

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2009.03.13</b>	(73) Titular(es): <b>CP KELCO U.S., INC.</b> <b>3100 CUMBERLAND BOULEVARD, SUITE 600</b> <b>ATLANTA, GA 30339</b> <b>US</b>
(30) Prioridade(s): <b>2008.03.14 US 207856</b> <b>2008.03.14 US 207857</b> <b>2008.03.14 US 207858</b> <b>2009.03.12 US 403097</b>	(72) Inventor(es): <b>JENS ESKIL TRUDSOE</b> <b>DK</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2010.11.24</b>	(74) Mandatário: <b>CÁTIA CRISTIANA JORGE RIBEIRO</b> <b>LARGO DE SÃO DOMINGOS, Nº1 2910-092 SETÚBAL</b> <b>PT</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2015.05.06</b> <b>186/2015</b>	

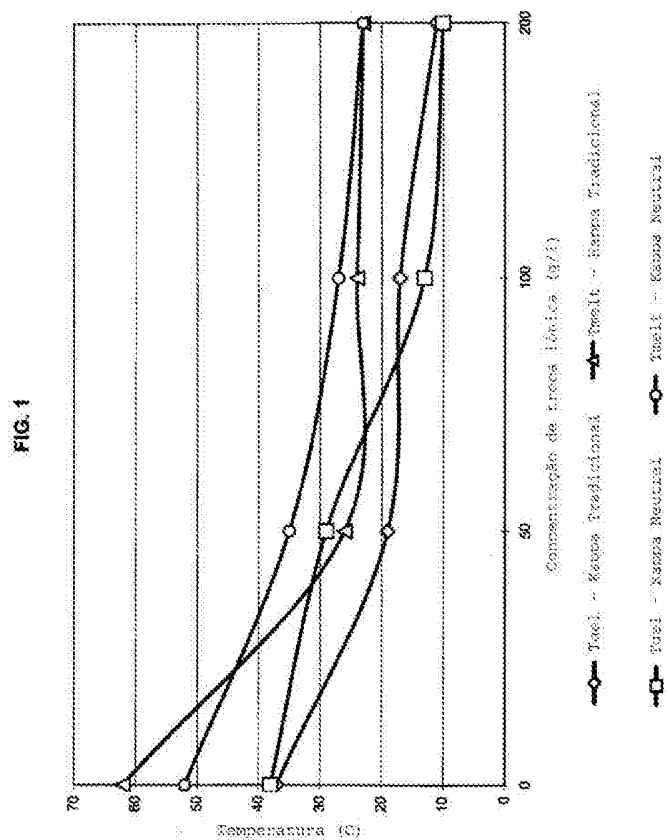
(54) Epígrafe: **CARRAGENINA MODIFICADA PELO PROCESSO DE TROCA IÓNICA**

(57) Resumo:

A COMPOSIÇÃO COMPREENDE UMA CARRAGENINA DE TROCA IÓNICA. A CARRAGENINA PODE SER UMA CARRAGENINA IOTA OU KAPPA EXTRAÍDA TRADICIONAL OU NEUTRALMENTE. A CARRAGENINA DE TROCA IÓNICA TEM UM CONTEÚDO REDUZIDO DE CATIÕES DE GELIFICAÇÃO, TEMPERATURA DE GELIFICAÇÃO REDUZIDA, E TEMPERATURA DE FUSÃO REDUZIDA, EM COMPARAÇÃO À SUA CONTRAPARTE SEM TROCA IÓNICA. A CARRAGENINA DE TROCA IÓNICA PODE SER MISTURADA COM OUTRA CARRAGENINA PARA FORMAR UM PRODUTO DE CARRAGENINA TENDO UMA TEMPERATURA DE GELIFICAÇÃO E DE FUSÃO ÚNICAS. TAMBÉM DESCRITO É UM PROCESSO PARA FAZER UMA COMPOSIÇÃO DE CARRAGENINA DE TROCA IÓNICA.

## Resumo

A composição compreende uma carragenina de troca iônica. A carragenina pode ser uma carragenina iota ou kappa extraída tradicional ou neutralmente. A carragenina de troca iônica tem um conteúdo reduzido de cátions de gelificação, temperatura de gelificação reduzida, e temperatura de fusão reduzida, em comparação à sua contraparte sem troca iônica. A carragenina de troca iônica pode ser misturada com outra carragenina para formar um produto de carragenina tendo uma temperatura de gelificação e de fusão únicas. Também descrito é um processo para fazer uma composição de carragenina de troca iônica.



## Descrição

Carragenina modificada pelo processo de troca iónica

O presente pedido reivindica o benefício de prioridade do pedido de patente provisória Americana No. 61/207.856, apresentado em 14 de Março de 2008, intitulada "Processo de troca iônica de resina para uso com Carragenina"; e pedido de patente provisória Americana No. 61/207, 858, apresentada em 14 de março de 2008, intitulada "Produtos de Carragenina Kappa e métodos para produção"; e pedido de patente provisória Americana No. 61 / 207.857, apresentada em 14 de Março de 2008, intitulada "Processo e dispositivo de Carragenina"; cujas divulgações são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

## CAMPO

A presente invenção refere-se a composições de carragenina e processos para produção as mesmas. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a composições de carragenina de iota ou kappa com catiões gelificantes reduzidos e processos que resultam na redução de catiões gelificantes em extractos de carragenina.

## ANTECEDENTE

A Produção de Carragenina pode ser atribuída de volta à Irlanda, onde plantas da espécie de algas vermelhas de *crispus chondrus* foram colhidas, primeiro com ancinhos durante a maré baixa ou através da recolha de algas que tinha levado até terra. Após a colheita, as ervas daninhas

foram tipicamente lavadas, branqueadas com sol, secas e cozidas com leite para formar um pudim. As próprias ervas daninhas foram apelidadas de "Irish Moss" e depois de se tornarem familiares para a maioria da Europa, imigrantes irlandeses do século desanove levaram-nas para os EUA e Canadá também.

Actualmente, este pudim de algas está principalmente confinado à história cultural da Irlanda, mas a carragenina tornou-se muito mais importante por causa da sua eficácia como um aditivo de alimento funcional na formação de géis num sistema aquoso, que o tornam útil numa ampla variedade de aplicações, incluindo cerveja (em que tem sido usada à mais de 150 anos como uma refinação) para carne e produtos alimentares processados, como bebidas lácteas e sobremesas; preparações farmacêuticas, tais como cápsulas de gel administradas oralmente; produtos de cuidados pessoais, tais como pasta de dentes e preparações de cuidados de pele; e produtos domésticos, tais como ambientadores de gel e géis de limpeza.

Os métodos contemporâneos de extração de carragenina e produção têm avançado consideravelmente nos últimos 50 anos. Talvez, mais significativamente, é que hoje, em vez de serem recolhidas a partir de algas selvagens crescidas, plantas contendo carragenina como *Kappaphycus cottonii* (*Kappaphycus alvarezii*), *Eucheuma spinosum* (*Eucheuma denticulatum*), e o *crispus* *Chondrus* acima mencionadas são semeadas, mais frequentemente ao longo de cordas de nylon e colhidas em enormes operações de aqua-cultura ventiladas, particularmente em partes do Mediterrâneo e em grande parte do Oceano Índico e ao longo do litoral do Oceano Pacífico

asiático. Tal como no processo do século XIX, em processos contemporâneos, antes do processamento adicional das matérias-primas da alga, são primeiro completamente limpas em água para remover impurezas, e depois secarem. Em seguida, como descrito na Patente Americana No. 3.094.517 de Stanley, e outros (a divulgação da qual é aqui incorporada por referência) a carragenina é extraída da alga limpa e enquanto, ao mesmo tempo que está sendo submetida a modificação alcalina, colocando as algas em solução tornada ligeiramente alcalina por adição de uma baixa concentração de sal alcalino (isto é, um valor de pH da solução é aumentado para um intervalo de, por exemplo, 9-10) e, de seguida, aquecendo a solução a uma temperatura de cerca de 80 ° C durante um período de tempo de cerca de 20 minutos até pelo menos duas horas.

A temperatura à qual os géis de carragenina e a que derretem são dependentes de um número de factores que incluem especialmente a concentração de cátions gelificantes, tais como os iões de potássio e de cálcio. De um modo geral, quanto maior a concentração de cátions gelificantes mais elevada é a temperatura de gelificação e fusão da carragenina. Estes cátions podem vir, não só a partir da composição para a qual a carragenina é adicionada como um agente de gelificação, mas também a partir da própria carragenina.

Produtos de carragenina com concentrações de cátions gelificantes relativamente altas requerem processamento numa temperatura relativamente alta. Geralmente, os processos de baixa temperatura são preferidos uma vez que estes poupam tempo de processamento, são menos despendiosos

e não afectam negativamente a preparação da composição, nas quais a carragenina está a ser incluída. O processamento de baixa temperatura é especialmente importante para composições de alimentos, em que as temperaturas mais elevadas podem prejudicar a base de alimentos que está incluída no produto alimentar.

Ao submeter a alga que contem carragenina a uma modificação alcalina tem o resultado desejado de redução da concentração de catiões de gelificação no produto de carragenina resultante; no entanto, à medida a que os níveis de catiões de gelificação podem ser reduzidos está limitada porque apenas relativamente a baixas concentrações alcalinas podem ser utilizadas de modo a não despolimerizar (e assim prevenir danos) na carragenina da alga. Assim, mesmo que as concentrações de catiões de gelificação sejam reduzidas, eles ainda permanecem altos.

Por exemplo, quando um processo de modificação de alcalina não é usado (concretamente, num processo de extracção neutral), os níveis de concentração típicos de catiões de carragenina iota ou kappa são:

	Iota	Kappa
Potássio:	Cerca de 4%	Cerca de 4%
Cálcio:	Cerca de 0,6%	Cerca de 0,4%
Magnésio:	Cerca de 0,7%	Cerca de 0,5%
Sódio:	Cerca de 3%	Cerca de 2%

Quando uma etapa de modificação alcalina é usada para reduzir estas concentrações de catiões gelificantes, (concretamente., num processo de extracção tradicional),

tal como na Patente Americana No. 3,094, 517, que faz uso do hidróxido de cálcio como agente de modificação alcalina, os níveis de concentração do catião resultante em carragenina iota ou kappa são:

	Iota	Kappa
Potássio:	Cerca de 5%	Cerca de 5%
Cálcio:	Cerca de 3%	Cerca de 2%
Magnésio:	Cerca de 0,1%	Cerca de 0,01%
Sódio:	Cerca de 2%	Cerca de 1%

Como pode ser visto, a etapa de modificação alcalina incluída na Patente Americana No. 3,094, 517 reduziu significativamente os níveis de iões de magnésio e de sódio, mas não outros catiões de gelificação tais como o potássio e o cálcio.

Em contraste, quando outros alcalinos, tais como hidróxido de sódio ou bicarbonato de sódio são usados na patente Americana 6.063, 915, níveis típicos de catiões de carragenina iota são:

Potássio:	Cerca de 5%
Cálcio:	Cerca de 0,05%
Magnésio:	Cerca de 0,01%
Sódio:	Cerca de 5%

## Sumário

Como exposto acima, há uma necessidade na técnica para um processo para a redução da concentração dos catiões gelificantes, e assim diminuindo a temperatura do

gelificação e de fusão, sem despolimerização da carragenina ou danificando-a de qualquer outra forma. Além disso, há uma necessidade de um processo que permita uma fabricação de controlar com precisão a temperatura de fusão e de gelificação do material de carragenina produzido por um processo de fabrico.

De acordo com uma forma de realização preferida, a composição compreende uma carragenina iota que tenha sido submetida a um processo de troca iónica. A carragenina iota de troca iónica possui: um conteúdo de potássio de cerca de 6 mg/g a cerca de 35 mg/g de carragenina; um conteúdo de cálcio inferior a cerca de 13 mg/g de carragenina; e um conteúdo de magnésio inferior a cerca de 5 mg/g de carragenina.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, uma composição compreende uma carragenina kappa tradicionalmente extraída que tenha sido submetida a um processo de troca iônica. A carragenina kappa de troca iônica, tem um conteúdo de potássio de cerca de 5 mg/g a cerca de 30 mg/g de carragenina; um conteúdo de cálcio inferior a cerca de 7 mg/g de carragenina; e um conteúdo de magnésio inferior a cerca de 0.2 mg/g de carragenina.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, a composição compreende uma carragenina kappa neutralmente extraída que tenha sido submetida a um processo de troca iônica. A carragenina kappa de troca iônica tem um conteúdo de potássio de cerca de 4 mg/g a cerca de 30 mg/g de carragenina; um conteúdo em cálcio inferior a cerca de 3 mg/g de carragenina; e um conteúdo de magnésio inferior a



cerca de 3 mg/g de carragenina.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, as carrageninas de troca iónica podem ser usadas em produtos de uso pessoal, produtos alimentares, produtos de uso doméstico, ou produtos farmacêuticos.

De acordo com ainda outra forma de realização preferida, um processo para a produção de uma composição de carrageninas de troca iónica inclui os seguintes passos: (a) extracção de um material inicial de carragenina com uma solução de tratamento aquoso para formar um extracto carragenina de iota ou kappa; e (b) através do contacto do extrato de carragenina com um material ácido catiónico de troca iónica e reduzindo o conteúdo de cations do extracto de carragenina para produzir um extracto de carragenina de troca iónica.

De acordo com ainda outra forma de realização preferida, um processo para a produção de uma composição de carragenina de troca iónica inclui os seguintes passos: (a) fornecer um primeiro extrato de carragenina tendo uma primeira temperatura de gelificação e uma primeira temperatura de fusão; (b) fornecer um segundo extrato de carragenina com iões trocados tendo uma segunda temperatura de gelificação que seja diferente da primeira temperatura de gelificação e uma segunda temperatura de fusão que seja diferente da primeira temperatura de fusão; e (c) misturar o primeiro extrato de carragenina e o segundo extrato de carragenina com iões trocados para formar um terceiro produto de carragenina com uma terceira temperatura de gelificação que está entre a primeira e segunda temperatura de gelificação; e uma terceira temperatura de fusão que está entre a

primeira e segunda temperatura de fusão.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS DIVERSAS VISTAS DOS DESENHOS

O sumário anterior, bem como a seguinte descrição detalhada de formas de realização preferidas da invenção, serão melhor compreendidas quando lidas em conjugação com os desenhos anexos. Com a finalidade de ilustrar a invenção, que se encontra ilustrada nos desenhos, realizações que são presentemente preferidas. Deve ser entendido, no entanto, que a invenção não está limitada às disposições e instrumentalidades precisas mostradas. Nos desenhos:

A FIG. 1 mostra o efeito da concentração do material de troca iónica sobre as temperaturas de gelificação e de fusão da carragenina kappa.

A FIG. 2 mostra o efeito da concentração do material de troca iónica na composição catiónica de carragenina kappa tradicional.

A FIG. 3 mostra o efeito da concentração do material de troca iónica na composição catiónica de carragenina kappa neutral.

A FIG. 4 mostra a temperatura de gelificação e de fusão de uma mistura 1:1 de um extracto de carragenina kappa sem troca iónica e um extracto de carragenina kappa de troca iónica, usando 100 g de material de troca iónica por litro de extracção.

A FIG. 5 mostra a composição catiónica de uma mistura 1:1

de um carragenina kappa tradicional sem troca iónica e de uma carragenina kappa tradicional de troca iónica.

A FIG. 6 mostra a composição catiónica de uma mistura 1:1 de um extracto de carragenina kappa neutral sem troca iónica e de um extracto de carragenina kappa natural de troca iónica.

A FIG. 7 mostra o efeito da concentração de material de troca iónica em temperaturas de gelificação ou de fusão da carragenina iota.

A FIG. 8 mostra o efeito da concentração do material de troca iónica na composição catiónica da carragenina iota tradicional.

A FIG. 9 mostra o efeito da concentração do material de troca iónica na composição catiónica da carragenina iota neutral.

A FIG. 10 mostra a temperatura de gelificação e de fusão de uma mistura de um extracto de carragenina iota sem troca iónica e um extracto carragenina iota de troca iónica usando 100 g de material de troca iónica por litro de extracção.

A FIG. 11 mostra a composição catiónica de uma mistura 1:1 de uma carragenina iota tradicional sem troca de iões e uma carragenina iota tradicional de troca iónica.

A FIG. 12 mostra a composição catiónica de uma mistura 1:1 de uma carragenina iota neutral sem troca iónica e uma

carragenina iota de troca iónica.

A FIG. 13 mostra um processo exemplar de confecção de uma mistura de carragenina de troca iónica, de acordo com as formas de realização preferidas.

A FIG. 14 mostra as temperaturas de gelificação e de fusão das misturas de carragenina iota tradicional.

A FIG. 15 mostra as temperaturas de gelificação e de fusão de uma mistura seca de productos tradicionais de carragenina iota sem troca iónica e de troca iónica.

A FIG. 16 mostra o efeito da concentração de resina de troca iónica e a concentração da precipitação do álcool sobre os níveis de catiões em sistemas de carragenina kappa.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Todas as partes, percentagens e racios aqui usados são expressos em peso a menos que sejam especificados de outra forma. Todos os documentos aqui citados são incorporados por referência.

Por "alcalino" entende-se uma base de acordo com a definição de Bronsted-Lowry, isto é, um alcalino é uma molécula ou ião que aceita um protão numa reacção de transferência de protões.

Por "solução" entende-se qualquer combinação de duas ou mais substâncias, na forma de, por exemplo, sem pretender ser limitativo, uma mistura heterogénea, uma suspensão, uma mistura, um sol, um gel, uma dispersão, ou uma emulsão.

Por "tradicional", "extraído tradicionalmente," ou "tradicionalmente tratada" carragenina, entende-se uma carragenina, que é submetida a uma modificação alcalina por ser posta em contato com uma solução alcalina a uma temperatura elevada durante o processamento.

Por "neutral", "extraído neutralmente", ou "tratado neutralmente" carragenina, entende-se uma carragenina que não está em contato com uma solução álcaina durante o processamento.

As várias formas de realização preferidas aqui descritas estão dirigidas a produtos de carragenina, e mais especificamente a carrageninas kappa e iota. As Carrageninas podem ser mais especificamente descritas como genérico, repetindo galactose e resíduos 3,6-anidrogallactose ligados b-1-4) e a-1-3), respectivamente, e com características 4-ligado 3,6-anidro-a-D-gallactose e 3-ligado-B-D-gallactose-4-grupos de sulfato. A carragenina kappa difere da carragenina iota apenas pela presença de um único grupo de sulfato. As moléculas organizam-se numa dupla hélice destro com os fios paralelos triplos, novamente a carragenina iota e kappa são muito semelhantes a este respeito, com a carragenina kappa formando uma hélice um pouco mais desordenada. A hélice é estabilizada por pontes de hidrogénio em cadeia através das únicas posições não substituídas O-2 e O-6 com os grupos de

sulfato que se projectam para fora a partir da hélice.

Como mencionado acima, existe uma forte correlação entre a presença de catiões gelificantes e da gelificação. Sem se ser limitado pela teoria, acredita-se que os géis são formados em carragenina através da gelificação (principalmente monovalente) catiões tais como Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , bem como alguns catiões bivalentes como os átomos de cálcio que facilitam a interacção lado a lado das cadeias de modo a formar uma rede de gel tridimensional. O mecanismo de transformação exacto da carragenina enquanto as bobinas orientadas aleatoriamente a temperaturas mais elevadas para uma rede gelificada é o tema de alguma disputa. À medida que a temperatura baixa as bobinas aleatórias das moléculas de carragenina reagregam-se para formar géis. Num modelo de gelificação, um gel é criado pela formação de moléculas de carragenina nas hélices duplas; em certas formas de carragenina (tais como carragenina kappa) estas hélices duplas podem-se agregar lado-a-lado devido à influência dos catiões gelificantes acima mencionados que formam agregados a hélices duplas e, eventualmente, até mesmo aos domínios que formam uma rede de gel ordenada tridimensional. Alternativamente, foi sugerido que após o arrefecimento das bobinas aleatórias das moléculas de carragenina não formam hélices duplas mas apenas estruturas de hélice individuais, e que estas estruturas de hélice individuais formem hélices individuais em que os catiões gelificantes encaixados nas curvas da hélice promovam a agregação intermolecular.

De acordo com várias formas de realização preferidas, o processo para fabricar uma composição de carragenina inclui

o contacto do extracto de alga contendo carragenina com uma resina de troca iónica para reduzir a quantidade de catiões de gelificação na carragenina. As formas de realização preferidas referem-se especificamente à carragenina kappa e iota, mas podem ser aplicadas a uma gama mais ampla de materiais de carragenina também.

De acordo com as formas de realização preferidas, a carragena pode ser extraída a partir de um material contendo carragenina. Materiais que contêm carragenina incluem, por exemplo, algas vermelhas. A carragenina pode ser extraída a partir do material contendo carragenina de acordo com técnicas conhecidas e posteriormente desenvolvidas. Por exemplo, a carragenina pode ser extraída de um processo alcalino completamente modificado, ou de um processo alcalino modificado em parte, (isto é, "tradicionalmente tratada"), ou num processo alcalino que não é modificável, tal como quando a alga é extraída sob condições neutras (isto é, "neutralmente tratada"). Num processo alcalino ou num processo alcalino modificado em parte a carragena é contactada por um alcalino, tal como hidróxido de sódio, e seus carbonatos e bicarbonatos correspondentes, tipicamente dissolvidos em água como um tratamento de solução aquosa. nenhuns destes compostos de tratamento, apenas a água, são aplicados nos processos tratados de forma neutra. As técnicas adequadas para a extracção são discutidas na Patente Americana N.º s. 3.094.517, 3.907.770 e na aplicação da publicação da patente Americana No. 2008-0.317.927, as divulgações das quais são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

Em formas de realização preferidas, os extractos de carragenina fornecidos pelo processo de extracção tradicional acima, tratado ou tratado neutralmente, contêm vários níveis de catiões de gelificação. Os catiões de gelificação incluem, por exemplo, potássio, cálcio, magnésio e sódio. Numa forma de realização preferida, o extracto de carragenina iota tradicional pode conter cerca de 50 mg/g K, cerca de 21 mg/g Ca, de cerca de 3 mg/g Mg e cerca de 25 mg/g Na. O conteúdo de catiões é expresso aqui como mg/g, o qual como aqui utilizado, refere-se a miligramas de catião por grama de carragenina. Numa outra forma de realização preferida, o extracto de carragenina iota neutral pode conter cerca de 54 mg/g K, cerca de 6 mg/g Ca, de cerca de 7 mg/g Mg, e cerca de 22 mg/g Na. Numa outra forma de realização preferida, o extracto de carragenina kappa tradicional pode conter cerca de 49 mg/g K, cerca de 20 mg/g Ca, de cerca de 0.4 mg/g Mg, e cerca de 10 mg/g Na. Numa outra forma de realização preferida, o extracto de carragenina kappa neutral pode conter cerca de 48 mg/g K, cerca de 4 mg/g Ca, de cerca de 5 mg/g Mg, e cerca de 11 mg/g Na.

Em formas de realização preferidas, os extractos de carragenina fornecidos no processo de extracção tradicional acima tratado ou tratado neutralmente, têm uma temperatura de gelificação característica ( $T_G$ ) e a temperatura de fusão ( $T_M$ ). Por exemplo, uma carragenina iota tradicional tendo um conteúdo de catiões de gelificação acima pode ter um  $T_G$  de cerca de 40° C e um  $T_M$  de cerca de 47° C. Uma carragenina iota neutral tendo um conteúdo de catiões de gelificação acima pode ter um  $T_G$  de cerca de 25° C e um  $T_M$  de cerca de 38° C. Uma carragenina kappa tradicional tendo um conteúdo de catiões de gelificação acima pode ter um  $T_G$  de cerca de



37° C e um  $T_M$  de cerca de 62° C. Uma carragenina kappa neutral tendo um conteúdo de catiões de gelificação acima pode ter um  $T_G$  de cerca de 38° C e um  $T_M$  de cerca de 52° C. Em várias formas de realização preferidas, o extracto de carragenina pode ser fornecido numa solução de extracto. Por exemplo, um extracto seco pode ser dissolvido em água para formar uma solução de extracto, ou em que o extracto é feito sob condições alcalinas, a solução de extracção pode ser a solução que resulta de uma fase de neutralização. Em formas de realização preferidas exemplares, uma solução de extracto pode incluir desde cerca de 1% a cerca de 5% de carragenina, mais preferencialmente de cerca de 2% de carragenina (ou seja, cerca de 20 gramas de extracto de carragenina por 1000 gramas de solução).

De acordo com as formas de realização preferidas exemplares, o extracto de carragenina pode ser posto em contacto com um material de troca iónica. A troca iónica é uma reacção química reversível na qual um ião num meio fluido (tal como uma solução aquosa) é trocado por um ião semelhante carregado ligado a uma partícula sólida imobilizada que é insolúvel no meio fluido. O termo "material de troca de iões" ou "resina de troca iónica", como aqui usado, refere-se a todas estas substâncias. A resina de troca iónica é tornada insolúvel devido à natureza reticulada do suporte polimérico a que os grupos de iões trocados estão ligados. As resinas de troca iónica são classificadas como trocadores de catiões ácidos, que têm, iões móveis positivamente carregados disponíveis para a troca, e trocadores de ânion básicos, que têm íons disponíveis negativamente carregados, iões tipicamente hidróxidos.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, o material de troca iônica é uma resina de troca catiónica ácida. As resinas de troca catiónica ácida exemplares incluem resinas de troca de ácidos orgânicos, tais como uma resina sulfônica ácida de troca catiónica, uma resina carboxílica ácida de troca catiónica, uma resina acrílica ácida de troca catiónica ou uma resina fosfórica ácida de troca catiónica. Em várias formas de realização preferidas exemplares, o material de troca iônica é um material ácido sulfônico de troca catiónica. As resinas de ácido sulfônico de troca catiónica exemplares incluem, por exemplo, copolímeros sulfonatos de estireno-divinilbenzeno, polímeros sulfonados reticulados de estireno, resinas de ácido sulfônico-formaldeído, resinas de fenol-ácido benzeno-sulfônico, formaldeído, combinações e misturas dos mesmos.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, a resina de troca iônica pode ser fornecida na sua forma ácida, ou na sua forma de íons de metal, por exemplo, em forma de sódio. As resinas ácidas de troca catiónica, tais como aquelas descritas acima, estão disponíveis comercialmente. Uma resina de troca catiónica exemplar inclui uma forma de íon de sódio de uma resina de troca catiónica ácida forte, baseada num copolímero de estireno-divinilbenzeno, tais como as vendidas sob os seguintes nomes comerciais: LEWATIT S 1468, por Lanxess AG; AMBERLITE 252 e Na, Na AMBERLITE 200C, e AMBERLITE IR120 Na, pela Companhia Rohm e Haas. Usando a orientação aqui fornecida, uma pessoa familiarizada com a tecnologia seria capaz de selecionar uma resina de troca catiónica ácida adequada

para utilização com as formas de realização preferidas exemplares.

Em formas de realização preferidas exemplares, como resultado do passo do processo de troca iónica; o extrato de carragenina pode ter reduzido os níveis de cationes gelificantes. Por exemplo, numa forma de realização preferida exemplar em que o material de troca iónica é uma resina de troca catiónica ácida em forma de sódio, quando o extracto de carragenina entra em contato com o material de troca de iões, os iões divalentes Ca e Mg podem ser reduzidos, e trocados por iões Na monovalentes. Para carrageninas de iota tradicional, o passo do processo de troca iónica exemplar pode reduzir o conteúdo de Ca para abaixo de cerca de 13 mg/g, e pode reduzir o conteúdo de Mg abaixo de cerca de 2 mg/g, e pode aumentar o conteúdo em Na para valores superiores a cerca de 45 mg/g. Para carrageninas de iota neutral, o processo de troca iónica pode reduzir o conteúdo de Ca para abaixo de cerca de 5 mg/g, e pode reduzir o conteúdo de Mg abaixo de cerca de 5 mg/g, e pode aumentar o conteúdo de Na para valores superiores a cerca de 45 mg/g. Para carrageninas kapa tradicionais, o passo do processo de troca iónica pode reduzir o conteúdo de Ca para abaixo de cerca de 7 mg/g, e pode reduzir o conteúdo de Mg abaixo de cerca de 0,2 mg/g, e pode aumentar o conteúdo de Na para valores superiores a cerca de 30 mg/g. Para carrageninas kappa neutrais, o processo de troca iónica pode reduzir o conteúdo de Ca para abaixo de cerca de 5 mg/g, e pode reduzir o conteúdo de Mg abaixo de cerca de 5 mg/g, e pode aumentar o conteúdo de Na acima do que cerca de 30 mg/g.

Além disso, foi inesperadamente descoberto que, sob determinadas condições do processo, o passo do processo de troca iónica também reduz os níveis de potássio no extracto de carragenina. Por exemplo, em carrageninas de iota tradicional e neutral, os níveis de K podem ser reduzidos para menos do que 35 mg/g; em carrageninas de kapa tradicional e neutral, os níveis de K podem ser reduzidos para menos do que 30 mg/g.

Sem pretender estar limitado por qualquer teoria em particular, acredita-se que a redução dos catiões gelificantes, em particular os catiões K, Ca, Mg; correspondem a uma redução da temperatura de gelificação e de fusão da carragenina. Por exemplo, através da diminuição dos catiões de gelificação, uma carragenina de iota tradicional pode ter uma redução de  $T_G$  entre cerca de 18° C e 30° C, e uma redução  $T_M$  entre cerca de 27° C e cerca de 37° C. Para uma carragenina de iota neutral, reduzir os catiões de gelificação pode resultar numa redução de  $T_G$  entre cerca de 5° C e cerca de 17° C, e uma redução de  $T_M$  entre cerca de 17° C e cerca de 27° C. Para a carragenina kapa tradicional, reduzir os catiões de gelificação pode resultar numa redução de  $T_G$  entre cerca de 10° C e cerca de 27° C, e uma redução  $T_M$  entre cerca de 23° C e cerca de 45° C. Para a carragenina kappa neutral, reduzir os catiões de gelificação pode resultar na redução de  $T_G$  entre cerca de 10° C e cerca de 35° C, e uma redução  $T_M$  entre cerca de 23° C e cerca de 45° C.

De acordo com as várias formas de realização preferidas exemplares, a quantidade de material de troca iónica utilizado variará dependendo da concentração do extrato de

carragenina na solução de extrato -- para concentrações mais elevadas de extrato na solução de extração, o material de troca de iões terá que ser mais utilizado para se obter o mesmo efeito que com soluções de extratos de baixa concentração. Em formas de realização preferidas exemplares, a concentração do material de troca iónica pode variar entre cerca de 0.5 g/g de carragenina a cerca de 10 g/g de carragenina na solução, mais preferencialmente cerca de 1.25 g/g a cerca de 10 g/g de carragenina na solução, e mais preferencialmente de cerca de 2.5 g/g de carragenina a cerca de 10 g/g de carragenina na solução. Em formas de realização preferidas exemplares, em que o extrato da solução compreende 2% do extrato de carragenina, a concentração do material de troca iónica pode variar de cerca de 10 g/l a cerca de 200g/l, mais preferencialmente cerca de 25 g/l a cerca de 200 g/l, e mais preferencialmente de cerca de 50 g/l a cerca de 200 g/l.

De acordo com as formas de realização preferidas exemplares, a temperatura durante o passo do processo de troca iónica deve ser suficientemente elevada para assegurar que a carragenina é dissolvida, mas abaixo o suficiente para evitar danos à resina de troca iónica. Em várias formas de realização preferidas, a temperatura do passo de processo de troca iónica pode ser dentro do intervalo de cerca de 30° C até cerca de 90° C, de preferência entre cerca de 50° C até cerca de 80° C, e mais preferencialmente desde entre cerca de 60° C a cerca de 70° C.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, o passo do processo de troca iónica tem lugar muito

rapidamente, e o passo de troca iónica é adequado para um processo contínuo. Por exemplo, o extrato de carragenina ou solução pode ser passado através de uma coluna empacotada com resina de troca iónica, em que a taxa de fluxo do extrato e a altura da coluna determina, em parte, na medida em que o extrato pode ser trocado iónicamente. Em formas de realização preferidas em que o processo de troca iónica pode ser realizado num processo em bloco, o passo do processo de troca iónica pode demorar cerca de 5-30 minutos, preferencialmente de 20-30 minutos.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, a carragenina de troca iónica pode ser precipitada, seca e/ou de acordo com o solo com técnicas conhecidas. Numa forma de realização preferida exemplar, o extrato em pó de carragenina de troca iónica pode ser usada por si só num produto de composição ou ao consumidor. Outros aspetos dos processos para a produção de carragenina de acordo com as formas de realização preferidas exemplares não são particularmente limitados e, quando necessário, a tecnologia de carragenina convencional pode ser usada. Em adição aos passos específicos estabelecidos neste documento, os processos de formas de realização preferidas exemplares podem ainda compreender processos adicionais tipicamente associados com a produção de carragenina.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, a carragenina de troca iónica pode ser combinada ou misturada com um ou mais extratos adicionais de carragenina. Nestas formas de realização preferidas, prevê-se que, como os tipos de carragenina serão usados em conjunto, isto é, a carragenina iota será combinada com a carragenina kappa, e a

carragenina kappa será combinada com a carragenina kappa. Foi inesperadamente verificado que a mistura de carragenina de troca iónica, com um extrato adicional de carragenina fornece uma composição possuindo características únicas de gelificação e de fusão. Sem pretender estar limitado por uma teoria em particular, acredita-se que quando misturados os dois materiais de carragenina interagem e partilham iões, resultando numa composição de carragenina possuindo propriedades híbridas, em vez de apenas uma mistura de duas carrageninas diferentes. Por exemplo, se uma carragenina de troca iónica, tendo um primeiro  $T_G$  e um primeiro  $T_M$  for misturada com uma carragenina sem troca iónica com um segundo  $T_G$  e um segundo  $T_M$  que sejam maiores do que o primeiro  $T_G$  e primeiro  $T_M$ , respetivamente, a mistura resultante de carragenina teria um terceiro  $T_G$  que se encontra entre o primeiro e o segundo  $T_G$  e terceiro  $T_M$ , que se encontra entre o primeiro e segundo  $T_M$ . O  $T_G$  e  $T_M$  resultantes da mistura de carragenina estão relacionados com o rácio das quantidades das duas frações iniciais de carragenina. Do mesmo modo, a mistura de carragenina também pode ter um conteúdo de catiões de gelificação que se encontra entre o conteúdo das duas frações iniciais de carragenina, relacionada com a proporção das duas frações iniciais de carragenina. (Isto é ilustrado mais a frente nos Exemplos, abaixo). Ao controlar a proporção das duas frações de carragenina iniciais, pode-se controlar as propriedades da mistura de carragenina.

Em várias formas de realização preferidas, as carragenins de troca iónica podem ser combinadas com composições de carragenina sem troca iónica ou composições de carragenina de troca iónica, tais como aquelas divulgadas em pedidos

anteriores, discutidas nos pedidos de patente dos Estados Unidos acima apresentados e também na Publicação de Pedido de Patente Americana, No. 2008-0317926, publicação do Pedido de Patente Americana No. 2008-0317790, publicação do Pedido de Patente Americana No. 2008-0317789, e publicação do Pedido de Patente Americana No. 2008-0317791, as divulgações das quais são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

Em formas de realização preferidas exemplares, duas ou mais carrageninas podem ser combinadas em solução ou em forma de gel. Noutra forma de realização preferida exemplar, duas ou mais carrageninas podem ser processadas individualmente para secar os pós, e depois são misturadas em conjunto sob a forma seca. Durante a preparação de géis, os catiões presentes nas duas ou mais frações podem intercalar para formar uma mistura de carragenina, tal como descrito acima. Várias formas de realização preferidas exemplares fornecem um processo para preparar uma mistura incluindo o extrato de carragenina de troca iónica. Com referência à FIG. 13, num processo exemplar 1, o extrato de carragenina 10 (tal como um extrato de carragenina iota ou kappa tradicional ou neutralmente extraído) podem passar sob pressão para uma válvula 20. A válvula 20 pode ser qualquer dispositivo capaz de dividir controladamente o fluxo da passagem de entrada 10 em duas porções: uma primeira porção de extrato 22, e uma segunda porção de extrato 25. Por exemplo, a válvula 20 pode ser uma válvula de distribuição ou outro dispositivo semelhante. O valor 20 pode dirigir a segunda porção de extrato 25 para dentro de um trocador de iões 30. Em formas de realização preferidas exemplares, o trocador de iões 30 aloja um material troca iónica, tal como um



trocador de iões ácido em forma de sódio. A quantidade do material de troca iónica, e a taxa de fluxo do fluido através do trocador de iões pode determinar a eficiência do processo de troca iónica (ou seja, a quantidade de iões trocados). Enquanto a segunda porção de extrato 25 flui através do trocador de iões 30, a carragenina da segunda porção de extrato entra em contacto com o material de troca iónica, reduzindo o conteúdo de catiões de gelificação da carragenina para produzir uma segunda porção de extracto de troca iónica 35. A segunda porção de extrato 35 trocada ionicamente e a primeira porção de extrato 22 encontram-se no conector 40. O conector 40 pode ser qualquer dispositivo capaz de combinar a segunda porção de extrato 35 trocado ionicamente e a primeira porção de extrato 22 para produzir uma mistura de carragenina 45. Por exemplo, o conector 40 pode ser uma válvula de mistura ou de um conector em T. Usando a orientação aqui fornecida, alguém familiarizado com sistemas de fluxo do fluido, compreenderá como seleccionar os dispositivos adequados para a válvula 20, trocador de iões 30, e o conector 40, assim como outros elementos do processo 1. De acordo com as formas de realização preferidas exemplares, pode ser fornecido um meio para controlar o fluxo através do processo 1, tanto automaticamente ou manualmente. Por exemplo, um meio pode ser fornecido para ajustar o fluxo para dentro e/ou fora da válvula 20, e/ou do conector 40. Um ou mais sensores (por exemplo, sensores de fluxo de fluido, sensores de temperatura, sensores de pressão, etc.) podem ser dispostos sobre uma ou mais passagens, e as válvulas para controlar o fluxo de fluido através do processo 1. Estes sensores podem gerar sinais que podem ser transmitidos para um dispositivo de entrada/saída, tal como um computador ou para outro

terminal de exibição. Um operador humano pode monitorizar esses sinais e ajustar o fluxo através da válvula 20 e/ou conector 40 ou outras configurações de processo. Alternativamente, o ajustamento da configuração do processo pode ser automatizado, tal como com um algoritmo pré-programado num programa de computador. Usando a orientação aqui fornecida, alguém familiarizado com sistemas de fluxo do fluido iria entender como seleccionar um meio adequado para controlar o fluxo do fluido através do processo 1.

De acordo com as formas de realização preferidas exemplares, o processo 1 pode ser utilizado para produzir um extrato de carragenina tendo uma temperatura gelificante e de fusão pré-determinada. Um extrato de carragenina sem troca iónica (isto é, tal como um extrato de carragena iota ou kapa tradicional ou neutral), tendo um primeiro  $T_G$  e  $T_M$  que podem ser dissolvidos em água para produzir um extrato de solução 10 que pode ser bombeado sob pressão para a válvula 20. A válvula 20 pode, então, dividir o extrato da solução 10 em duas porções: a primeira porção 22, tendo um primeiro  $T_G$  e  $T_M$  como o extrato da solução; e uma segunda porção 25, que é dirigida para o trocador de iões 30, que converte a segunda porção 25 numa segunda porção de troca iónica 35 tendo um segundo  $T_G$  e  $T_M$  que é menor do que o primeiro  $T_G$  e  $T_M$ . Quando a primeira porção 22 e a segunda porção 35 de troca iónica são combinadas no conector 40, a mistura de carragenina 45 resultante tem um terceiro  $T_G$  e  $T_M$ , que se encontram entre o primeira e o segundo  $T_G$  e  $T_M$ , respectivamente. A válvula 20 e/ou o conector 40 podem ser ajustados para alterar a proporção da quantidade da primeira porção 22 para a quantidade da segunda porção de troca iónica 35 que são combinadas para produzir a mistura

de carragenina 45. O terceiro  $T_G$  e  $T_M$  irão variar na proporção do rácio da primeira porção 22 para a segunda porção 35 de troca iónica. Por outras palavras, a temperatura de fusão e de gelificação pode ser aumentada ou diminuída através do controlo das configurações da válvula 20 e/ou conector 40 para regular a proporção da primeira porção 22 à segunda porção 35 de troca iónica.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, a carragenina de troca iónica ou uma mistura incluindo a carragenina de troca iónica podem ser usadas em diversos produtos. A carragenina de troca iónica é particularmente benéfica em produtos nos quais a gelificação e/ou fusão devem ter lugar a temperaturas mais baixas do que o que é possível com produtos de carragenina convencionais. Por exemplo, os produtos de carragenina das formas de realização preferidas exemplares podem ser incorporados em vários produtos tais como géis desodorizantes; emulsões água-em-óleo (tais como loções de cuidados de pele e margarinas com baixo conteúdo em gordura); produtos farmacêuticos, tais como cápsulas; e carne processada, produtos de aves e peixes. Estes produtos são discutidos em maior detalhe a baixo e na publicação do pedido de patente Americana No. 2008-0317683, cuja divulgação é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

Em formas de realização preferidas exemplares, a carragenina de troca iónica ou uma mistura incluindo a carragenina de troca iónica podem ser usadas em produtos domésticos, tais como géis desodorizantes. Geles de ambientador de ar exemplares contêm um ou mais tensoactivos não-iónicos, e quando os geles são aquecidos

acima de um certo ponto (referido como o "ponto de turvação", os tencioactivos tipicamente não-iónicos têm um ponto de turvação no intervalo de cerca de 0° C a cerca de 60° C) os tencioactivos não-iónicos tornam-se menos solúveis e precipitam para fora do gel, conduzindo a um gel não-transparente, turvo. Os produtos de carragenina da presente invenção podem ser adaptados para gelificar no ponto de turvação dos tencioactivos ou abaixo, assim, evitar os cristais tencioactivos de serem congelados no gel e, assim, prevenir o gel de ambientador resultante de se tornar turvo, e não-transparente.

Em formas de realização preferidas exemplar, a carragenina de troca iónica ou uma mistura incluindo a carragenina de troca iónica podem ser usadas num ambiente frio de gel de ambientador. Géis de ambientador de ar convencionais são feitos por aquecimento da composição a cerca de 70-90° C, após da gelificação que ocorre durante o arrefecimento. No entanto, o aquecimento fornece uma perda substancial da fragrância usada na formulação do gel de ambientador de ar enquanto uma parte do material da fragrância evapora durante o aquecimento. Produtos de carragenina das formas de realização preferidas exemplares podem ser adaptados para dissolver a temperaturas iguais ou inferiores à temperatura ambiente, o que elimina a perda de fragrâncias. Uma vez dissolvida, a formulação líquida do ambientador de ar pode ser vertida para o seu recipiente final, que contém catiões gelificantes (como discutido acima) que em conjunto com a carragenina formam a rede de gel. Estes catiões podem ser adicionados diretamente para dentro do recipiente antes do enchimento da formulação do ambientador de ar para dentro do recipiente, ou os catiões podem ser adicionados

como um revestimento, tal como um revestimento de película, com a qual o recipiente é pré-revestido. Enquanto as catiões se difundem na formulação do ambientador de ar em condições calmas, a formulação do ambientador irá gelificar num gel homogéneo.

Em formas de realização preferidas exemplares, a carragenina de troca iónica ou uma mistura incluindo a carragenina de troca iónica, podem ser usadas em emulsões de água-em-óleo, tais como aquelas para uso em produtos alimentares ou produtos de cuidados pessoais. As emulsões de água-em-óleo são caracterizadas por uma fase de óleo contínua em que a fase descontínua de gotas de água é dispersa. Em muitos casos é desejável que a emulsão de água-em-óleo se inverta numa emulsão de óleo-em-água a uma temperatura específica, de modo que a emulsão liberte os seus componentes solúveis em água. Um exemplo é a margarina, onde a emulsão se inverte na boca, para libertar aromas solúveis em água e sais. A gelatina é o estabilizador preferido da fase aquosa; uma vez que a gelatina assegura a fase aquosa se funde na mesma temperatura que a fase de óleo. Essa temperatura é cerca da temperatura na boca, e, assim, através da saliva e o cisalhamento na boca, a emulsão inverte-se a uma emulsão de óleo-em-água e liberta aroma e sal. Os produtos convencionais de carragenina são incapazes de formar géis que derretam à temperatura da boca, mas os produtos de carragenina da presente invenção podem ser adaptados para fazer exatamente isso.

No que diz respeito a produtos de cuidados pessoais, a maior parte dos cremes de cuidados de pele são produzidos

como emulsões de óleos em água, em que a fase aquosa é a fase contínua. Isto é desvantajoso porque requer o uso de conservantes nas formulações de loção para cuidado de pele. Existe um desejo em eliminar conservantes nas loções de cuidados de pele, em particular conservantes do tipo parabene, porque eles têm alguma semelhança com hormonas. O uso de produtos de carragenina de formas de realização preferidas exemplares torna possível fornecer uma loção para cuidado de pele na forma de uma emulsão de água-em-óleo. Nestas emulsões de água-em-óleo, a fase contínua de óleo não requer conservantes, mas a emulsão de água-em-óleo irá inverter-se numa emulsão de propagação de óleo em água à temperatura da pele e do cisalhamento de fricção na loção. Numa forma de realização preferida exemplar, a carragenina de troca iónica ou uma mistura incluindo a carragenina de troca iónica podem ser usadas numa emulsão de água-em-óleo compreendendo 20-80% de óleo, e a emulsão inverte-se a uma temperatura no intervalo de cerca de 37-50° C.

Em várias formas de realização preferidas exemplares, a carragenina de troca iónica ou uma mistura incluindo a carragenina de troca iónica podem ser usadas em produtos de carne, aves e peixes processados. Produtos de carne, aves e peixes processados são muitas vezes tratados termicamente à temperatura de pasteurização, que é cerca de 72° C. A fase aquosa de tais produtos contem tipicamente até 3% de cloreto de sódio, o que impede a dissolução de produtos de carragenina convencionais. Os produtos de carragenina da presente invenção podem ser adaptados para se dissolver a uma temperatura igual ou abaixo da temperatura de pasteurização, o que leva a dissolução do produto de

carragenina e, assim, um gel mais homogéneo no produto final à base de carne, peixe ou aves processadas.

As formas de realização preferidas exemplares serão agora explicadas em maior detalhe no que diz respeito aos seguintes exemplos não limitativos. Estes exemplos e as suas descrições textuais anexadas irão apresentar uma descrição detalhada do processo das formas de realização exemplares, bem como os resultados obtidos a partir do processo experimental. Adicionalmente, a análise dos resultados será apresentada e suplementada por possíveis explicações teóricas.

#### Métodos Experimentais:

O seguinte equipamento experimental, os materiais e métodos que foram usados na realização das presentes experiências. A aplicação destes métodos experimentais é introduzida na secção de exemplos específicos abaixo, que ilustram as formas de realização preferidas exemplares e colocam-nas dentro do contexto da técnica anterior.

#### Equipamento:

- Agitador magnético aquecedor equipado com controlo de temperatura, por exemplo, Ikamag Ret produzido por Janke & Kunkel GmbH, Alemanha.
- Taças, 1 litro e 2 litros.
- 2 Litros de frasco cónico, funil de Büchner e bomba de vácuo.
- Filtro de pano.

- Rheometer - Haake RheoStress RS100 equipada com o copo Z20/48 mm e rotor Z20 DIN produzido pela Thermo Electron GmbH, Alemanha.
- Balança analítica, pesagem com duas casas decimais - Sartorius Básico B3100P produzido por Sartorius GmbH, Alemanha.
- Autoclave, 25 litros.

#### Chemicals:

- Metil de sódio-4-hidroxibenzoato, analítico, Merck, KGaA, Darmstadt, Germany álcool isopropílico, 100%.
- Glicerina, analítica, Scharlau Chemie, Barcelona, Spain.
- Óleo de limão, H.N. Fusgaard, Roedovre, Denmark.
- Cremophor RH 40, BASF, Ludwigshafen, Germany.
- Resina de troca iónica, Lewatit® S-1468, resina de troca catiónica ácida em forma de sódio, LANXESS, Leverkusen, Germany.

#### Método de extração de Carragenina tradicional:

A extração de Carragenina "Tradicional" foi realizada de acordo com as Patentes Americanas No. 3.094.517 e 3.907.770, como descrito acima, e especificamente, de acordo com os seguintes passos:

1. A carragenina foi extraída com um excesso de hidróxido de cálcio e deixada a uma temperatura elevada durante 24 horas para fornecer a modificação alcalina completa.



2. O extrato foi, então, filtrado, neutralizado para pH de cerca de 9 com dióxido de carbono, filtrado novamente e precipitado em três volumes de 100% de isopropanol.

3. O precipitado foi, então, pressionado e seco a 70° C durante a noite e, de seguida, moído num crivo a 0.250 milímetros.

#### Método de Extração de Carragenina Neutral:

Extração neutral de algas com água desmineralizada foi realizada de acordo com o processo seguinte:

1. A alga foi lavada três vezes em 1 litro de água desmineralizada e mantida num frigorífico.

2. Cerca de 130 g de algas lavadas foram colocadas numa proveta de 10 litros.

3. 7500 ml de água desmineralizada em ebulição foi adicionado e a extração realizada a 90° C durante 1 hora.

4. As algas extraídas foram filtradas utilizando terra diatomácea como auxiliar de filtração.

5. O extrato filtrado foi precipitado em três volumes de 100% de isopropanol, pressionado à mão e seco a 70° C durante a noite; de seguida, finalmente, moído num crivo a 0.250 mm.

#### Troca Iônica de Carragenina Dissolvida:

1. 20 g. De carragenina seca foi dispersa em 1 litro de água desmineralizada e dissolvida por aquecimento a 70° C enquanto se agitava (produzindo uma solução a 2%).
2. Várias quantidades de resina de troca iônica foram adicionadas à solução quente, e a mistura foi deixada em repouso a 70° C durante vários períodos de tempo.
3. Em seguida, a mistura foi filtrada num pano de nylon, e o líquido foi precipitado em três volumes de 100% de álcool isopropílico, e lavadas uma vez em 500 ml de 100% de álcool isopropílico.
4. O precipitado foi seco a 70° C durante a noite e moído num crivo a 0.250 mm.

#### Troca Iônica de extrato de alga neutral de carragenina Kappa:

Troca Iônica de extrato de carragenina kappa foi realizada da seguinte forma:

1. 600 G de alga *E. cottonii* seca foram lavadas quatro vezes em água a partir da planta de produção.
2. As algas lavadas foram colocadas num autoclave com 15 litros de água a partir da planta de produção e extraída a 100° C durante 30 minutos.

3. As algas extraídas foram crivadas e deixadas repousar durante 3-4 horas a uma temperatura de cerca de 90° C.

4. O extracto foi filtrado num filtro de diatomáceas, e uma pequena amostra foi precipitada em álcool isopropílico, para se determinar a concentração de carragenina.

5. As amostras do extracto foram trocadas iónicamente com diferentes quantidades de resina de troca iónica a 70° C durante 30 minutos.

6. A resina de troca iónica foi removida com um crivo e os extractos foram precipitados em 3 volumes de álcool isopropílico.

Determinação das temperaturas de Gelificação e de fusão para a carragenina.

A determinação das temperaturas de gelificação e de fusão de composições de carragenina foi feita utilizando uma composição com a seguinte composição de carragenina incorporada:

Ingredientes	Gramas	%
Extrato de algas marinhas	0.48	0.96
Glicerina	3.00	6.00
Parabene	0.05	0.10
Água desmineralizada	33.75	67.50
Oleo de limão	1.25	2.50
Álcool isopropílico	1.50	3.00

Cremophor RH 40	10.00	20.00
Peso Líquido	50.00	100.00

Esta composição foi preparada como se segue:

1. Água, glicerina e parabene foram misturados.
2. O extrato de alga foi disperso nesta mistura e agitado durante cerca de 60 minutos.
3. A dispersão foi aquecida, enquanto se agitava, a 70° C.
4. A dispersão foi então arrefecida até 55-60° C.
5. Uma preparação quente (cerca de 50° C) de óleo de limão, álcool isopropílico e Cremophor RH 40 foi misturada com a dispersão arrefecida.
6. O peso líquido foi ajustado com água quente (cerca de 60° C) e arrefecido durante a noite à temperatura ambiente.

As temperaturas de gelificação e de fusão foram medidas por varrimentos de temperatura em Haake RheoStress RS100, utilizando as taxas de arrefecimento e de aquecimento de 1° C/min. O programa seguinte foi utilizado em geral, no entanto, em alguns casos em que as temperaturas de gelificação e de fusão foram superiores; o programa foi executado a temperaturas iniciais mais altas e temperaturas finais mais baixas:

1. 65-5° C, 0.50 Pa,  $f = 0.4640$  Hz
2. 5-65° C, 0.50 Pa,  $f = 0.4640$  Hz
3. A temperatura de gelificação é definida como a temperatura, durante o varrimento de arrefecimento, onde o

módulo de elasticidade  $G'$  intersecta o módulo viscoso  $G''$ .

4. A temperatura de fusão é definida como a temperatura, durante o varrimento de aquecimento, onde o módulo de elasticidade  $G'$  intersecta o módulo viscoso  $G''$ .

#### EXEMPLOS

A invenção será agora descrita com mais detalhe com referência aos seguintes exemplos não limitativos que foram realizados com o equipamento acima descrito, os materiais e métodos.

O seguinte Exemplo refere-se aos resultados obtidos por tratamento da *Euchema cottonii* e *Euchema Spinosum* pelos métodos de extração "tradicional" e "neutral". O material adicional de carragenina foi preparado de acordo com as formas de realização preferidas exemplares, submetendo-o ao processo de troca iónica. Assim, os resultados obtidos a partir da carragenina tratada num processo de troca iónica foram comparados com comparativos, da técnica de extração anterior "tradicional" e "neutral".

##### Exemplo 1: A troca iónica de Carragenina kappa tradicional e Neutral.

Neste exemplo, *Eucheuma cottonii* foi extraída, usando os respetivos métodos fornecidos acima, para produzir "Carragenina Kappa Tradicional" e "Carragenina Kappa Neutral." As soluções (2% das soluções de carragenina) destes extratos foram, de seguida, trocadas iónicamente, usando o método fornecido acima, com a resina de troca iónica catiónica acidica em forma de sódio, em

concentrações de 50 g/l, 100 g/l, e 200 g/l (2.5 g/g de carragenina, 5 g/g de carragenina, e 10 g/g de carragenina, respectivamente). Cada uma das soluções de amostra foi precipitada em três volumes de 100% de álcool isopropílico, secada durante a noite a 70° C e moída num crivo a 0.250 mm. O conteúdo de iões de gelificação, a temperatura de gelificação ( $T_G$ ) e temperatura de fusão ( $T_M$ ) foram medidos para cada amostra de controlo sem troca iónica (identificadas como 0 g/l) e a amostra de troca iónica. Os resultados são apresentados nas Tabelas 1 e 2 a seguir, bem como nas Figuras 1-3.

Tabela 1  
Efeito da troca iónica em conteúdo catiónico e  $T_G$  e  $T_M$  de  
"Carragenina Kappa Tradicional"

Materia de troca iónica g/l de 2% de solução	Tempo min	$T_G$ ° C	$T_M$ ° C	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	37	62	9.50	49.40	20.20	0.36
50	30	19	26	49.30	17.80	0.22	0.10
100	30	17	24	53.80	9.20	0.13	0.10
200	30	11	23	55.70	4.90	0.09	0.09

1:1 Mistura de 0 e 100	5	28	47	28.50	29.20	9.10	0.21
1:1 (0,100)	15	28	48	29.00	29.80	9.20	0.22
1:1 (0,100)	30	28	47	29.20	29.50	9.20	0.21
1:1 (0,100)	60	28	48	29.00	29.50	9.10	0.21
1:1 (0,100)	1020	28	48	28.90	29.50	9.20	0.21

Tabela 2

Efeito da troca iónica em conteúdo catiónico e  $T_G$  e  $T_M$  de  
 "Carragenina kappa neutral"

Materia de troca iónica g/l de 2% de solução	Tempo min	$T_G$ ° C	$T_M$ ° C	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	38	52	11.40	48.00	3.90	5.10
50	30	29	35	45.20	11.80	0.11	0.09
100	30	13	27	49.10	6.70	0.10	0.05
200	30	10	23	50.30	3.60	0.09	0.05

1:1 Mistura de 0 e 100	5	26	42	29.00	28.10	2.10	2.56
1:1 (0,100)	15	27	43	29.00	28.40	2.10	2.58
1:1 (0,100)	30	26	43	29.00	28.00	2.00	2.56
1:1 (0,100)	60	26	42	29.20	28.20	2.00	2.54
1:1 (0,100)	1055	26	42	30.10	29.00	2.10	2.59

Como pode ser visto nas tabelas acima e na FIG. 1, através do contacto das amostras de carragenina Kappa com o material de troca iónica catiónico acidico em forma de sódio, géis feitos com carragenina kappa tradicional e neutral tinham um  $T_G$  e  $T_M$  reduzido. Além disso, o  $T_G$  e  $T_M$  diminuíram à medida que a concentração de troca iónica aumentava, eventualmente diminuíram à medida que a concentração se aproximou de 200 g/l. Para amostras de carragenina kappa tradicional, o  $T_G$  para as amostras de troca iónica, variou entre cerca de 10° C a cerca de 27° C, e o  $T_M$  variou de cerca de 23° C até cerca de 45° C. Para as amostras extraídas de forma neutra de carragenina kappa, o  $T_G$  para as amostras de troca iónica variou entre cerca de 10° C a cerca de 35° C, e o  $T_M$  variou de cerca de 23° C até cerca de 45° C.

Como pode ser visto nas tabelas acima e nas FIGS. 2 e 3, através do contacto das amostras de carragenina kappa com o material de troca iónica catiónico acidico em forma de sódio, o conteúdo de catiões de gelificação da carragenina foi reduzido. Com a excepção dos iões de sódio, os níveis de cada um dos catiões diminuíram à medida que a concentração do material de troca iónica aumentava. Em contraste, os níveis de sódio aumentaram com a troca



iónica, como esperado para uma resina de troca iónica em forma de sódio. Para as amostras de carragenina kappa tradicionais, o conteúdo de potássio das amostras de troca iónica variou entre 5 e 30 mg/g, o conteúdo de cálcio das amostras de troca iónica variou entre 0 e 7 mg/g, e o conteúdo de magnésio das amostras de troca iónica variou entre 0 e 0.2 mg/g. Para as amostras de carragenina kappa neutrais, o conteúdo de potássio das amostras de troca iónica variou entre 4 e 30 mg/g, o conteúdo de cálcio das amostras de troca iónica variou entre 0 e 3 mg/g; e o conteúdo de magnésio das amostras de troca iónica variou entre 0 e 3 mg/g. Para todas as amostras, o conteúdo de catiões, eventualmente, nivelou-se a cerca de 70 g/l de concentração (baseado na interpolação dos dados). Por outras palavras, para a carragenina kappa extraída tradicional ou neutralmente, o menor nível de catiões de gelificação pode ser alcançado com uma concentração de troca iónica de 70 g/l (3.5 g/g de carragenina) ou mais elevada.

Comparando os dados tradicionais de carragenina kappa na Tabela 1 e Figuras. 1 e 2, de todos os catiões gelificantes, o teor de potássio, foi o mais fortemente correlacionado com a magnitude das temperaturas de gelificação e de fusão, em particular quando a concentração de troca iónica é mais elevada do que cerca de 50 g/l (2.5 g/g de carragenina). Da mesma forma, quando se comparam os dados da carragenina kappa neutrais na Tabela 2 e Figuras. 1 e 3, o conteúdo de potássio foi o mais fortemente correlacionado com a magnitude das temperaturas de gelificação e de fusão, em particular quando a concentração de troca iónica é mais elevada do que cerca de 50 g/l (2.5

g/g de carragenina).

#### Exemplo 2: Misturas de Carrageninas kappa.

As misturas foram preparadas para ambas as carrageninas kappa tradicionais e neutrais como se segue. Uma mistura de carragenina foi preparada pela mistura de uma carragenina kappa sem troca iónica (indicado como 0 g/l) num rácio de 1:1 com uma carragenina kappa que sofreu troca iónica com 100 g/l em forma de sódio de resina de troca iónica catiónica acidica (5 g/g de carragenina). As misturas foram feitas a 70° C, e deixadas em repouso a 70° C, com agitação a partir de 5 minutos até cerca de 1000 minutos, com amostras colhidas periodicamente durante o processo de mistura. Cada uma das soluções de amostra foi precipitada em três volumes de 100% de álcool isopropílico, secas durante a noite a 70° C e moídas num crivo a 0.250 mm. O conteúdo de iões de gelificação,  $T_G$  e  $T_M$  foi medido para cada amostra de mistura. Os resultados são apresentados nas Tabelas 1 e 2, acima, bem como nas Figuras. 4-6. As Figuras. 4-6 mostram os resultados da mistura de uma carragenina kappa sem troca iónica com uma carragenina kappa de troca iónica. A Figura 4 mostra o  $T_G$  e  $T_M$  ao longo do tempo para uma mistura 1:1 de um extrato de carragenina sem troca iónica com um extrato de carragenina kappa, que sofreu troca iónica numa troca iónica de concentração de resina de 100 g/l (ambas carrageninas kappa tradicional e neutral). Como pode ser visto na FIG. 4 em 15 minutos de mistura das duas frações de carragenina, o  $T_G$  e  $T_M$  da mistura foi de aproximadamente o ponto médio do  $T_G$  e  $T_M$  das respetivas frações individuais de carragenina kappa.

A FIG. 5 mostra a composição catiónica de gelificação ao longo do tempo para uma mistura 1:1 de extrato de carragenina kappa tradicional sem troca iónica com extrato de carragenina tradicional que sofreu troca iónica numa troca iónica de concentração de resina de 100 g/l. A FIG. 6 mostra a composição catiónica de gelificação ao longo do tempo para uma mistura 1:1 de extrato de carragenina kappa neutral sem troca iónica com o extrato de carragenina kappa neutral que sofreu troca iónica numa troca iónica de concentração de resina de 100 g/l. Aqui, os dados mostram que quase imediatamente após a mistura das duas frações de carragenina, a composição catiónica da mistura resultante foi aproximadamente o ponto médio da composição catiónica das respetivas frações individuais de carragenina kappa.

Exemplo 3: Troca Iônica de Carragenina Iota tradicional e Neutral.

Neste exemplo, *Eucheuma spinosum* foi extraída, usando os respetivos métodos fornecidos acima, para produzir "carragenina iota tradicional" e "carragenina iota neutral." Soluções (2% das soluções de carragenina) destes extratos foram, em seguida, trocados ionicamente, usando o método fornecido acima, com concentrações de resina catiónica acidica de troca iónica em forma de sódio de 50 g/l, 100 g/l, e 200 g/l (carragenina de 2.5 g/g, carragenina de 5 g/g, e carragenina de 10 g/g, respetivamente). Cada uma das soluções de amostra foi precipitada em três volumes de 100% de álcool isopropílico, seca durante a noite a 70° C e moída num crivo a 0.250 mm. O conteúdo de iões de gelificação,  $T_G$  e  $T_M$  foram medidos para cada amostra de controlo sem troca iónica

(identificado como 0 g/l) e amostra de troca iônica. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4, abaixo, bem como nas Figuras 7-9.

Tabela 3

Efeito da troca iônica em conteúdo catiónico e  $T_G$  e  $T_M$  de "Carragenina Iota Tradicional"

Materia de troca iônica g/l de 2% de solução	Tempo min	$T_G$ ° C	$T_M$ ° C	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	40	47	24.90	49.60	21.00	2.90
50	30	22	29	65.00	19.40	3.00	0.21
100	30	21	29	69.30	12.10	1.80	0.13
200	30	18	27	71.60	6.20	0.30	0.07
1:1 Mistura de 0 e 100	5	28	37	45.10	30.00	11.00	1.50
1:1 (0,100)	15	30	38	44.60	29.50	10.90	1.50
1:1 (0,100)	30	31	39	45.50	29.50	10.90	1.60
1:1 (0,100)	60	29	38	45.90	29.50	10.80	1.60
1:1 (0,100)	1015	31	38	45.10	29.50	10.80	1.60

Tabela 4 Efeito da troca iônica em conteúdo catiónico e  $T_G$  e  $T_M$  de "Carragenina Iota Neutral"

Materia de troca iônica g/l de 2% de solução	Tempo min	$T_G$ ° C	$T_M$ ° C	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	25	38	22.00	53.90	6.30	7.40
50	30	10	19	64.30	19.40	0.20	0.22
100	30	5	17	69.60	12.30	0.10	0.12
200	30	5	17	73.40	6.30	0.08	0.07

1:1 Mistura de 0 e 100	5	14	23	45.20	32.60	3.40	3.90
1:1 (0,100)	15	12	20	45.90	33.10	3.40	3.90
1:1 (0,100)	30	14	23	44.80	32.30	3.40	3.80
1:1 (0,100)	60	12	20	46.00	33.10	3.40	3.90
1:1 (0,100)	1015	12	20	45.40	33.30	3.60	4.00

Conforme pode ser visto nas tabelas acima e na FIG. 7, através do contacto das amostras de carragenina iota com o material de troca iónica catiónico ácido em forma de sódio, géis feitos com carragenina iota tradicional e neutra tinham reduzido  $T_G$  e  $T_M$ . Adicionalmente, o  $T_G$  e  $T_M$  diminuíram à medida que a concentração de troca iónica aumentava, eventualmente nivelando à medida que a concentração se aproxima de 200 g/l (10 g/g de carragenina). Para amostras de carragenina iota tradicional, o  $T_G$  para as amostras de troca iónica varia de cerca de 18 °C até cerca de 30° C, e o  $T_M$  varia de cerca de 27° C a cerca de 37° C. Para as amostras de carragenina iota extraídas de forma neutra, o  $T_G$  para as amostras de troca iónica varia de cerca de 5 °C até cerca de 17° C, e o  $T_M$  varia de cerca de 17° C a cerca de 27° C.

Como pode ser visto nas tabelas acima e nas FIGS. 8 e 9, através do contacto das amostras de carragenina iota com o material de troca iónica catiónico ácido em forma de sódio, o conteúdo de catiões de gelificação da carragenina foi reduzido. Com a excepção dos iões de sódio, os níveis de cada um dos catiões diminuíram à medida que a concentração do material de troca iónica aumentava. Em contraste, os níveis de sódio aumentaram com a troca iónica, tal como esperado para uma resina de troca iónica

em forma de sódio. Para as amostras de carragenina iota tradicionais, o conteúdo de potássio das amostras de troca iónica variou entre 6 e 35 mg/g, o conteúdo de cálcio das amostras de troca iónica variou entre 0 e 13 mg/g, e o conteúdo de magnésio das amostras de troca iónica variou entre 0 e 2 mg/g. Para as amostras de carragenina iota neutrais, o conteúdo de potássio das amostras de troca iónica varia entre 6 e 35 mg/g, o conteúdo de cálcio das amostras de troca iónica varia entre 0 e 5 mg/g, e o conteúdo de magnésio das amostras de troca iónica varia entre 0 e 5 mg/g. Para todas as amostras, o conteúdo de catiões, eventualmente, nivelou-se a uma concentração de cerca de 70 g/l (baseado na interpolação dos dados). Por outras palavras, para extratos de carragenina iota tradicional ou neutral, o menor nível de catiões de gelificação pode ser alcançado com uma concentração de troca iónica de 70 g/l (3.5 g/g de carragenina) ou mais elevada.

Comparando os dados da carragenina iota tradicional na Tabela 3 e Figs. 7 e 8, de todos os catiões de gelificação, o conteúdo de potássio, foi o mais fortemente correlacionado com a magnitude das temperaturas de gelificação e de fusão, em particular quando a concentração de troca iónica é mais elevada do que cerca de 50 g/l (2.5 g/g de carragenina). Da mesma forma, quando se comparam os dados da carragenina iota neutral na Tabela 4 e Figs. 7 e 9, o conteúdo de potássio foi o mais fortemente correlacionado com a magnitude das temperaturas de gelificação e de fusão, em particular quando a concentração da troca iónica é maior do que cerca de 50 g/l (2.5 g/g de carragenina).

#### Exemplo 4: Misturas de Carrageninas Iota

As misturas foram preparadas para ambas as carrageninas iota tradicional e neutral, como se segue. Uma mistura de carragenina foi preparada por mistura de uma carragenina iota sem troca iónica (indicado como 0 g/l) num rácio de 1:1 com uma carragenina iota que sofreu troca iónica com resina de troca iónica catiónica acídica em forma de sódio de 100g/ l (5 g/g de carragenina). As misturas foram feitas a 70° C, e deixadas em repouso a 70° C, com agitação a partir de 5 minutos até cerca de 1000 minutos, com amostras colhidas periodicamente durante o processo de mistura. Cada uma das soluções de amostra foi precipitada em três volumes de 100% de álcool isopropílico, secas durante a noite a 70° C e moídas num crivo a 0.250 mm. O conteúdo de iões de gelificação,  $T_G$  e  $T_M$  foram medidos para cada amostra de mistura. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4, acima, bem como nas Figs. 10-12.

As Figs 10-12 mostram os resultados da mistura de uma carragenina iota sem troca iónica com uma carragenina iota de troca iónica. A FIG. 10 mostra o  $T_G$  e  $T_M$  ao longo do tempo para uma mistura 1:1 de um extrato de carragenina iota sem troca iónica com um extracto de carragenina iota que sofreu troca iónica numa resina de concentração de troca iónica de 100 g/l de resina de troca iónica (ambas carrageninas iota tradicional e neutral). Como pode ser visto na FIG. 10, em 15 minutos de mistura as duas fracções de carragenina, o  $T_G$  e  $T_M$  da mistura foi aproximadamente o ponto médio da  $T_G$  e  $T_M$  das respectivas fracções de carragenina iota individuais.

A FIG. 11 mostra a composição catiónica de gelificação ao longo do tempo para uma mistura 1:1 de um extrato de carragenina iota tradicional sem troca iónica com um extrato de carragenina iota tradicional de troca iónica que sofreu troca iónica numa concentração de resina de troca iónica de 100 g/l. A FIG. 12 mostra a composição catiónica de gelificação ao longo do tempo para uma mistura 1:1 de um extrato de carragenina iota neutral sem troca iónica com um extrato de carragenina iota neutral de troca iónica que sofreu troca iónica numa concentração de resina de troca iónica de 100 g/l. Aqui, os dados mostram que quase imediatamente após a mistura das duas fracções de carragenina, a composição catiónica da mistura resultante foi aproximadamente o ponto médio da composição catiónica das respectivas fracções de carragenina iota individuais. Os exemplos anteriores ilustram vários aspectos da produção de carragenina num processo de troca iónica. No entanto, o tempo durante o qual as duas fracções de carragenina estiveram em contacto na forma dissolvida, não foi rigorosamente controlado. Durante a preparação das fracções combinadas, o tempo de contacto foi controlado, mas o tempo de contacto durante a preparação das amostras de gel de ar, o tempo de contacto durante o arrefecimento e o tempo de contacto antes das amostras de gel de ar serem medidas, não foram especificamente controlados e têm variado desde algumas horas a vários dias. Assim, não foi determinada a velocidade a que os iões nas duas fracções de carragenina encontraram equilíbrio a nível molecular.

#### Exemplo 5: Misturas de Carrageninas Iota tradicionais



Nesta experiência, duas frações de "carragenina iota tradicional" foram feitas para formar preparações individuais de gel de ar a 70° C. Uma fracção que não sofreu troca iónica enquanto a outra fracção sofreu troca iónica com 100 g/l de material de troca iónica catiónico ácido em forma de sódio (5 g/g de carragenina). Estas preparações de gel de ar separadas foram então misturadas a 60° C e imediatamente transferidas para o reómetro e medidas. O tempo que decorre da mistura entre as duas fracções de gel de ar e para o início da medição foi menos de 5 minutos. Os resultados são apresentados de seguida, na Tabela 5 abaixo e na FIG. 14.

Tabela 5  
Efeito da proporção de mistura do T<sub>G</sub> e T<sub>M</sub> de carragenina iota tradicional.

% de Carragenina de troca iónica (100 g/l)	% de Carragenina sem troca iónica (0 g/l)	T <sub>G</sub> ° C	T <sub>M</sub> ° C
0	100	40	47
25	75	34	42
50	50	28	36
75	25	25	33

100	0	21	29
-----	---	----	----

Como pode ser visto a partir dos dados acima e FIG. 14, para as misturas de carragenina iota tradicional de troca iónica e sem troca iónica, existe uma relação linear entre a concentração das fracções de carragenina individuais e as temperaturas de gelificação e de fusão. A um rácio de 1:1, as temperaturas de gelificação e de fusão são idênticas àsquelas na Tabela 3.

Exemplo 6: Misturas secas de Carragenina Iota em água e óleo.

Na experiência seguinte, misturas secas das mesmas duas fracções de carragenina iota tradicionais usadas para gerar os resultados do Exemplo 5 que foram misturados e combinados com água e óleo, como se segue. Na primeira amostra, 0.12 g do material sem troca iónica foi misturado com 0.12 g do material de troca iónica e disperso numa fase aquosa: Assim que o material foi adequadamente disperso, a dispersão foi aquecida a 70° C, arrefecida a 60° C e adicionada a uma fase oleosa quente a 50° C. Durante o aquecimento, observou-se que o desbaste ocorreu a cerca de 35-40° C. A mistura foi arrefecida para 45° C e imediatamente vertida no reómetro. O tempo desde o início da dispersão ao início da medição foi de 16 minutos. O  $T_G$  e  $T_M$  para a primeira amostra são apresentados graficamente na FIG. 15.

Na segunda amostra, 0.12 g do material sem troca iónica foi misturado com 0.12 g do material de troca iónica e disperso

numa fase de óleo a 50° C. Uma fase aquosa quente a 70° C foi então adicionada à fase de óleo, e misturada durante 1 minuto. A amostra foi imediatamente transferida para o reómetro. O tempo de dispersão para o início da medição, foi de 5 minutos. O  $T_G$  e  $T_M$  para a segunda amostra são mostrados graficamente na FIG. 15.

Os resultados demonstram que se pode secar fracções de carragenina misturada tendo diferentes  $T_G$  e  $T_M$ , e ainda obter o mesmo resultado, isto é, obter um gel de carragenina que tenha o  $T_G$  e  $T_M$  entre o  $T_G$  e  $T_M$  das fracções individuais de carragenina. Neste exemplo, depois de misturar fracções secas de carragenina iota e dissolver tais misturas secas na fase aquosa ou primeiro dispersar tais misturas secas na fase oleosa, o  $T_G$  e  $T_M$  do gel resultante caiu entre o  $T_G$  e  $T_M$  das fracções de carragenina individuais. A mistura seca de carrageninas é benéfica porque pode ser mais fácil de fornecer misturas secas personalizadas de fracções de carragenina.

#### Exemplo 7: Troca Iônica de extrato de algas.

Nos exemplos acima, a troca iónica teve lugar numa carragenina dissolvida. No entanto, na produção comercial, a troca iónica, normalmente, teria lugar num extrato de carragenina de algas. Neste exemplo, um extracto de carragenina kappa neutral de algas foi preparado e submetido ao processo de troca iónica, de acordo com o método descrito acima. Em comparação com as experiências que usam carragenina dissolvida, as experiências com extrato de algas usam água e álcool a partir da planta de produção. Tanto a água como o álcool a partir da planta

normalmente contêm mais catiões do que a água desmineralizada do laboratório e do álcool não rectificado.

Os conteúdos dos catiões de gelificação foram medidos para estas amostras de carragenina kappa extraídas neutralmente. Os resultados para as amostras precipitadas que usam 80% e 100% de álcool isopropílico (a partir da planta) são mostrados na Tabela 6, abaixo, e na FIG. 16.

Tabela 6

Efeito da troca iónica em extrato de carragenina kappa de alga extraída neutralmente

Amostra	% de IPA na precipitação	Material de troca iónica g/l de 2% de solução	K Mg/g	Na Mg/g	Ca Mg/g	Mg Mg/g
1	80	0	35.8	19.7	3.3	6.2
2	80	100	8.2	51.7	0.15	0.13

3	80	150	5.6	53.1	0.08	0.08
4	100	0	37	21.5	3.2	6
5	100	100	7.7	55.2	0.12	0.1
6	100	150	5	56.2	0.03	0.07

Como uma matéria inicial, os resultados mostram que a carragenina kappa extraída neutralmente sem troca iónica a partir do extracto de algas tinha um conteúdo de catiões mais elevado do que a das amostras de carragenina kappa neutral feitas com carragenina dissolvida. Sem pretender ser limitado pela teoria, acredita-se que isso é devido, pelo menos em parte, a uma carga mais elevada de catiões presentes na água e álcool utilizado na produção comercial. Os níveis de sódio e potássio, para as amostras precipitadas com 100% IPA eram ligeiramente mais elevados do que os níveis de sódio e de potássio para as amostras precipitadas com 80% de IPA.

Como pode ser visto na Tabela 6 e Fig. 16, através do contacto da carragenina kappa extraída de forma neutra com o material de troca iónica catiónico ácido em forma de sódio, o conteúdo dos catiões de gelificação da carragenina foi reduzido (semelhante ao resultado observado com a carragenina dissolvida). Com a excepção dos iões de sódio, os níveis de cada um dos catiões diminuiu à medida que a concentração do material de troca iónica aumentava. Em contraste, os níveis de sódio aumentaram com o aumento da concentração do material de troca iónica, tal como esperado para uma resina de troca iónica em forma de sódio. Além disso, o conteúdo de catiões de gelificação em diferentes

quantidades de material de troca iónica e em diferentes percentagens de álcool durante a precipitação.

Este exemplo mostra que quando ocorre troca iónica num extracto de carragenina, a quantidade de material de troca iónica pode ter de ser aumentado quando comparado com essa necessidade para a carragenina dissolvida. Interpolando os dados na FIG. 16, verifica-se que o conteúdo de potássio estabilizou-se num conteúdo mínimo a uma concentração de troca iónica de cerca de 120 g/l (para uma solução de 2%, ou 6 g/g de carragenina). Parece que o conteúdo de cálcio e de magnésio estabilizou-se num conteúdo mínimo a uma concentração de troca iónica de cerca de 100 g/l (5 g/g de carragenina). Parece que o conteúdo de sódio estabilizou-se a um conteúdo máximo de cerca de 120 g/l (6 g/g de carragenina). Em comparação, para as amostras de carragenina kapa neutrais dissolvidas no Exemplo 1, a composição catiónica gelificante nivelou-se numa concentração de material de troca iónica de cerca de 70 g/l (3.5 g/g de carragenina). Sem pretender estar limitado por qualquer teoria em particular, esta diferença pode ser explicada, em parte, pela maior carga de catiões no extracto sem troca iónica e uma carga mais elevada de catiões presentes na água e álcool usados na produção comercial.

Será apreciado por aqueles peritos na técnica que alterações podem ser feitas às formas de realização preferidas descritas acima, sem nos afastarmos do amplo conceito do invento das mesmas. Entende-se, portanto, que esta invenção não é limitativa às realizações preferidas descritas, mas destina-se a cobrir modificações dentro do

espírito e do âmbito das realizações preferidas exemplares,  
tal como definido pelas reivindicações anexas.

Lisboa, 06 de Agosto de 2015

## REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo Titular tem como único objectivo ajudar o leitor e não forma parte do documento de patente europeia. Ainda que na sua elaboração se tenha tido o máximo cuidado, não se podem excluir erros ou omissões e a EPO não assume qualquer responsabilidade a este respeito.

### Documentos de Pedidos de Patente citadas na descrição

US 61207856 B

US 61207858 B

US 61207857 B

US 3094517 A, Stanley

US 6063915 A

US 3907770 A

US 20080317927 A

US 20080317926 A

US 20080317790 A

US 20080317789 A

US 20080317791 A

US 20080317683 A



## REINVIDICAÇÕES

1. Uma composição compreendendo uma carragenina iota que tenha sido submetida a um processo de troca iónica, em que a carragenina iota compreende: um conteúdo de potássio de cerca de 6 mg/g a cerca de 35 mg/g de carragenina; um conteúdo de cálcio inferior a cerca de 13 mg/g de carragenina; e um conteúdo de magnésio inferior a cerca de 5 mg/g de carragenina.
2. A composição de acordo com a reivindicação 1, em que a carragenina iota é uma carragenina tradicionalmente extraída e tem uma temperatura de gelificação de entre cerca de 18° C até cerca de 30° C, e uma temperatura de fusão de entre cerca de 27° C a cerca de 37° C.
3. A composição de acordo com a reivindicação 1, em que a carragenina iota é uma carragenina neutralmente extraída e tem uma temperatura de gelificação de entre cerca de 5° C a cerca de 17° C, e uma temperatura de fusão de entre cerca de 17° C a cerca de 27° C.
4. O uso da carragenina das reivindicações 1-3, num produto de cuidados pessoais, num produto alimentar, num produto de uso doméstico, ou num produto farmacêutico.
5. Um processo para a produção de uma composição de carragenina de troca iónica de acordo com as reivindicações 1-4, compreendendo os passos de: extracção de um material de começo da carragenina com uma solução aquosa de tratamento para formar um extracto de carragenina iota; através do contacto do extracto de carragenina com um

material catiónico ácido de troca iónica e a redução do conteúdo de catiões do extracto de carragenina para produzir um extracto de carragenina de troca iónica.

6. O processo de acordo com a reivindicação 5, em que o passo de contacto inclui a dissolução do extracto de carragenina em água para formar uma solução de extracto e adicionar o material de troca iónica para a solução de extracto com um primeiro nível de concentração, sendo o primeiro nível de concentração igual a, ou menor, do que cerca de 200 g de material de troca iónica por litro de solução de extracto.

7. O processo de acordo com a reivindicação 5, compreendendo o passo de misturar o extracto de carragenina de troca iónica com um segundo extracto de carragenina de troca iónica que: (1) é um extracto de carragenina iota ou kappa; e (2) foi tratado com um material de troca iónica catiónico ácido num segundo nível de concentração que é diferente do primeiro nível de concentração.

8. O processo de acordo com as reivindicações 5-7, em que o primeiro nível de concentração é cerca de 1.25 g/g a cerca de 10 g/g de carragenina.

9. O processo de acordo com as reivindicações 5-8, em que o passo de contacto leva de cerca de 5 a cerca de 30 minutos.

Lisboa, 06 de Agosto de 2015

FIG. 1

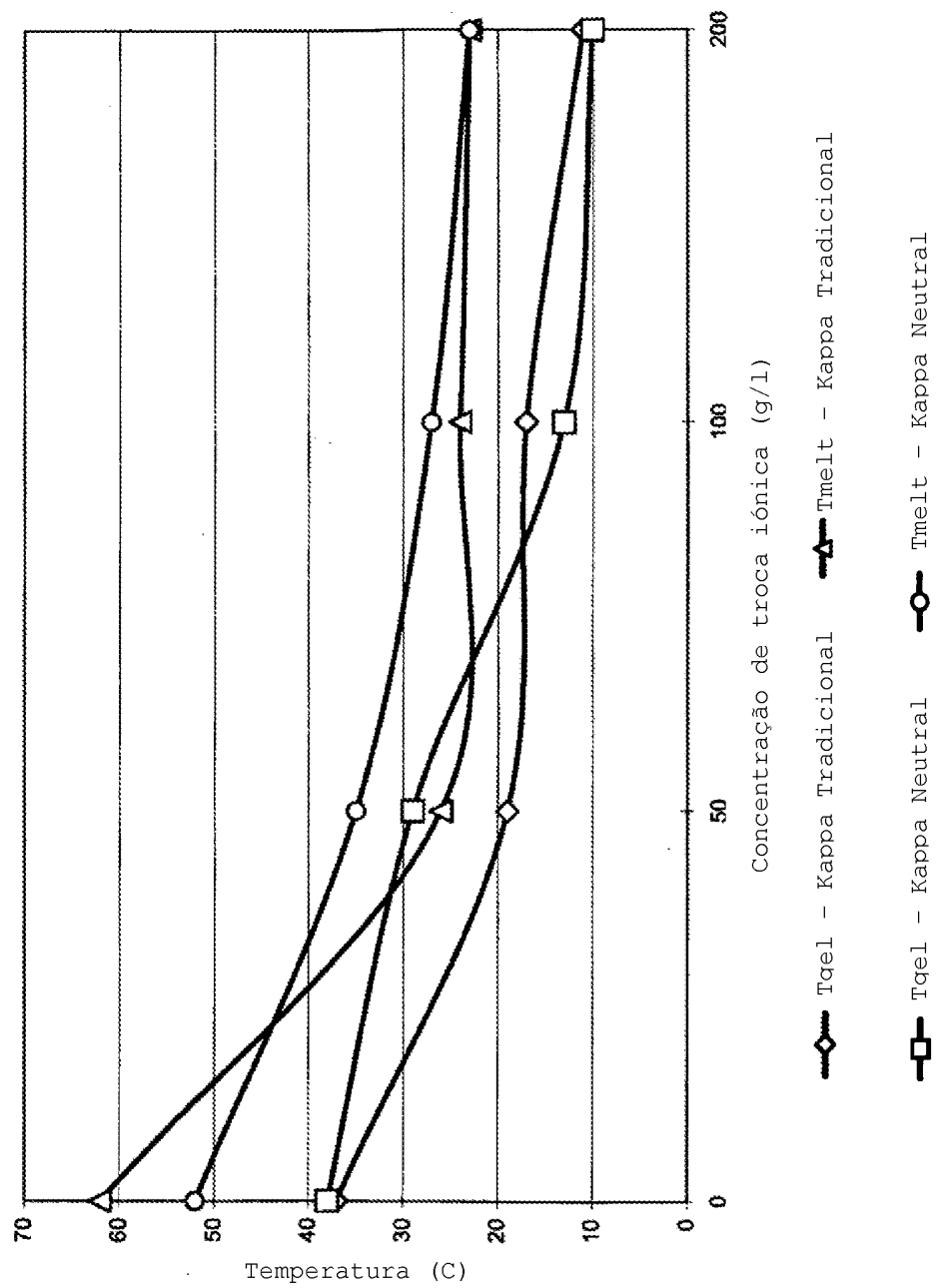


FIG. 2

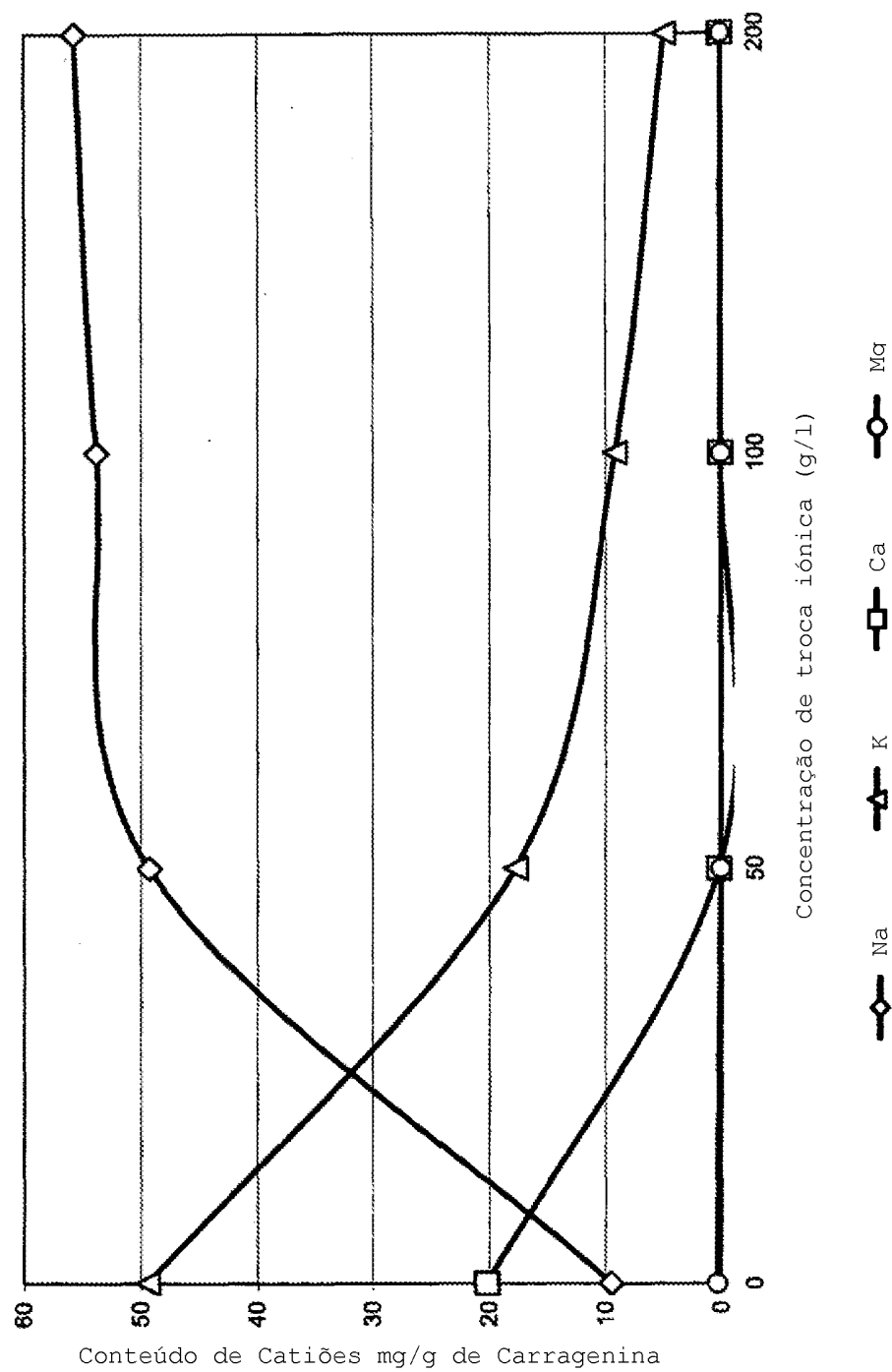


FIG. 3

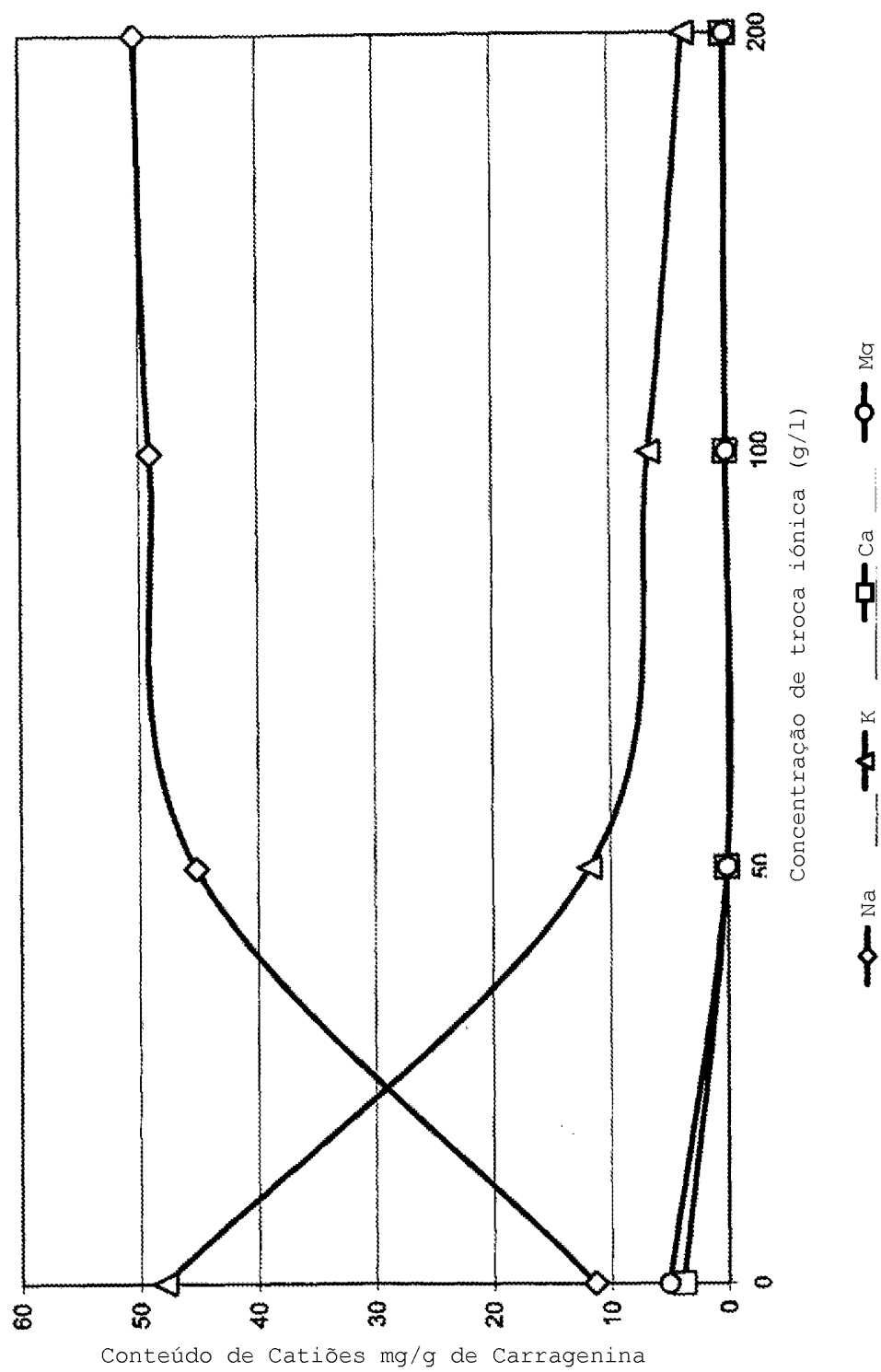


FIG. 4

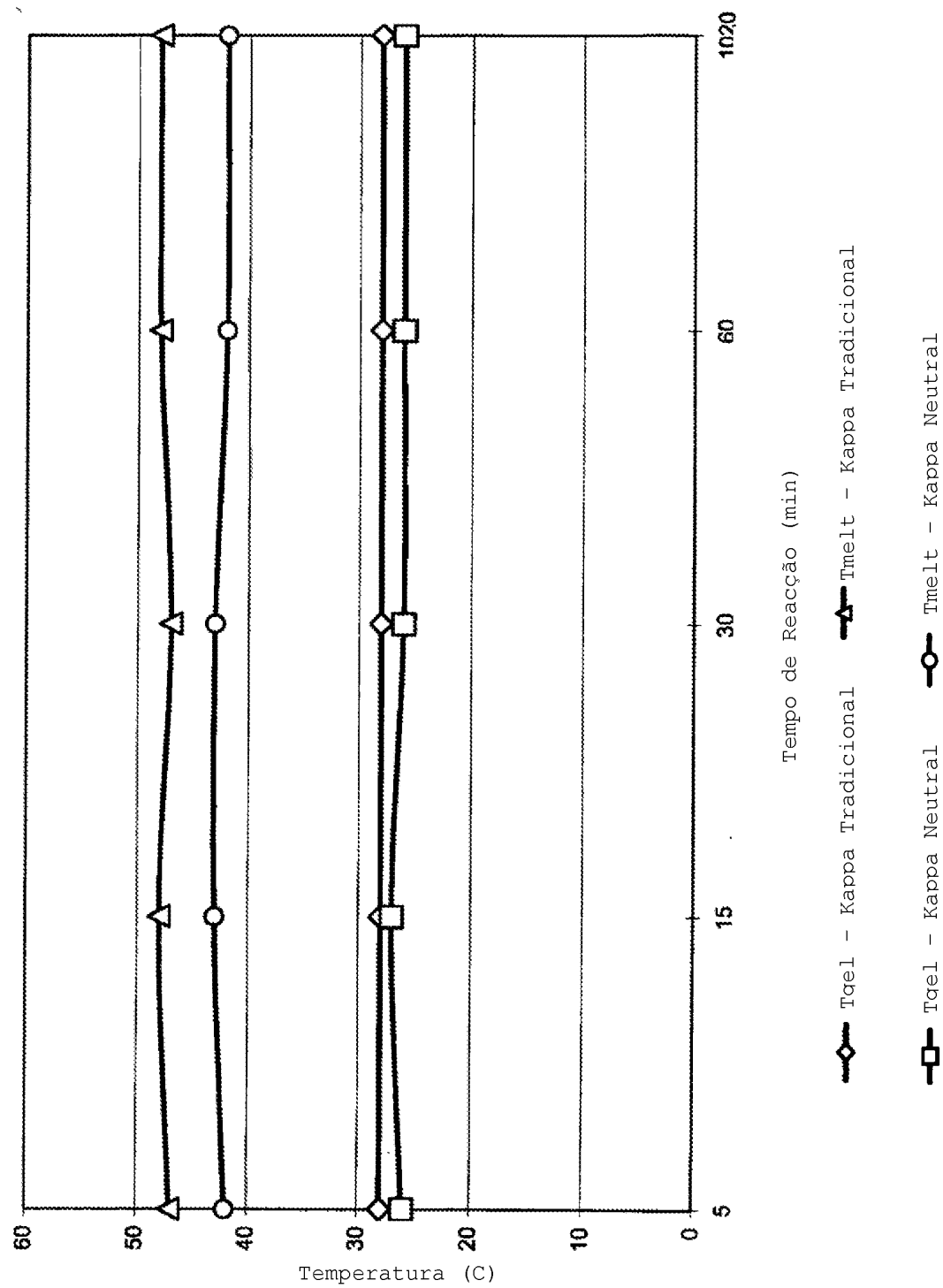


FIG. 5

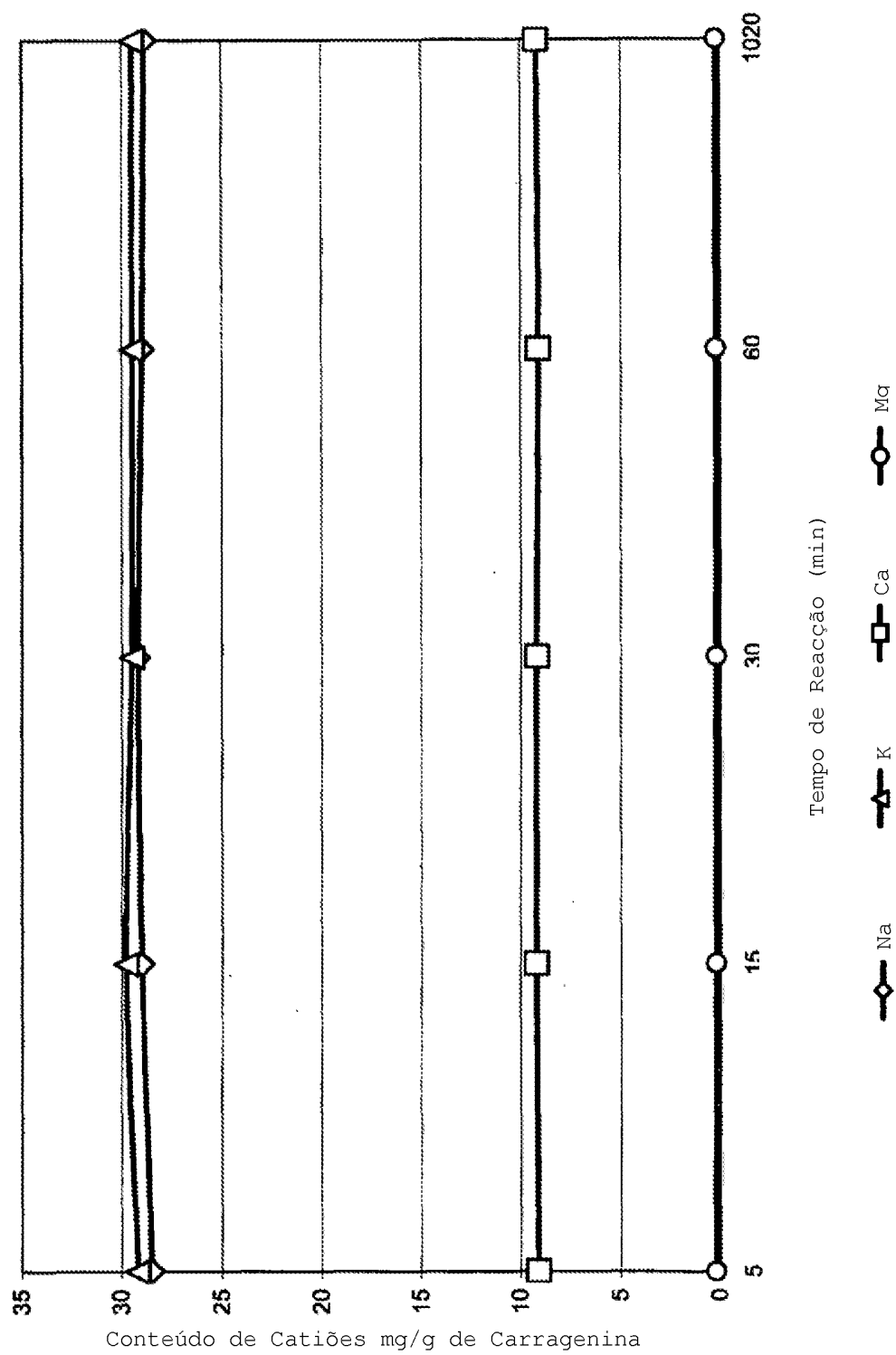


FIG. 6

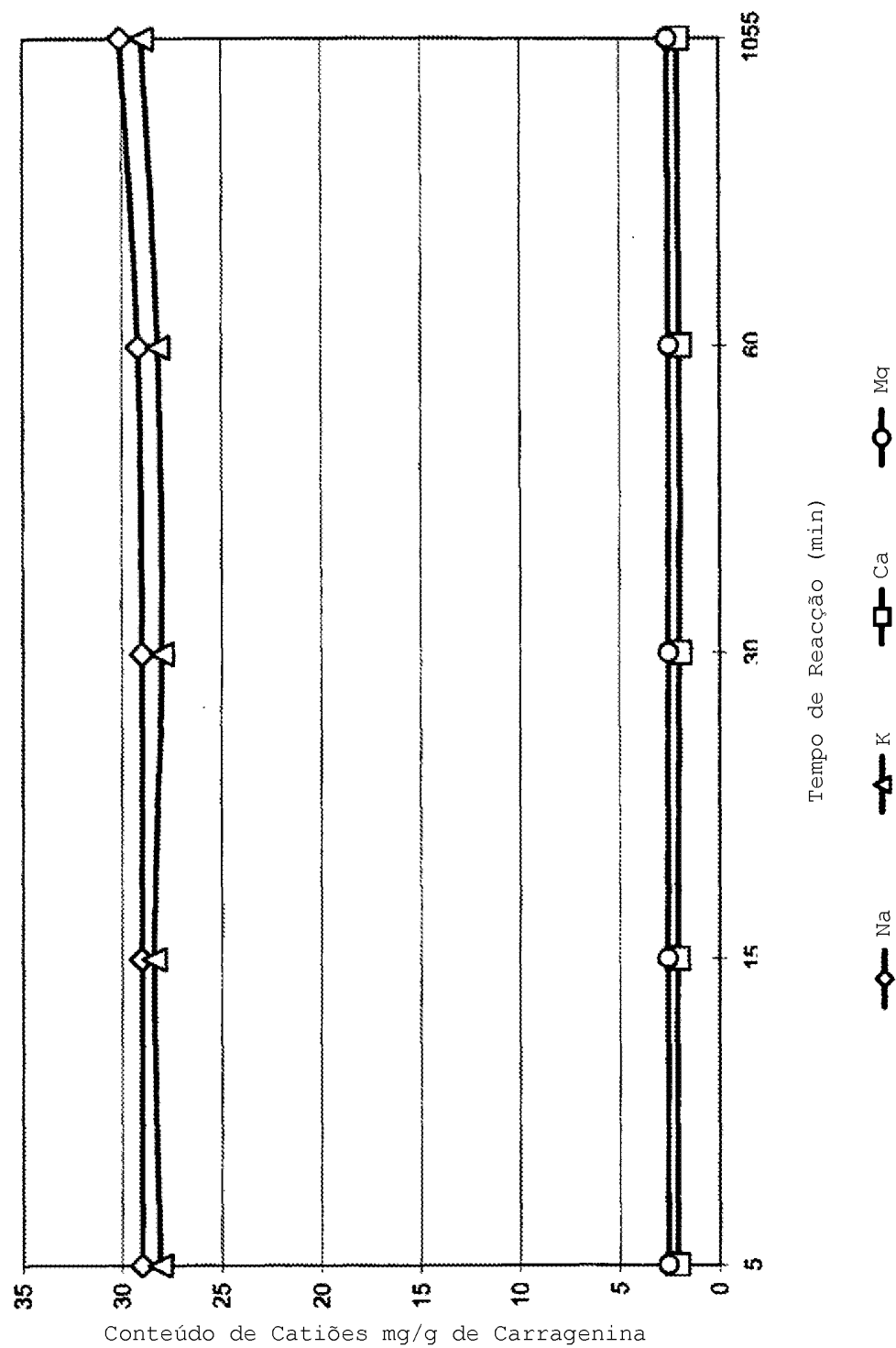




FIG. 7

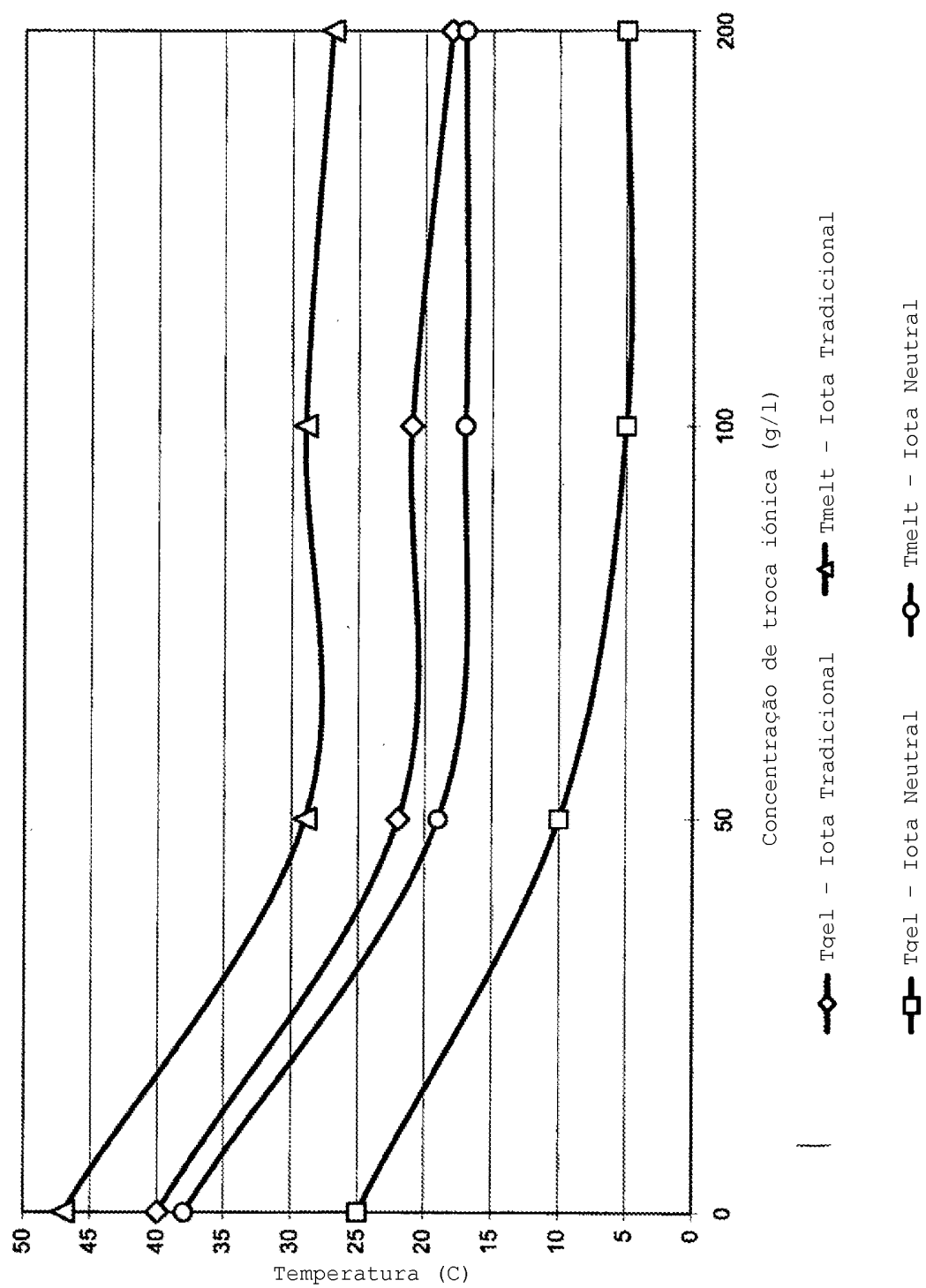


FIG. 8

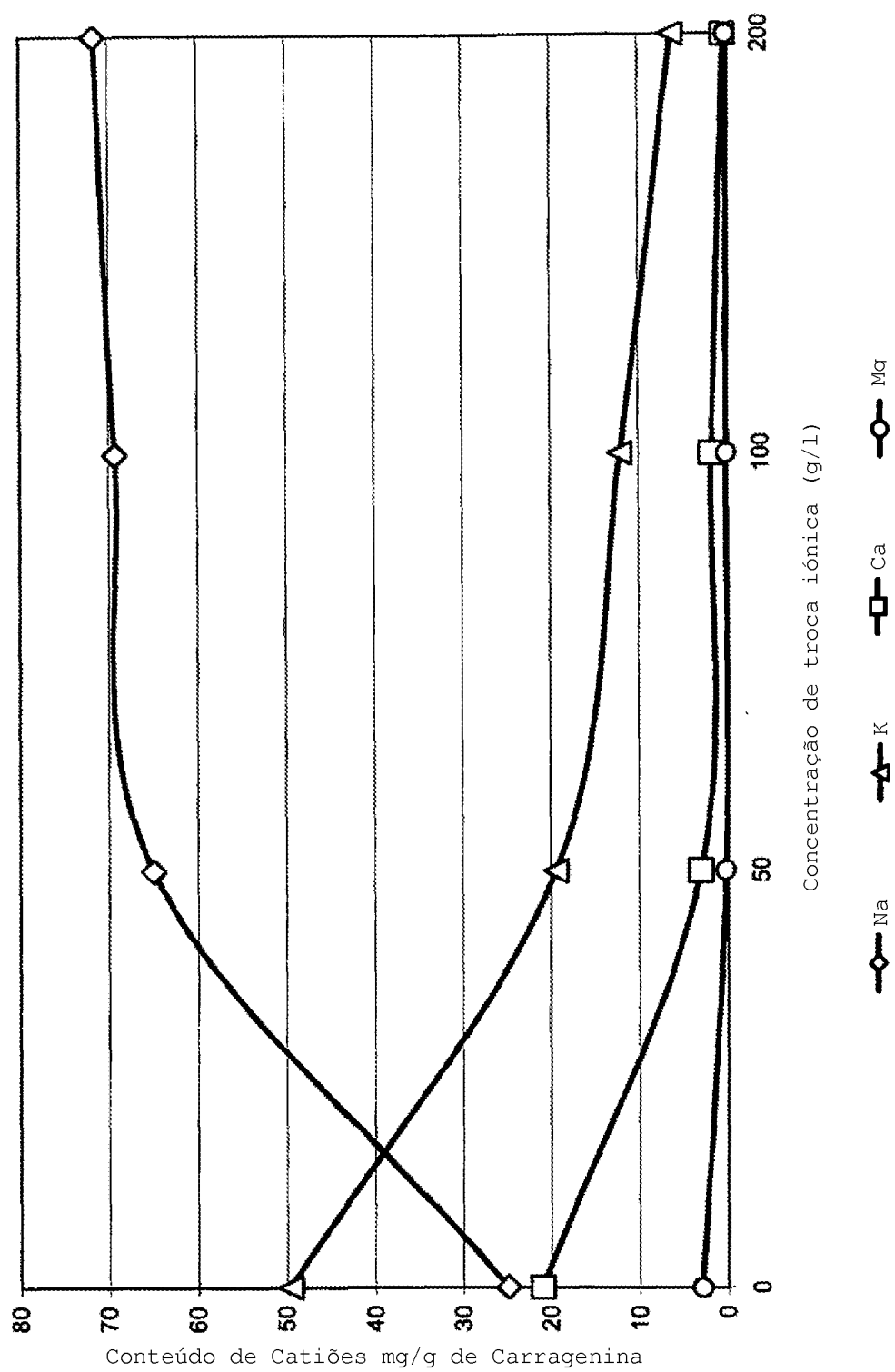


FIG. 9

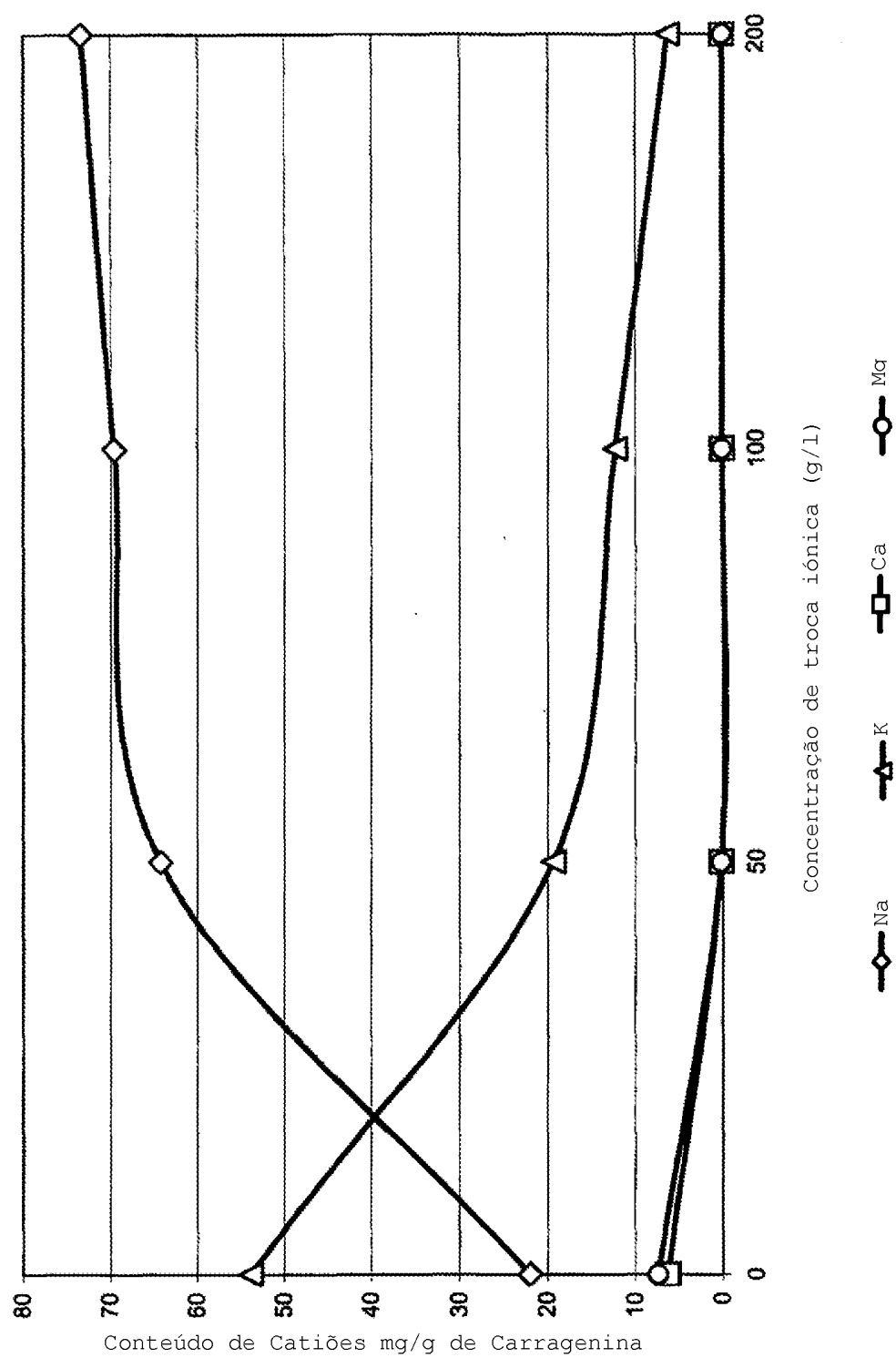


FIG. 10

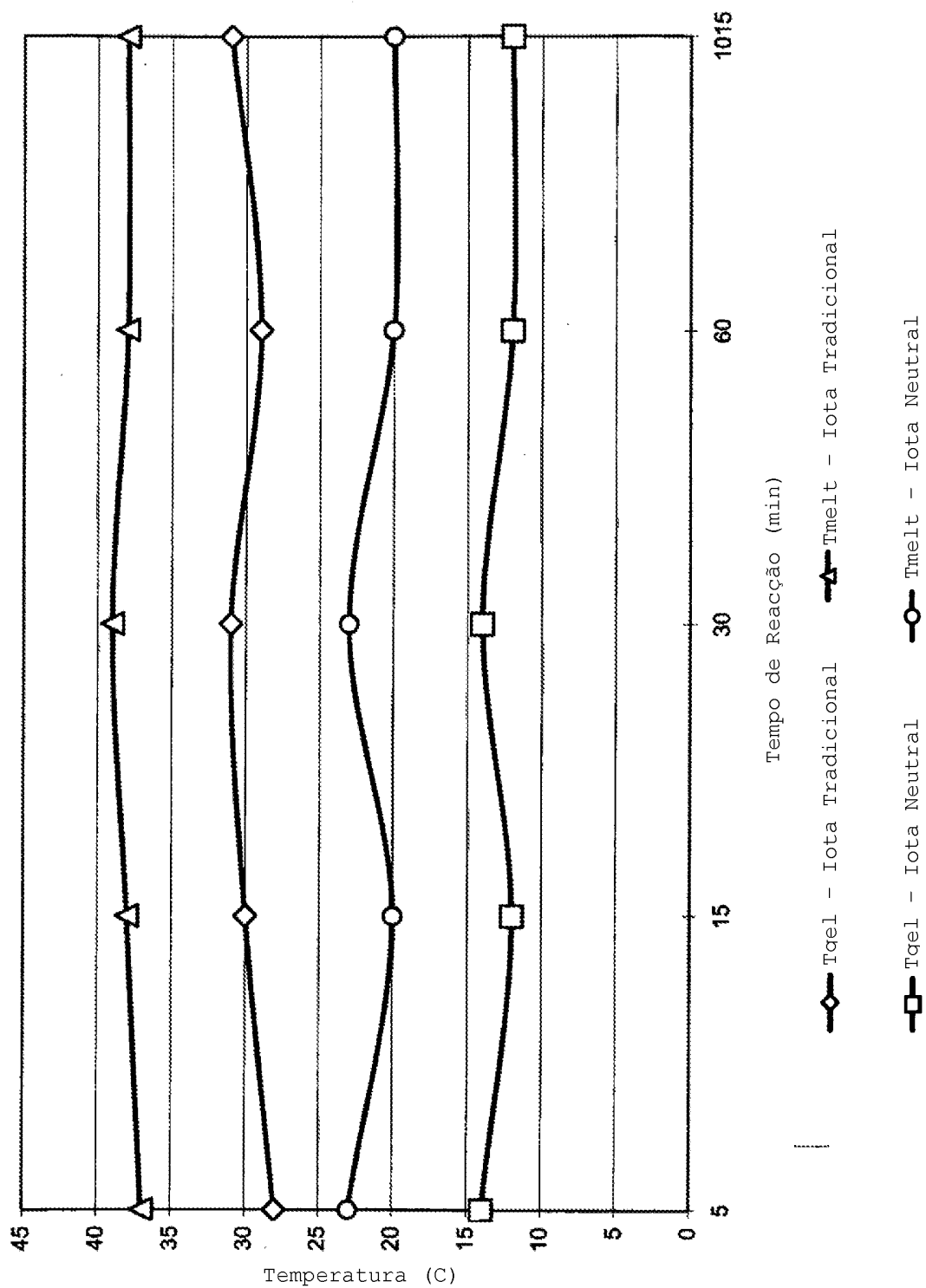


FIG. 11

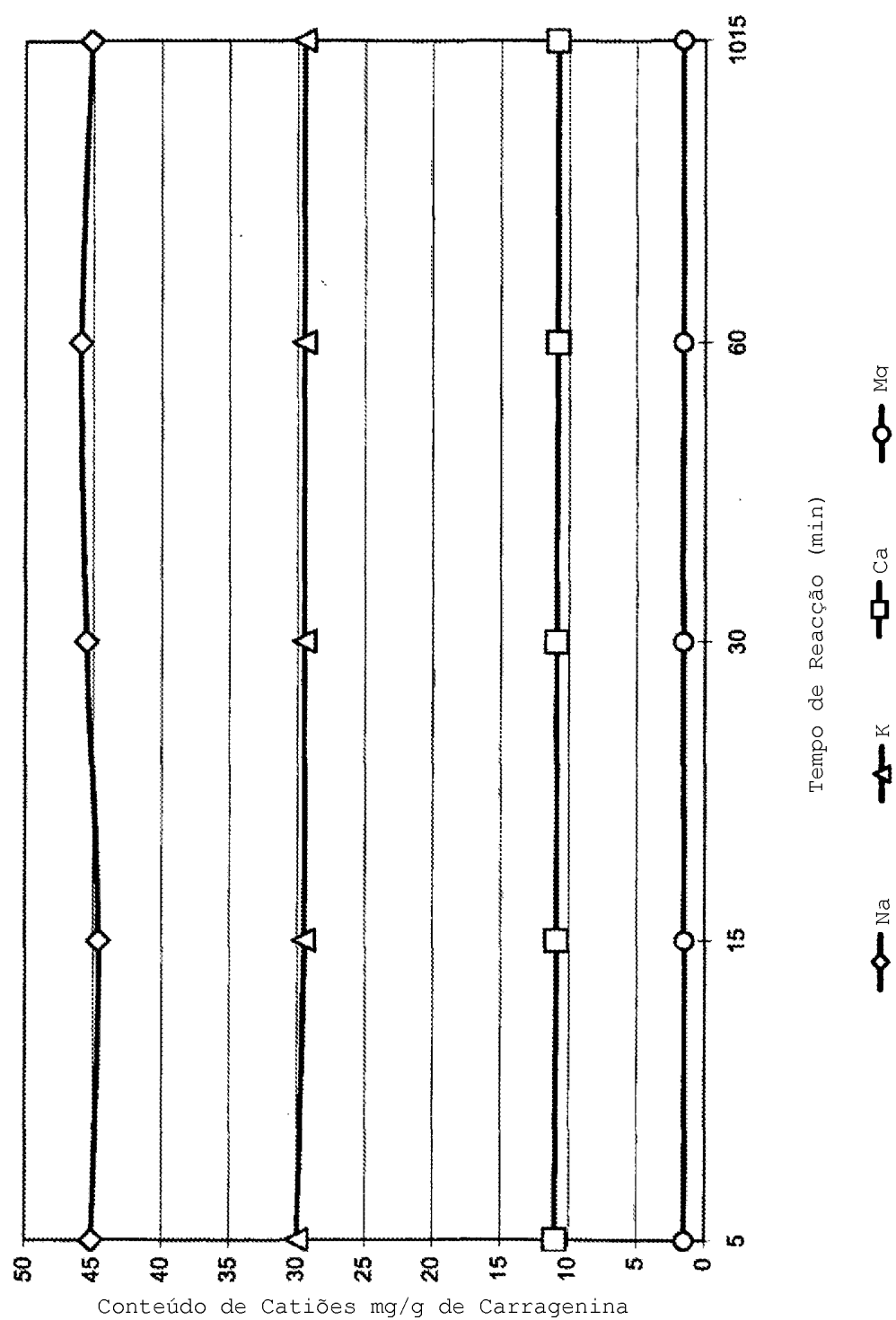


FIG. 12

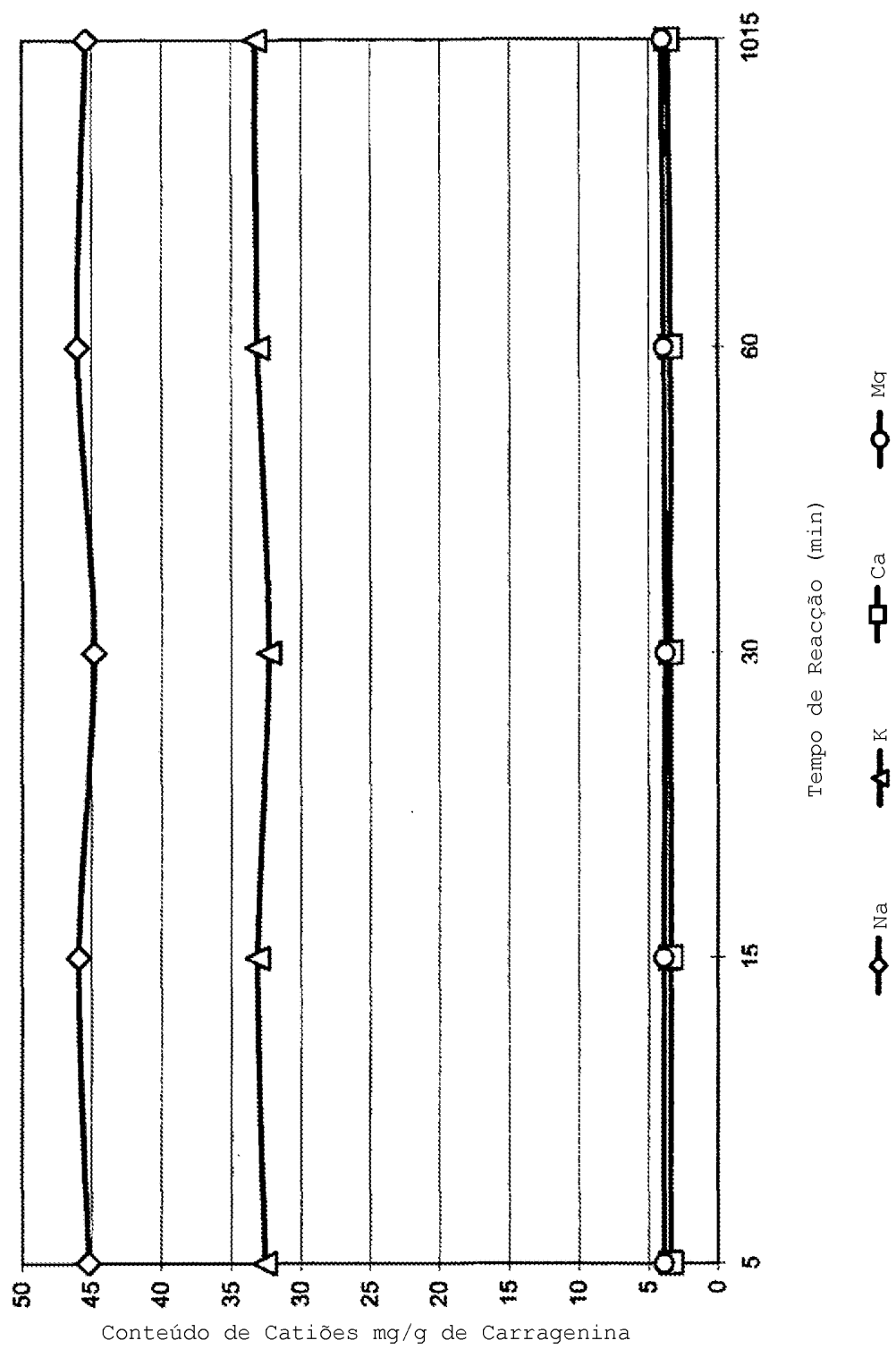


FIG. 13

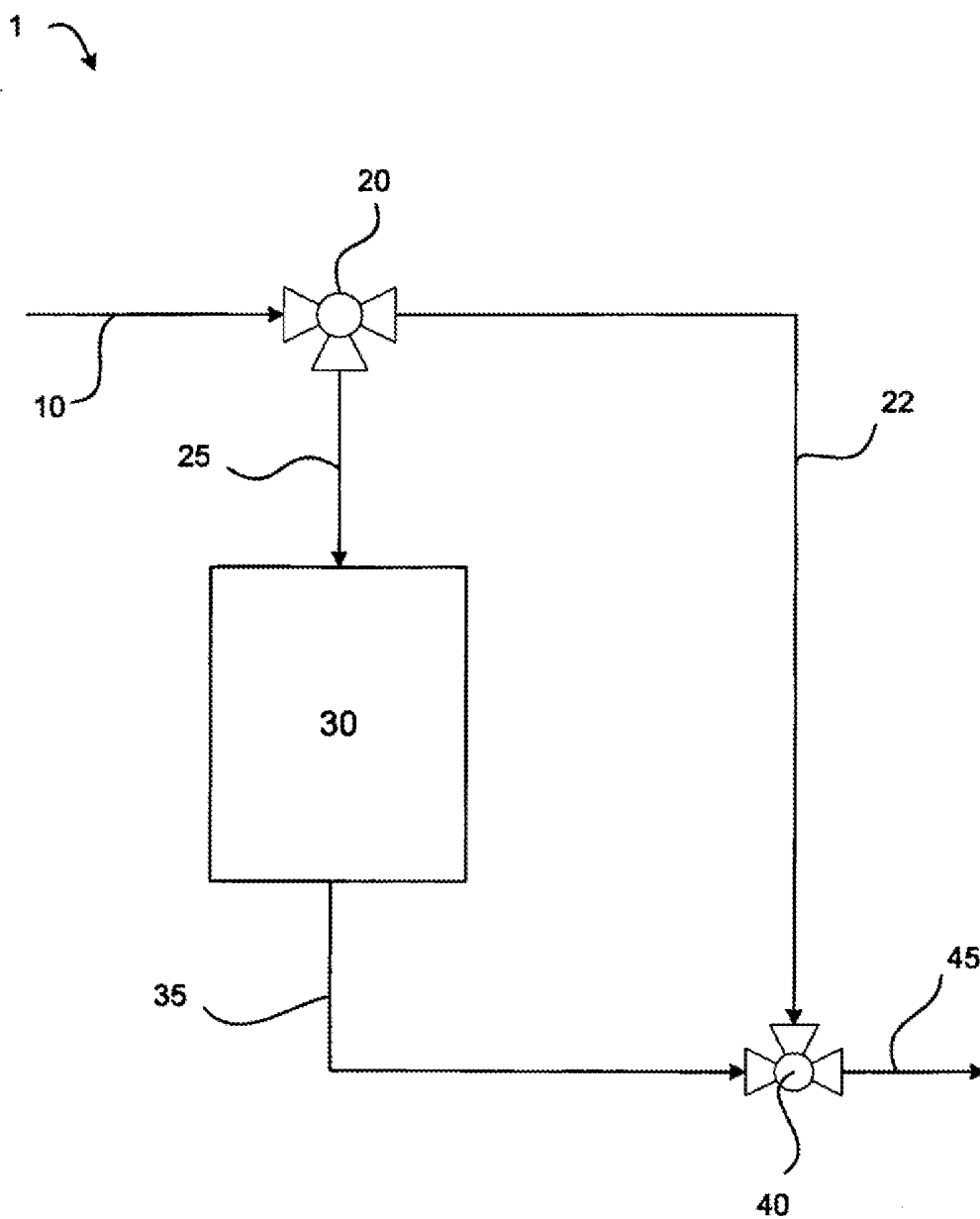


FIG. 14

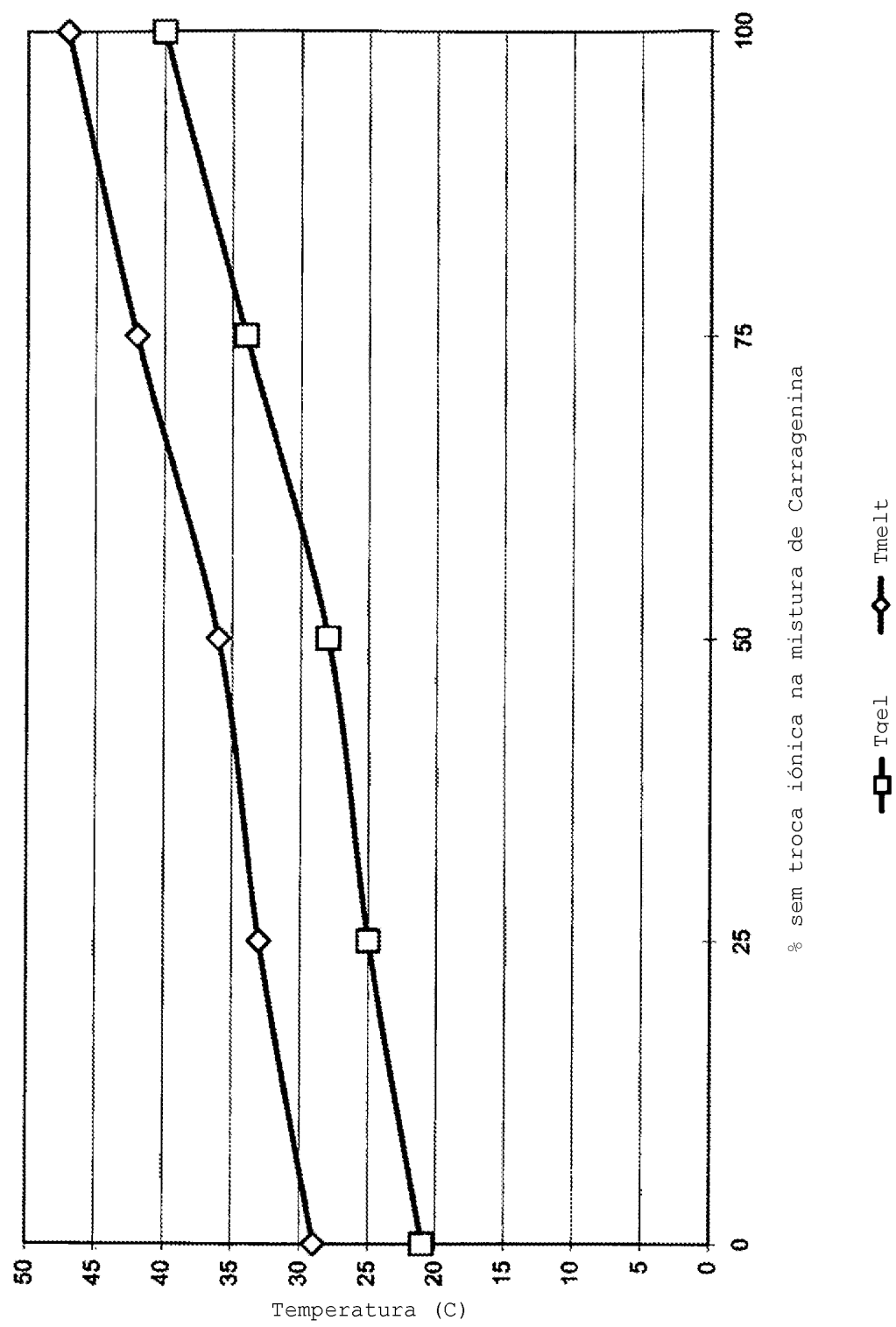




FIG. 15

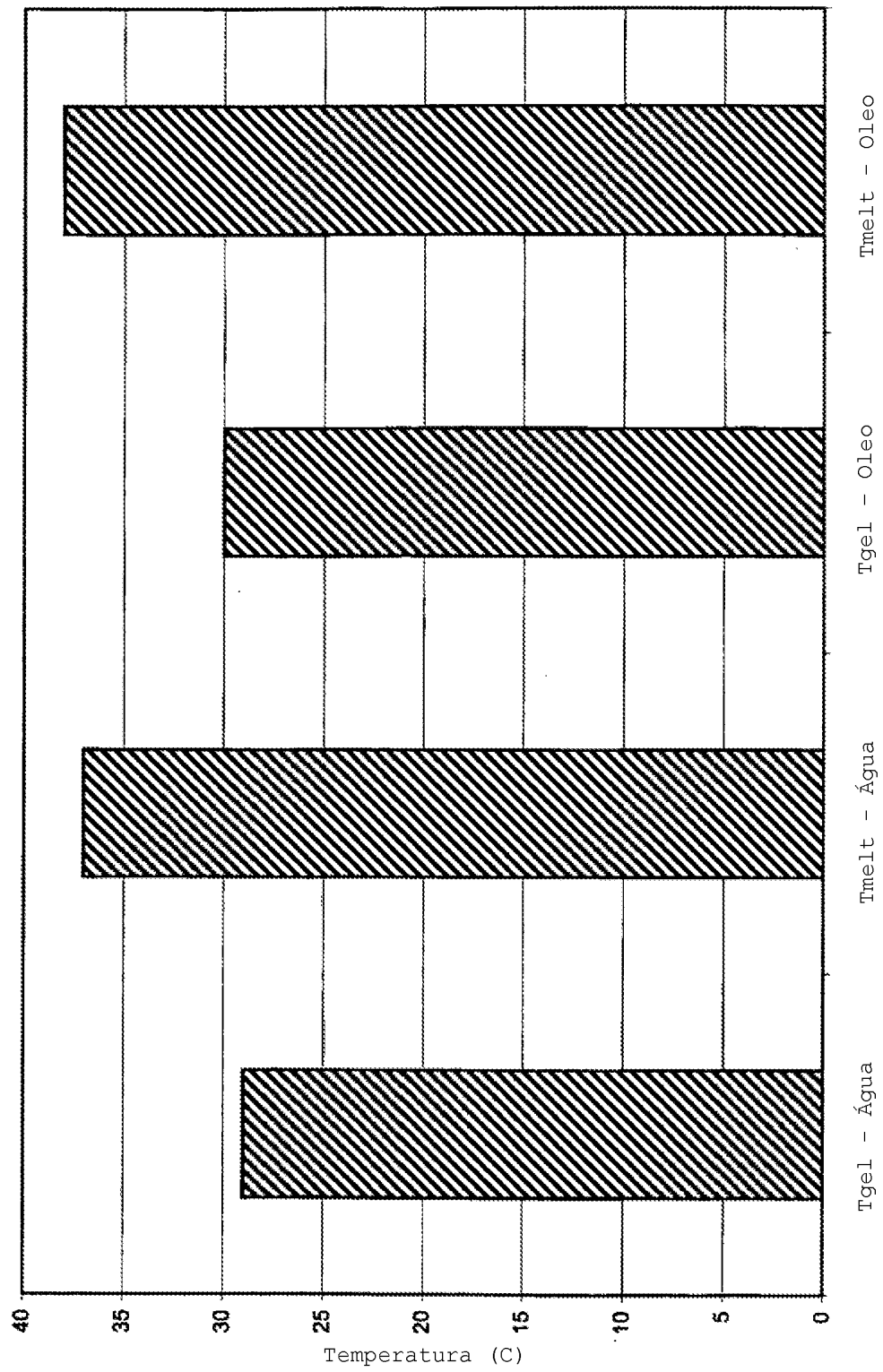


FIG. 16

