

Invenția se referă la industria alimentară și poate fi utilizată pentru obținerea algi-națiilor din alge brune.

Algele brune reprezintă surse naturale de polizaharide, în special de acid alginic. Macromoleculele acidului alginic sunt formate din resturi de acid β -D-manuronic și acid α -D-guluronic, cu structură spațială liniară. Distribuția resturilor de acizi în structura lanțului macromoleculii are un caracter neuniform. Datorită acestei structuri algi-nații reprezintă fibre alimentare cu un spectru larg de aplicare practică. Acidul alginic este insolubil în apă. Sărurile acidului alginic, în special algi-nații de sodiu și de potasiu, sunt solubile în apă, dar insolubile în alcoolii. Algi-nații se consideră aditivi alimentari naturali, având codurile E 400...E 404 și sunt admiși pentru utilizare în mai multe țări, inclusiv în Republica Moldova. Algi-nații se utilizează în calitate de agenți de îngroșare, de gelificare și de stabilizare a texturii sosurilor, siropurilor, înghețatei, berii, dresurilor, maionezei, sucurilor și concentratelelor, produselor lactate acide. De asemenea, algi-nații se utilizează la formarea peliculelor și membranelor comestibile pe suprafața produselor din carne, pește, fructe, pentru prevenirea modificărilor nedorite și prelungirea termenului lor de valabilitate.

Este cunoscut procedeul de prelucrare a algelor cu obținerea produsului „Lamifarena” pe baza acidului alginic, conform căruia algele se mărunțesc până la dimensiuni de 3 mm, apoi se tratează cu soluție de acid clorhidric (pH 6,0), timp de 5...6 ore, se tratează cu apă la temperatura de 20°C timp de 20 min, această operațiune se repetă de 4 ori. Materia primă se tratează cu aburi timp de 16...20 ore, apoi se omogenizează mecanic până la obținerea gelului alginic [1].

Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în tratarea termică îndelungată cu aburi a algelor, ceea ce duce la un consum excesiv de energie termică cu o posibilă reducere a masei moleculare a macromoleculele acidului alginic. La spălarea de 4 ori a algelor mărunțite cu apă se pierde o parte din polizaharide cu masă moleculară inferioară datorită solubilizării lor la valorile pH-ului mai mari de 3,5 (M. Fukushima, K. Tatsumi, S. Wada. Evaluation of the Acid-Dissociation Constant of Alginic Acid. Analytical Sciences, 1999, V. 15, p.115-1155).

Mai este cunoscut procedeul de prelucrare a algelor cu izolarea alginatului de sodiu, conform căruia algele se mărunțesc în particule cu dimensiuni de 5...15 mm, se tratează cu acizi timp de 0,5...1,5 ore la un pH de 2,0...4,0, se spală consecutiv cu apă marină și apă dulce până la pH-ul de 6,0...6,6, apoi urmează tratarea cu bicarbonat de sodiu la temperatura de 60...70°C, timp de 10...15 min, omogenizarea și congelarea [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea acizilor minerali (HCl și H₂SO₄) pentru spălarea preventivă a algelor și a bicarbonatului de sodiu (NaHCO₃) pentru hidroliza și macerarea acestora. Prin urmare, se obține o masă de acid alginic cu conținut excesiv de anioni de Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Procedeul nominalizat duce la coroziunea aparatului și la scăderea securității muncii, totodată nu asigură separarea algi-națiilor în stare pură.

Unul din cele mai apropiate procedee de obținere a acidului alginic și alginatului de sodiu din alge brune prevede procesarea electrochimică a algelor cu soluții de HCl și NaOH, obținute nemijlocit în spațiul anodic și catodic al celulelor electrolizorului. Purificarea alginatului de impurități solide se efectuează prin intermediul hidrogenului degajat în spațiul catodic. Decolorarea extractului se realizează prin acțiunea hipocloritului, care se formează în spațiul anodic. Separarea acidului alginic are loc prin electroliza extractului în spațiul anodic până la pH-ul de 2,0 [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că nu se indică natura electrolitului utilizat la etapa separării acidului alginic, în același timp este cunoscut că la electroliza clorurii de sodiu în spațiul anodic se descarcă ionul de clorură, deci formarea ionilor H⁺ este imposibilă. Probabil, în calitate de electrolit se utilizează sulfat de sodiu, electroliza căruia asigură formarea ionilor de hidrogen. Alt dezavantaj al acestui procedeu constă în utilizarea curentului electric.

Problema pe care o rezolvă această invenție constă în elaborarea unui procedeu nou de separare din alge brune a algi-națiilor în stare solidă pură sub formă de fibre.

Procedeul, conform invenției, constă în aceea că algele se tratează cu soluție de acid citric 0,1%, timp de 20...30 min, apoi într-un mediu alcalin cu un pH de 11,8...12,8, la temperatura de 65...70°C, timp de 1...2 ore, fracția lichidă se separă prin centrifugare, se tratează cu soluție de peroxid de hidrogen de 30%, 2,0...3,0 ml/l și acid citric 0,15...0,40 g/l, timp de 30 min, apoi se adaugă acid sulfuric concentrat la agitare continuă până la un pH de 2,0...3,0, gelul format se maturează timp de 30...45 min, se centrifughează, după care se adaugă o soluție de o bază alcalină și se filtrează prin cationit, algi-nații obținuți se precipită cu alcool etilic.

Legătura causală între elementele noi ale invenției și rezultatul care poate fi obținut prin realizarea invenției.

Excluderea spălării cu apă mărește randamentul algi-națiilor. Spălarea cu apă provoacă înlăturarea cantităților importante de algi-nați solubili, datorită faptului că la conservarea și uscarea algelor are loc distrugerea parțială a structurii lor celulare, care cauzează extracția prematură a algi-națiilor în urma spălării în medii apoase neutre, la valorile pH-ului de 5,0...9,0.

Utilizarea soluției acide cu pH < 3 la etapa spălării algelor diminuează considerabil pierderea algi-națiilor. Acidul citric este un acid organic tribazic, cu masa moleculară echivalentă joasă (64 g/mol-echiv), de aceea el creează acidități relativ mari la concentrații procentuale mici, asigurând coagularea bună a acidului alginic în interiorul și la suprafața biomasei algelor la etapa spălării lor și, respectiv, excluderea pierderilor algi-națiilor sub formă de săruri solubile. Acidul citric este aprobat pentru utilizare ca adaos în industria alimentară, cosmetică și farmaceutică.

Utilizarea bazelor alcaline tari, cu pH-ul 11,8...12,6, permite evitarea contaminării produselor finale cu exces de carbonați și hidrogenocarbonați. La pH < 11,8 extracția algi-națiilor are loc cu un randament mic, iar la pH > 12,6

este posibilă hidroliza macromoleculelor și, respectiv, scăderea randamentului algi-naților polimerici cu masă moleculară mare.

Utilizarea amestecului acid citric – apă oxigenată pentru decolorarea fazei lichide exclude contaminarea produsului finit cu ioni toxici de hipoclorit, care se folosesc în mod tradițional pentru decolorare. Bule mici de oxigen, care se elimină la descompunerea H₂O₂, asigură afânarea gelului acidului alginic în timpul prelucrării fracției lichide cu acid sulfuric, contribuind la purificarea gelului.

Filtrarea prin cationit permite purificarea algi-naților într-o singură etapă, evitând recristalizări multiple, costisitoare datorită utilizării volumelor mari de alcool sau de energie.

Uscarea algi-naților până la umiditatea relativă de 10...15% exclude necesitatea conservării chimice a produsului solid obținut.

Exemplul 1

Obținerea alginatului de potasiu (KAlg)

Algele brune uscate cu masa de 100 g se spală cu 3 l de soluție care conține 1 g/l de acid citric timp de 30 min. Masa alginică obținută se decantează de soluția acidă, apoi se acoperă cu 2 l soluție de KOH cu pH-ul egal cu 12,6 și se încălzește pe o baie de apă la temperatura de 70°C timp de 1 oră. Din maceratul obținut se separă prin centrifugare 1,5 l de fracție lichidă, care conține alginat de potasiu, și fracția solidă, care conține polizaharide, acizi organici, macro- și microelemente. Fracția lichidă se tratează cu 3 ml H₂O₂ – 30% și 0,15 g de acid citric și se lasă timp de 30 min. Apoi se adaugă acid sulfuric concentrat la agitare continuă, până la atingerea pH-ului de 3,0. Gelul format de acid alginic se lasă să se maturizeze timp de 30 min, apoi se centrifughează. Gelul solid obținut se dizolvă în 50 ml soluție, care conține 4 g KOH. Soluția obținută de alginat de potasiu se filtrează prin 5 g de cationit. Alginatul de potasiu se precipită la adăugarea a 50 ml de alcool etilic. Masa solidă, rămasă după macerare, se aduce la pH-ul de 5,5 cu acid citric, se usucă până la umiditatea de 12% obținându-se fibre de culoare verzuie. Randamentul alginatului de potasiu în raport cu masa algelor uscate constituie 13,5%.

Exemplul 2

Extracția repetată a alginatului de potasiu (KAlg)

Procedeeul se efectuează conform exemplului 1 până la separarea maceratului în fracție lichidă (I) și fracție solidă. Fracția solidă se tratează cu 1,5 l soluție de KOH cu pH-ul de 12,6, se omogenizează și se încălzește până la 70°C. Amestecul obținut se separă în fracție lichidă (II) și fracție solidă. Frațiile lichide (I) și (II) se unesc, apoi fracția lichidă unită și fracția solidă se prelucrează conform exemplului 1. Randamentul KAlg în raport cu masa algelor uscate constituie 15,0%.

Exemplul 3

Obținerea alginatului de sodiu (NaAlg)

Algele brune uscate cu masa de 120 g se spală cu 3 l de soluție, care conține 1,2 g/l de acid citric timp de 20 min. Masa alginică obținută se decantează, se acoperă cu 2,5 l soluție de NaOH cu pH-ul de 12,8, apoi se încălzește la baia de apă la 65°C timp de 2 ore. Maceratul obținut se centrifughează, din el se separă 2 l de fracție lichidă, ce conține alginat de sodiu. Fracția lichidă se tratează cu 2 ml de H₂O₂ 30% și 0,4 g de acid citric și se lasă timp de 30 min. Apoi se adaugă la agitare continuă acid sulfuric concentrat până la atingerea pH-ului de 2,0. Gelul format de acid alginic se lasă să se maturizeze timp de 45 min, apoi se centrifughează. Gelul solid obținut se dizolvă în 50 ml de soluție, care conține 3 g NaOH. Soluția obținută de alginat de sodiu se filtrează prin 5 g de cationit. Alginatul de sodiu se precipită la adăugarea a 50 ml de alcool etilic. Masa solidă, rămasă după macerare, se aduce la pH-ul de 6,0 cu acid citric, se usucă până la umiditatea de 12% obținându-se fibre de culoare galbenă-verzuie. Randamentul alginatului de sodiu în raport cu masa algelor uscate constituie 11,6%.

Exemplul 4

Extracția repetată a alginatului de sodiu (NaAlg)

Procedeeul se efectuează la fel ca în exemplul 3 până la separarea maceratului în fracție lichidă (I) și fracție solidă. Fracția solidă se tratează cu 2 l de soluție NaOH cu pH-ul de 12,4, se omogenizează și se încălzește până la 70°C. Amestecul obținut se separă în fracție lichidă (II) și fracție solidă. Frațiile lichide (I) și (II) se unesc, apoi fracția lichidă unită și fracția solidă se prelucrează conform exemplului 3. Randamentul NaAlg constituie 12,9%.

Tabel

Compararea eficienței exemplurilor, referitoare la realizarea invenției

	Consum acid citric, g	Consum bază, g	Consum H ₂ O ₂ , ml	Consum acid sulfuric, ml	Randament MeAlg, %
Exemplul 1	3,4	6,7	3,0	1,0	13,5
Exemplul 2	3,6	10,0	4,5	2,0	15,0
Exemplul 3	4,4	3,0	4,0	3,0	11,6
Exemplul 4	4,8	4,5	6,0	6,0	12,9

Datele din tabel demonstrează că extracția repetată a algi-naților mărește randamentul lor. Însă are și dezavantaje: se mărește numărul de operațiuni și consumul de reactivi. De aceea realizarea procedeeului conform exemplului 1 și 2 este mai rațională.