

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

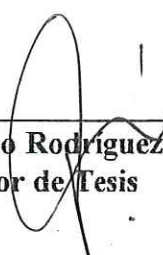
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**OPTIMIZACIÓN DE LA VARIABLE DE PRODUCCIÓN TIEMPO DE EXTRACCIÓN
MEDIANTE LA RELACIÓN RENDIMIENTO VS. FUERZA DE GEL Y
EVALUACIÓN DE LA VISCOSIDAD, DE LOS EXTRACTOS DE CARRAGENANO,
DE *Chondracantus canaliculatus*.**


**TESIS DE LICENCIATURA
QUE PRESENTA**

Ragi Alfonso Guerra Mendoza

Aprobada por



M.C. Armando Rodríguez Pinal
Director de Tesis



M.C. Irma Esthela Soria Mercado
Sinodal



M.C. Felipe Correa Díaz
Sinodal

DEDICATORIA

A mis padres por el apoyo, amistad y ejemplo que me han dado toda mi vida.

Pero esos experimentos ya no eran siempre obedientes a los mandatos de sus creadores: al igual que todas las cosas materiales, no eran inmunes a las corrupciones del tiempo y de su paciente, insomne servidora, Entropía. Y en ocasiones, descubrían y buscaban metas propias.

Arthur C. Clarke, 3001 Odisea Final.

A Estephanie, espero ser mejor de lo que he sido para poder ser una buena guía.

No hay requisitos. Cualquiera puede tratar de llegar a ser hombre de conocimiento; muy pocos llegan a serlo, pero eso es natural.

Carlos Castaneda, Las enseñanzas de Don Juan

A Sagid, nos separamos hace tanto Bro, pero siempre te he tenido a mi lado y siempre me tendrás, felicidades y sigue adelante.

Los enemigos que un hombre encuentra en el camino para llegar a ser un hombre de conocimiento son de veras formidables, de verdad poderosos; y la mayoría, pues, se pierde.

Carlos Castaneda, Las enseñanzas de Don Juan

A Cecy, estuve perdido mucho tiempo, desde que te encontré, mi vida ha sido completa contigo, espero que logres todo lo que te propones y más aún, lo que no te has propuesto.

En su incesante experimentación habían aprendido a acumular conocimientos en la estructura del espacio, en sí, ya como energía pura, ahora se transformaron a sí mismos. Ahora eran señores de la galaxia y podían desplazarse a voluntad entre las estrellas o sumergirse como sutil vaho a través de los intersticios mismos del espacio.

Arthur C. Clarke, 3001 Odisea Final.

A los futuros oceanólogos

“ Cuando un hombre empieza a aprender, nunca sabe lo que va a encontrar. Su propósito es dificiente; su intención es vaga. Espera recompensas que nunca llegarán, pues no sabe nada de los trabajos que cuesta aprender.

Pero uno aprende así, poquito a poquito al comienzo, luego más y más. Y sus pensamientos se dan de topetazos y se hunden en la nada. Lo que se aprende no es nunca lo que uno creía. Y así se comienza a tener miedo. El conocimiento no es nunca lo que uno se espera. Cada paso del aprendizaje es un atolladero, y el miedo empieza a crecer sin misericordia, sin ceder. Su propósito se convierte en un campo de batalla. Y así ha tropezado con el primero de sus enemigos naturales: ¡el miedo!. Y si el hombre, aterrado en su presencia, echa a correr, su enemigo habrá puesto fin a su búsqueda.”

Carlos Castaneda, Las enseñanzas de Don Juan.

AGRADECIMIENTOS

Al MC. Pinal por su apoyo, paciencia, amistad y dirección para la conclusión de mi preparación profesional mediante la corrección de la presente tesis.

A la MC. Ana María y la MC. Irma Soria por sus observaciones y consejos para mejorar la calidad de mi presente y futuros trabajos, agradezco la atención y tiempo que han dispuesto para sancionar el presente trabajo.

Al MC. Felipe Correa Díaz por su apoyo, amistad y observaciones durante tanto tiempo para la realización del presente trabajo, gracias por finalizar conmigo este sendero.

A Productos del Pacífico en especial al Oc. Pedro Díaz Duarte por facilitarme el uso del Viscosímetro y las instalaciones de su laboratorio para la realización del presente trabajo.

A Baja Oriente por el patrocinio.

A la MC. Victoria Orozco por su amistad y dirección durante la realización de mi servicio social profesional en el proyecto Sanidad de moluscos bivalvos y en algunas fases de mi vida donde necesitaba un jalón de orejas.

A Natalie, Marisel, Ana, Gaby, Faby, Laura, Cecy C., Tania, Nagelly, Cindy, Alcira, Helen, Telina, Jiruto, Vaquero, Tatanka, Victor, saluditos, Arturo C., personal administrativo y docente de la FCM de 1991 al 2000 por su paciencia y disposición para compartir conmigo sus conocimientos y enriquecer mi vida, a las **asistentes ejecutivas** de la FCM en especial a Mary, Lorena y Rosario, por su apoyo y auxilio durante los momentos críticos de la carrera. Al Oc. Jorge Ballesteros y Catalina de Procean, Don Chuy y tripulación del Sargacero de Productos del Pacífico, los bomberos, loneros, soldadores y mecánicos del INC, al compadre, al mascarita, Edgar y a todos los vendedores de la zona comercial de la Bufadora gracias por su amistad, apoyo y consejo que me ayudaron a comprender mis errores y enmendar todos los entuertos en que me metía, pero muy en especial a toda la banda de Oceanólogos que durante alguna ocasión convivieron conmigo en la escuela, alguna fiesta o salida de campo.

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Unidades disácaridas repetitivas en Carragenano (Painter, 1983)	2
2	Estructura de las moléculas de kappa (κ), Iota (ι) y lambda (λ) carragenano	3
3	Ubicación del área de Colecta	8
4	Rendimiento de los extractos de carragenano de <i>Chondracantus canaliculatus</i> obtenido en 4 tiempos de extracción.	16
5	Fuerza de Gel de los extractos de carragenano de <i>Chondracantus canaliculatus</i> obtenido en 4 tiempos de extracción.	17
6	Flexibilidad de los extractos de carragenano de <i>Chondracantus canaliculatus</i> obtenido en 4 tiempos de extracción.	17
7	Contenido de Sulfatos de los extractos de carragenano de <i>Chondracantus canaliculatus</i> obtenido en 4 tiempos de extracción.	18
8	Efecto de la temperatura en la Viscosidad de los extractos durante las diferentes fases del proceso de extracción a una relación de 40/1	20
9	Efecto de la temperatura en la Viscosidad de los extractos durante las diferentes fases del proceso de extracción a una relación de 20/1	21

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Clasificación de los carragenanos en base a su composición Química (Glicksman 1987).	2
II	Características químicas y físicas de los carragenanos kappa (κ), Iota (ι) y lambda (λ) (Glicksman, 1987).	4
III	Resultados de las variables Físico-Químicas del extracto de carragenano a 4 diferentes tiempos de extracción.	16
IV	Resultados de las variables Físico-Químicas de carragenano con tratamiento y sin tratamiento alcalino.	19
V	Resultados de las variables Físico-Químicas de carragenano con tratamiento y muestra comercial al 2%.	17

INTRODUCCIÓN.

Dentro de las formulaciones de los alimentos procesados, se emplean compuestos naturales y artificiales que favorecen la apariencia, vida de anaquel y textura de los productos (estabilizadores, colorantes, espesantes y gelificantes, entre otras). Estos compuestos se emplean en formas puras o en mezclas, por sus características especiales de acuerdo a las necesidades y propiedades de cada producto. Entre los compuestos empleados como espesantes y gelificantes se encuentran los ficocoloides; estos compuestos se extraen de algunas macroalgas marinas mediante tratamientos Físicos y Químicos. Uno de estos ficocoloides es la Carragenina o Carragenano, el cual se obtiene de algas rojas, principalmente miembros de las familias Gigartinaceae, Phylloporaceae, Hypneaceae y Solieriaceae. En México, en la península de Baja California, se cuenta con el alga roja *Chondracantus canaliculatus* (antes *Gigartina canaliculata*) como materia prima potencial para la producción de Carragenano. En la actualidad debido a la falta de una industria productora nacional, se importan 1,222.33 ton de carragenano, con un egreso de \$11'462,200.° USD; Esto desde hace unos años ha dado lugar a la realización de una serie de estudios encaminados a conocer las características y potencial del recurso, en base a lo cual se pudiera generar una industria nacional (Zertuche-González, 1994).

Los ficocoloides son polímeros de alto peso molecular los cuales al unirse con agua modifican la reología del sistema acuoso en que están presentes. Estos cambios se deben a la interacción de las moléculas del polímero para dar lugar a la formación de redes. Cuando se tiene una baja interacción entre moléculas se presentan redes abiertas que dan lugar a la formación de soluciones viscosas, cuya viscosidad final se relaciona directamente con el peso molecular del polímero. Cuando se presenta una mayor interacción entre moléculas se generan redes tridimensionales que "capturan" al fluido y forman un gel. El número de uniones entre moléculas y tipo de enlace están relacionados directamente con la fuerza de gel y propiedades gelificantes (Sanofi, 1993).

El Carragenano es un polisacárido lineal, sulfatado (20 - 50%) y de alto peso molecular 10^5 - 10^6 Daltons (Craigie y Leigh, 1978), se encuentra constituido por una secuencia alternante $(A-B)_n$ en la cual las unidades de β -D-Galactopiranosas (unidades A) se unen a través de las posiciones 1-3 y las unidades α -D-Galactopiranosas (unidades B) se unen a través de las posiciones 1 y 4 por enlaces alternantes $\alpha(1,3)$ y $\beta(1,4)$ (Figura 1).

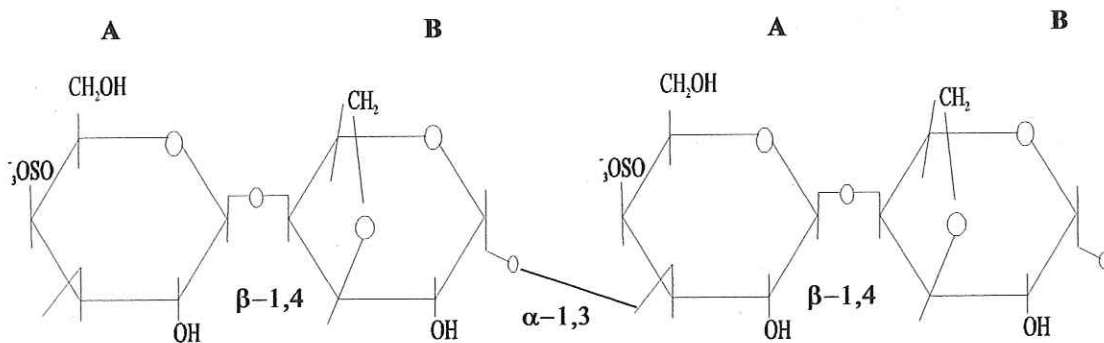


Figura 1. Unidades disacáridas repetitivas en Carragenano (Painter, 1983).

La estructura básica contiene una proporción variable de grupos hemiéster sulfato (OSO_3^{-2}) que pueden sustituir cualquier grupo hidroxilo libre en la unidad β (enlace α) se puede formar la 3,6 anhidrogalactosa, esta molécula promueve la formación de geles (Stanley, 1987). Los carragenanos se clasifican en tres familias las cuales estan determinadas por el tipo y sitio de sustitución (Tabla I).

Tabla I. Clasificación de los Carragenanos en base a su composición Química (Glicksman 1987).

FAMILIA	GRUPO PRECURSOR	GRUPO TERMINAL	ESTRUCTURA QUÍMICA
KAPPA	MÚ μ	KAPPA κ	κ D-Galactosa 4 sulfato y 3,6 D-Anhidro galactosa
	NÚ ν	IOTA ι	ι D-Galactosa 4 sulfato y 3,6 D-Anhidro galactosa 2 sulfato
		OMICRÓN \omicron	
BETA	GAMMA γ	BETA β	
LAMBDA	DELTA δ	OMEGA ω	
	LAMBDA λ	ALFA α	λ D-Galactosa 2 sulfato y D-Galactosa 2,6 disulfato
	XI ξ	THETA τ	ξ D-Galactosa 2 sulfato y D-Galactosa 2 sulfato
		PI π	

Las diferencias en cantidad y sitio de sulfatación (Figura 2), tienen un efecto significativo en diversos parámetros como fuerza de gel, solubilidad y viscosidad, en base a estas características, los carragenanos se clasifican comercialmente en 3 tipos, Kappa (κ), Iota (ι) y Lambda (λ) (Rodríguez 1987, Glicksman 1987).

Desde el punto de vista Biológico y Ecológico, *C. canaliculatus* es hábitat y nicho de una gran variedad de organismos y es un constituyente del nivel primario de productividad orgánica. Su biomasa, presenta valores máximos de primavera a verano y mínimos en invierno (Ballesteros-Grijalva, 1990 y

Ballesteros –Grijalva y García-Lepe 1994), con un tiempo de renovación promedio de 85 días, con valores de biomasa cosechable mínimamente de Mayo a Octubre, por lo que se han recomendado hasta 3 cosechas al año (Ballesteros-Grijalva y García-Lepe, 1994). Ballesteros-Grijalva y García-Lepe en Verano de 1996, determinaron una biomasa de 624.5 Toneladas secas en los 7 mantos más accesibles de los 16 localizados al Sur de Ensenada. Se ha observado que *Chondracantus canaliculatus* presenta una alternancia bioquímica en la composición de sus carragenanos; durante la fase gametofita predomina una combinación de Carragenanos Kappa/Iota (κ/ι), mientras que en la fase tetraspórica predominan los Carragenanos tipo Xi (ξ) (Sánchez-Rodríguez, 1989).

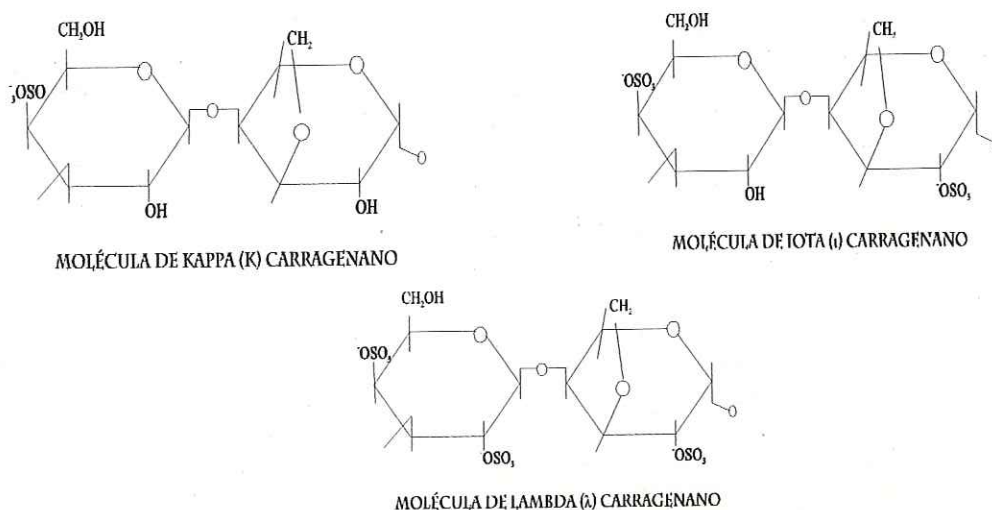


Figura 2. Estructura de las moléculas de kappa (κ), Iota (ι) y lambda (λ) carragenano.

La estructura molecular de kappa e iota carragenano, permiten la formación de “hélices dobles”, las cuales son las precursoras de un arreglo espacial en forma de red tridimensional que “captura” al fluido conformando un gel, en el caso del lambda carragenano debido a la conformación y peso de la molécula no hay la formación de un gel, lo que genera un incremento en la viscosidad del fluido.

Una de las propiedades que le confieren mayor importancia a la molécula de carragenano es su carga, ya que ésta promueve el sinergismo con otras moléculas (caseína, goma de algarrobo, entre otras) (Sanofi 1993, Glicksman 1987, Chapman 1980). En base a su estructura presentan diferentes características que se consideran como ventajas sobre otros ficoloides para su uso industrial (Tabla II). Estas características son aprovechadas en las industrias de lácteos, embutidos, gelatinas, cosméticos y alimentos envasados para mascotas (Chapman 1980, Sanofi 1993, Jensen 1993).

Tabla II. Características químicas y físicas de los carragenanos kappa (κ), iota (ι) y lambda (λ) (Glicksman, 1987).

CARACTERÍSTICA	κ -CARRAGENANO	ι -CARRAGENANO	λ -CARRAGENANO
% de sulfataciones	25 – 30%	28 – 35%	32 – 39%
3,6 anhidrogalactosa	28 – 35%	30%	0%
SOLUBILIDAD			
Agua caliente	Con más de 70°C	Con más de 70°C	Soluble
Agua fría	Con Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Con Na ⁺ , Ca ⁺²	Soluble
Leche caliente	Soluble	Soluble	Soluble
Leche fría	No soluble	No Soluble	Espezante
Solución de Azúcar 50%	En solución Caliente	No Soluble	Soluble
Solución Salina al 10%	No soluble	En solución Caliente	Solución Caliente
GELACIÓN			
Geles más fuertes	Con K ⁺	Con Ca ⁺²	No forma gel
Textura	Rígido	Elástico	No forma gel

Se han realizado investigaciones para usos alternos de los carragenanos, como son sustituto de agar en medios bacteriológicos empleando kappa carragenano (Lines, 1977), creación de matrices con iota carragenano para la inmovilización de proteínas (Chibata, 1981), precursor de respuestas inmunológicas en langosta al realizar implantes de carragenano para producir edemas con los cuales se prueban medicamentos anti-inflamatorios y anti-artríticos (Bluden y Gordon 1986).

El proceso de producción del Carragenano se lleva a cabo en 6 pasos: **1)** un tratamiento alcalino con hidróxido de Potasio (KOH) en agua de mar (opcional), **2)** la extracción (cuando no se realiza un pre-tratamiento alcalino la extracción se efectúa en una solución de Bicarbonato de Sodio (NaHCO₃ 0.1M), **3)** filtrado*, **4)** precipitado en etanol (este paso es alternativo en base a la pureza que se desee del Carragenano, de la misma forma para disminuir el porcentaje de sales se puede hacer un proceso de purificación con intercambios de etanol a diferentes concentraciones), **5)** secado y **6)** molido. Durante el proceso existen dos puntos de vital importancia que influyen en la cantidad y calidad del Carragenano obtenido: El pretratamiento alcalino y la extracción.

En el pretratamiento alcalino (80°C y un álcali KOH en agua de mar), promueve la formación de 3,6-Anhidrogalactosa y la eliminación de moléculas interferentes (proteínas, pigmentos, polisacáridos de bajo peso molecular). El uso de agua de mar y la temperatura controlada evitan la solubilización del Carragenano de alto Peso Molecular y por lo tanto una extracción previa. Como consecuencia de este proceso se presenta un descenso en el porcentaje de rendimiento, el cual se ve compensado con un notorio incremento en la fuerza de gel. Durante el proceso de extracción se utilizan altas temperaturas (95-100°C) para fomentar que la molécula de Carragenano se solubilice y se libere de la pared celular, el

* En el proceso industrial el tiempo de filtrado está determinado por la eficiencia de la maquinaria empleada, sin embargo este punto y el paso de concentración (se concentra la solución para emplear un menor volumen de alcohol para precipitar las fibras de carragenano)

tiempo que dura la extracción determina la cantidad y la calidad del Carragenano obtenido. Para optimizar los procesos de producción, se realizan estudios, basándose en algún parámetro, como el rendimiento (cantidad de Carragenano) o la fuerza de gel (calidad y tipo de Carragenano).

Debido a que en ambos procesos intervienen altas temperaturas y agitación continua, el tiempo empleado representa un factor importante para disminuir insumos como el consumo de energía eléctrica y calorífica. Una de las características físicas de la solución, y que tiene gran influencia en el aumento o disminución de los gastos, es la viscosidad, debido a que la solución debe de ser transportada por tuberías, la potencia de las bombas debe calcularse correctamente para evitar gastos innecesarios de energía. En el proceso de filtración, se pueden determinar las características del filtro que satisfaga mejor las necesidades de la planta.

En 1989 el gobierno de Chile mediante un convenio con la Universidad Austral de Chile y la Universidad Católica de Chile llevaron a cabo una serie de estudios encaminados a desarrollar el cultivo y aprovechamiento industrial del alga *Gracilaria sp.* (Ávila-Marcela *et al.* 1989), dentro de estos estudios se realizaron experiencias para determinar el tiempo óptimo de extracción a nivel laboratorio y planta piloto, así como un análisis de costos para determinar la viabilidad económica de sus resultados, en base a esto ellos determinaron que a nivel laboratorio el tiempo óptimo de extracción es de 2 horas, sin embargo al realizar el escalamiento a nivel planta piloto la cantidad de solvente y las partículas sobre las cuales se estaba trabajando requerían incrementar un 25% el tiempo de extracción.

Chondracantus canaliculatus antes *Gigartina canaliculata* (nombre común: pelo de cochi), se emplea como materia prima en la obtención de carragenano. Esta especie, se localiza en la Costa Occidental del Pacífico, desde la frontera con los E.U.A. hasta Isla Magdalena en BCS México (Pineda-Barrera, 1974), verticalmente presenta una distribución típica de la zona de "entre mareas", llegando hasta 90 cm por debajo de la línea de bajamar (Ballesteros-Grijalva, 1990 y Ballesteros-Grijalva y García-Lepe 1994).

El efecto socio-económico de *Chondracantus canaliculatus* comienza en 1966 como actividad alternativa donde se inicia la explotación por sociedades cooperativas, destinándose totalmente a la exportación como materia prima a los Estados Unidos y eventualmente a países orientales y Europeos. En 1980, la producción disminuyó en los bancos localizados al Norte del puerto de Ensenada, debido al

establecimiento de campos turísticos, con asentamientos de extranjeros sobre la zona Federal Marítima, lo que impide el acceso de los pescadores. Los bancos que se explotan al Sur de Ensenada, solo dos siguen produciendo: San Quintín y San Carlos. Según los permisionarios, el mercado se encuentra controlado por un monopolio internacional, que fija el precio en pesos.

En 1991, México exportó 206.7 toneladas secas de *Chondracantus canaliculatus*, generando ganancias aproximadas de \$34,450.00 dólares. En contraste, el volumen de carragenano importado, fué de 1,222.33 toneladas, con un egreso de \$11'462,200.00USD. En los últimos años, el consumo de Carragenano ha estado en aumento constante, a pesar de lo anterior, actualmente en el territorio Nacional no se cuenta con una planta productora de Carragenano a nivel industrial, solamente a nivel de plantas piloto (Zertuche-González, 1994).

En un estudio de mercado reciente, se encontraron registradas 30 compañías como las principales importadoras de carragenano a nivel nacional durante el periodo Enero-Septiembre de 1996, la demanda nacional es abastecida por compañías internacionales como: FCM corporation, Química Hércules, Danesco y Shemberg (Información del centro de Servicios al comercio exterior, SECOFI-BANCOMEXT, 1996).

La situación socio-económica antes descrita genera una oportunidad y la consecuente necesidad de crear proyectos de inversión (Guerra-Mendoza *et al.*, 1996). Para determinar la viabilidad de estos proyectos se requieren de estudios sobre la abundancia de materia prima (Ballesteros-Grijalva y García-Lepe, 1996; Smith, 1944), análisis de mercado (Zertuche-González, 1994; Guerra-Mendoza *et al.*, 1996), características químicas del Carragenano (caracterización de los Carragenanos de *Chondracantus canaliculatus* (Sánchez-Rodríguez, 1989; Stanley, 1987; González-Gómez *et al.*, 1992) y el comportamiento del producto durante el proceso de extracción.

El estudio del comportamiento del producto durante el proceso requiere de conocer el tiempo óptimo de extracción (mejor relación fuerza de gel-rendimiento) y los cambios físicos que tiene el extracto con la temperatura, para determinar las características y especificaciones del equipo que se debe de instalar en la industria extractiva.

OBJETIVOS

- Optimizar la variable tiempo de extracción, en el proceso de producción de Carragenano, en base al criterio fuerza de gel vs. rendimiento.
- Evaluar los cambios en la viscosidad de los extractos de Carragenano de *Chondracantus canaliculatus* a diferentes intervalos de temperatura.
- Diferenciar las características físicas de los extractos de Carragenano de *Chondracantus canaliculatus* con tratamiento alcalino y sin tratamiento alcalino.

ÁREA DE COLECTA.

El alga se colectó en Punta Cabras en la costa del Ejido Eréndira localizado a 85 km al sur de la Ciudad y Puerto de Ensenada, sobre la costa noroccidental de la Península de Baja California en las coordenadas 31° 20' 11" latitud Norte y 116° 28' 22" longitud Oeste.

Punta Cabras, se caracteriza por ser una zona rocosa, constituida en el mesolitoral superior por arenisca y rocas sedimentarias, en la parte media y baja del mesolitoral se encuentran playas de bolsillo con la presencia de canales y pozas de marea, algunas áreas están protegidas, por lo que se observa depositación de arena (Urbieta-González, 1982). Está expuesta a la acción de oleaje fuerte y tormentas de otoño-invierno, se presentan surgencias intensas de Marzo a Agosto (Fernández-Mejía y Aldeco-Ramírez, 1981).

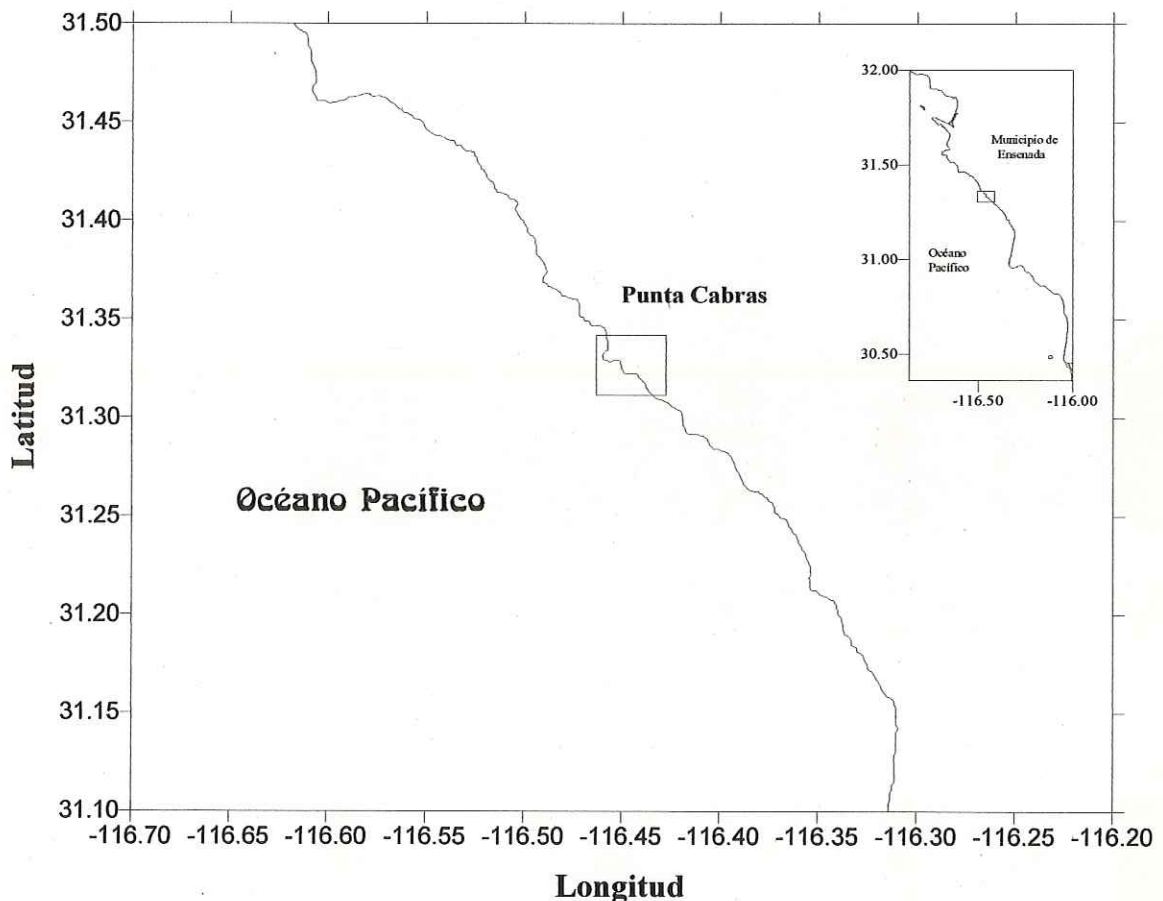


Figura 3.- Ubicación del área de colecta.

METODOLOGÍA.

COLECTA Y CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

La muestra se colectó en Abril de 1994 durante la marea baja, manualmente, se empleó un cuadrante de 1m² en transectos perpendiculares a la línea de costa separados a una distancia aprox. 4 metros y una longitud de 40 mts determinada por la extensión de la distribución de *C. canaliculatus*. Las muestras se colocaron en bolsas de plástico y se transportaron al Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) donde se determinó el estado reproductivo de la población. Una porción de la muestra fué cedida al Laboratorio de Fitoquímica de la Facultad de Ciencias Marinas para la realización de análisis y caracterización de los carragenanos de la muestra.

ANÁLISIS QUÍMICO Y FISICOQUÍMICO DE CARRAGENANO.

I.- Secado y Molido del Organismo

El alga se secó a temperatura ambiente durante 48 horas y en estufa de convección a 40°C durante 24 horas. El alga se fragmentó en un molino de martillos a un tamaño de partícula de 5 mm para facilitar su almacenamiento y posteriores análisis.

II.- Extracción del Carragenano

Para la extracción del carragenano se siguió el método propuesto por Craigie y Leigh (1978) modificado mediante el uso de KOH en un tratamiento alcalino (Correa-Díaz, 1996). Para comparar los resultados obtenidos y determinar las ventajas económicas, se llevó a cabo una extracción sin tratamiento alcalino (Normal) al intervalo de tiempo donde se encontró la relación más conveniente de rendimiento - fuerza de gel, empleando el mismo tratamiento.

II.1.- Tratamiento alcalino: Se colocaron 64 gr de alga molida en 1900 ml de KOH al 6% en agua de mar (relación líquido-sólido 30/1) a 80°C, por 2 horas. Las partículas tratadas se filtraron a través de un cedazo fino tomándose una muestra de la solución como control, las partículas se lavaron

con agua desionizada para remover el exceso de KOH, se secaron a peso constante a 60°C en estufa de convección para obtener el rendimiento del tratamiento alcalino.

II.2.- Extracción: La extracción se llevó a cabo en 4 diferentes tiempos: 1 hora (1HCP), 2 horas (2HCP), 3 hora (3HCP) y 4 horas (4HCP). Se colocaron 2 gr de alga con tratamiento alcalino en 300 ml de agua destilada, a 95°C con un pH de 8 ± 0.3 y agitación continua, durante los tiempos de extracción a evaluar. Una vez transcurrido el tiempo de extracción se agregaron 5 gr de tierra de diatomeas en la solución y 2.2 gr de Cloruro de Potasio (KCl) para remover las partículas del extracto.

II.3.- Filtración y Precipitación: El extracto de carragenano se filtró caliente en un filtro de presión* 2.5 μm (previamente calentado); se precipitó el carragenano en forma de fibras, por la adición de 400 ml de etanol al 90%.

II.4.- Purificación: Las fibras recuperadas se lavaron con etanol al 75%, 85% y 90% con agitación continua a baja velocidad, los lavados fueron graduales, conforme se observaba la reducción en el contenido de cloruros (prueba de cloruros con Nitrato de Plata (AgNO_3)), la concentración de etanol se incrementaba en la solución de lavado, hasta llegar a una prueba negativa al AgNO_3 .

II.5.- Secado y molido: Las fibras de carragenano purificadas, se introdujeron en estufa de convección a 50°C hasta peso constante, calculándose el rendimiento por diferencia de pesos. Las fibras secas se molieron para su posterior análisis.

III. Reología

III.1.-Fuerza de Gel.- Se evaluó la fuerza de gel y flexibilidad de los geles de carragenano mediante el método dinámico utilizando el gelómetro de laboratorio (Correa-Díaz, 1996). Para la evaluación se emplearon 10 ml de gel de carragenano al 2% en solución de KCl al 1%, por triplicado. Los datos obtenidos (gr) se transformaron a unidades Internacionales Nikkan (grcm^{-2}) mediante la siguiente relación:

$$N = \left[\frac{F}{A} \right] * K$$

* Diseñado por Correa-Díaz, 1996, en el laboratorio de la materia de fitoquímica impartida en la Facultad de Ciencias Marinas en la Universidad Autónoma de Baja California,

Donde:

F = valor obtenido en el Gelómetro
A = Área del émbolo utilizado en el Gelómetro
K = Constante obtenida en laboratorio** 0.58
N = NIKKAN = gr*cm⁻²

III.2.- Flexibilidad.- Para la obtención de la flexibilidad se empleó la distancia que penetra el émbolo previo a la ruptura del gel, mediante la siguiente relación (Correa-Díaz 1996):

$$F = \left[\frac{V * T}{N} \right] * 100$$

Donde:

V = Velocidad del émbolo (0.254 mm*seg⁻¹)
T = Tiempo (seg)
N = Nikkan = gr*cm⁻²

IV.- Histéresis.

Se emplearon tubos de ensaye con 8 ml de Gel de carragenano al 2% en KCl al 1% por triplicado, una vez gelificado el carragenano se invirtieron los tubos y se dejaron reposar durante 24 horas para evaluar el punto de fusión y gelificación. La histéresis se calculó sobre la base de la diferencia de temperatura existente entre el punto de fusión y el punto de gelificación, mediante la relación:

$$H = Tf - Tg$$

Donde:

H = Histéresis (°C)
Tf = Temperatura de fusión (°C)
Tg = Temperatura de gelificación (°C)

IV.1.- Punto de Fusión: Se colocaron los tubos en baño maría y para evidenciar el cambio de estado de gel a líquido, se colocó en su interior un balín. Se calentó gradualmente el baño maría hasta que el balín se precipitó al fondo del tubo, en ese momento se tomó la temperatura del gel (en ningún momento se debe de retirar el tubo del baño maría).

** Para obtener la constante K se preparó 1.2 L de solución de carragenano al 2%, realizándose mediciones y comparaciones entre el gelómetro de laboratorio (Correa-Díaz, 1996) empleando geles de 10 ml y el aparato Nikkan empleando cubas con 500 ml de gel por duplicado.

IV.2.- Punto de Gelificación: Una vez fundidos los geles, se colocó el tubo en un vaso de precipitado con agua a 60°C (para facilitar su manipulación) y se dejó enfriar gradualmente, se comenzó a rotar el tubo hasta que se evidenció la formación del gel al detenerse el balón, tomando en ese momento la temperatura del tubo.

V.- Contenido de Sulfatos

Se emplearon 0.02 gr de muestra para determinar el contenido de sulfatos mediante el método turbidimétrico de Tabatabai (1974) modificado por Craigie y Wen (1984).

VI.- Viscosidad:

Cuando se determinó el tiempo óptimo de extracción, se procedió a realizar el análisis del efecto de la temperatura en la viscosidad de los extractos de Carragenano de *C. canaliculatus* mediante la interpretación de curvas de viscosidad vs. temperatura a intervalos de 2°C desde 76°C a 58°C*** a dos concentraciones**** 0.024 gr*ml⁻¹ y 0.046 gr*ml⁻¹ por triplicado.

Para medir la viscosidad se empleó un viscosímetro Brookfield modelo LVTDV-II, se realizaron diversas combinaciones de agujas y velocidades para determinar la combinación óptima, para nuestro propósito es la aguja #1LV y velocidad de 100 RPM. Esta combinación dio como resultado el valor mínimo de detección del viscosímetro con el cual se cuenta; al no emplearse la guarda de protección se debe de rectificar los datos mediante las formulas:

$$Poise = \frac{F^n}{S}$$

Donde:

Esfuerzo cortante (dinas/cm²) Fⁿ:

$$\frac{M}{2\pi R b^2 L}$$

*** El rango de temperatura se determinó mediante la máxima temperatura con la que podía trabajar el viscosímetro Brookfield modelo LVTDV-II y el punto de gelificación

**** Las concentraciones se determinaron en base a la cantidad de partículas con tratamiento con que se contaban y por antecedentes del trabajo de Avila *et al*, 1989.

Deformación del resorte $M = K \cdot l / 100$
 $R_b =$ radio de la aguja (cm)
 $L =$ longitud de la aguja
 $K = 673.7$ dina por cm

Razón de Corte (seg^{-1}) $S:$

$$\frac{2\omega R_c^2 R_b}{x^2 R_b^2 L}$$

Velocidad angular $l =$ lectura
 $R_c =$ radio del contenedor (cm)
 $x =$ radio de la lectura (cm)
 $\omega = (2\pi/60)\text{RPM}$

Para determinar el rango de temperatura en el cual se realizaron las mediciones con el viscosímetro, se empleó como rango máximo el límite inferior de temperatura especificado por el fabricante para trabajar con el viscosímetro Brookfield LVTDV-II $75^\circ\text{C} \pm 1$ y como límite inferior $59^\circ\text{C} \pm 1$ por encontrarse cercano al punto de gelificación del extracto de carragenano de *Chondracantus canaliculatus*.

VI. Reología comparativa entre muestra con tratamiento alcalino y sin tratamiento alcalino.

Una vez determinado el tiempo óptimo de extracción, se realizó una comparación de la reología de una muestra extraída sin tratamiento alcalino por el método de Craigie y Leigh (1978) (**Normal**) y una muestra con tratamiento alcalino (Correa-Díaz, 1996).

VII. Análisis Estadístico.

Para determinar las diferencias en los parámetros de rendimiento, fuerza de gel, flexibilidad y contenido de sulfatos se efectuó un Análisis de Varianza (ANOVA) (Underwood, 1997, Trujillo-Ortiz, 1997) de 1 vía al 95% de confianza.

En la ANOVA del rendimiento se empleó la hipótesis nula “No hay diferencias en el rendimiento de los extractos de carragenano de *C. canaliculatus* entre los tiempos de extracción”; Se plantea como hipótesis alterna el que “Hay diferencias en el rendimiento de alguno de los tiempos de extracción”.

Al encontrarse diferencias significativas en el rendimiento de las muestras, se empleó la prueba *a posteriori* de Tukey (Underwood, 1997, Trujillo-Ortiz, 1997) comparando el rendimiento entre 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4 horas de extracción, con la H_0 = “No hay diferencias significativas en rendimiento entre cada uno de los intervalos”, para determinar la homogeneidad de varianzas se empleó la prueba de Cochran (C) (Trujillo-Ortiz, 1997).

De manera similar al rendimiento, la fuerza de gel, flexibilidad y contenido de sulfatos se analizaron, con la hipótesis nula “No hay diferencias en la fuerza de gel, flexibilidad o contenido de sulfatos (según el caso) de los extractos de carragenano de *C. canaliculatus* entre los tiempos de extracción”; Se plantea como hipótesis alterna el que “Existen diferencias en la fuerza de gel, flexibilidad o contenido de sulfatos (según el caso) de alguno de los tiempos de extracción”.

Se compararon los parámetros de fuerza de gel, rendimiento, contenido de sulfatos y flexibilidad de las muestras de Carragenano extraído por dos horas con tratamiento alcalino y sin tratamiento alcalino (Normal), mediante un análisis “t” de muestras independientes, verificándose la igualdad de varianzas mediante una prueba F_{\max} al 95% de confianza.

Para conocer la calidad del producto obtenido durante el tiempo de extracción óptimo se realizaron comparaciones de fuerza de gel y flexibilidad con una muestra comercial mediante un análisis “t” de muestras independientes, verificándose la igualdad de varianzas mediante una prueba F_{\max} con un $\alpha=0.05$, las muestras que presentaron igualdad de varianzas, se analizaron mediante un análisis “t” de muestras independientes con varianza ponderada con la Hipótesis nula “No existen diferencias entre la muestra comercial y la muestra obtenida en laboratorio”, se plantea como hipótesis alterna “Existen diferencias entre la muestra comercial y la muestra obtenida en laboratorio”.

RESULTADOS

RENDIMIENTO.

El rendimiento se evaluó tomando como base el alga seca. El menor rendimiento 17.21% se obtuvo en la muestra de una hora de extracción (**1HCP**), el valor máximo de rendimiento 20.26% se presentó en la muestra de tres horas de extracción (**3HCP**) sin embargo al incrementar el tiempo de extracción a 4 horas (**4HCP**) se evidencia una disminución en el rendimiento (Figura 4); Los resultados se compararon mediante una *ANOVA* (Anexo I) encontrándose con una *F* calculada de 4.624 y una *F* crítica de 4.07 que hay diferencias entre alguno de los tiempos de extracción, por lo cual se aplicó la prueba *a posteriori* de Tukey (Anexo II), en base a la cual con una *Q* calculada de 4.755 y una *Q* crítica de 4.529 se encontraron diferencias entre los tiempos de extracción de 1 - 3 horas y no entre 1 - 2, 2 - 3 y 3 - 4 horas.

FUERZA DE GEL

La fuerza de gel aumenta conforme se incrementa el tiempo de extracción 1, 2 y 3 horas, sin embargo se observa que al realizar la extracción por 4 horas la fuerza de gel tiende a disminuir (Figura 5), el valor mínimo de fuerza de gel 751.24 Nikan se obtuvo en la muestra **1HCP**, la máxima fuerza de gel 917.95 Nikan se presenta en la muestra **3HCP**; Los resultados se compararon mediante una *ANOVA* (Anexo II) encontrándose con una *F* calculada de 1.655 y una *F* crítica de 4.07 que no hay diferencias en la fuerza de gel entre los 4 tiempos de extracción.

FLEXIBILIDAD

La flexibilidad presentó un decremento al incrementar el tiempo de extracción (Figura 6), el valor mínimo 0.239 mm en la muestra **2HCP** y el máximo 0.306 mm en la muestra **1HCP**; Los resultados se compararon mediante una *ANOVA* (Anexo III) encontrándose con una *F* calculada de 2.663 y una *F* crítica de 4.07 que no hay diferencias en la flexibilidad entre los 4 tiempos de extracción..

CONTENIDO DE SULFATOS

El contenido de Sulfatos presentó el valor mínimo 18.64% en la muestra 2HCP y el valor máximo 26.12% en la muestra 4HCP (Figura 7): Los resultados se compararon mediante una *ANOVA* (Anexo IV) encontrándose con una *F* calculada de 1.882 y una *F* crítica de 4.07 que no hay diferencias en la fuerza de gel entre los 4 tiempos de extracción.

Tabla III. Resultados de las variables Físico-Químicas del extracto de Carragenano a 4 diferentes tiempos de extracción

Parámetro	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
Fuerza de Gel	751.24	886.17	917.95	818.97
Flexibilidad	0.306	0.239	0.266	0.248
Contenido de Sulfatos	23.55	18.64	22.07	26.12
Histéresis	12.5	12.5	13	17
Rendimiento	17.21	20	20.26	19.37

Fuerza de Gel (Nikan), Sulfatos (%), Histéresis (°C), Rendimiento (%) y Flexibilidad (mm).

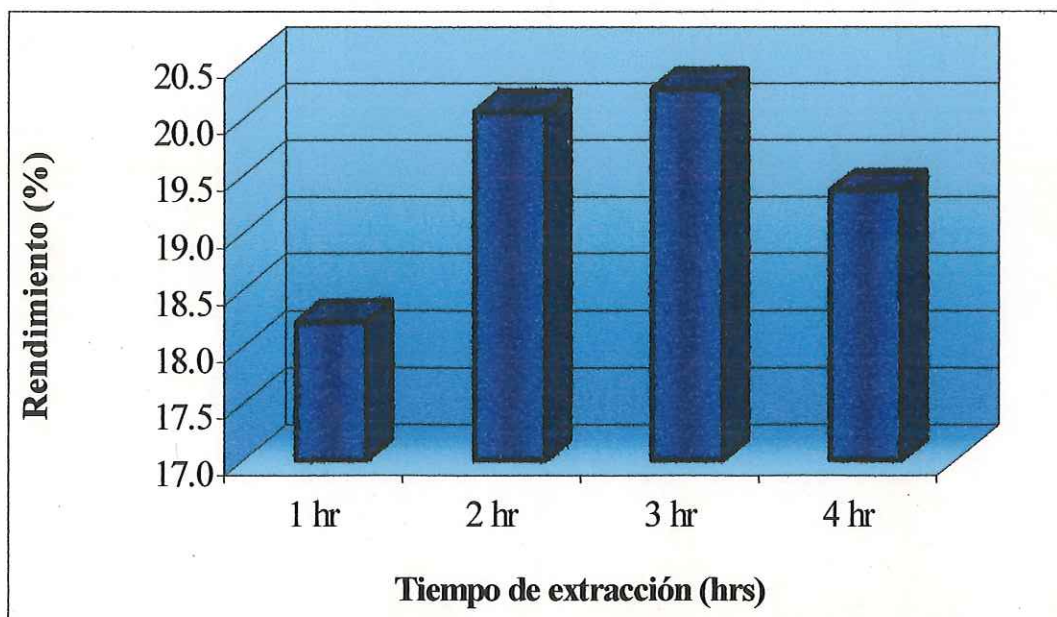


Figura 4. Rendimiento de los extractos de carragenano de *Chondracantus canaliculatus* obtenido en 4 tiempos de extracción

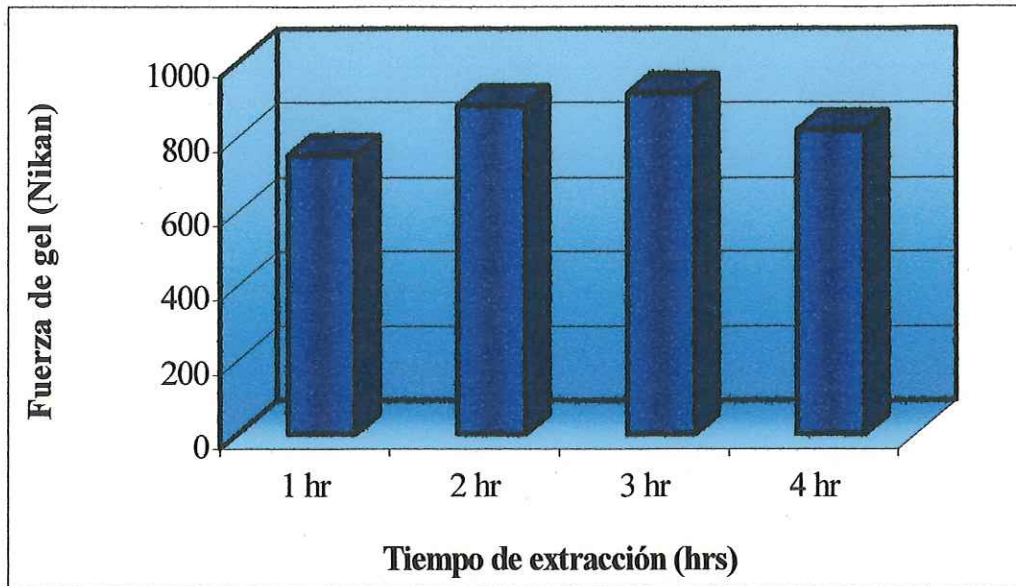


Figura 5. Fuerza de Gel de los extractos de carragenano de *Chondracantus canaliculatus* obtenido en 4 tiempos de extracción

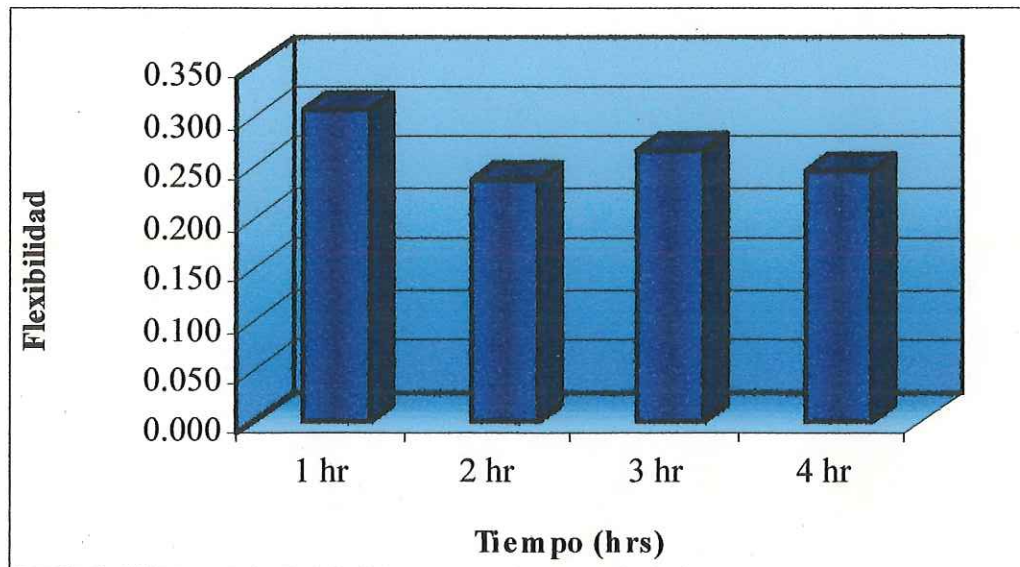


Figura 6. Flexibilidad de los geles de los extractos de carragenano de *Chondracantus canaliculatus* obtenido en 4 tiempos de extracción

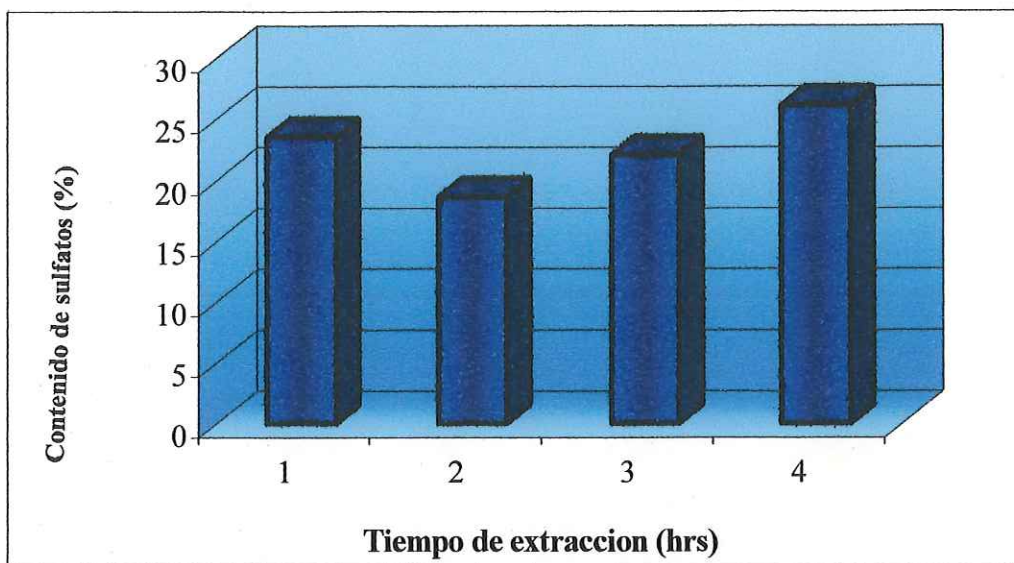


Figura 7. Contenido de Sulfatos de los extractos de carragenano de *Chondracantus canaliculatus* obtenidos en 4 tiempos de extracción

Al solo encontrarse diferencias significativas en el rendimiento, consideramos que este es el factor importante para determinar el tiempo óptimo de extracción; estadísticamente solamente se encuentran diferencias entre los tiempos de extracción de 1 y 3 horas, sin embargo al realizar un análisis de la magnitud del rendimiento entre una, dos, tres y cuatro horas de extracción, industrialmente es más conveniente emplear las 2 horas de extracción.

Reología comparativa entre una muestra extraída durante 2 horas con tratamiento alcalino (2HCP) y muestra extraída durante 2 horas sin tratamiento alcalino (2HSP).

Se decidió trabajar la segunda parte del experimento con la muestra de 2 horas (2HCP), por lo cual se realizaron comparaciones de las variables Físico-Químicas contra muestras sin tratamiento alcalino expuestas a un tiempo de extracción de 2 Hrs. (2HSP).

La muestra 2HSP presentó un rendimiento (47.45%) del doble de magnitud que la muestra 2HCP (20.07%), un contenido de sulfatos 41% mayor y flexibilidad 1778% mayores que la muestra 2HCP, en cuanto a la fuerza de gel, el valor obtenido en la muestra 2HCP (886.17 Nikan) representó el 250.7% del valor de la muestra 2HSP (35.16 Nikan) Tabla IV.

El polvo de carragenano de la muestra **2HCP** fué de color blanco, al preparar los geles no se evidencia ningún aroma y el gel es transparente e incoloro en cambio la muestra **2HSP** presenta un polvo de carragenano de color crema, al preparar los geles se evidencia un leve aroma a algas marina y un gel transparente con un tono amarillo.

Tabla IV. Resultados de las variables Físico-Químicas de carragenano con tratamiento y sin tratamiento alcalino.

Parámetro	2 horas con tratamiento	2 hora sin tratamiento
Fuerza de Gel	886.17	35.16
Rendimiento	20.07	47.45
Flexibilidad	0.239	4.25
Contenido de Sulfatos	18.64	26.3

Fuerza de Gel (unidades Nikan), Sulfatos (%), Rendimiento (%).

Reología comparativa entre muestra comercial y con tratamiento alcalino.

Para conocer la calidad comercial de los extractos de *Chondracantus canaliculatus* con extracción de dos horas con tratamiento alcalino, se efectuó una comparación empleando una muestra comercial (MC) la cual contiene en su formulación 86.4% de κ -carragenano con trazas de λ -carragenano, 10.2% K, 2.7 %Ca y 0.7 %Na.

Al comparar estadísticamente ambas muestras, se obtuvo una “t” calculada de -4.77 y una “t” crítica de -2.92 por lo cual la fuerza de gel de la muestra **2HCP** (886.17 Nikan) es estadísticamente diferente y representa el 70% de la MC (1254 Nikan) Tabla V. Sin embargo no se encontraron diferencias significativas entre la flexibilidad de la **2HCP** (0.239 mm) y la MC (0.178 mm) entre ambas muestras. En sus características físicas, el polvo de la muestra comercial presentó un color beige. Al preparar los geles no se evidencia ningún aroma el gel es transparente con un leve tono beige. El polvo de carragenano de la muestra **2HCP** fué de color blanco. Al preparar los geles no se evidencia ningún aroma y el gel es transparente e incoloro

Tabla V. Resultados de las variables Físico-Químicas de carragenano con tratamiento alcalino y muestra comercial al 2%.

Parámetro	2 horas con tratamiento	Muestra comercial al 2%
Fuerza de Gel	886.17	1254
Flexibilidad	0.239	0.178

Fuerza de Gel (unidades Nikan).Flexibilidad (mm).

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VISCOSIDAD

Se interpretó el efecto de la temperatura y partículas en suspensión en el cambio de viscosidad de los extractos mediante el análisis de gráficas de Temperatura vs. Viscosidad obtenidas durante las 3 fases del proceso de extracción donde se requiere el transporte de la solución: 1) agua con partículas o extracto (crudo), 2) extracto con diatomita y KCl (diatomita y KCl) y 3) extracto sin partículas (Filtrado).

En la concentración $0.024 \text{ gr}\cdot\text{ml}^{-1}$ (líquido-sólido 40/1), se observó que durante las 3 fases del proceso de extracción se presentó un incremento casi lineal en la viscosidad a medida que la temperatura disminuye, encontrándose los mayores valores de viscosidad durante la fase del proceso en que se encontraron inmersas en el extracto de carragenano la diatomita, los residuos de alga y el KCl (Figura 8).

La segunda concentración empleada $0.046 \text{ gr}\cdot\text{ml}^{-1}$ (líquido-sólido 20/1) se presentó en las diferentes etapas de extracción un incremento gradual en la viscosidad a medida que disminuye la temperatura, sin embargo al analizar la curva del extracto filtrado se observó un incremento en la viscosidad con la formación de un pico a los 62°C aproximadamente, sin llegar a sobrepasar los valores de viscosidad que presentan las otras fases del proceso de extracción, dentro de este intervalo se observó el inicio de la formación de un gel el cual terminó por romperse por el esfuerzo generado por la aguja.

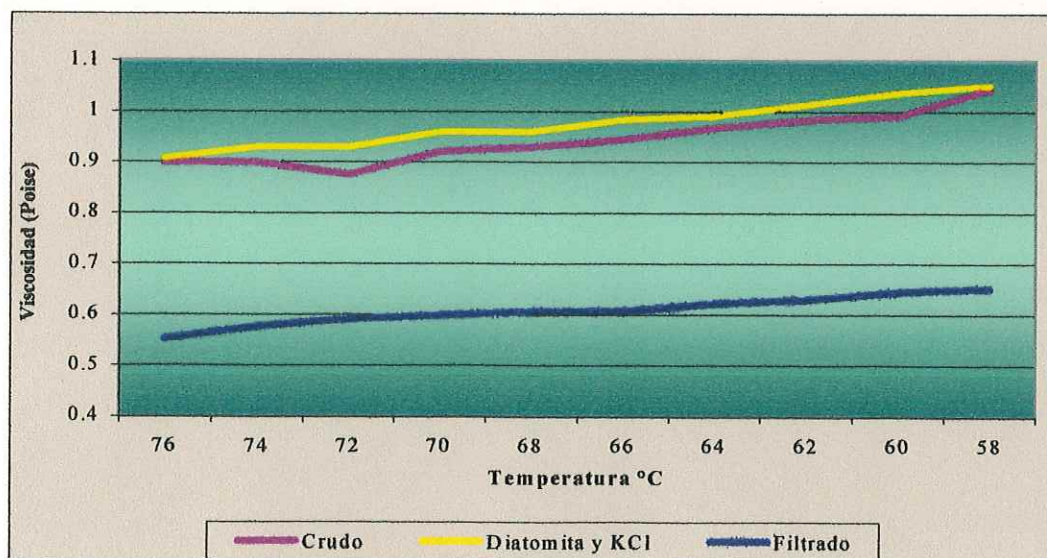


Figura 8. Efecto de la temperatura en la viscosidad de los extractos durante las diferentes fases del proceso de extracción a una relación de (40/1)

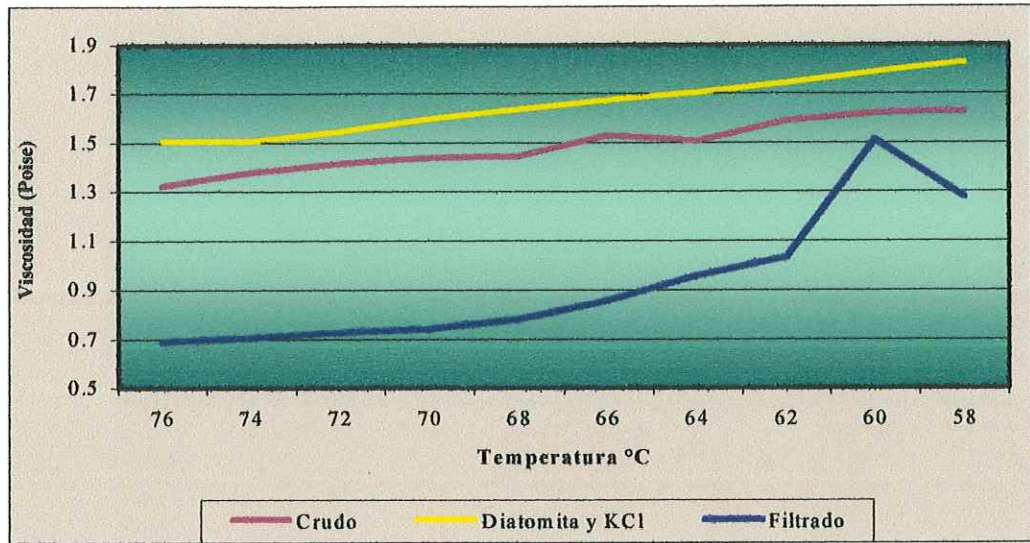


Figura 9. Efecto de la temperatura en la viscosidad de los extractos durante las diferentes fases del proceso de extracción a una relación de (20/1)

DISCUSIÓN.

El principal interés de la presente tesis corresponde a optimizar el proceso de extracción de carragenano de *Chondracantus canaliculatus*, la muestra empleada no se dividió en sus diferentes fases reproductivas ya que durante el proceso industrial se trabaja con muestras compuestas; la muestra empleada se cosechó en Abril de 1994 y se encuentra compuesta en 62% por plantas no reproductivas, 14.8% Cistocárpicas y 22% Tetraspóricas. Sánchez-Rodríguez, 1989 concluye que *Chondracantus canaliculatus* presenta una alternancia bioquímica en la composición de sus carragenanos; durante la fase gametofita predomina una combinación de Carragenanos Kappa/Iota (κ/ι), mientras que en la fase tetraspórica predominan los Carragenanos tipo Xi (ξ). Considerando las conclusiones de Sánchez-Rodríguez, 1989 el carragenano obtenido presentaría las características de un carragenano híbrido $\xi - \kappa/\iota$ por lo cual el carragenano obtenido tendería a espesar soluciones y no ha generar geles.

Al no existir diferencias significativas en la fuerza de gel, elasticidad y contenido de sulfatos entre los tratamientos, se puede emplear cualquiera de los 4 tiempos de extracción, sin embargo al hacer un análisis visual de las variables fisicoquímicas del extracto (Tabla III), se observa un incremento en la magnitud de la fuerza de gel y contenido de sulfato en cada uno de los parámetros hasta las 3 horas de extracción, al llegar a las 4 horas se observa una disminución en la magnitud del rendimiento y fuerza de gel, lo cual puede asociarse a la depolimerización de la molécula por efecto del estrés térmico a que se expone el carragenano (Sanofi Bio-Industries, 1993), la depolimerización se da en el carbono 1 de las colas de los polímeros debido a la inestabilidad de sus enlaces, facilitando la entrada en la molécula de Oxígeno que rompe los enlaces.

Los extractos de carragenano en cuatro diferentes tiempos de extracción sólo muestran diferencias estadísticamente en el rendimiento entre los tiempos de extracción de 1 y 3 horas (Anexo I y II). Sin embargo en cualquier industria extractiva una diferencia de 2% a 3% en rendimiento (Tabla III) representa un punto de considerable atención, por ejemplo: De la obtención de 1 ton se pierden de 20 a 30 Kg considerando que el precio promedio del carragenano κ con trazas de ι oscila entre \$11.⁰⁰ y \$12.⁰⁰ USD por Kg., tenemos una pérdida de \$8,640.⁰⁰ USD mensuales. Las muestras con tiempo de extracción de 2 y 3 horas estadísticamente hablando no presentan diferencias significativas, por lo cual es recomendable emplear cualquiera de estos tiempos de extracción, sin embargo el emplear un mayor

tiempo de extracción requiere invertir más energía durante el proceso de extracción contra el beneficio que se puede obtener.

Debido a que el rendimiento del carragenano extraído a 2 y 3 horas es aproximadamente el 20%, el volumen de alga y líquido con el cual se requiere trabajar para tener un negocio redituable son muy grandes; aproximadamente 5 ton de alga seca y molida requieren 100 m³ de agua para producir 1 tonelada de carragenano; para lograr producir 1 tonelada se pueden emplear dos estrategias:

- 1) Una infraestructura muy grande y eficiente que representa un alto costo
- 2) Trabajar con volúmenes menores en repetidas ocasiones a lo largo del día

El mantener la temperatura del sistema de extracción a 95°C durante 3 horas, representa un incremento en costos por concepto de energía de calentamiento y horas hombre de personal ocioso en base a lo cual es más conveniente realizar la fase de extracción durante 2 horas.

Ávila *et al.* (1989) llevaron a cabo diferentes experimentos con *Gracilaria sp.* entre los cuales se cuenta con la optimización del tiempo de extracción, el escalamiento de los procesos de nivel laboratorio a planta piloto. Durante su trabajo determinaron que a nivel laboratorio el tiempo óptimo de extracción es 2 horas, al realizar el escalamiento a planta piloto modificaron el tiempo de extracción incrementando ½ hora debido al volumen de alga y agua empleados. Como los resultados de laboratorio obtenidos durante el presente trabajo coinciden con los obtenidos por Ávila *et al.* (1989) es recomendable realizar un experimento a nivel planta piloto con tiempos de extracción 2, 2.5 y 3 horas, tomando como criterio de decisión el rendimiento y la fuerza de gel del extracto de carragenano obtenido.

La utilización del tratamiento alcalino ha demostrado efectos positivos en la eliminación de impurezas y grupos sulfatos específicos. Esto se refleja en una mejor calidad de carragenano: apariencia (color, transparencia y textura) y un incremento en la fuerza de gel. Sin embargo se tienen efectos negativos como son una disminución del rendimiento y riesgo de depolimerización, el cual se reduce al emplear condiciones donde se disminuye el efecto del oxígeno como son, emplear agua de mar y calentar la solución, previa a añadir las partículas de alga. La utilización del agua de mar ayuda a mantener el carragenano en la pared celular con lo cual se puede controlar el efecto del Hidróxido sobre la molécula.

Los resultados de rendimiento y contenido de sulfato de las muestras sin tratamiento alcalino (47.45% y 26.3%) respectivamente que se obtuvieron durante el presente trabajo coinciden con los resultados de González-Gómez M.A., J.A. Zertuche-González & I. Pacheco Ruíz 1992; Correa-Diaz, R. Aguilar-Rosas & L.Aguilar-Rosas 1990; Alvarez-Agramont S.L. 1990. en Zertuche-González (1996) para *Chondracantus canaliculatus* en dos de sus fases reproductivas

- 1.- Fase cistocárpica con un rendimiento de 45% y contenido de sulfatos del 23%
- 2.- Fase tetrasporica con un rendimiento de 41% y contenido de sulfatos del 26%.

Los extractos de carragenano obtenidos mediante tratamiento alcalino **2HCP** mejoraron su calidad debido al incremento en la fuerza de gel en 25 veces (de 35.16 a 886.17 Nikan), cambios en color, transparencia, olor y disminución de los sulfatos en un 30% (de 26.3 a 18.64%) con respecto a la muestra **2HSP** (Tabla IV); Sin embargo la muestra **2HCP** presentó una disminución del rendimiento en un 50% (de 47.45 a 20.07%) con respecto a la muestra **2HSP**, esta disminución del rendimiento se puede deber a la eliminación de impurezas por efecto del tratamiento alcalino, lo cual se reflejó en un cambio de color de las partículas de algas empleadas para la extracción de rojo a verdoso en la muestra **2HCP** y sin cambio de color en las partículas de la muestra **2HSP**.

Al comparar la muestra **2HCP** con la muestra comercial se encontraron diferencias significativas en la fuerza de gel, esta diferencia a pesar de ser significativa demuestra una buena aproximación de la calidad del carragenano de *C. canaliculatus*, sin embargo a nivel comercial esta diferencia puede ser aplicada y aprovechada por el consumidor.

El análisis organoléptico demostró que la muestra **2HCP** presenta características de transparencia y color que resultan superiores en comparación a la muestra comercial para aplicaciones alimenticias, ya que al aplicarlos en la formulación de alimentos promueven las características de palatabilidad similares a la muestra comercial, con la ventaja de no generar cambios visuales y odoríficos que puedan disminuir la aceptación del consumidor.

En los procesos industriales se requieren metodologías de alta eficiencia con bajo costo, en el caso del proceso de extracción del carragenano se requieren altas temperaturas y transporte de las soluciones de un área a otra con uso de temperatura para evitar la gelificación del extracto. Para transportar y filtrar el extracto de carragenano se requiere conocer la fuerza necesaria para iniciar el movimiento del fluido, la

fricción que se tiene y el tipo de fluido que manejamos (turbulento o laminar) y la temperatura a que se debe mantener. La relación viscosidad-temperatura, nos da la pauta para elegir un sistema de bombeo eficiente y que permita manejar fluidos con altas temperaturas.

El análisis de la viscosidad de los extractos de carragenano se divide en 2 fases, la primera para conocer el comportamiento del extracto durante diferentes fases del proceso de extracción (crudo, diatomita y KCl y filtrado) y la segunda para conocer las diferencias entre dos distintas concentraciones de extracto. Para el presente trabajo se empleó la aguja #1LV y velocidad de 100 RPM, sin embargo al realizar una revisión bibliográfica, se sugería emplear otro modelo de agujas cónicas que permiten realizar las mediciones a menores valores de detección y una guarda térmica que permite evaluar la viscosidad a temperaturas mayores a 75°C.

La importancia del carragenano para la industria alimenticia y farmacéutica es la formación de geles estables a temperatura ambiente debido a que el punto de gelificación se encuentra entre los 65°C y 59°C, el conocer los cambios de la viscosidad de la solución con respecto a la temperatura permite tener mayor información técnica sobre nuestro producto que nos proporciona una valiosa herramienta para promocionar el producto.

Durante las diferentes fases del proceso de extracción, la viscosidad de los extractos presenta un comportamiento similar conforme disminuye la temperatura (Figuras 8 y 9). La presencia de partículas de alga y diatomita en el extracto, incrementan la fricción entre las capas del fluido por lo cual se requiere mayor fuerza para generar el movimiento de las capas y mantener un flujo laminar, la introducción del potasio (K^+) promueve la formación de uniones entre las dobles hélices generando la red que captura al solvente (gel), incrementando la fricción entre capas con lo cual se requiere de una mayor fuerza para generar y mantener el movimiento.

Parker A. (1993) realizó mediciones de la viscosidad de diferentes muestras**, empleó como solvente una solución de NaCl y un rango de temperatura de 65° a 5°C. Los valores máximos de viscosidad obtenidos durante el presente trabajo coinciden con los presentados por Parker al intervalo de 65°C (1.05 Poise).

***Anatheca montagnei*, *Meristotheca senegalensis*, *Euchema denticulatum* y mezclas de iota carragenano (*Euchema spinosum*) y Kappa carragenano (*Euchema cottonii*)

Durante el presente trabajo para evaluar la viscosidad se emplearon dos relaciones líquido-sólido 40/1 y 20/1, sin embargo debido a la escasez de la muestra con tratamiento alcalino no se logró efectuar una tercera concentración intermedia 30/1. Los valores máximos de viscosidad durante el presente trabajo se obtuvieron a los 58°C. En dicha temperatura la muestra 20/1 tiene una viscosidad de 1.8 Poise ó 0.18 Pa's *** y la muestra 40/1 tiene una viscosidad de 1.05 Poise ó 0.105 Pa's, las diferencias entre ambas concentraciones no son significativas sin embargo por debajo de los 60°C se comienza a evidenciar la formación de un gel, lo cual es contraproducente para el transporte de la solución, el emplear una concentración de 40/1 ó 20/1 durante el proceso de extracción no presenta problemas para el transporte y filtración siempre y cuando la temperatura sea superior de 60±1°C.

El emplear una concentración 40/1 durante un proceso industrial resultaría en un incremento en los costos por concepto de energía, agua, KOH y K⁺, la evaluación de la relación líquido-sólido de 20/1 no demuestra diferencias significativas con respecto a la concentración 40/1, sin embargo su rendimiento presenta una pequeña diferencia de magnitud como los resultados reportados por Ávila *et al.* (1989).

Si determinamos que la formación del gel se inicia a los 60±1°C, se debe emplear una mayor temperatura en la tubería para mantener el gel en solución para facilitar el transporte y evitar la obstrucción del sistema de tuberías y bombeo, sin embargo el emplear una temperatura mayor, requiere de invertir mayor energía, esto genera un incremento en el costo final, por lo cual un rango recomendable para realizar las funciones de transporte es superior a los 61°C pero inferior a los 65°C.

*** Valores expresados en Pascal por segundo (Pa's) obtenidos mediante el anexo VIII.

CONCLUSIÓN.

- ⊗ El tiempo óptimo para la extracción del carragenano de *Chondracantus canaliculatus* es de 2 horas.
- ⊗ El uso del tratamiento alcalino incrementa notablemente la fuerza de gel y genera un decremento en el rendimiento del carragenano obtenido.
- ⊗ Las propiedades reológicas del carragenano de *Chondracantus canaliculatus*, obtenido en laboratorio en 2 horas de extracción son competitivas con la muestra comercial.
- ⊗ Las características físicas color, olor y transparencia del carragenano de *Chondracantus canaliculatus* obtenido en laboratorio en 2 horas de extracción son mejores para la industria alimenticia en comparación con la muestra comercial.
- ⊗ La temperatura óptima para las funciones de transporte y filtrado de la solución es superior a los 61°C.

BIBLIOGRAFÍA.

- **Ávila-Marcela, Santelices Bernabé y Wetermeier Renato, 1989.** Resultados Generales: Investigación, Desarrollo, Cultivos y Uso Industrial de Algas *Gracilaria sp.* Corporación de Fomento de la Producción (CORFO), Instituto de Fomento Pesquero (IFOP), Universidad Austral de Chile y Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, Chile.

- **Ballesteros Grijalva, G. 1990.** Ecología de *Gigartina canaliculata* (Harvey) en Baja California, México. Tesis de Maestría. Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California. Febrero 1992.

- **Ballesteros-Grijalva y García- Lepe. 1994.** Distribución y abundancia de *Gigartina canaliculata* Harvey, en Verano, en Baja California, México. Revista de Investigación Científica, Universidad Autónoma de Baja California Sur, Area de Ciencias Marinas. Volumen 5. 1994.

- **Ballesteros-Grijalva, G. y G. García-Lepe. 1996.** Distribución y abundancia de *Gigartina canaliculata*, Harvey, en Baja California, México. Verano. Facultad de Ciencias Merinas. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada BC. México.

- **Brookfield, Manual de Viscosímetro. 1989.** More Solutions To Sticky Problems, a guide to getting more from your Brookfield viscometer. Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Massachusetts, U.S.A.

- **Bluden G. y Gordon M, 1986.** Medicinal and pharmaceutical uses of algae. Pharmacie International, vol. 11, pp 287-290, U.S.A.

- **Chapman, V.J., 1980.** Seaweeds and their uses. Third Edition. Chapman and Hall Ltd. NewYork, U.S.A.

- **Chibata, I., 1981.** Application of Carageenan beads for chromatographic purification of protein. *Journal of Chromatography*. Vol. 215. pp 93-98. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam.
- **Correa-Díaz, Felipe. 1996.** Manual de laboratorio de Fitoquímica Marina. Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada Baja California. México.
- **Craigie J. y Leigh C., 1978.** Carrageenans and Agars en "Handbook of physiological and Biochemical Method". Hellebust & Craigie. Editorial Cambridge, Univ. Press pp. 110 – 123. USA.
- **Craigie J. y Wen Z. C. 1984.** Effects of temperatures and tissue age on gel strength and composition of agar from *gracilaria tikvahiae* (Rhodophyta). *Can. J. Bot.* 62: pp 1665-1670.
- **Fernández-Mejía, E. y J. Aldeco-Ramírez. 1981.** Estudio de algunos parámetros hidrológicos en una zona costera del ejido Eréndira, B.C. Tesis de licenciatura Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C., México, 34pp.
- **Glickman, M. 1987.** Utilization of seaweed hydrocolloids in the food industry. General Foods Corporation. *Hydrobiología* 151/152 pp 31-47.
- **González-Gómez M.A., Zertuche-González J.A. y Pacheco-Ruíz I., 1992.** Nitrogen effect on growth and carrageenan content in *Gigartina canaliculata* Harv. (Rhodophyta, Gigartinales), in outdoor tank cultures. *Ciencia Marinas*. 18: pp 75-83
- **Guerra Mendoza, R., L.A. Dorantes-Parral y J. Barrera-Gaona. 1996.** Carramar de Baja California SA de CV. Proyecto de Inversión. 2do Lugar en el concurso de jóvenes empresarios organizado por Generación empresarial. Baja California, México.
- **Jensen, A. 1993.** Present and future needs for algae and algal products. Fourteenth International Seaweed Symposium, publicado en *Hidrobiología* 260/261. Kluwer Academic Publishers. Impreso en Bélgica pp 15-23.

- **Lines, A. 1977.** Value of the K⁺ Salt of Carageenan as an Agar substitute in Routine Bacteriological Media. Applied and Environmental Microbiology. Vol. 34, No. 6. pp 637-639 American Society for Microbiology. U.S.A.

- **López Carrillo M.** Fenología Reproductiva de *Gigartina canaliculata* Harvey (Gigartinales, Rhodophyta), durante un ciclo anual en el ejido Erendira y Popotla, Baja California, México. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.

- **Painter T., 1983.** Algal polysaccharides en " The polysaccharides", vol. 2, editorial G.O. Aspinall, New York Academic. Pp 195-285.

- **Parker A., 1993.** Using elasticity/temperature relationships to characterise gelling carrageenans. Hidrobiología 260/261: Kluwer Academic Publishers. Bélgica, 1993 pp 583-588.

- **Pineda Barrera, J. 1974.** La cosecha de algas comerciales en Baja California III, Pelo de cochi, Instituto Nacional de Pesca, Serie de divulgación. 6: 11-14.

- **Rodríguez M., Irene. 1987.** Selección de un proceso y diseño de un reactor para la producción de Carragenano a escala piloto. Tesis Ingeniería Bioquímica en alimentos. I.T.T. Tijuana Baja California. 93 pp.

- **Sánchez Rodríguez, Judith. 1989.** Caracterización de carragenanos del alga *Gigartina canaliculata* (Harvey, Rhodophyceae, Gigartinales), a lo largo de un ciclo anual en la Bahía San Quintín, Baja California, México. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas.

- **Sanofi Bio-Industries, 1993.** Hydrocolloids in Dairy Products. Technical Handbook N° 15, Sanofi Bio-Industries, Mayo 1993, Francia.

- **SECOFI BANCOMEXT 1996.** Información de importación, exportación de goma y ficocoloide, Modulo de atención a clientes, Banco de Comercio Exterior. Oficina en Tijuana

ANEXO

Anexo I. Tabla ANOVA de comparación de Rendimiento de 4 diferentes tiempos de extracción, con la $H_0 =$ "No existen diferencias en el rendimiento de los extractos de carragenano de *C. chondracantus* entre los tiempos de extracción".

	SC	GI	CM	F	$F_{0.05(1)38}$	CONCLUSIÓN
TRATAMIENTOS	7.685	3	2.562	4.624	4.07	NEGAR H_0
ERROR	4.432	8	0.554			
TOTAL	12.116	11				

Anexo II. Tabla de comparación de TUKEY entre los rendimientos de los 4 diferentes tiempos de extracción, $H_0 =$ "No hay diferencias significativas en rendimiento entre cada uno de los intervalos".

Comparación	Diferencia	EE	Q	$Q_{(0.05)48}$	Hipótesis	Resultado
3 - 1	2.043	0.430	4.755	4.529	$H_0 m3 = m1$	Rechazo
3 - 4	0.89	0.430	2.072	4.529	$H_0 m3 = m4$	Acepto
3 - 2	0.192	0.430	0.448	4.529	$H_0 m3 = m2$	Acepto
2 - 1	1.851	0.430	4.307	4.529	$H_0 m2 = m1$	Acepto
2 - 4	0.698	0.430	1.624	4.529	$H_0 m2 = m4$	Acepto
4 - 1	1.153	0.430	2.683	4.529	$H_0 m4 = m1$	Acepto

Anexo III. Tabla ANOVA de comparación de Fuerza de Gel de 4 diferentes tiempos de extracción, con la $H_0 =$ "No existen diferencias en el rendimiento de los extractos de carragenano de *C. chondracantus* entre los tiempos de extracción".

	SC	GI	CM	F	$F_{0.05(1)38}$	CONCLUSIÓN
TRATAMIENTOS	49433.165	3	16477.722	1.655	4.07	ACEPTAR H_0
ERROR	79670.199	8	9958.775			
TOTAL	1291303.364	11				

Anexo IV. Tabla ANOVA de comparación de Flexibilidad de 4 diferentes tiempos de extracción, con la $H_0 =$ "No existen diferencias en el rendimiento de los extractos de carragenano de *C. chondracantus* entre los tiempos de extracción".

	SC	GI	CM	F	$F_{0.05(1)38}$	CONCLUSIÓN
TRATAMIENTOS	0.008	3	0.003	2.663	4.07	ACEPTAR H_0
ERROR	0.008	8	0.001			
TOTAL	0.016	11				

Anexo V. Tabla ANOVA de comparación de contenido de Sulfatos de 4 diferentes tiempos de extracción, con la $H_0 =$ "No existen diferencias en el rendimiento de los extractos de carragenano de *C. chondracantus* entre los tiempos de extracción".

	SC	gl	CM	F	$F_{0.05(1)38}$	CONCLUSIÓN
TRATAMIENTOS	87.714	3	29.238	1.882	4.07	ACEPTAR H_0
ERROR	124.288	8	15.536			
TOTAL	212.002	11				

Anexo VI. Tabla de comparación estadística de los parámetros estudiados entre las muestras 2HCP y 2HSP.

	gl	t	$t_{0.05(1)38}$	CONCLUSIÓN
RENDIMIENTO	2	-20.87	-2.92	Rechazo
FUERZA GEL	2	11.12	2.92	Acepto
SULFATOS	3	-7.06	-2.35	Rechazo
FLEXIBILIDAD	2	-4.01	-0.149	Rechazo

Anexo VII. Tabla de comparación estadística de los parámetros estudiados entre las muestras 2HCP y MC.

	gl	t	t _{0.05 (1) 2}	CONCLUSIÓN
FUERZA DE GEL	2	-4.77	-2.92	Rechazo
FLEXIBILIDAD	5	0.689	2.01*	Acepto

* la t_{0.05 (1) 5}

Anexo VIII. Tabla donde se muestra un ejemplo de la relación de costo KOH vs merma por uso de NaOH.

Tipo de pretratamiento	Alga seca	Rendimiento Pretratamiento	Rendimiento Extracción	Valor a precio de 11 USD/Kg
KOH	100 kg	30% = 30Kg	66% = 19.8Kg	\$ 217. ⁸⁰ USD
NaOH	100 kg	20% = 20Kg	66% = 13.2Kg	\$ 145. ²⁰ USD

Anexo VIII. Formula para realiza la conversión de centipoise a Pa.s (unidades en sistema métrico) Brookfield, 1989:

$$Pa.s = \frac{x * 1Pa.s}{10Poise}$$

Donde:

X = valor de viscosidad en Poise

Pa.s = Pascalsegundo unidad de viscosidad sistema métrico