



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 986**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02790282 .4**

96 Fecha de presentación : **23.12.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1458763**

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

54 Título: **Procedimiento de fabricación de carrageninas heterogéneas con recuperación de álcali.**

30 Prioridad: **28.12.2001 DK 2001 01960**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2009

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

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

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de carrageninas heterogéneas con recuperación de álcali.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de carrageninas a partir de alga marina. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de carrageninas, en el que el alga marina, en particular alga marina seca, se procesa en un procedimiento que implica una reacción heterogénea, un procedimiento de recuperación que comprende una o más secciones de recuperación de lejías, opcionalmente un procedimiento de lavado y opcionalmente tratamiento convencional adicional, en el que al menos una parte del líquido que queda después del procesamiento del alga marina que entra en cada una de las secciones, se vuelve a usar de una forma específica cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente. El procedimiento de la invención proporciona ahorros sustanciales en el consumo de álcali usado en la reacción, así como una reducción en la cantidad de álcali en el efluente.

Antecedentes de la técnica

Las carrageninas comprenden una clase de hidratos de carbono polímeros que se pueden obtener por extracción de determinadas especies de la clase Rhodophyceae (algas marinas rojas). En una carragenina ideal, la cadena polímera está compuesta de monómeros A y B que alternan formando así unidades dímeras que se repiten. Sin embargo, en el alga marina bruta y por lo tanto en las carrageninas procesadas y purificadas también, esta regularidad a menudo se rompe por algunos restos de monómeros que tienen una estructura modificada.

Algunas carrageninas presentan características de hidrocoloide particularmente deseables en presencia de determinados cationes, y por lo tanto presentan propiedades útiles en una amplia variedad de aplicaciones. Por consiguiente, las carrageninas se usan como agentes gelificantes y modificadores de la viscosidad en alimentos así como en productos no alimenticios, tales como productos lácteos, caramelos de goma, mermeladas y confituras, alimentos para mascotas, cremas, lociones, ambientadores, geles, pinturas, cosméticos, dentífricos, etc.

En las aplicaciones mencionadas las carrageninas se usan en forma de un producto de carragenina refinado (CR) o en forma de un producto de carragenina semirrefinado (CSR) que contiene otros residuos de algas marinas.

Como se ha expuesto antes, las carrageninas comprenden monómeros A y B que alternan. Más específicamente, las carrageninas comprenden cadenas de restos que alternan de una D-galactopiranososa más o menos modificada en un enlace $\alpha(1\rightarrow3)$ y una D-galactopiranososa más o menos modificada en un enlace $\beta(1\rightarrow4)$, respectivamente. Los diferentes tipos de carrageninas se clasifican de acuerdo con su estructura ideal como se indica en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Carragenina	Resto unido en 3 (= B)	Resto unido en 4 (= A)
Beta (β)	Beta-D-galactopiranososa	3,6-anhidrogalactopiranososa
Kappa (κ)	Beta-D-galactopiranososa-4-sulfato	3,6-anhidrogalactopiranososa
Iota (ι)	Beta-D-galactopiranososa-4-sulfato	3,6-anhidrogalactopiranososa-2-sulfato
Mi (μ)	Beta-D-galactopiranososa-4-sulfato	galactopiranososa-6-sulfato
Ni (ν)	Beta-D-galactopiranososa-4-sulfato	galactopiranososa-2,6-disulfato
Lambda (λ)	Beta-D-galactopiranososa-2-sulfato (70%) y galactopiranososa (30%) (para Chondrus)	galactopiranososa-2,6-disulfato
Zeta (θ)	Galactopiranososa-2-sulfato (70%) y galactopiranososa (30%) (para Chondrus)	3,6-anhidrogalactopiranososa-2-sulfato
Xi (ξ)	Beta-D-galactopiranososa	2-Alfa-D-galactopiranososa-2-sulfato

ES 2 322 986 T3

Normalmente las cadenas polímeras provenientes de las algas marinas se desvían de la estructura ideal al tener irregularidades presentes, tales como por ejemplo restos solos dentro de la cadena que tienen un número mayor o menor de grupos sulfato. En algunas especies de algas marinas también hay presentes tipos de copolímeros (o tipos híbridos) de carrageninas que tienen dos secuencias que alternan, que representa cada una diferentes unidades dímeras de dos monómeros que se repiten. Por consiguiente, existe un amplio conjunto de diferentes materiales de carrageninas que tienen diferentes propiedades.

La extensión de la capacidad gelificante de los diferentes tipos de carrageninas está determinada, entre otros, por la cantidad de grupos hidrófilos en los anillos de galactopiranosos, el peso molecular, temperatura, pH y el tipo y concentraciones de sales en el disolvente con el que se mezcla el hidrocoloide.

Para fines de gelificación, fines organolépticos y de unión de agua, así como para fines de modificación de la textura y viscosidad, las carrageninas más interesantes y ampliamente usadas son las carrageninas kappa, iota, zeta y lambda. Estas no están todas presentes en el alga marina bruta, si no que algunas de ellas se obtienen por modificación con álcalis de carrageninas precursoras (carrageninas mi, ni y lambda, respectivamente) presentes en el alga marina bruta de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Por lo tanto, mediante tratamiento con álcali de algas marinas brutas se forma un enlace éter intramolecular en uno de los restos anulares en las unidades de dímeros del polímero de carragenina, proporcionando un carácter menos hidrófilo al polímero y por consiguiente haciendo que el polímero sea un agente gelificante más potente. Las propiedades gelificantes son producidas por las carrageninas que se organizan en una estructura terciaria helicoidal.

Las estructuras kappa y iota (y sus precursoras) difieren solo en un grupo sulfato, y de hecho se encuentran siempre en cierta cantidad en las mismas cadenas moleculares de un material de alga marina, y por esta razón este grupo de estructuras de carrageninas se denominan la “familia kappa” de estructuras de carrageninas. Sin embargo, existen algas marinas que proporcionan kappa/mi y respectivamente iota/ni casi puras, al igual que algas marinas que proporcionan copolímeros más equilibrados o “híbridos kappa/iota”.

De la misma forma siempre se encuentran las xi y lambda (y su estructura modificada, zeta después de procesamiento) en diferentes materiales de algas marinas que dan lugar a la denominada “familia lambda” para este grupo de estructuras de carrageninas.

Mientras que las carrageninas lambda y zeta aisladas son solubles en agua en la mayoría de las condiciones de temperatura y concentración de sales, las carrageninas kappa y iota, en la forma de sal de potasio, son insolubles en agua fría. Todas las carrageninas anteriores son solubles en agua caliente. Las carrageninas kappa y iota son capaces de formar geles en presencia de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} y NH_4^+ . Por otra parte, las carrageninas lambda y zeta no forman geles.

Algunas especies o poblaciones de algas marinas rojas disponibles en el comercio contienen solo un tipo de carragenina (y su precursor). Estas se denominan “algas marinas de un componente” en la presente solicitud. El alga marina *Eucheuma cottonii* (también conocida en la bibliografía científica como *Kappaphycus alvarezii* (Doty)) disponible en el comercio, pertenece a esta categoría que contiene solo una familia de carrageninas, la “familia kappa”.

Otros ejemplos de algas marinas de un componente disponibles en el comercio son *Eucheuma spinosum* (conocidas también en la bibliografía científica como *Eucheuma denticulatum*), *Hypnea* spp. y *Furcellaria* spp.

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

En la presente solicitud, la expresión “carragenina gelificante” se usará para aquellos tipos de carrageninas que son capaces de formar geles. Por lo tanto, la familia kappa de carrageninas son “carrageninas gelificantes”, mientras que la familia lambda de carrageninas no lo son. La expresión “precursor de carragenina gelificante” en la presente solicitud indica un precursor de carragenina que se convierte en gelificante después de modificación con álcali. Por lo tanto el propio precursor puede no ser gelificante.

Tradicionalmente, las carrageninas se han fabricado por procedimientos de extracción. Así pues, después de lavado, el alga marina se somete a una extracción con agua a alta temperatura. El extracto líquido después se purifica por centrifugación y/o filtración. Después de esto, el hidrocoloide se obtiene por evaporación del agua o por precipitación selectiva por una sal de potasio o por un alcohol, tal como isopropanol. Este procedimiento de fabricación proporciona un producto puro y concentrado, pero tiene un alto coste de producción.

El documento US 2.811.451 (Tjoa) describe un tratamiento de algas marinas en el que el alga marina primero se aclara y tritura y se extrae con agua (neutra, ácida o alcalina). Por extracción a diferentes temperaturas, se obtienen hidrocoloides con diferentes propiedades. Los extractos obtenidos se pueden usar como tales o se pueden procesar más para obtener un hidrocoloide en polvo.

En el documento US 3.094.517 (Stanley) se describe un procedimiento homogéneo típico para preparar carragenina. El procedimiento implica el uso de un álcali, preferiblemente hidróxido de calcio. Se ha demostrado que es especialmente eficaz un exceso de hidróxido de calcio, que puede alcanzar de 40% a 115% en peso del carragenina presente en el alga marina. Después, la mezcla de alga marina y álcali se calienta a temperaturas en el intervalo de 80°C a 150°C, durante un periodo de 3-6 horas. El exceso de álcali se puede recuperar para volver a usar, después de lo cual se añade un adyuvante de filtración y se lleva a cabo la filtración por cualquier tipo de equipamiento adecuado mientras la mezcla todavía está caliente. El extracto filtrado después se neutraliza usando cualquier ácido adecuado. Cuando se filtra, el extracto se seca en tambor, se seca por atomización o se coagula con alcohol. Cuando se usa la precipitación con alcohol, el coagulado resultante se seca usando métodos convencionales.

Rideout *et al.* en el documento US 5.801.240 se refieren a un método de la técnica anterior para la producción de carragenina semirrefinada o bruta, y el documento US 5.801.240 se refiere a mejoras para este procedimiento. El método de Rideout *et al.* implica una serie de etapas: primero el alga marina bruta se limpia y separa. Después, el alga marina limpia y separada se aclara a temperatura ambiente con agua nueva o un lavado de hidróxido potásico reciclado. El alga marina después se pone en una disolución de cocción de hidróxido potásico a 60-80°C (2 horas con KOH al 12% en peso o 3 horas con KOH al 8% en peso) para modificar la carragenina y disolver algunos de los azúcares solubles en álcali. Después de la cocción, se saca el alga marina y se drena, y después se pasa por una serie de etapas de lavado para reducir el pH, eliminar por lavado el hidróxido potásico residual y disolver azúcares y sales. Finalmente, la carragenina semirrefinada resultante se pica, se seca y se muele. El procedimiento de la invención de Rideout *et al.* comprende además las etapas de controlar el avance de la reacción midiendo el potencial de oxidación-reducción y parando la reacción cuando se alcanza un equilibrio medido por un valor constante predeterminado de este potencial.

Por lo tanto, de acuerdo con la técnica anterior, al menos algunas carrageninas se pueden fabricar por un procedimiento homogéneo en el que la carragenina se pone en disolución, así como por un procedimiento heterogéneo, en el que la carragenina permanece sin disolverse. Sin embargo, en la industria de fabricación de las carrageninas, se prefiere el procedimiento heterogéneo puesto que este procedimiento no requiere grandes cantidades de agua para manejar los extractos muy viscosos de la carragenina, obtenidos cuando se disuelve la carragenina.

Por consiguiente, la forma más ampliamente usada para llevar a cabo un procedimiento heterogéneo de acuerdo con la técnica anterior es haciendo reaccionar alga marina húmeda con KOH en una disolución caliente, ya que el KOH proporciona de forma bastante eficaz la modificación con álcali de las carrageninas precursoras, así como la supresión de la solubilidad de la carragenina modificada, permitiendo así volúmenes de reacción bajos.

Por lo tanto, puesto que del KOH añadido son necesarios tanto el K^+ como el OH^- , no se puede optimizar el coste de la concentración de cada uno de ellos individualmente sin tener que añadir el ion necesario en forma de otra sal, lo que significa un coste extra.

Aunque el alga marina se seca antes del transporte debido a la preocupación del coste del transporte, el alga marina normalmente se suministra en un estado húmedo en la etapa de modificación con álcali en el procedimiento para la fabricación de CSR y CR, de acuerdo con los métodos de la técnica anterior, por lavado del alga marina. La razón de este lavado antes de la etapa de modificación con álcali, es que previamente se ha considerado ventajoso eliminar por lavado cualquier sal residual del alga marina. De esta forma también se eliminan por lavado los residuos de arena y otras materias contaminantes.

Un inconveniente del método de la técnica anterior que usa KOH como el álcali es que el KOH es un producto químico caro. Por lo tanto, de acuerdo con el método de la técnica anterior de Rideout *et al.*, véase antes, el KOH presente en el alga marina simplemente se elimina por lavado mediante una serie de etapas de lavado subsiguientes para obtener un producto de carragenina semirrefinado. También, en una realización preferida de este método de la técnica anterior de Rideout *et al.*, la etapa que sigue a la etapa de procesamiento con álcali es una etapa de neutralización ácida que usa, por ejemplo, HCl acuoso. Con esta forma de llevar a cabo el lavado, se excluye la recuperación del álcali. Otra consecuencia de esta no recuperación del álcali es que cantidades considerables de productos químicos antropogénicos terminarán en el efluente y por lo tanto muy probablemente también en el entorno.

Por consiguiente, sería deseable proporcionar un método para la fabricación de carrageninas en un procedimiento heterogéneo que tenga una configuración del procedimiento que permita un grado alto de recuperación del álcali usado para la modificación del precursor de carragenina en la reacción.

Ahora se ha encontrado que una configuración del procedimiento especial para la fabricación de carrageninas, que comprende una reacción heterogénea en la que el alga marina, en particular alga marina seca, se hace reaccionar en un medio alcalino acuoso, un procedimiento de recuperación que comprende una o más secciones de recuperación de lejías, opcionalmente lavado y tratamiento convencional adicional, permite un grado muy alto de recuperación del medio alcalino acuoso que queda después de la reacción, proporcionando así ahorros sustanciales en el consumo del álcali usado, así como ahorros en los costes de neutralización del efluente debido a la reducción de la cantidad de álcali en el efluente.

Breve descripción de la invención

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de carragenina(s) gelificante(s) en el que el alga marina que entra, en particular alga marina seca que contiene precursor(es) de carragenina gelificante y opcionalmente otro u otros tipos de carrageninas, se somete a

i) una reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso que tiene una concentración de álcali y una temperatura que permiten la modificación en la extensión deseada del precursor o precursores de carragenina gelificante a la o a las carrageninas gelificantes;

ii) un procedimiento de recuperación que comprende una o más secciones de recuperación de lejías para recuperar el medio alcalino acuoso usado en i), en cada una de las cuales el alga marina se pone en contacto con una disolución de recuperación de lejías;

iii) opcionalmente un procedimiento de lavado que comprende una o más secciones de lavado para eliminar por lavado el exceso de álcali;

iv) opcionalmente secado y molienda para obtener la carragenina semirrefinada (CSR);

v) opcionalmente además extracción, purificación y aislamiento para obtener la carragenina refinada (CR)

que se caracteriza porque el medio alcalino acuoso usado obtenido después de procesamiento del alga marina entrante en i), se vuelve a usar en i) cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente, y porque para cada sección en ii) al menos parte de la disolución de recuperación de lejías usada obtenida en una sección se vuelve a usar en la sección precedente cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente para compensar la deficiencia de medio alcalino creado en la etapa i), y en el que el resto de dicha disolución de recuperación de lejías usada obtenida en dicha sección, se vuelve a usar en la misma sección cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente, formando así un movimiento aguas arriba del medio alcalino acuoso usado en el procedimiento y permitiendo así la recuperación de dicho medio alcalino acuoso, y en el que se proporcionan opcionalmente medios para reducir el volumen del medio que se mueve aguas arriba, tales como medios de evaporación.

Una característica importante de la presente invención es que se crea una deficiencia de volumen del medio que se mueve aguas arriba. Este es el caso cuando el alga marina se usa en la reacción en un estado seco. Esta sequedad minimiza la dilución del medio de reacción alcalino acuoso pero, por otra parte, aumenta el hinchamiento del alga marina y por lo tanto la absorción de líquido cuando se pone en contacto con el medio alcalino acuoso en la etapa de reacción.

Este hinchamiento da como resultado una deficiencia o pérdida de volumen del medio alcalino acuoso en la etapa de reacción, pero, por otra parte, esta deficiencia hace que se puedan recargar estas partes aguas arriba con la disolución de recuperación de lejías usada de las secciones de recuperación de lejías aguas abajo, formando así un movimiento aguas arriba de álcali y una recuperación general del álcali. Se ha mostrado que la cantidad de álcali llevada fuera del sistema (la pérdida neta) se puede reducir en aproximadamente 50% mediante el método de la presente invención comparado con el método de la técnica anterior, una reducción que, entre otros, depende mucho del contenido de humedad residual del alga marina que entra que reducirá el tamaño de la corriente aguas arriba. Obviamente, también se obtienen reducciones del consumo de agua en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, debido al flujo aguas arriba de líquidos en el sistema. Otra forma de crear una deficiencia en el volumen del medio que se mueve aguas arriba es proporcionar medios para reducir el volumen del medio que se mueve aguas arriba, tales como medios de evaporación.

Otra característica importante de la presente invención es el grado de hinchamiento o “factor de hinchamiento” del alga marina cuando se sumerge en el medio acuoso en la etapa de reacción y en las secciones de recuperación de lejías subsiguientes. El factor de hinchamiento se define aquí como el peso del alga marina húmeda (drenada) que sale de la reacción dividido entre el peso como tal del alga marina seca antes de entrar en la reacción. La absorción de disolución alcalina de la etapa de reacción, causada por este hinchamiento y los procesos de difusión iónica, en términos generales significarán una pérdida de álcali que no será nunca contrarrestado completamente por la recuperación de álcali llevada a cabo por el movimiento aguas arriba del álcali en las secciones de recuperación de lejías. El factor de hinchamiento es diferente de un alga marina a otra, y depende del contenido de humedad residual y sales residuales en el alga marina, así como de la temperatura del medio líquido y sus tipos y concentraciones de solutos. Por lo tanto, el factor de hinchamiento para un alga marina disminuye al aumentar la concentración de sal del medio y puede disminuir de

forma más fuerte cuando el tipo de ion presente en el medio tiene además un efecto de supresión de disolución de carrageninas específico, como es lo más común en el caso de los iones K^+ .

Un efecto adicional del procedimiento de acuerdo con la presente invención es que no solo el álcali, si no también otros iones, p. ej., iones procedentes del alga marina (en el caso del alga marina seca, debido parcialmente a no lavar el alga marina antes de la etapa de modificación con álcali), se concentrarán aguas arriba en el procedimiento. En este contexto debe mencionarse que en especial, la presencia de iones potasio en una concentración moderada o alta en los líquidos en el sistema es una situación muy beneficiosa, ya que los iones potasio se pueden unir a los polímeros de carragenina y formar hidrocoloides muy gelificantes y por lo tanto insolubles. Por lo tanto, el concepto de no lavar el alga marina antes de la etapa de reacción contribuye a conservar las sales que acompañan al alga marina incluyendo los iones potasio en el sistema.

Sin embargo, también se concentrarán otros iones distintos del K^+ presentes en el alga marina no lavada, aguas arriba en el sistema y esto también contribuirá a la no disolución de las carrageninas debido a la concentración de sales más alta de las disoluciones en las respectivas secciones así obtenidas. Debido a este efecto de concentración de sales en la disolución de las carrageninas del tejido del alga marina, la necesidad específica de una dosificación de K^+ añadida es mucho menor o está ausente, y por lo tanto existen más oportunidades para optimizar el coste de la concentración de OH^- individualmente. Por consiguiente, se encuentra que incluso el uso de otros álcalis, tales como NaOH en la reacción, hará que sea posible con más frecuencia un procedimiento heterogéneo debido a la concentración aguas arriba de los iones de supresión de la disolución.

En algunos casos puede ser incluso ventajoso añadir sales a los líquidos usados en la reacción o a las secciones de recuperación de lejías con el fin de proporcionar una concentración de sal de supresión de la disolución de carragenina mayor adicional al sistema y reducir el hinchamiento del alga marina en la o las secciones en cuestión. Dichos iones pueden comprender, p. ej., sulfatos y cloruros de sodio, potasio y/o calcio.

Se da una descripción más detallada de la idea de usar otros tipos de álcalis cuando se lleva a cabo la modificación con álcali en el procedimiento heterogéneo para la fabricación de carrageninas gelificantes en la solicitud de patente del solicitante en tramitación con la presente n° WO 2003/059996.

Breve descripción de los dibujos

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

La figura 1 representa un esquema de un ejemplo de una configuración del procedimiento de acuerdo con la presente invención. En esta configuración del procedimiento el alga marina se mueve de depósito a depósito que contiene cada uno el líquido con el que se va a poner en contacto el alga marina. Por consiguiente, la figura 1 representa un procedimiento de tipo discontinuo. En la fig. 1 (A) indica el alga marina que se mueve. (MA) representa el medio alcalino que se añade al depósito del medio de reacción (R_1). Las flechas curvadas representan el camino aguas abajo del alga marina que se mueve, y las flechas aguas arriba representan el movimiento del líquido usado (LU) por el depósito de la primera sección de recuperación de lejías (L_1) y el depósito de la segunda sección de recuperación de lejías (L_2). (LA_1) indica el depósito de la sección de lavado de la cual finalmente sale el alga marina. Se suministra líquido (L) a este depósito de la sección de lavado. Por lo tanto, la configuración del procedimiento de la fig. 1 comprende una etapa de reacción, dos secciones de recuperación de lejías y una sección de lavado.

La figura 2 representa un esquema de otro ejemplo de una configuración del procedimiento de la presente invención. En esta configuración del procedimiento, el alga marina se sitúa en un reactor y los líquidos con los que se va a hacer reaccionar el alga marina se transfieren a y desde este reactor. Esta configuración del procedimiento es, por consiguiente, también una configuración de tipo discontinua. Por lo tanto, en la fig. 2 el alga marina (A) está situada en el reactor (AM). Otra vez, (MA) indica el medio alcalino que se añade al depósito del medio de reacción (R_1). Los líquidos se transfieren desde los respectivos depósitos de almacenamiento, es decir, desde el depósito del medio de reacción (R_1), desde el depósito de la primera sección de recuperación de lejías (L_1), el depósito de la segunda sección de recuperación de lejías (L_2) y el depósito de la sección de lavado (LA_1) como se indica con las flechas. Después de cada adición, el líquido usado (LU) se recicla al depósito precedente respecto a su origen y/o al depósito desde el que se origina. Como en la figura 1, el líquido (L) es suministrado al depósito de la sección de lavado. Otra vez, la configuración del procedimiento, por consiguiente, comprende una etapa de reacción, dos secciones de recuperación de lejías y una sección de lavado.

La figura 3 representa un esquema de otro ejemplo más de una configuración del procedimiento de acuerdo con la presente invención. En esta configuración del procedimiento, el alga marina se procesa de una forma continua. Esta configuración comprende una sección de reacción, una serie de secciones de recuperación de lejías y dos secciones de lavado separadas. Por lo tanto, el alga marina (A) entra en la sección de reacción (SR) y se mueve por las secciones de recuperación de lejías (SRL) por la primera y segunda secciones de lavado (SL-1) y (SL-2) en una dirección, mientras que la fase líquida se transfiere en la dirección opuesta. En la segunda sección de lavado (SL-2) se suministra líquido de lavado nuevo (LLN). Este se descarta más tarde como líquido de lavado usado (LLU) y por lo tanto no participa en el movimiento aguas arriba del líquido. En la primera sección de lavado de lavado se suministra otra vez líquido de lavado nuevo (LLN) y algo de este participa en el movimiento aguas arriba del líquido usado (LU), mientras que otra parte se descarta como líquido de lavado usado (LLU), como se indica mediante las flechas.

La figura 4 es un diagrama de flujo de un modo de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. En la configuración del procedimiento en la figura 4, el alga marina se sitúa en un depósito estacionario, y los líquidos que se van a usar en las diferentes secciones se transfieren a y desde este depósito. El orden cronológico de los flujos de líquido se indica mediante números arábigos. Por lo tanto, la fig. 4 es una ilustración más detallada del procedimiento de la figura 2. AM es un reactor que contiene el alga marina que se va a procesar. R₁ es un depósito que contiene el álcali que se va a usar para modificar el o los precursores de carrageninas. Esta parte del procedimiento se produce en la Zona de Reacción (ZR).

L₁-L_n indica diferentes depósitos que contienen los líquidos que se van a usar en las secciones de recuperación de lejías.

En esta configuración, una sección de recuperación de lejías comprende, entre otros, un depósito que contiene el líquido de recuperación de lejías y una serie de conductos que conectan el depósito de reacción al depósito de la sección en cuestión. El conjunto de secciones de recuperación de lejías componen así la Zona de Recuperación de Lejías (ZRL).

El tratamiento convencional adicional, que incluye el lavado, tiene lugar en la Zona de Tratamiento Adicional (ZTA).

Las figuras 5a, 5b y 6 son diagramas de flujo de modos preferidos para llevar a cabo el tratamiento adicional del alga marina después de salir de la etapa de reacción y las secciones de recuperación de lejías de acuerdo con la fig. 4. También en las fig. 5a, 5b y 6 el alga está situada en un reactor estacionario (AM) y los líquidos de lavado que se van a usar se transfieren a y desde este depósito. Aquí, el orden cronológico de los flujos está indicado por letras a, b, c.... y demás. Las figuras 5a, 5b y 6 representan la Zona de Tratamiento Adicional que incluye la última sección de la Zona de Recuperación de Lejías. En las figuras 5a, 5b y 6 los lavados se llevan a cabo mediante cuatro secciones de lavado que comprenden cuatro depósitos de lavado LA₁-LA₂, que contienen los líquidos de lavado. CSR indica carragenina semirrefinada húmeda, que se puede aislar después de los lavados. Así, la ZTA comprende un conjunto de secciones de lavado.

Las figuras 5a y 5b representan dos modos preferidos de llevar a cabo el procedimiento de lavado para alga marina de un componente.

Así, la figura 5a representa tres lavados de contracorriente y un lavado de corriente cruzada, mientras que la figura 5b representa cuatro lavados de contracorriente.

La figura 6 representa un modo preferido de llevar a cabo el procedimiento de lavado para alga marina de dos componentes. Por lo tanto, la figura 6 representa un lavado de corriente cruzada y tres lavados de contracorriente.

La figura 7 son gráficas que muestran la concentración de álcali calculada de los líquidos en diferentes etapas del procedimiento en función del número de lotes procesados.

La figura 8 son gráficas que muestran la concentración de álcali encontrada experimentalmente de los líquidos en diferentes etapas del procedimiento en función del número de lotes procesados.

La figura 9 son gráficas que muestran la concentración de soluto calculada de los líquidos en diferentes etapas del procedimiento en función del número de lotes procesados. Esta concentración de soluto se calcula como la sal de Na que procede solo de la neutralización de NaOH, y se expresa como NaOH.

La figura 10 son gráficas que muestran la densidad encontrada experimentalmente de los líquidos en diferentes etapas del procedimiento en función del número de lotes procesados.

La figura 11 son gráficas que muestran el contenido de materia seca encontrada experimentalmente en diferentes etapas del procedimiento en función del número de lotes procesados.

El alcance de aplicación de la invención aparece en la siguiente descripción detallada. Sin embargo, deben entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos se incluyen simplemente para ilustrar las realizaciones preferidas, y que diferentes alteraciones y modificaciones dentro del alcance de la protección serán obvias para las personas expertas en la técnica, basándose en la descripción detallada.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La invención ahora se explicará en términos generales con referencia a la figura 4. En la figura 4 se resume un esquema de procedimiento discontinuo, en el que el alga marina está situada en un depósito estacionario equipado con medios de agitación adecuados y los líquidos con los que se va a tratar el alga marina son transferidos hacia atrás y hacia delante de este depósito. La figura 4 simplemente sirve para explicar el orden de las etapas en la reacción y los procedimientos de recuperación de lejías, respectivamente, y también para explicar cómo se pueden volver a usar los líquidos en las secciones individuales con el fin de obtener reducciones en la cantidad del álcali usado. Por lo tanto, un experto en la técnica sabrá como adaptar la configuración del procedimiento como se explica en la figura 4 a otros

tipos de configuraciones, p. ej., a una configuración del procedimiento en el que el alga marina no está estacionaria si no que se mueva de un depósito a otro (como se representa en la figura 1) o a un tipo continuo de procedimiento, en el que el alga marina y el líquido se hacen mover contracorriente por otros medios (como se representa en la fig. 3). Dicha configuración de procedimiento contracorriente puede comprender por ejemplo, para cada una de sus secciones de contracorriente, un transportador helicoidal perforado que rota con el fin de impartir movimiento al alga marina en una dirección, combinado con una corriente de líquido en dirección contraria, y zonas opcionales en la sección en la que se proporciona agitación mecánica adicional y movimiento del líquido con el fin de mejorar la reacción o el lavado que tiene lugar. En dicha configuración, la contracorriente se puede proporcionar, por ejemplo, estableciendo una diferencia en el nivel de líquido entre los dos extremos del transportador. Será necesaria una etapa de separación sólido/líquido cuando se transite de una sección a otra.

Debe recalcar que las expresiones tales como: “medio acuoso”, “disolución acuosa” y “líquido acuoso” en la presente solicitud comprenden una sustancia líquida que comprende agua, y así también puede comprender algunas cantidades de otros disolventes, tales como alcoholes. La cantidad de otros disolventes distintos del agua, tales como alcohol en una base de peso/peso puede alcanzar 0-50%, tal como 0-20%, p. ej., 0-10% o 0-5%.

La configuración del procedimiento de la figura 4 comprende tres zonas; una Zona de Reacción (ZR), una Zona de Recuperación de Lejías (ZRL) que comprende las secciones de recuperación de lejías y finalmente una Zona de Tratamiento Adicional (ZTA) que comprende las secciones de lavado. Las dos primeras zonas comprenden una serie de depósitos que contienen los líquidos que se van a usar. En la figura 4, las flechas y los números que acompañan a las flechas indican la dirección y el orden cronológico de los flujos del procedimiento. Preferiblemente, el alga marina y el líquido se agitan en cada sección con el fin de obtener una reacción/extracción completa y eficaz.

Los depósitos en cada sección deben tener un tamaño y un contenido que sean suficientes para llevar a cabo los procedimientos en cada sección de forma eficaz. Por lo tanto, deben evitarse los depósitos que tengan un volumen que no sea suficiente para contener la cantidad de líquido necesaria en cada sección. Por otra parte, los depósitos pueden tener bien cada uno un volumen que es varias veces mayor que el volumen del depósito del alga marina. Esta última situación se puede usar cuando más de un depósito de alga marina está acoplado a los depósitos de la Zona de Reacción y la Zona de Recuperación de Lejías, respectivamente. De esta forma se pueden procesar varios lotes al mismo tiempo en diferentes reactores de alga marina que comparten todos el mismo suministro de líquidos de los depósitos antes mencionados.

Zona de Reacción

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 específica, se transfiere al depósito del alga marina (AM) como indica la flecha (1) y la reacción se lleva a cabo en el alga marina durante un tiempo suficiente para modificar la carragenina en una extensión deseable. Después, el líquido usado se vuelve a transferir al depósito (R_1) como indica la flecha (2).

Zona de Recuperación de Lejías

En la figura 4 la zona de recuperación de lejías comprende una serie de depósitos. También puede haber una sola sección en la zona de recuperación de lejías, pero en general normalmente se usarán 2, 3 ó 4 secciones para proporcionar suficiente recuperación del álcali usado en la zona de reacción. En una situación inicial, los líquidos que se van a usar en los depósitos de la zona de recuperación de lejías, denominados en esta solicitud disoluciones de recuperación de lejías, pueden contener solo agua. Después de procesar una determinada cantidad de alga marina, es decir, después de llevar a cabo una serie de lotes, se acercarán a una situación de estado estacionario, en la que cada depósito contendrá una disolución de recuperación de lejías que tiene una concentración de álcali y otros solutos que es menor que en el líquido del depósito anterior. Alternativamente, en la situación inicial, los depósitos pueden estar ya preparados con esta alcalinidad decreciente gradual y concentración decreciente gradual de otros solutos.

En la zona de recuperación de lejías, la disolución de recuperación de lejías se suministra desde (L_1) al depósito de alga marina (AM) como se indica con la flecha (3). El alga marina es procesada durante un tiempo adecuado. Debido a que el alga marina en la etapa de reacción ha absorbido algo de la disolución alcalina alimentada al alga marina por (1), la cantidad de álcali en (R_1) es menor que la original. Por lo tanto, (R_1) se alimenta con la disolución de recuperación de lejías usada de la primera sección de recuperación de lejías con el fin de completar la cantidad original de álcali en (R_1) como se indica con la flecha (4). Después de esto, la concentración de álcali en (R_1) se ajusta al valor original añadiendo álcali como se indica con (5) (obviamente, este ajuste no tiene que tener lugar en este punto particular, pero el ajuste se tiene que llevar a cabo antes de pasar al lote siguiente). El resto de la disolución de recuperación de lejías usada de la primera sección de recuperación de lejías se recicla después desde el depósito del alga marina (MA) de vuelta a (L_1) como se indica con la flecha (6).

En la siguiente sección en la zona de recuperación de lejías, se suministra la disolución de recuperación de lejías de (L_2) al depósito de alga marina (AM) como se indica con la flecha (7). Después de procesamiento durante un tiempo adecuado, la cantidad de disolución de recuperación de lejías en (L_1) se completa entonces a su valor original alimentando la disolución de recuperación de lejías usada de la segunda sección de recuperación de lejías a (L_1) como se indica con la flecha (8). El resto de la disolución de recuperación de lejías usada de la segunda sección de recuperación de lejías después se recicla a (L_2) como se indica mediante la flecha (9).

Se pueden llevar a cabo ciclos repetidos de estas secciones de recuperación de lejías de una forma similar, en los que parte de la disolución de recuperación de lejías usada, en una sección de recuperación de lejías se transfiere al depósito del que procede la disolución de recuperación de lejías de la sección previa, y en los que el resto de la disolución de recuperación de lejías usada en dicha sección de recuperación de lejías se recicla al depósito del que
 5 procede. Esto está indicado por las flechas (10), (11) y (12) para la sección de recuperación de lejías n-1. Como se ha indicado antes, normalmente serán suficientes 2, 3 ó 4 secciones de recuperación de lejías. Sin embargo, se contempla incluso 1 sola sección de recuperación de lejías así como 5, 6 o más secciones.

Por lo tanto, en la última sección en la zona de recuperación de lejías, la disolución de recuperación de lejías se
 10 transfiere al depósito de alga marina (AM) desde el último depósito de recuperación de lejías (L_n) como se indica con la flecha (13) y después de un tiempo de proceso adecuado, la disolución de recuperación de lejías usada se usa después para completar el nivel del depósito anterior (L_{n-1}) como se indica con la flecha (14). El resto de la disolución de recuperación de lejías usada de la sección de recuperación de lejías n, después se recicla a (L_n) como se indica por la flecha (15). La cantidad de disolución de recuperación de lejías en (L_n) después se completa a su valor original
 15 desde una fuente exterior de líquido como se describe a continuación.

Si en la situación inicial los depósitos en la zona de recuperación de lejías contenían agua, estos ahora contendrán una disolución alcalina, cada una con una alcalinidad menor que el depósito precedente. Cuando se han procesado una serie de lotes se aproximará un estado estacionario en el que la alcalinidad en cada depósito de recuperación
 20 de lejías permanece esencialmente constante durante el procesamiento continuo de los demás lotes. La situación de estado estacionario también se alcanzará si los depósitos se han ajustado previamente con basicidades sucesivamente decrecientes.

Zona de Tratamiento Adicional

Después de la última sección de recuperación de lejías, el alga marina se puede procesar más de acuerdo con métodos de la técnica anterior. Este tratamiento se lleva a cabo en la zona de tratamiento adicional como se indica mediante la flecha de trazos (16).
 25

Por lo tanto, puesto que el alga marina tratada sale de la zona de recuperación de lejías, como se indica mediante la flecha de trazos (16), la mayoría de las veces se llevan a cabo ciclos de lavado heterogéneos.

Si este es el caso, el líquido de lavado de la zona de tratamiento adicional se puede reciclar a (L_n) en la última sección de recuperación de lejías como se indica por (17). Por otro lado, el último depósito de recuperación de lejías
 35 (L_n) se puede recargar a su volumen original mediante líquido de otro origen, p. ej., agua, como se indica por (18).

En la Zona de Lavado se puede llevar a cabo cualquier modo de lavado adecuado. Sin embargo, también se pueden usar procedimientos más sofisticados para las estrategias de lavado. Así pues, también están contempladas las técnicas de flujo de corriente cruzada y contracorriente. El modo de lavado que se va a elegir depende, entre otros, del tipo
 40 de alga marina (de uno o dos componentes) que se va a procesar. Por lo tanto, cuando se procesa alga marina de un componente, se puede usar ventajosamente una serie de tres lavados de contracorriente y un lavado de corriente cruzada, dos veces dos lavados de contracorriente, o cuatro lavados de contracorriente. Este modo de lavado proporcionará una recuperación adicional del álcali residual del alga marina y economizará el consumo de líquido de lavado. Por otra parte, cuando se procesa alga marina de dos componentes, puede ser ventajosa una serie de uno o más lavados
 45 de corriente cruzada y tres lavados de contracorriente. La razón de dicha combinación de lavados sería distribuir las carrageninas de "familia λ ", que se extraen aquí, de forma más igual y en un volumen total adecuado de líquido de lavado, considerando la viscosidad impartida por las sustancias de carrageninas de la familia λ .

La figura 5a representa un modo preferido de llevar a cabo los lavados para alga marina de un componente. Así
 50 pues, después de la última sección de recuperación de lejías, se suministra al alga marina líquido de lavado desde el depósito (LA_1) que contiene líquido de lavado que ya se ha usado como líquido de lavado dos veces. Esto se indica mediante la flecha (a). Después de lavar durante un tiempo adecuado, el último depósito de recuperación de lejías (L_n) en la zona de recuperación de lejías, se recarga con este líquido de lavado usado como se indica mediante la flecha (b). Este flujo de líquido corresponde, por lo tanto, a la flecha (17) en la figura 4. El resto del líquido de lavado usado
 55 se descarta como se indica mediante la flecha (c). Después, se suministra al alga marina el líquido de lavado desde el depósito (LA_2) que contiene líquido de lavado que se ha usado antes una vez. Esta transferencia de líquido se indica mediante la flecha (d). Después de lavar el alga marina durante un tiempo adecuado, el líquido de lavado se transfiere al depósito (LA_1) como se indica mediante la flecha (e). A continuación, el líquido de lavado se transfiere desde el depósito (LA_3) al alga marina como se indica mediante la flecha (f) y después de lavar durante un tiempo adecuado, el
 60 depósito (LA_2) se recarga con este líquido de lavado usado como se indica mediante la flecha (g). Después, el depósito (LA_3) se recarga con agua u otro líquido de lavado reciente conveniente, como se indica mediante la flecha (h). En la última sección de lavado, se suministra líquido de lavado al alga marina desde el depósito (LA_4) que contiene agua u otro líquido de lavado reciente conveniente como se indica mediante la flecha (i). Después de lavar, el líquido de lavado usado se descarta, como se indica mediante la flecha (j) y el depósito (LA_4) se recarga con agua u otro líquido
 65 de lavado reciente conveniente como se indica mediante la flecha (k).

La figura 5b representa todavía otro modo preferido para llevar a cabo los lavados para alga marina de un componente. La única diferencia entre la fig. 5a y la fig. 5b es que en la fig. 5b el líquido de lavado de la última sección

de lavado (es decir, el líquido de LA₄) se transfiere al depósito (LA₃) en lugar de descartarlo. Por lo tanto, la figura 5b representa cuatro lavados de contracorriente en lugar de tres lavados de contracorriente y un lavado de corriente cruzada como en la fig. 5a. La fig. 5b debería ser autoexplicativa basándose en la sección anterior.

La figura 6 representa un modo preferido de llevar a cabo los lavados para el alga marina de dos componentes. Por lo tanto, después de la última sección de recuperación de lejías, el alga marina se suministra con el líquido de lavado desde el depósito (LA₁) que contiene líquido de lavado reciente. Esto se indica mediante la flecha (a). Después de lavar el alga marina, este líquido después se elimina del depósito de alga marina (AM) como se indica mediante la flecha (b), y este líquido eliminado se puede procesar más en una instalación separada para la recuperación de carragenina λ (esto se puede hacer, p. ej., por filtración del extracto y precipitación con isopropanol). En lo sucesivo se transfiere líquido de lavado nuevo al depósito (LA₁) como se indica mediante la flecha (c). Este líquido de lavado puede ser agua u otro líquido de lavado reciente conveniente. Después, se suministra al depósito del alga marina (AM) líquido de lavado desde el depósito (LA₂) que contiene líquido de lavado que ya se ha usado dos veces como se indica mediante la flecha (d). Después de lavar el alga marina, este líquido se elimina del depósito de alga marina (AM) como se indica mediante la flecha (e). Otra vez, este líquido eliminado se puede procesar más en una instalación separada para la recuperación de carragenina λ . Después se transfiere líquido de lavado nuevo al alga marina en el (AM) desde el depósito (LA₃) como se indica mediante la flecha (f). Este líquido de lavado ya se ha usado una vez antes. Después de lavar el alga marina, el líquido de lavado usado se transfiere al depósito (LA₂) como se indica mediante la flecha (g) y después se suministra al depósito de alga marina (AM) líquido de lavado reciente desde el depósito (LA₄) como se indica mediante la flecha (h). Después de lavar el alga marina, este líquido se transfiere entonces al depósito (LA₃) como se indica mediante la flecha (i) y el depósito (LA₄) se recarga con líquido de lavado como se indica mediante la flecha (j). Este líquido de lavado puede ser agua u otro líquido de lavado reciente conveniente. Se ve en la figura 6, que no se produce transferencia de líquido de la zona de tratamiento adicional a la zona de recuperación de lejías. Para una descripción más detallada de un método para el procesamiento heterogéneo de alga marina de dos componentes, véase la solicitud en tramitación con la presente del solicitante n° WO 2003/059995.

Debe destacarse que los procedimientos anteriores para llevar a cabo el procedimiento de lavado son modos preferidos. Sin embargo, son posibles muchas otras formas de llevar a cabo este procedimiento de lavado. Un experto en la técnica sabrá como llevar a cabo dichos procedimientos de lavado.

Después de salir de la última sección de lavado, el alga marina sólida que queda se puede recuperar y opcionalmente tratar más de una forma conocida. Por lo tanto, en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, es posible la fabricación de los tipos de CSR así como de CR de los productos de carragenina.

Esto, implícitamente, permite producir, con un coste bajo, una carragenina llamada semirrefinada (CSR) que nunca se ha disuelto (extraído) del alga marina. Sin embargo, también en el caso de que se desee producir una carragenina refinada (CR) proporciona un medio sencillo de eliminar una parte muy grande de residuos insolubles (arena, etc.) y de los residuos solubles no carrageninas (sales, azúcares, etc.) antes del refinado final de la CSR intermedia por extracción. Esta eliminación temprana de residuos mencionada será deseable, porque dará como resultado una carga menor en las etapas de separación sólido/líquido exigentes para la disolución de extracto de carragenina viscoso antes de la precipitación, y significará menos residuos en la carragenina refinada final.

Un método para la fabricación de carragenina refinada (CR) puede ser el llevar a cabo un refinado tradicional mediante extracción, es decir, añadir agua al alga marina, neutralizar mediante ácido con el fin de obtener un pH adecuado y después calentar para disolver la carragenina contenida en el alga marina, eliminar los restos de alga marina mediante separación de sólido/líquido adecuada, precipitar la carragenina selectivamente, por ejemplo mediante isopropanol, separar el agua del precipitado, secar y moler. Para una descripción más detallada del procesamiento final, se hace referencia al documento de EE.UU. 5.801.240.

Los líquidos de lavado que contienen λ también se pueden tratar con el fin de obtener un producto de CR λ . Esto se puede hacer calentando el extracto y filtrándolo, por ejemplo, a través de un adyuvante de filtración de perlita a vacío. Después de filtración, el volumen de filtrado se puede reducir usando evaporación. Después, tras enfriar la disolución se puede someter a una precipitación con isopropanol. Después el material fibroso se puede separar y presionar, secar y moler al producto de CR λ .

Las secciones anteriores se han centrado principalmente en el orden cronológico de los flujos de los líquidos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención como se representa en la figura 4. Las siguientes secciones se centrarán con más detalle en las diferentes condiciones de la zona de reacción, la zona de recuperación de lejías y la zona de tratamiento adicional, respectivamente, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención con referencia particular a las condiciones de la realización preferida de la invención, a saber figuras 4-6. No debe interpretarse que esto excluya la implementación de los principios en los modos alternativos de ejecución del procedimiento de acuerdo con la presente invención. Una característica común para todas las posibles configuraciones del procedimiento, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, es que la cantidad de líquido transferida de una sección a la sección o etapa precedente se adapta para así compensar el volumen de líquido perdido en dicha sección o etapa precedente, debido parcialmente a diferencias en el contenido de líquido del alga marina entre dicha sección y su correspondiente sección o etapa precedente y/o debido al hecho de que se proporcionan medios para reducir el volumen del medio que se mueve aguas arriba. Opcionalmente, la cantidad de esta compensación se puede reducir en el caso de añadir líquido de otro origen, tal como cuando se añade álcali reciente para usar en la modificación con álcali.

La reacción heterogénea

El propósito de la etapa de reacción heterogénea es convertir en la extensión deseada, el(los) precursor(es) de carragenina gelificante en carragenina(s) gelificante(s). Esto se hace por modificación con álcali del(los) precursor(es). Basándose en los descubrimientos de la bibliografía (véase, p. ej., Ciancia *et al.*, *Carbohydrate Polymers*, 20 (1993), pp. 95-98), se puede suponer que la reacción homogénea de modificación con álcali de carrageninas sigue una cinética de reacción de 2º orden. Si se supone algo similar para la reacción heterogénea, se tiene:

$$-r_A = k_A * C_A * C_B$$

en donde

r_A = la velocidad de la reacción del reaccionante A (= precursor)

k = constante de velocidad, una función de la temperatura

C_A = concentración del reaccionante A (= precursor)

C_B = concentración del reaccionante B (= iones hidroxilo)

Esto ilustra la experiencia práctica de que se puede obtener una determinada extensión de modificación de cualquier tipo de precursor de carragenina mediante una serie de combinaciones diferentes de temperatura y concentración de álcali. En la realización preferida de la invención, la secuencia de sucesos será la siguiente:

El reaccionante alga marina que contiene el precursor está disponible en una forma relativamente seca. Es normal un contenido de materia seca de 45 a 90%. Cuanto mayor es el contenido de materia seca del alga marina que entra primero en la reacción, mayor será la recuperación de lejías que se puede obtener en una configuración dada del procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere usar alga marina seca, aunque el alga marina también se puede introducir en la reacción en un estado húmedo, con la condición de que se proporcionen otros medios para reducir el volumen del medio que se mueve aguas arriba, tales como medios de evaporación.

El reaccionante álcali está disponible en forma de disolución, mantenida con una concentración de álcali y temperatura definidas y almacenada en un depósito. El tipo de álcali puede ser preferiblemente KOH, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , Na_3PO_4 o amoníaco, pero en principio funcionará cualquier álcali. Si se usa KOH como álcali, la concentración C_B de álcali puede estar en el intervalo de $0\% < C_B < 16\%$ (p/v), preferiblemente $0,05\%$ (p/v) $< C_B < 12\%$ (p/v), más preferido $0,1\%$ (p/v) $< C_B < 8\%$ (p/v). Si se usa otro álcali, la concentración de este álcali debe ajustarse de modo que se obtenga una disolución que tenga un poder de modificación correspondiente al poder de modificación de la disolución de KOH que tiene una concentración dentro de los intervalos anteriores. La concentración necesaria para otros álcalis se puede encontrar mediante experimentación sencilla.

La temperatura de la disolución de álcali puede estar en el intervalo de 5 a 95°C. Cuando se usa KOH como álcali, se puede aplicar una temperatura de 55-80°C, más preferido 55-75°C.

El reaccionante alga marina y el reaccionante álcali se transfieren al reactor. En el transcurso de la reacción, la temperatura y la concentración de álcali se mantienen a los niveles deseados, u opcionalmente, no se mantiene la concentración de álcali en el reactor, en cuyo caso la concentración de álcali (y la velocidad de reacción) disminuirán gradualmente como resultado de la reacción y dilución que tienen lugar. La duración de la reacción se elige para satisfacer las circunstancias prácticas, y por consiguiente puede estar en el intervalo entre 0,5 horas y 5 horas, preferiblemente entre 1 hora y 3 horas.

Cuando se desea una extensión alta de la reacción (modificación de carragenina), normalmente se elige una combinación de valores de los parámetros del procedimiento que den una velocidad de reacción alta: concentración de álcali alta durante el tiempo total de reacción, temperatura alta. P. ej., $>4\%$ (p/v) de KOH, 75°C, 3 horas. Una extensión grande de modificación de carragenina dará como resultado un carragenina con alta concentración de gel.

Cuando se desea una extensión baja de la reacción (modificación de carragenina), normalmente se elige una combinación de valores de los parámetros del procedimiento que den una velocidad de reacción baja: concentración de álcali inicial baja y (lo que es más importante) final baja, la temperatura y el tiempo también pueden reducirse, si es necesario. P. ej., $>3\%$ (p/v) de KOH, 60°C, 2 horas. Una extensión pequeña de la modificación de carragenina dará como resultado una carragenina con baja concentración de gel, pero posiblemente con menos exudación de agua o sinéresis, adecuada para hacer geles más extendibles y con mayor sensación en la boca de cremosidad. En la presente solicitud, estas carrageninas también se clasifican como "carrageninas gelificantes".

El consumo de álcali en principio se puede dividir en dos partes; parte 1: consumo debido a la neutralización de los grupos sulfúrico liberados de las carrageninas e hidrólisis de otro material orgánico en el alga marina, y parte 2:

pérdida en el lavado, es decir, el álcali residual arrastrado de la zona de recuperación de lejías por el alga marina hinchada tratada. La parte 1 anterior normalmente contribuye a la mayor cantidad de consumo de álcali.

Después de la reacción, la disolución alcalina usada se vuelve a transferir al depósito del que se originó, y debido a que el alga marina ha absorbido parte de la disolución y debido a que la concentración de álcali del álcali usado después de la reacción es menor que la original debido al consumo de álcali por el alga marina así como la dilución causada por la humedad residual del alga marina que entra, la cantidad de disolución alcalina en el depósito debe recargarse a su volumen original y a su concentración de álcali original mediante la adición discontinua de disolución de recuperación de lejías al depósito y la adición después de álcali nuevo para así obtener la concentración de álcali original. En una configuración del procedimiento preferida, la disolución alcalina usada obtenida después de la reacción así como la disolución alcalina usada obtenida después de la primera sección de recuperación de lejías, se pueden transferir a un depósito de compensación. Por consiguiente, el contenido de este depósito de compensación se puede alimentar al depósito que contiene el medio de reacción alcalino acuoso.

La cantidad de disolución alcalina que se absorbe depende de la materia seca del alga marina. Cuanto más seca está el alga marina más disolución alcalina se absorberá. Sin embargo, este álcali absorbido se recuperará en gran medida una vez que entre en la zona de recuperación de lejías. Lo que es más importante para la economía del procedimiento, es que el alga marina seca proporciona el agua adicional mínima que añadirá volumen al líquido alcalino de la etapa de reacción, y de esta forma, reduce la posible recarga de líquido de la zona de recuperación de lejías. Sin embargo, la humedad alta en el alga marina que entra en la etapa de reacción puede compensarse con un coste, mediante la eliminación selectiva de agua de la etapa de reacción, p. ej., insertando medios para reducir el volumen del medio que se mueve aguas arriba, tales como medios de evaporación.

El depósito de compensación opcional para la lejía usada desde el cual se origina el álcali, se puede equipar con un autovalorador que computará la cantidad de álcali gastado. Sin embargo, antes o mientras la disolución alcalina se vuelve a llevar a su concentración original, el volumen que es absorbido por el alga marina se recarga. Esta recarga se lleva a cabo añadiendo la disolución de recuperación de lejías usada que se obtiene de la primera sección de recuperación de lejías.

Las secciones de recuperación de lejías

El propósito de las secciones de recuperación de lejías del procedimiento de acuerdo con la presente invención es recuperar y volver a usar parte de la disolución alcalina usada en la reacción. Esto se hace volviendo a usar la disolución de recuperación de lejías usada de una sección en la sección precedente cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente. En el procedimiento de la presente invención se contemplan una o más secciones de recuperación de lejías. Como se ha indicado antes, los depósitos de cada sección de recuperación de lejías en la situación inicial pueden contener agua, si no hay riesgo de disolución de la carragenina.

Debido al hecho de que la solubilidad de las carrageninas aumenta con la alcalinidad decreciente, concentración de sal decreciente y temperatura creciente, la disolución de recuperación de lejías en cada depósito en la zona de recuperación de lejías debería tener una temperatura que sea suficientemente baja con el fin de evitar la disolución de las carrageninas.

El intervalo de temperatura de los líquidos en las secciones de recuperación de lejías, preferiblemente puede ser de 10 a 60°C, o más preferiblemente de 20 a 40°C.

Las secciones de lavado

Los modos específicos de lavado se han descrito con detalle antes. El líquido de lavado normalmente es agua. Sin embargo, si parece que los líquidos usados en las diferentes secciones del procedimiento tienen un contenido relativamente alto de iones sodio, y si se usa agua como líquido de lavado, el producto final de carragenina gelificante del método de la invención, es decir la carragenina semirrefinada (CSR) o la carragenina refinada (CR), puede ser un polímero de carragenina que tenga un contenido muy elevado de iones sodio como contraiones de los grupos sulfato. Estos tipos de carrageninas, para algunos propósitos, pueden ser menos convenientes debido a sus características gelificantes. Por lo tanto, en dichas situaciones es conveniente llevar a cabo un intercambio de iones antes de obtener el producto final. Dicho intercambio de iones normalmente se lleva a cabo con una sal de potasio, tal como por ejemplo KCl o K₂SO₄, si la carragenina gelificante es carragenina kappa, con el fin de obtener un producto final que tenga un contenido muy elevado de iones potasio como contraiones de los grupos sulfato del polímero. Por otra parte, si la carragenina gelificante es carragenina iota, a menudo es conveniente llevar a cabo un intercambio de iones con una sal de calcio, tal como CaCl₂, con el fin de obtener un producto final que tenga un contenido muy elevado de iones calcio como contraiones de los grupos sulfato del polímero.

En el caso de que esté contemplado el intercambio de iones, el líquido de lavado en al menos una de las etapas de lavado, en una realización preferida puede contener los iones necesarios para el intercambio de iones. Por lo tanto, uno o más depósitos que contienen el líquido de lavado pueden comprender una sal de potasio o de calcio en la disolución. La concentración de dicha sal de intercambio de iones puede estar en el intervalo de 0,1 a 10% (p/v).

ES 2 322 986 T3

A veces puede ser conveniente asegurarse de que se ha eliminado todo el álcali antes de que el alga marina tratada con álcali se procese adicionalmente al(los) producto(s) de carragenina(s). Esto se puede hacer tratando el alga marina con una disolución ácida débil en una de las etapas de lavado, preferiblemente en la última etapa de lavado.

- 5 A veces puede ser conveniente blanquear el alga marina antes del posterior procesamiento. Esto se puede hacer por adición de un agente oxidante, p. ej., un hipoclorito o peróxido de hidrógeno a la disolución de lavado, preferiblemente en la última etapa de lavado.

- 10 La temperatura del líquido de lavado depende del tipo de fuente de alga marina. En general, se usa una temperatura en el intervalo de 5-70°C, normalmente en el intervalo de 10-50°C. Sin embargo, debe evitarse una temperatura demasiado alta que puede dar como resultado la solubilización de las carrageninas gelificantes.

Ejemplos

- 15 *Determinación del rendimiento de gelificación*

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

- 20 Los “métodos de gradación” se basan en el principio de que el valor del grado es proporcional al valor del rendimiento funcional del producto en el medio. En cada método hay que definir una muestra de producto exacto como el patrón, que tiene un grado de resistencia = 100° (u otro número, para esa materia).

- 25 Por consiguiente, si una muestra nueva presenta un grado de resistencia de 50°, se necesita dosificación doble en el medio para obtener el mismo rendimiento que con el patrón, es decir el valor (comercial) de la muestra de 50° es el 50% del valor de la muestra de 100°.

- 30 En cada uno de los métodos de gradación del rendimiento como se describe a continuación, las mediciones se hacen del efecto funcional (p. ej., resistencia del gel o viscosidad) a determinadas concentraciones de muestra (CSR o CR). Estas concentraciones de muestra (“concentraciones de muestra objetivo”) se eligen de forma empírica para dar niveles cercanos a un objetivo definido de modo que los “grados” se pueden calcular por intrapolación o extrapolación. El valor del grado en principio es inversamente proporcional a la concentración de muestra necesaria para dar un efecto funcional objetivo en el medio y se define en relación con un patrón que tiene un número de grado definido, como se ha mencionado antes.

- 35 Los “grados” se pueden obtener, basados en la materia seca de una muestra, multiplicando por el término: $100 / (\% \text{ de M.S. en polvo})$. La M.S. (materia seca) se determina secando el producto en una cabina de secado durante 4 horas a 105°C, pesando antes y después.

- 40 *Resistencias de geles lácteos, °MIG-R y °MIG-B*

Este método pretende reflejar el rendimiento de gelificación del producto en productos lácteos de postre y sirve para calcular los grados de resistencia: °MIG-R (grado de rigidez del gel lácteo con 2 mm de deformación) y °MIG-B (grado del gel lácteo en el punto de rotura).

- 45 *Determinación de las concentraciones de muestra objetivo*

- 50 Si se espera que la muestra rinda, por ejemplo, X °MIG-R, la cantidad en gramos del polvo de muestra, Y, que se va a usar en el siguiente procedimiento será $Y = 1,00 \text{ g} * (100/X)$. Si por ejemplo X = 100 °MIG-R, la cantidad de polvo debería ser 1,00 g y si por ejemplo X = 50 °MIG-R, la cantidad de polvo debería ser 2,00 g. Basándose en esto se eligen dos concentraciones de muestra diferentes Y₁ y Y₂, ambas cercanas al valor de Y encontrado, con el fin de permitir una intrapolación o extrapolación adecuada. Por lo tanto, el procedimiento descrito a continuación se llevará a cabo para cada concentración de muestra individualmente.

- 55 El patrón de muestra de producto para este método es: GENULACTACarrageenanP-100-J, lote n° 02 860-0 que está clasificado en 101 °MIG-R (determinado con un valor R objetivo de 40,0 g) y 114 °MIG-B (determinado con un valor B objetivo de 100 g). Para poder calcular los “grados” de la muestra en relación con este patrón, el procedimiento descrito a continuación debe llevarse a cabo para dos concentraciones de muestra diferentes de forma individual, también para esta muestra patrón.

- 60 *Preparación del gel lácteo*

- 65 Se ponen 50,0 g de polvo de leche desnatada (MILEX 240, MD Foods Ingredients amba) y Y_n g de muestra (Y_n = concentración objetivo, que se determina como se ha descrito antes) en un vaso de precipitados de vidrio tarado de 1 litro y los polvos se mezclan con una espátula. Se añaden 450 g de agua desionizada al vaso de precipitados con agitación. La mezcla se calienta a 68°C en un baño de agua y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos mientras se mantiene la agitación. El contenido del vaso de precipitados después se completa hasta un peso total de 500,0 g mediante la adición de agua desionizada y agitación para mezclar. Después la disolución se vierte en dos

ES 2 322 986 T3

placas de cristalización (diámetro 70 mm, altura 40 mm, cada una provista de cinta adhesiva en su borde vertical para extender la altura de la placa a aproximadamente 50 mm). La superficie de la disolución se extiende aproximadamente 10 mm por encima del borde de la placa de vidrio estando todavía confinada por la cinta adhesiva. Después, las placas se ponen en un baño termostatzado a 5°C. Después de 2,5 horas en el baño de enfriamiento los geles se han formado.

5 Las placas se sacan, se quita la cinta adhesiva del borde y la superficie superior del gel se corta a nivel del borde de la placa mediante un cortador de láminas de queso de alambre.

Mediciones del gel

10 Se midieron el módulo del gel y la resistencia a la rotura en un Analizador de textura SMS de tipo TA-XT2 usando un diámetro de émbolo de 2,54 cm y una velocidad del émbolo de 1 mm/s. La *rigidez R* (módulo) se registra como la presión del émbolo a 2 mm de depresión de la superficie del gel. La *rotura B* (rotura) se registra como la presión del émbolo en la rotura del gel. Cada medición se hace en cada una de las dos placas de geles y se hace la media (R_{med} y B_{med}).

Cálculo de los grados de resistencia

Tanto para la muestra como para el patrón, la concentración necesaria para dar un valor de R objetivo definido de 40,0 g se determina por intrapolación o extrapolación de dos valores de R_{med} obtenidos para cada uno de los dos productos: muestra y patrón. Estas concentraciones calculadas se denominan YR_{MUE} e YR_{PAT} respectivamente. El °MIG-R se define como: $(YR_{PAT} * 101 / YR_{MUE})$ °MIG-R.

Igualmente, para un valor de B objetivo definido de 100 g, se encuentran las dos concentraciones YB_{MUE} e YB_{PAT} respectivamente. El °MIG-B se define como: $(YB_{PAT} * 114 / YB_{MUE})$ °MIG-B.

Ejemplo 1

En este ejemplo se calcula la concentración de lejías de los líquidos en los depósitos de diferentes secciones en la situación de estado estacionario, y los valores así obtenidos se usan en la situación inicial en un experimento práctico.

30 A continuación se describe un cálculo por ordenador teórico que ilustra que hay una aproximación a una situación de estado estacionario en relación con las concentraciones de álcali de los líquidos en los diferentes depósitos usados en el procedimiento a medida que se procesa más alga marina. El cálculo se realiza usando una aplicación de hoja de cálculo de PC. Este cálculo por ordenador imita un procedimiento de tipo discontinuo que tiene una configuración en la que el alga marina se sitúa en un reactor a lo largo de todas las etapas del procedimiento y en el que los líquidos introducidos en el reactor en diferentes secciones del procedimiento, provienen de una serie de depósitos de almacenamiento (véase la fig. 2). El volumen de líquidos contenido en estos depósitos se elige para que sea un valor mínimo. En la simulación, el número de secciones en la zona de recuperación de lejías es dos y el número de secciones en la zona de lavado es una.

40 Basándose en la suposición de que se obtiene el equilibrio electrolítico en cada etapa entre la fase sólida (alga marina) y la fase líquida (líquido), se hicieron simulaciones por ordenador para ilustrar la recuperación de lejías que se puede obtener en función del número de lotes procesados

45 En el cálculo solo se considera la recuperación de lejías procedente de la reducción de la pérdida de lejías en el lavado, mientras que el álcali gastado en la neutralización del H_2SO_4 liberado y de otras especies no se considera. Esto significa que la concentración de álcali en la lejía gastada se calcula considerando solo la dilución a la que se somete la lejía reciente debido al agua y solutos transferidos al líquido usado en la etapa de reacción por cada lote nuevo de alga marina.

50 La situación inicial se definió de forma que todos los depósitos de almacenamiento contienen agua, excepto el depósito que contiene álcali reciente usado en la zona de reacción, que se mantiene al 4% (p/p) de NaOH por adición de NaOH después de procesar cada lote. Otros parámetros que constituyen la base de los cálculos son: tamaño del lote de alga marina, contenido de materia seca del alga marina, factores de hinchamiento del alga marina, volumen del reactor, todos los cuales se determinaron empíricamente.

60 Los resultados de los cálculos se ven en la figura 7. En la figura 7 se ilustra que las concentraciones de lejías en los depósitos de almacenamiento de las diferentes secciones decaen desde la etapa de reacción y hacia delante a través de las secciones de recuperación de lejías y la sección de lavado. También se ilustra que se alcanzan prácticamente las concentraciones del estado estacionario después del procesamiento de aproximadamente 50 lotes.

Si se ignora la pequeña recuperación del líquido de lavado gastado de la sección de lavado, la pérdida de lejías en el lavado del procedimiento, comparado con la pérdida en el lavado sin ninguna recuperación, se puede calcular como la concentración de lejías en el depósito de almacenamiento de la última sección de recuperación de lejías dividido entre la concentración del medio de reacción gastado (valores del estado estacionario), multiplicado por un factor de corrección de hinchamiento (factor de hinchamiento en la última sección de recuperación dividido entre el factor de hinchamiento en la sección de reacción). Esto da: 64% que indica una recuperación de la pérdida de lejías en el lavado de 36% por el procedimiento.

ES 2 322 986 T3

A continuación se da un experimento práctico diseñado para verificar las tendencias calculadas indicadas por los resultados de los cálculos anteriores. La configuración física es idéntica a la usada para el cálculo teórico, es decir, se usan dos secciones de recuperación de lejías y una sección de lavado.

En la situación inicial todos los depósitos de almacenamiento contenían disoluciones prefabricadas que imitaban aproximadamente las composiciones del estado estacionario encontradas en los cálculos anteriores. El álcali reciente usado en la sección de reacción se mantiene al 4,3% (p/p) de NaOH por adición de NaOH en forma de un material seco. El 4,3% (p/p) de NaOH mencionado, en principio, terminará en aproximadamente 4,0% (p/p) de NaOH después de restar el consumo de álcali, entre otros, debido al H_2SO_4 liberado. Puesto que este experimento es para demostrar solo la recuperación de lejías procedentes de la reducción de la pérdida de lejías en el lavado, aquí se considerará que la concentración de álcali reciente es 4,0% (p/p) de NaOH.

En este experimento, se midió la concentración de lejías en los depósitos de las diferentes secciones. Se hizo un total de 7 conjuntos de mediciones, distribuidas uniformemente a lo largo de la duración del ensayo. En la tabla 2 se listan los datos medidos para los líquidos en los diferentes depósitos de almacenamiento durante el procesamiento de 48 lotes consecutivos.

TABLA 2

Lote n°	Concentraciones de lejías en los depósitos de almacenamiento (% de NaOH (p/p))				
	Almacenamiento del medio de reacción	Medio de reacción gastado	Almacenamiento de la 1ª sección de recuperación de lejías	Almacenamiento de la 2ª sección de recuperación de lejías	Medio de lavado gastado
1	4	3,25	2,7	2,35	0,67
3	4	3,17	3,01	2,23	0,66
12	4	3,07	2,87	2,32	0,62
21	4	3,31	2,9	2,27	0,78
30	4	3,07	2,79	2,28	0,96
39	4	3,13	2,62	1,88	0,76
48	4	3,10	2,68	1,97	0,46

La figura 8 es una representación gráfica de los datos de la tabla 2. A partir de la figura 8 parece que se confirma que los resultados procedentes de los cálculos anteriores, es decir, que las concentraciones de lejías en los depósitos de almacenamiento de las diferentes secciones decaen desde la etapa de reacción a lo largo de las secciones de recuperación de lejías y hacia adelante a la etapa de lavado. Sin embargo, también se indica que las concentraciones reales de lejías en el estado estacionario en los depósitos de las secciones de recuperación de lejías se harán significativamente menores (menos beneficiosas) de lo que se esperaba del modelo usado para el cálculo anterior. Esto puede deberse a los supuestos simplificados usados en este modelo y/o debido a variaciones experimentales.

Si se ignora la pequeña recuperación del líquido de lavado gastado de la sección de lavado, la pérdida de lejías en el lavado del procedimiento, comparado con la pérdida en el lavado sin ninguna recuperación, se puede calcular como la concentración de lejías en el depósito de almacenamiento de la 2ª sección de recuperación de lejías dividido entre la concentración del medio de reacción gastado (los valores finales alcanzados en el lote 48) multiplicado por un factor de corrección de hinchamiento (factor de hinchamiento en la última sección de recuperación dividido entre el factor de hinchamiento en la sección de reacción). Esto da: 49% que indica una recuperación de la pérdida de lejías en el lavado de 51% por el procedimiento.

Ejemplo 2

El siguiente ejemplo ilustra la tendencia a que se produzca una acumulación de solutos, derivados del NaOH neutralizado, en los depósitos de las diferentes secciones durante el procesamiento de diferentes lotes y que se alcanza una situación de estado estacionario después del procesamiento de una serie de lotes. Esta tendencia se ilustra por un cálculo teórico y se confirma por un experimento.

ES 2 322 986 T3

A continuación se describe un cálculo teórico por ordenador. La configuración sigue de cerca la del ejemplo 1. Sin embargo, a diferencia del ejemplo 1, las simulaciones por ordenador ahora se hicieron para ilustrar los efectos de la otra parte del consumo de álcali, es decir, la parte que se gasta en la neutralización del H_2SO_4 liberado y otras especies. Esta parte es proporcional a la cantidad de alga marina que se trata con álcali, por lo tanto, la entrada de lejía necesaria por lote será constante.

Otros parámetros que constituyen la base de los cálculos son: tamaño del lote de alga marina, contenido de materia seca del alga marina, factores de hinchamiento del alga marina, volumen del reactor, todos los cuales se determinaron empíricamente.

La situación inicial se definió de forma que todos los depósitos de almacenamiento contenían agua, excepto el depósito que contenía el líquido para usar en la etapa de reacción, que empezó con NaOH al 4,3% (p/p). Después de cada lote se añadió una cantidad constante de NaOH sólido.

Los resultados de los cálculos se ven en la figura 9. En la figura 9 se ilustra que las concentraciones de soluto (calculadas como NaOH) en los depósitos de almacenamiento de las diferentes secciones decaen desde la etapa de reacción y hacia adelante a través de las secciones de recuperación de lejías y la sección de lavado. También se ilustra que las concentraciones de estado estacionario se alcanzan prácticamente después de procesar aproximadamente 80 lotes.

A continuación se describe un experimento práctico diseñado para verificar las tendencias calculadas anteriores.

La configuración física es idéntica a la configuración del experimento del ejemplo 1. En la situación inicial todos los depósitos de almacenamiento contienen disoluciones prefabricadas que imitan aproximadamente las composiciones del estado estacionario encontrado en los cálculos teóricos anteriores y en el ejemplo 1. Por lo tanto, la concentración de NaOH encontrada en el ejemplo 1 y la concentración total de solutos encontrada antes se usó como base para la situación inicial. Se eligió NaCl para imitar las concentraciones en el estado estacionario de la sal de Na como resultado de la acumulación de solutos que se originan entre otros de la neutralización del H_2SO_4 . El depósito que contenía álcali para usar en la etapa de reacción se mantuvo al 4,3% (p/p) de NaOH por adición de NaOH en forma de un material seco. En este experimento se midieron la densidad así como el contenido de materia seca de los líquidos en los depósitos de las diferentes secciones durante el procesamiento de 48 lotes consecutivos. Se hicieron un total de 7 conjuntos de mediciones, distribuidas uniformemente a lo largo de la duración del ensayo.

Las siguientes tabla 3 y tabla 4 listan los datos medidos para los líquidos en el procedimiento.

TABLA 3

Lote nº	Densidad de los líquidos en el procedimiento (g/ml)			
	Almacenamiento del medio de reacción	Almacenamiento de la 1ª sección de recuperación de lejías	Almacenamiento de la 2ª sección de recuperación de lejías	Líquido de lavado gastado
1	1,16	1,13	1,11	1,03
3	1,17	1,13	1,11	1,02
12	1,16	1,14	1,10	1,01
21	1,18	1,14	1,10	1,03
30	1,17	1,14	1,10	1,03
39	1,17	1,14	1,08	1,02
48	1,19	1,15	1,09	1,02

TABLA 4

Lote nº	Concentración de materia seca de los líquidos en el procedimiento (% (p/p))			
	Almacenamiento del medio de reacción	Almacenamiento de la 1ª sección de recuperación de lejías	Almacenamiento de la 2ª sección de recuperación de lejías	Líquido de lavado gastado
1	21,4	18,4	15,9	4,1
3	24,0	20,9	15,9	3,8
12	22,5	20,4	14,3	3,6
21	26,4	19,4	13,7	4,8
30	23,5	20,0	15,1	7,0
39	23,0	18,8	12,5	9,2
48	25,1	19,8	17,0	3,5

Las figuras 10 y 11 son representaciones gráficas de los datos de las tablas 3 y 4 respectivamente. Se ve que la tendencia de la densidad y el contenido de materia seca de los líquidos de almacenamiento confirman las predicciones que proceden del cálculo anterior, es decir, que las concentraciones de soluto (= sal de Na) en los depósitos de almacenamiento de diferentes secciones decae desde la etapa de reacción y hacia adelante a lo largo de las secciones de recuperación de lejías y la sección de lavado.

También se demuestra que las concentraciones de soluto en el estado estacionario obtenidas se harán relativamente altas (cerca del punto de saturación), es decir aproximadamente 25% (p/p) en el depósito de almacenamiento del medio de reacción. Con NaOH al 4,3% (p/p) en este depósito, esto deja aproximadamente 20% (p/p) para la sal de Na procedente del consumo de álcali que da como resultado la formación de otros solutos y las sales que acompañan al alga marina (en particular KCl y NaCl). Esto se compara bien con la concentración calculada de soluto de Na en el estado estacionario (calculada como NaOH) en el depósito de almacenamiento del medio de reacción de 8,3% (p/p) a partir de la simulación por ordenador anterior, que tras neutralización se hará de aproximadamente 12% (p/p), adquiriendo aniones más pesados que el hidroxilo. La diferencia entre la concentración de materia seca de 20% (p/p) restante antes mencionada y la concentración de sal de Na de 12% (p/p) (= 8% (p/p) de materia seca) consistiría en las sales que acompañan al alga marina.

Ejemplo 3

En este ejemplo se ilustra cómo se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Además, este ejemplo confirma que los productos que se pueden obtener del procedimiento de acuerdo con la presente invención tienen propiedades funcionales comparables a los productos del procedimiento actual. En este ejemplo, el alga marina se procesó en un procedimiento de tipo discontinuo correspondiente a la configuración en la figura 2. Sin embargo, el procedimiento comprendía una etapa de reacción; una primera y una segunda sección de recuperación de lejías; secciones de secuencias de contracorriente y finalmente una sección de lavado de corriente cruzada. El reactor tenía un volumen de 6 m³ y cada uno de los depósitos de almacenamiento tenía un volumen de 20 m³. Se llevaron a cabo 3 ensayos, cada uno con una temperatura del medio de reacción diferente. Por lo tanto, la temperatura del medio de reacción era 65°C para el ensayo 1, 70°C para el ensayo 2 y 75°C para el ensayo 3. Otros parámetros de la situación inicial aparecen en la siguiente tabla 5.

TABLA 5

Concentraciones iniciales en diferentes depósitos de almacenamiento (% (p/v))			
Depósito de almacenamiento	NaOH	NaCl	KCl
Depósito de almacenamiento del medio de reacción	5	20	1
Depósito de compensación de lejías gastadas	4	20	1
1 ^{er} Depósito de almacenamiento de recuperación de lejías	3,2	17	1
2 ^o Depósito de almacenamiento de recuperación de lejías	2,5	13	1
1 ^{er} Depósito de almacenamiento de la sección de lavado	0	0	1
2 ^o Depósito de almacenamiento de la sección de lavado	0	0	1
3 ^{er} Depósito de almacenamiento de la sección de lavado	0	0	1
4 ^o Depósito de almacenamiento de la sección de lavado	0	0	1

Procedimiento para el ensayo 1, 2 y 3

A continuación se explica el procedimiento para llevar a cabo los ensayos 1-3.

La reacción heterogénea

Se introdujeron 1.000 kg de alga marina *E. cottonii* en un reactor de tambor perforado giratorio y el reactor se cargó con disolución de NaOH al 5% (p/v) desde el depósito que contenía el medio de reacción. La reacción procedió en 2 horas y durante este tiempo la temperatura se mantuvo a la temperatura fijada para el ensayo en cuestión, mediante calentamiento por vapor. El reactor se hizo girar a intervalos.

Después de 2 horas de reacción, la disolución de lejías gastada se bombeó a un depósito de compensación desde el cual se transfirió, a intervalos, a un depósito de mezcla en el que se añadieron nuevos pelets de NaOH y líquido de recuperación de lejías antes de transferirlo finalmente otra vez al depósito de almacenamiento de medio de reacción. De esta forma, la disolución de álcali en el depósito de almacenamiento del medio de reacción se mantuvo al 5,0% (p/v) correspondiente al 4,3% (p/p) de NaOH.

La recuperación de lejías

El líquido del depósito de la 1^a sección de recuperación de lejías después se cargó en el reactor hasta alcanzar un nivel de 6.000 litros. El tambor perforado se hizo girar en un tiempo de contacto de 10 minutos. Después, parte de este líquido de recuperación de lejías (1.200 litros) se transfirió al depósito de mezclamiento mencionado antes, y el resto del líquido de recuperación de lejías se recicló al depósito de la 1^a sección de recuperación de lejías.

Después, el líquido del depósito de la 2^a sección de recuperación de lejías se cargó en el reactor y se usó otra vez el tiempo de contacto de 10 min. Después, parte de esta disolución de recuperación de lejías (900 litros) se transfirió al depósito de la 1^a sección de recuperación de lejías y el resto se recicló al depósito de la 2^a sección de recuperación de lejías.

Los lavados

Después de completar los procedimientos de recuperación de lejías se lavó el alga marina. Esto se hizo introduciéndola en el líquido del reactor hasta alcanzar un nivel de 6.000 litros desde el depósito de la 1^a sección de lavado. Después de 10 minutos de contacto con rotación, parte (800 litros) de este líquido de lavado usado se transfirió al depósito de la 2^a sección de recuperación de lejías y el resto se descartó.

Después, se introdujo en el reactor líquido hasta alcanzar un nivel de 6.000 litros desde el depósito de la 2^a sección de lavado y el alga marina se puso en contacto durante 10 minutos con rotación, y después de esto el líquido de lavado usado se transfirió al depósito de la 1^a sección de lavado.

ES 2 322 986 T3

Después, se transfirió líquido de lavado hasta alcanzar un nivel de 6.000 litros desde el depósito de la 3ª sección de lavado al reactor, y otra vez el alga marina se puso en contacto durante 10 minutos con rotación. Después de esto, el líquido de lavado usado se transfirió al depósito de la 2ª sección de lavado, y se añadió líquido de lavado nuevo para recargar el depósito de la 3ª sección de lavado a su nivel original.

Finalmente, se transfirió líquido nuevo del depósito de la 4ª sección de lavado al reactor, el tambor se hizo girar 10 minutos y se añadió ácido sulfúrico al reactor para así obtener un pH de 8,5-9. El líquido de lavado usado después se descartó. El depósito de la 4ª sección de lavado se recargó con líquido de lavado reciente (solución de KCl al 1%) a su volumen original. Por lo tanto, el procedimiento de lavado de este ejemplo se parece mucho al procedimiento indicado en la figura 5a. Se procesaron 15 lotes, 5 a cada temperatura.

Secado y molienda

El alga marina modificada con álcali después se picó y se sometió a secado al aire para obtener una humedad residual de 3-8%. El material secado se molió a un tamaño de partículas que permite el paso por una malla de 250 micrómetros. El producto final se denomina CSR y tiene un contenido de agua residual de aproximadamente 5%.

Análisis del producto final

Se midieron los grados de resistencia de los geles lácteos °MIG-R y °MIG-B, basados en el estado actual, de las tres muestras como se describe en la sección de Métodos de gradación del rendimiento. Para comparación, también se midió un producto de CSR típico de un procedimiento a escala de una instalación convencional: GENU texturiser X-9513, lote nº 12 720-0. Los resultados se ven en la siguiente tabla 6.

TABLA 6

Ensayo nº	Temperatura del tratamiento con álcali (°C)	Grado de resistencia del gel lácteo	
		°MIG-R	°MIG-B
1	65	175	143
2	70	174	140
3	75	195	166
X-9513	Procedimiento de la técnica anterior	192	179

A partir de la tabla 6 parece que los grados de resistencia del gel lácteo aumentan cuando aumenta la temperatura del medio alcalino de 65°C a 75°C, y que los productos obtenidos por el procedimiento de la presente invención tienen resistencias del gel comparables con los productos de carragenina semirrefinados conocidos típicos de la misma alga marina.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar carragenina(s) gelificante(s), en el que toda el alga marina que entra se somete a

i) una reacción heterogénea en un medio alcalino acuoso que tiene una concentración de álcali y una temperatura que permite la modificación en la extensión deseada del o de los precursores de carrageninas gelificantes a la o a las carrageninas gelificantes;

ii) un procedimiento de recuperación que comprende una o más secciones de recuperación de lejías para la recuperación del medio alcalino acuoso usado en i), en cada una de los cuales el alga marina se pone en contacto con una disolución de recuperación de lejías;

iii) opcionalmente un procedimiento de lavado que comprende una o más secciones de lavado para eliminar por lavado el exceso de álcali;

iv) opcionalmente secar y moler la carragenina semirrefinada (CSR) obtenida;

v) opcionalmente además extracción, purificación y aislamiento para obtener carragenina refinada (CR)

caracterizado porque el medio alcalino acuoso usado obtenido después de procesar el alga marina que entra en

i) se vuelve a usar en i) cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente, y porque para cada sección en ii) al menos parte de la disolución de recuperación de lejías usada obtenida en una sección se vuelve a usar en la sección precedente cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente para compensar la deficiencia de medio alcalino creada en la etapa i), y en el que el resto de dicha disolución de recuperación de lejías usada obtenida en dicha sección se vuelve a usar en la misma sección cuando se procesa el alga marina que entra posteriormente, formando así una movimiento aguas arriba del medio alcalino acuoso usado en el procedimiento y permitiendo de esta forma la recuperación de dicho medio alcalino acuoso, y en el que se proporcionan opcionalmente medios para proporcionar la deficiencia del medio alcalino en la etapa i), tales como medios de evaporación.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alga marina se procesa de una forma discontinua.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en las etapas i) a ii) el alga marina se procesa en un solo reactor que contiene el alga marina, suministrando y eliminando los líquidos que se van a usar en cada sección individual a y desde este reactor.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las etapas i) a ii) se llevan a cabo en múltiples depósitos que contienen los líquidos que se van a usar en la etapa i) y en cada sección individual de la etapa ii) respectivamente, por cuyos depósitos el alga marina se mueve y por cuyos depósitos se establece una corriente aguas arriba de los líquidos que se van a usar en la etapa i) y en cada sección individual de la etapa ii) entre cada depósito, para recargar la deficiencia de líquido que surge después del contacto con el alga marina.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alga marina se procesa de una forma continua.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1-5, en el que el medio alcalino acuoso comprende un álcali seleccionado entre hidróxido potásico, carbonato potásico, fosfato potásico, hidróxido sódico, carbonato sódico, fosfatos sódicos, amoníaco o mezclas de los mismos.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el álcali en el medio alcalino acuoso comprende esencialmente hidróxido potásico.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el álcali en el medio alcalino acuoso comprende esencialmente hidróxido sódico.

9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de carragenina es un alga marina de un componente que comprende sólo carragenina de la familia kappa.

10. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-8, en el que la fuente de carragenina es un alga marina de dos componentes que comprende tanto carragenina de la familia kappa como carragenina de la familia lambda.

11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade/añaden sal/sales adicional/adicionales para aumentar más la concentración de sal y las propiedades de supresión de disolución y las propiedades de hinchamiento del alga marina del medio alcalino acuoso usado en la etapa de reacción.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las sales adicionales añadidas se seleccionan entre sulfatos y cloruros de sodio, calcio y/o potasio.

ES 2 322 986 T3

13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de álcali, C_B en el medio alcalino acuoso al inicio de la etapa i) está en el intervalo entre $0\% < C_B < 16\%$ (p/v) si el álcali es KOH, o una concentración que tiene un efecto de modificación de la carragenina equivalente si el álcali es distinto de KOH.

14. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del medio alcalino acuoso en la etapa i) está en el intervalo de 5°C a 95°C .

15. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la deficiencia de medio alcalino creada en la etapa 1) se proporciona usando alga marina entrante seca.

16. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la deficiencia de medio alcalino creada en la etapa 1) se proporciona usando medios para reducir el volumen del mismo.

17. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el líquido de lavado en al menos una de las etapas en iii), comprende un agente blanqueante con el fin de blanquear el alga marina.

18. Un método de acuerdo con la reivindicación 9-10, en el que el líquido de lavado en al menos una de las etapas en iii) comprende una sal de potasio para intercambiar los cationes unidos al polímero de carragenina por iones potasio.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la sal de potasio se selecciona entre KCl y K_2SO_4 .

20. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se llevan a cabo todas las etapas i), ii), iii), iv) y v).

21. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-19, en el que solo se llevan a cabo las etapas i), ii), iii) y iv).

22. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-19, en el que solo se llevan a cabo las etapas i), ii), iii) y v).

23. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-16, en el que solo se llevan a cabo las etapas i), ii) y v).

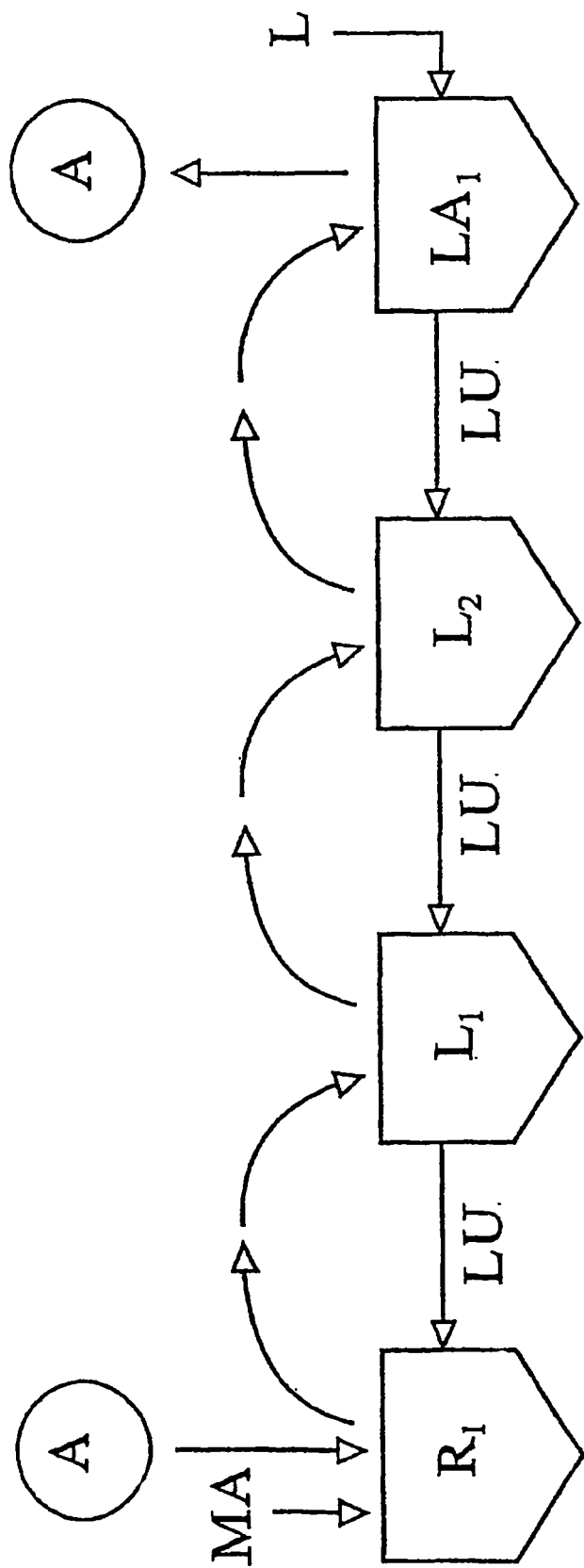


Fig. 1

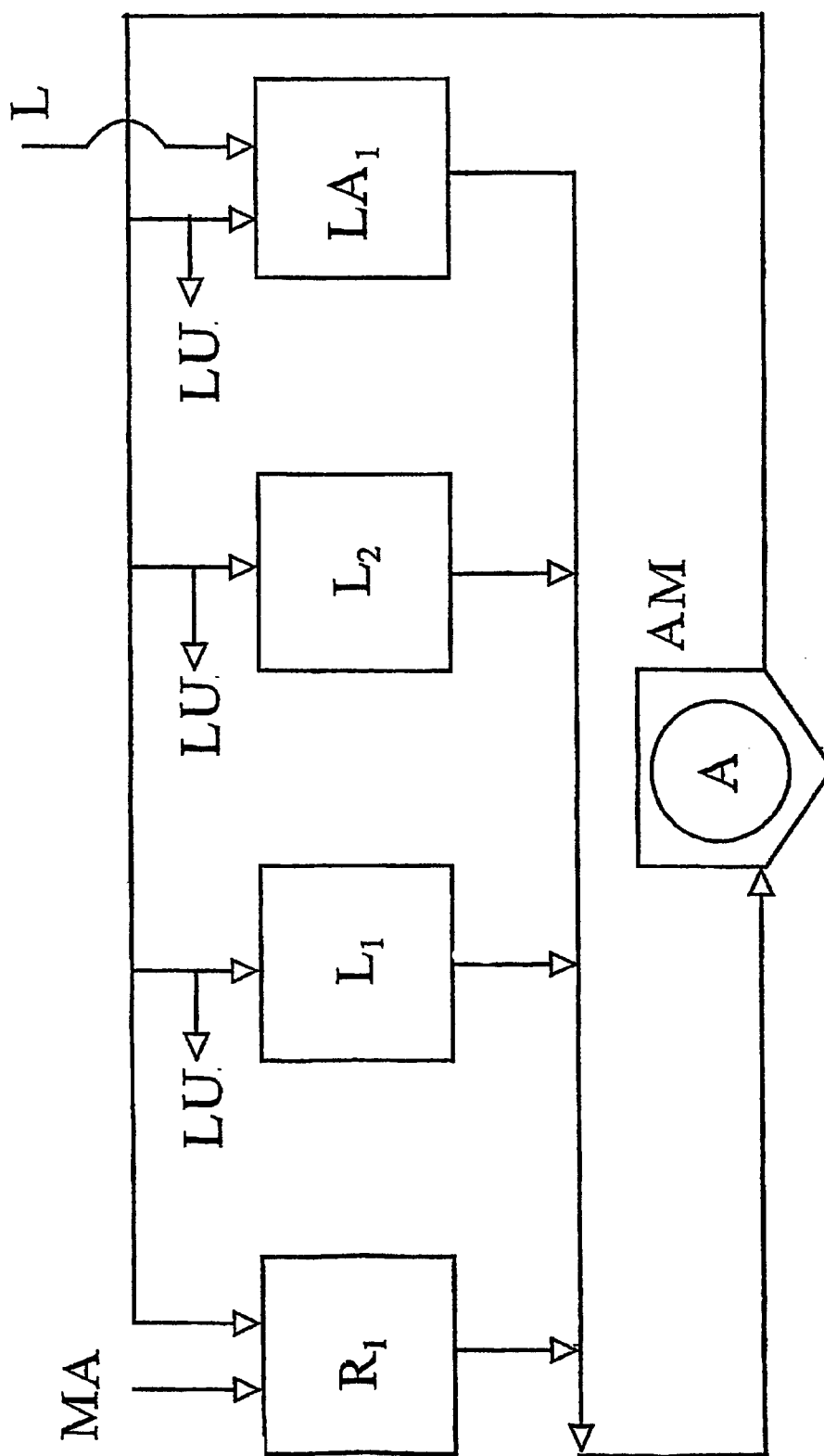


Fig. 2

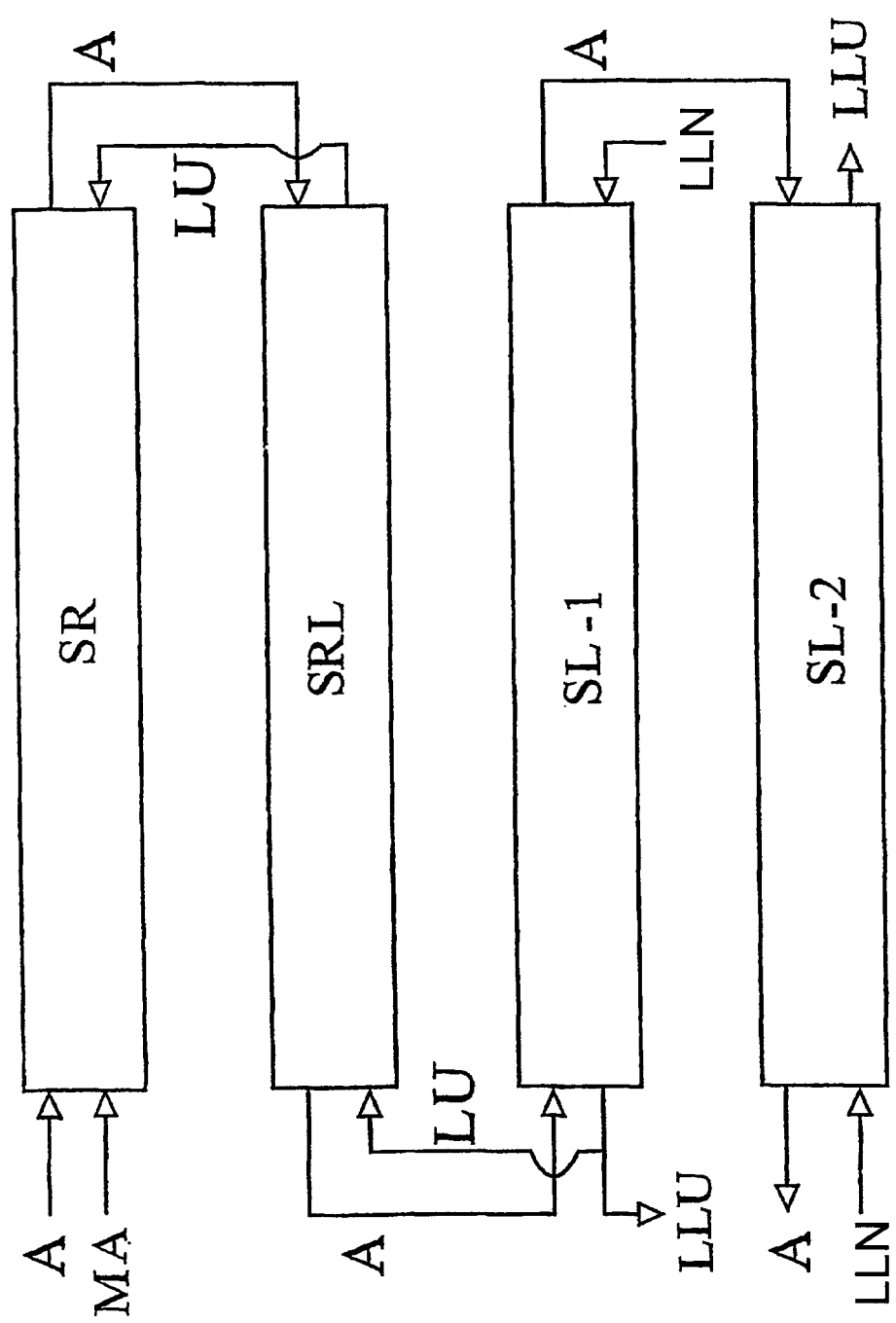


Fig. 3

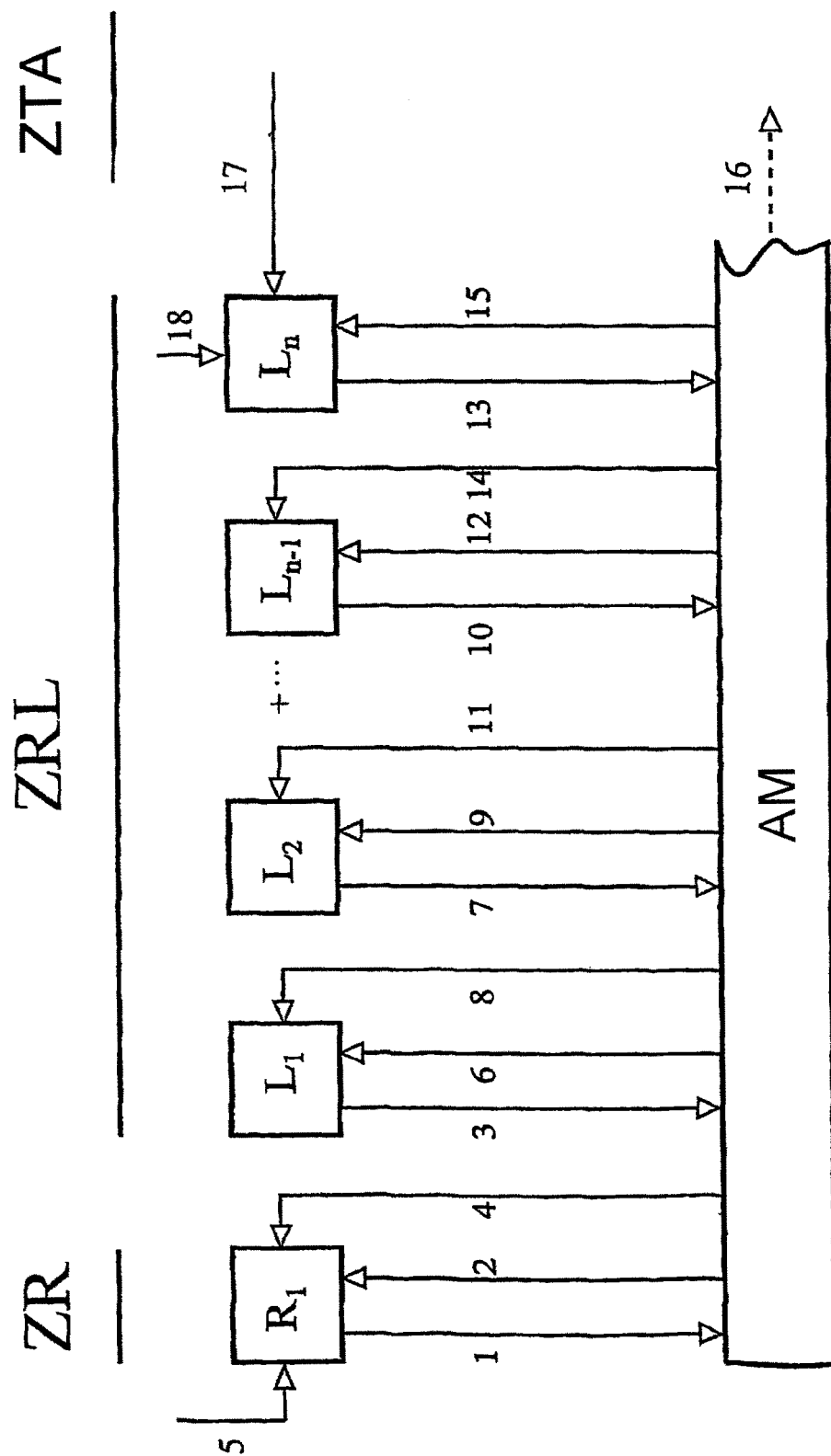


Fig. 4

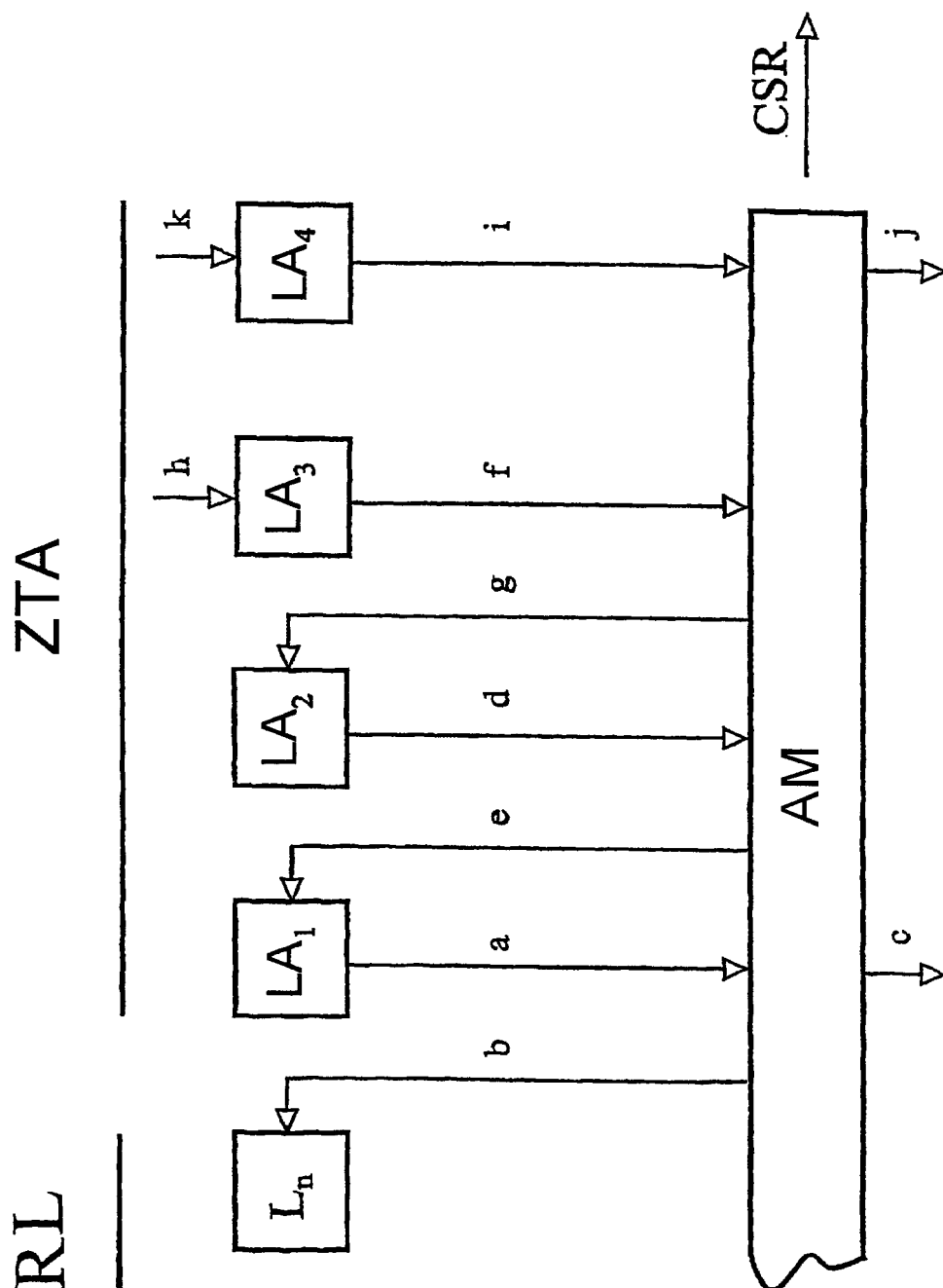


Fig. 5a

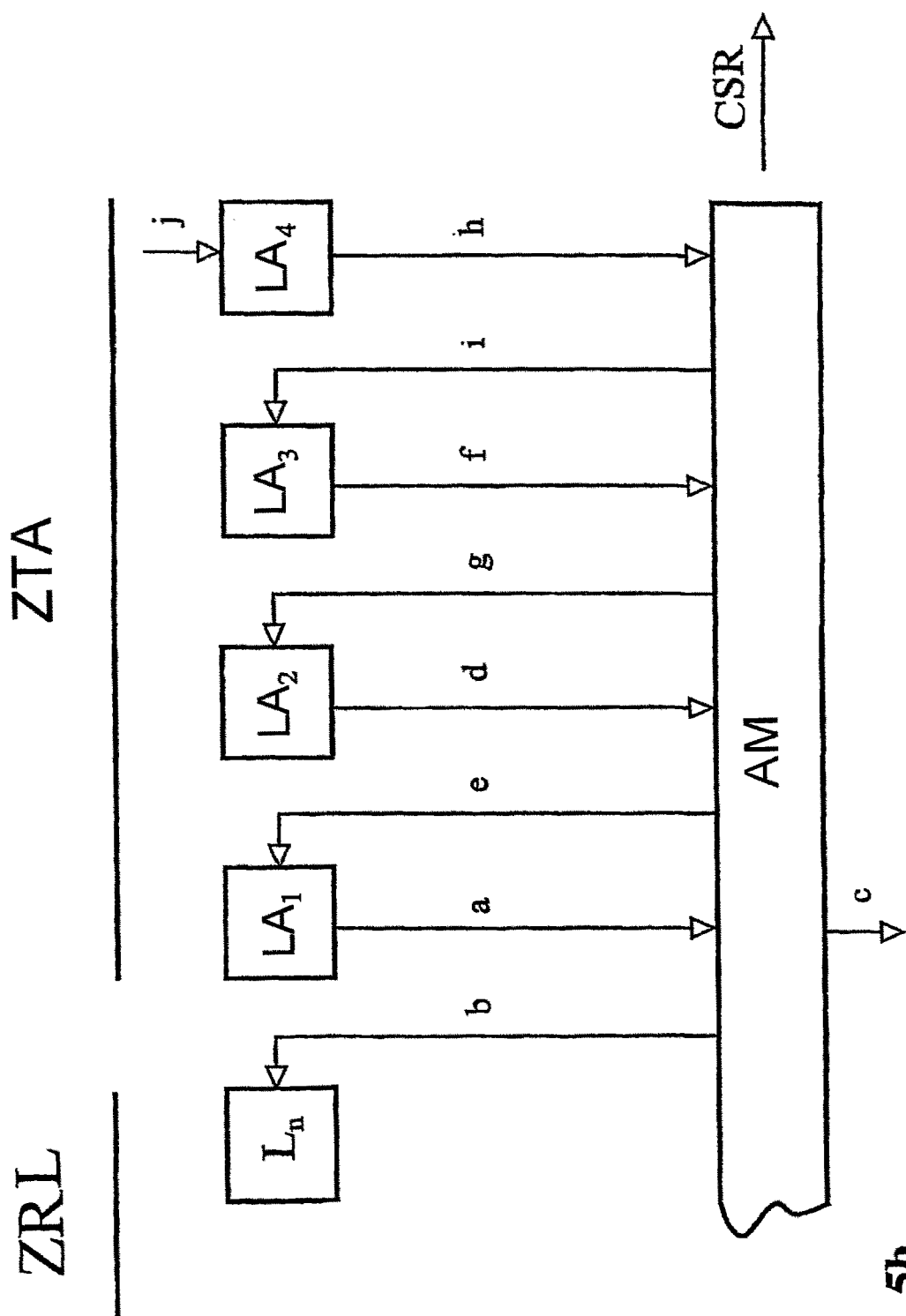


Fig. 5b

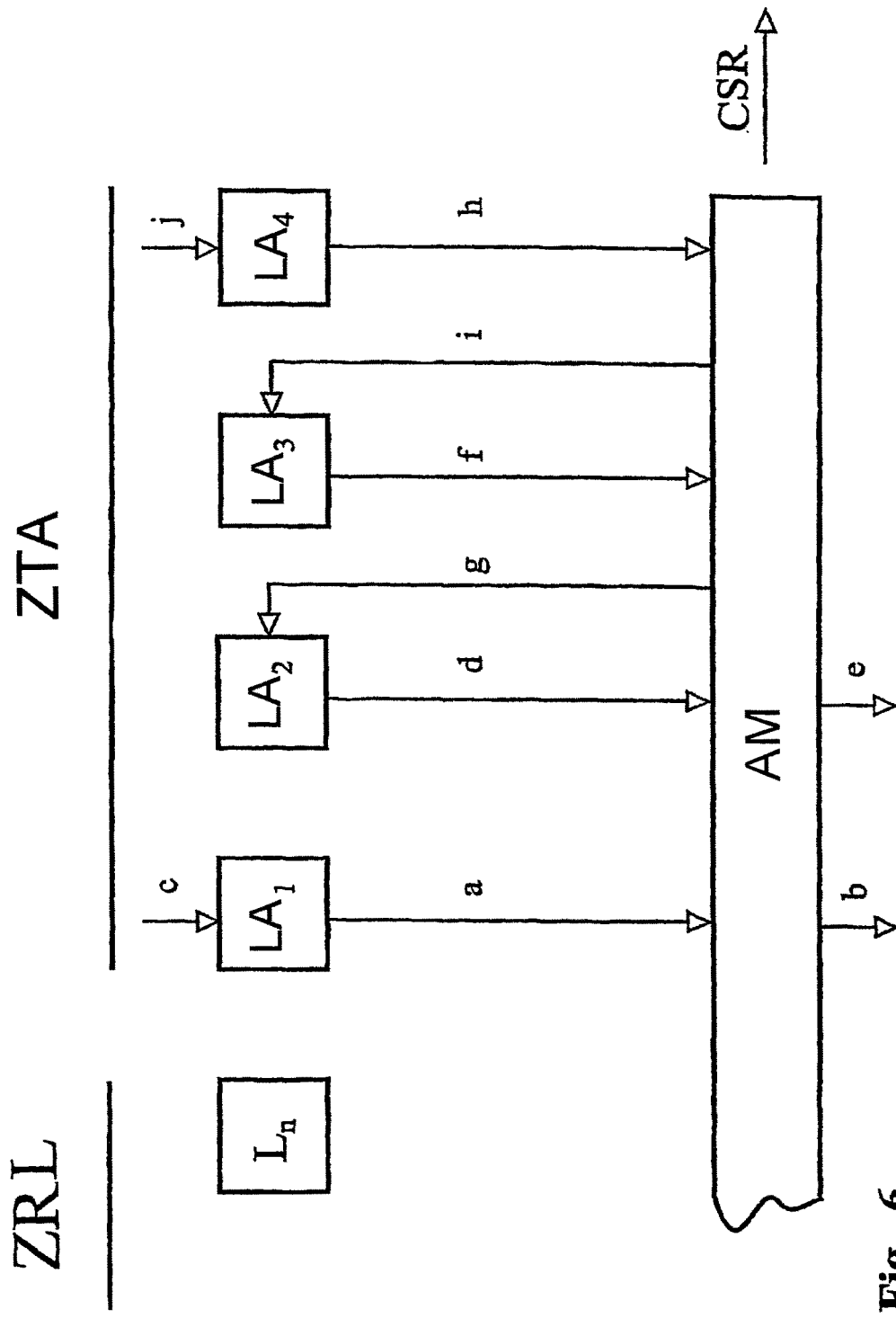


Fig. 6

Fig. 7 Concentraciones de lejías calculadas
en el procedimiento de recuperación de lejías

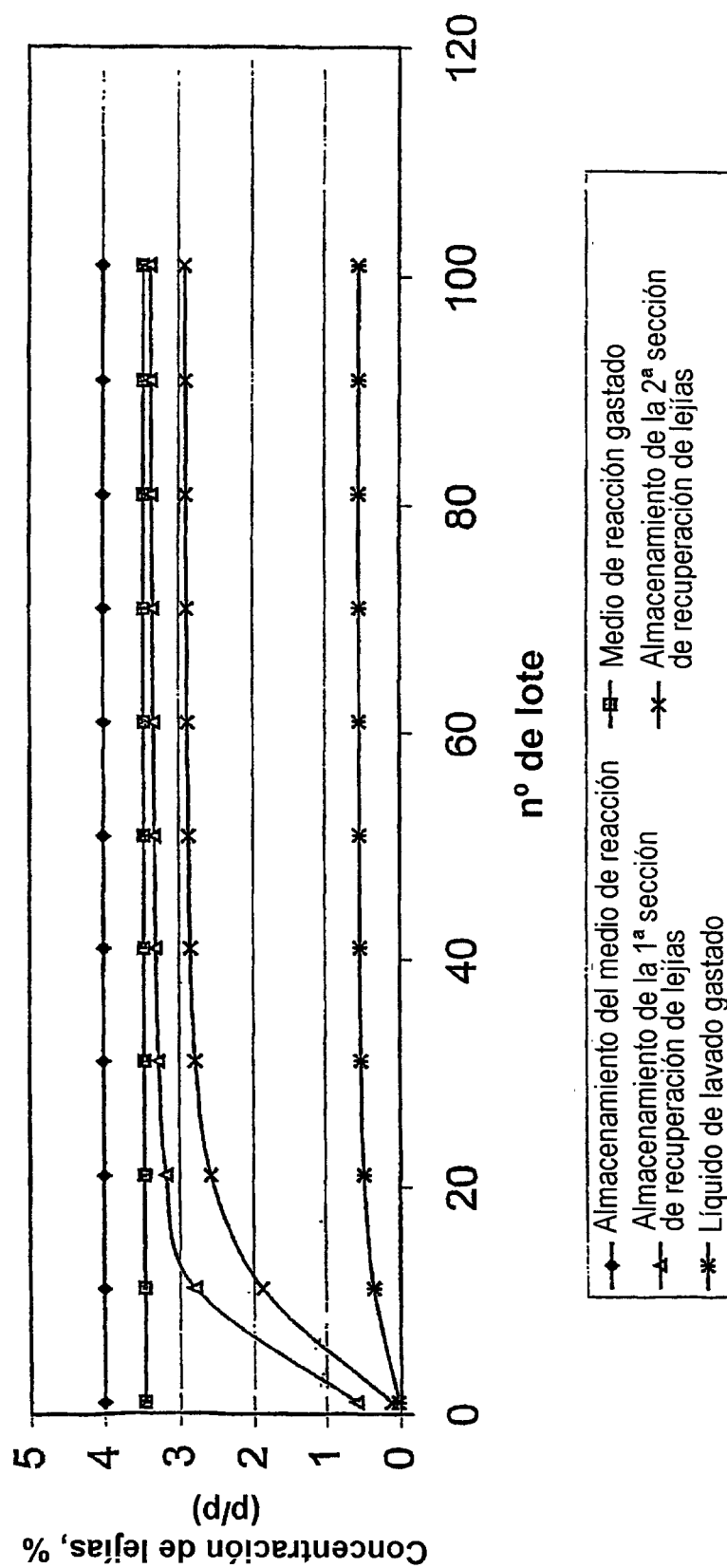


Fig. 8
Concentraciones de lejías experimentales
en el procedimiento de recuperación de lejías

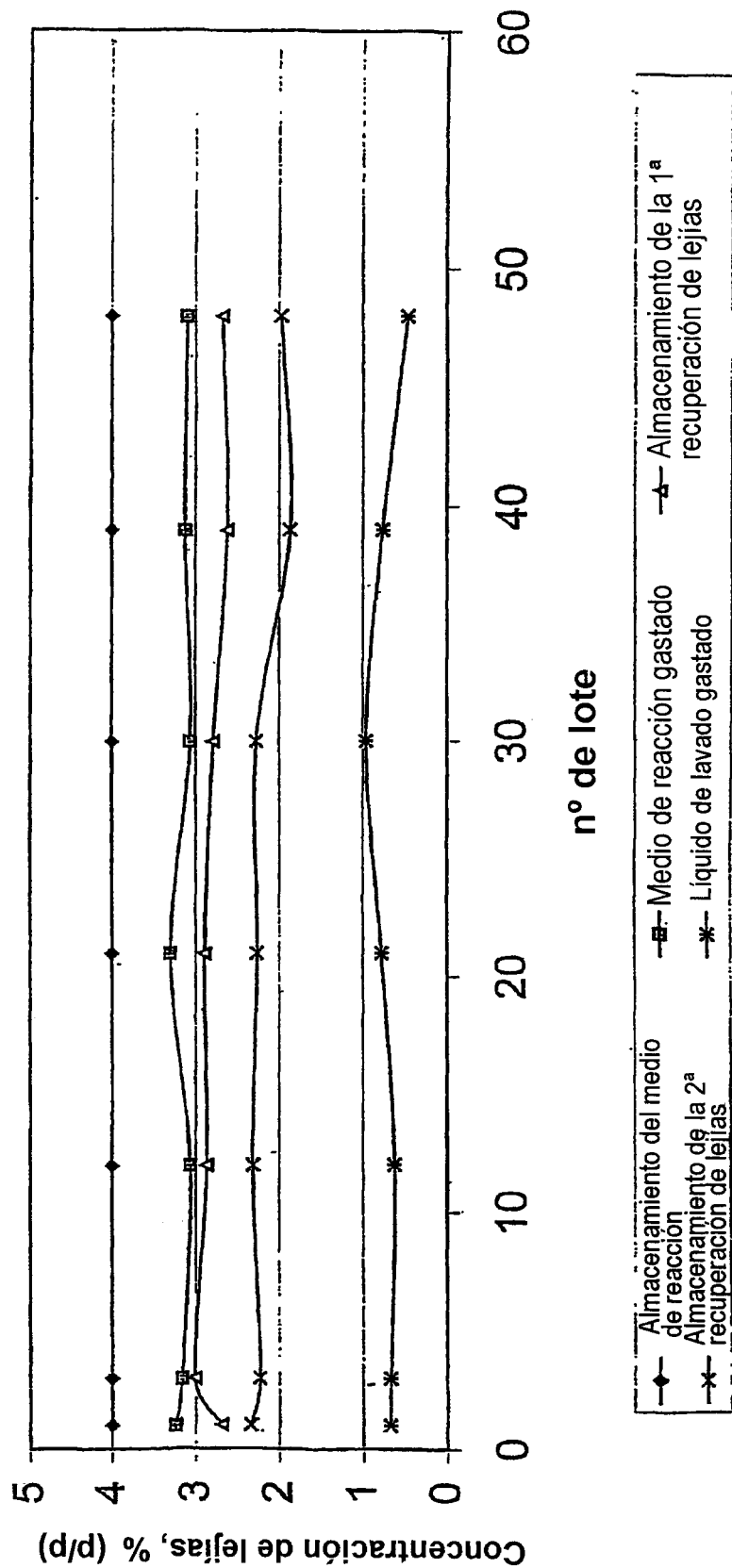


Fig. 9
Concentraciones de soluto calculadas
(de la neutralización de NaOH) en el procedimiento
de recuperación de lejías

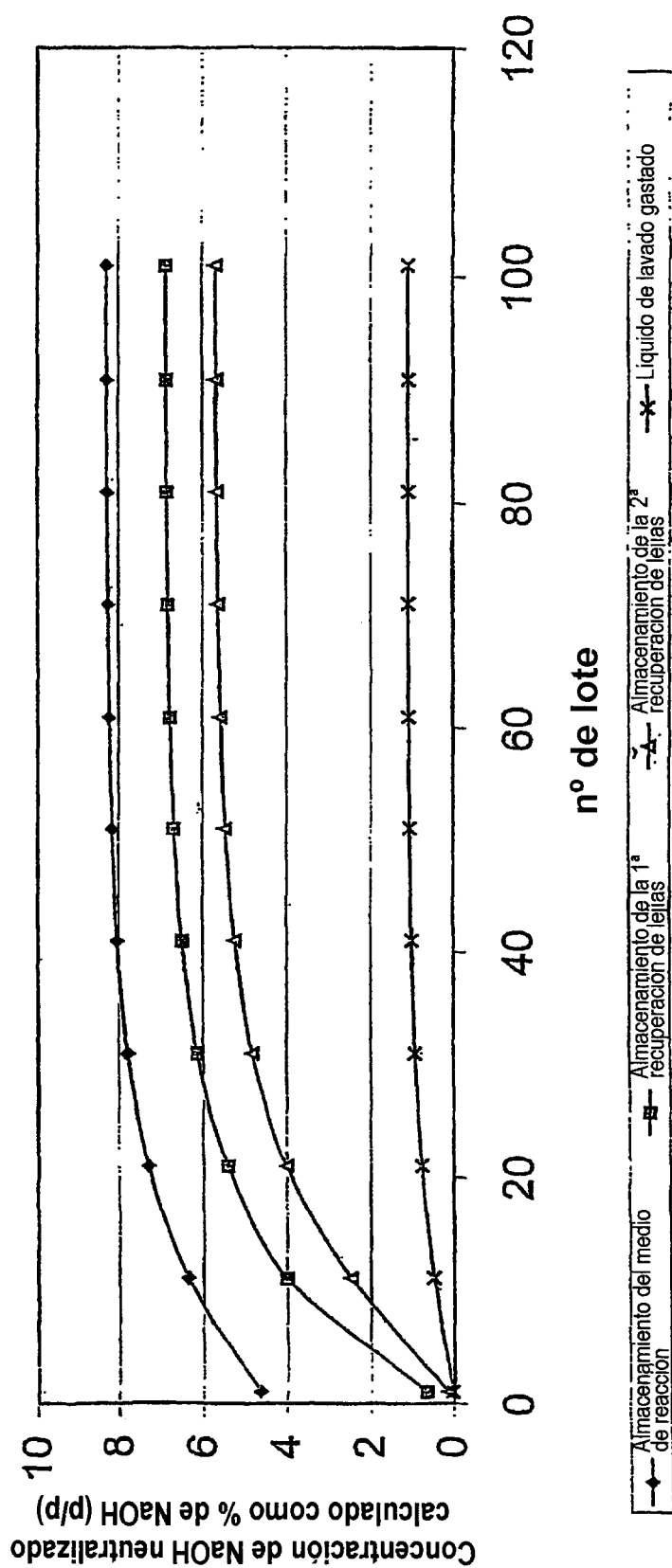


Fig. 10
Densidades experimentales de los líquidos
en el procedimiento de recuperación de lejiás

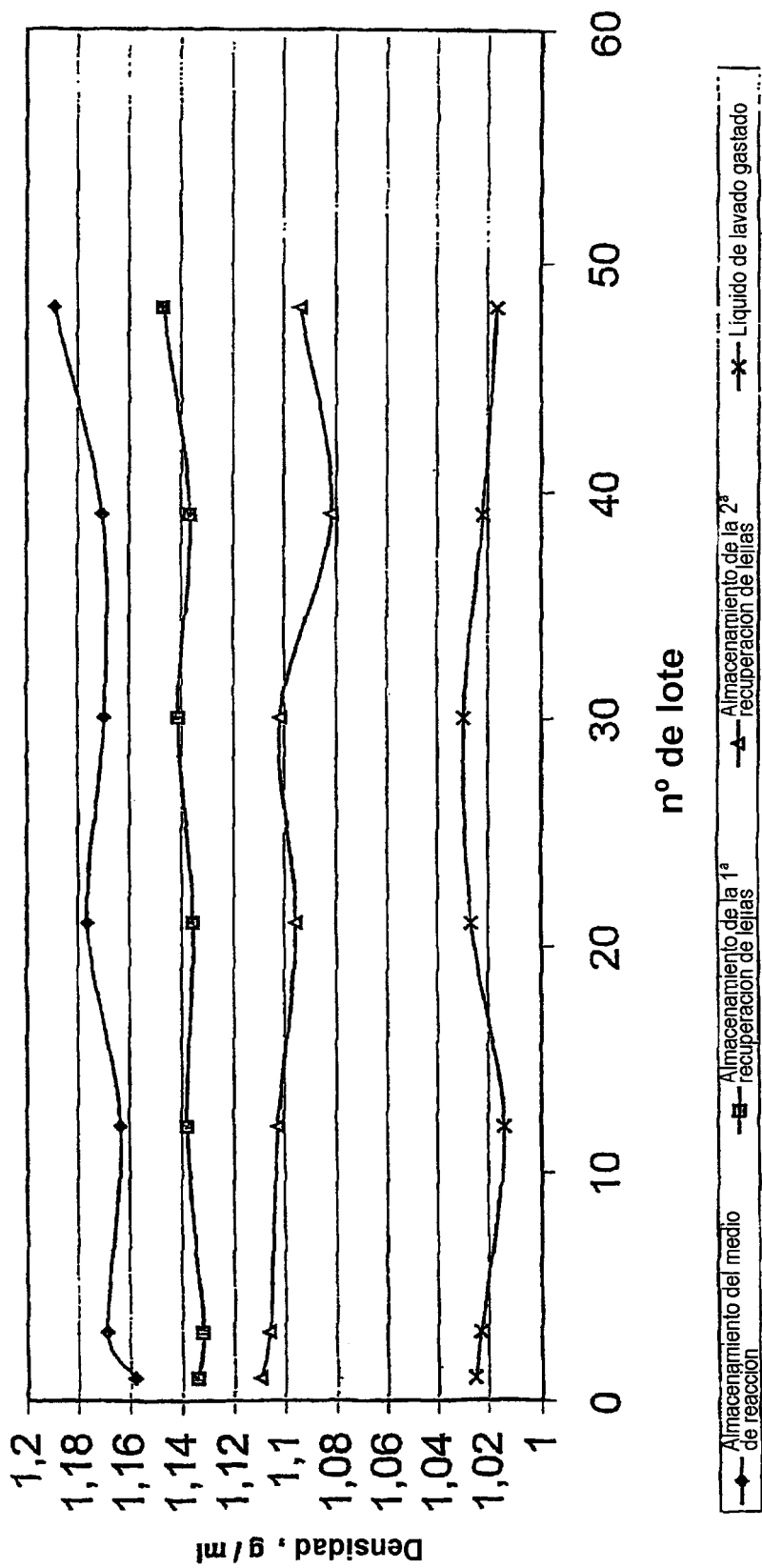


Fig. 11 Concentraciones de materia seca experimentales de los líquidos en el procedimiento de recuperación de lejías

