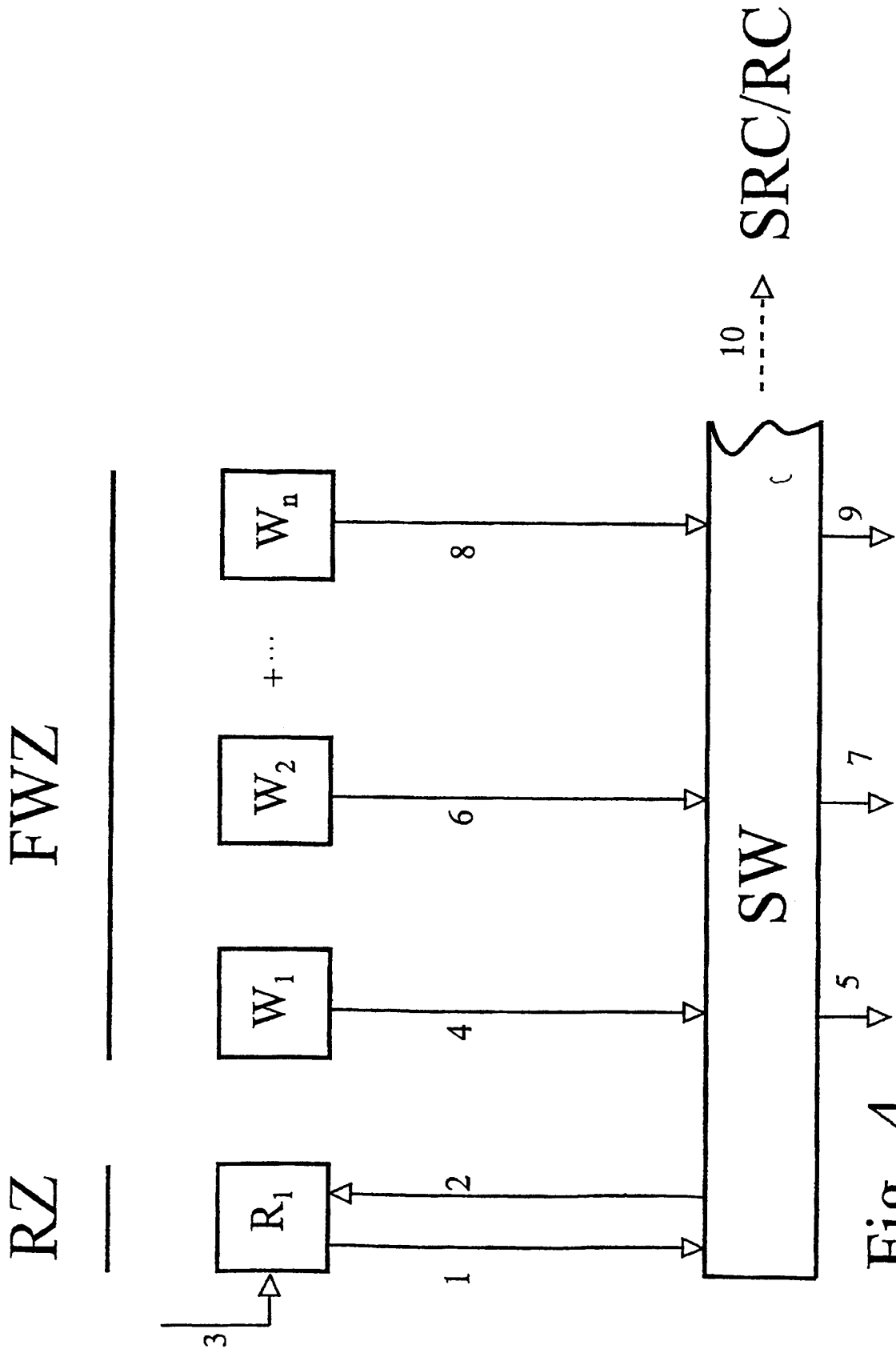


Fig. 4

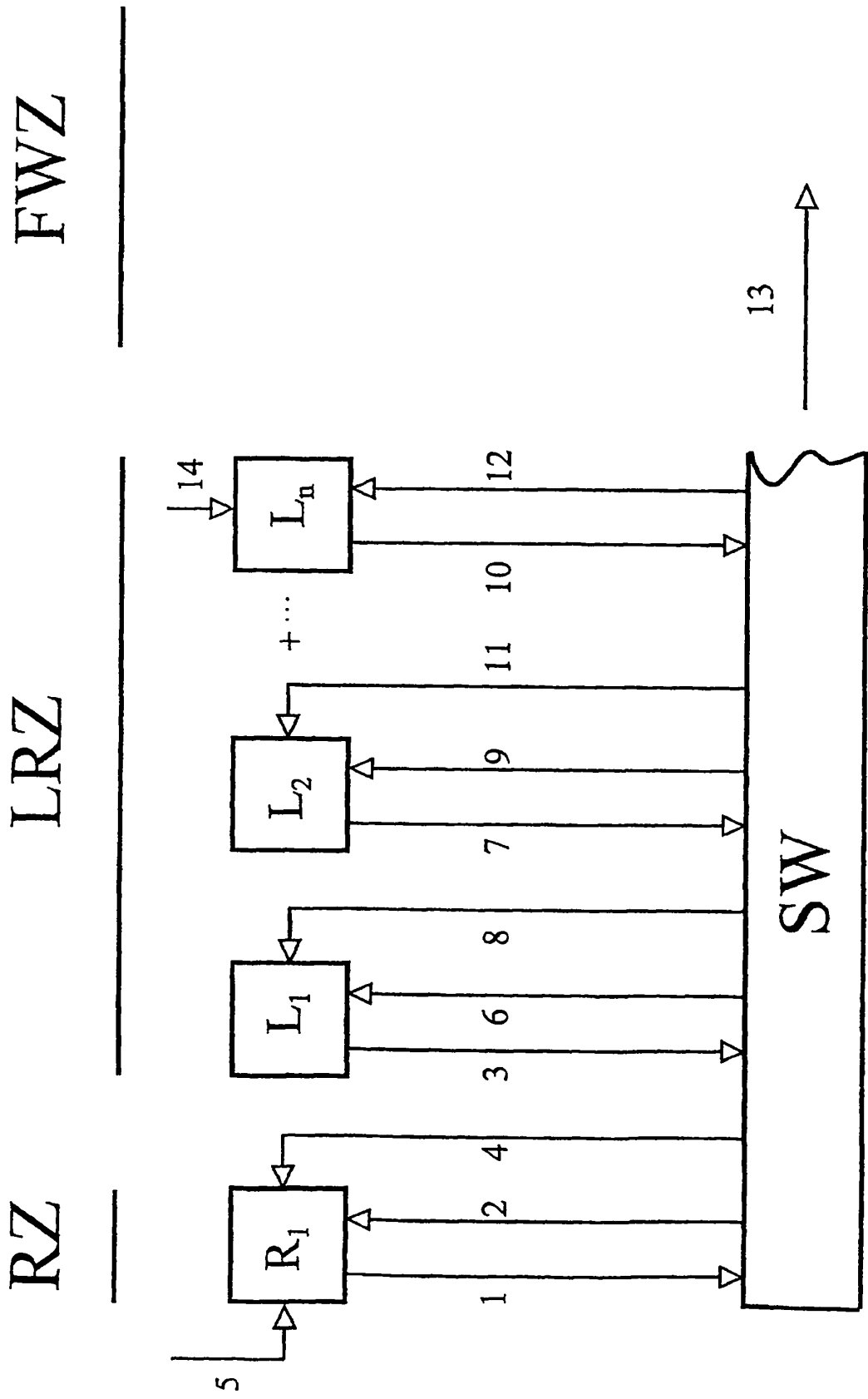


Fig. 5

Fig. 6. Comportamiento de viscosidad lambda en agua a 75°C (wah) y en leche a 20°C (mic) en función de la concentración del tratamiento alcalino (a 60°C, 2,5 horas)

