Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Marcos Vaz Silva

Algas como recurso sustentável e criação de embalagens à base de alginato para saladas prontas a comer.

julho de 2023

Algas como recurso sustentável e criação de embalagens à base de alginato para saladas prontas a comer.

Marcos Vaz Silva

UMinho | 2023

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Marcos Vaz Silva

Algas como recurso sustentável e criação de embalagens à base de alginato para saladas prontas a comer.

Dissertação de mestrado
Mestrado em Engenharia do Produto

Trabalho efetuado sob a orientação de:
Professor Doutor Júlio Cesar Machado Viana
Professor Doutor Loic Hugues Gilles Hilliou

julho de 2023

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-CompartilhaIgual
CC BY-NC-SA

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Agradecimentos

Agradeço nesta página a todos aqueles que possibilitaram e me auxiliaram na realização desta dissertação.

Ao professor Júlio Viana pela orientação, conselhos e por todo o auxílio prestado ao longo deste trabalho.

Agradeço em especial ao professor Loic Hilliou pela disponibilidade na orientação da dissertação, pelos conhecimentos partilhados e pelas críticas construtivas que foram essenciais para a realização deste projeto. E ainda pela paciência e prestabilidade que teve para comigo ao longo destes meses, pelas quais estou muito grato.

À investigadora Hiléia Souza, por todo o auxílio, partilha de conhecimentos relacionados à indústria alimentar e às práticas laboratoriais.

À Wala Kraiem pelo companheirismo, apoio, partilha de conhecimentos e boa disposição.
Ao Amin ben Yahia pela prestabilidade e partilha de conhecimentos.

Aos técnicos da escola de engenharia fundamentais na realização da parte prática, pela sua disponibilidade e prestabilidade.

Á minha mãe, pai e madrinha, por todo apoio dado e por me ajudarem a focar neste projeto.

E por fim, a todos os meus amigos, pelo companheirismo e positividade que sempre demonstraram.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.
Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Marcos Vaz Silva

Algas como recurso sustentável e criação de embalagens à base de alginato para saladas prontas a comer.

Resumo

A poluição do meio ambiente por ação humana, já é uma preocupação da sociedade há várias décadas, destacando-se aqui a poluição dos oceanos, na forma de micro e macro plásticos oriundos de hidrocarbonetos fósseis. Apesar desta preocupação, existem ainda muitas áreas de aplicação onde não há materiais e soluções práticas, eficientes e amigas do ambiente para a substituição dos polímeros convencionais.

Pretendeu-se assim criar um produto inovador à base de uma matéria-prima amiga do ambiente, que possa substituir outros produtos de uso único à base de polímeros convencionais.

Assim, nesta dissertação, analisou-se uma matéria-prima natural com bastante potencial de crescimento, que são as algas, e os materiais possíveis de extrair destas, nomeadamente os ficocolóides, destacando-se entre estes o alginato.

Foi analisado o ciclo de produção de algas, as aplicações e materiais extraíveis destas, os métodos de extração de alginato e os impactos ambientais relativos a todos estes processos.

De seguida, após uma análise do material e das suas propriedades, optou-se por procurar encontrar uma área especifica com falta de soluções para os plásticos convencionais. Esta área é a das saladas prontas a comer. Após analisar o público-alvo (os consumidores de saladas) foram desenvolvidos os conceitos de uma embalagem edível para salada.

Após testes do material e dos conceitos iniciais, o design da embalagem foi estabelecido. E através do uso de outros materiais amigos do ambiente complementares ao alginato, foi possível projetar um produto inovador, diferenciado, e amigo do ambiente, substituto dos plásticos convencionais.

Palavras-chave: Algas; Alginato; Embalagem; Salada; Sustentabilidade;

Seaweed as a sustainable resource and creation of an alginate-based packaging for ready-to-eat salads.

Abstract

The pollution of the environment by human action has been a concern of society for several decades, with a particular focus on ocean pollution in the form of micro and macro plastics obtained from fossil hydrocarbons. Despite this concern, there are still many areas of application where there are no practical, efficient, and environmentally friendly materials and solutions to replace conventional polymers.

Thus, the aim of this dissertation was to create an innovative product based on an environmentally friendly raw material that can replace other single-use products based on conventional polymers. Therefore, a natural raw material with great growth potential, seaweed, and its possible extractable materials were analysed, namely phycocolloids with a particular emphasis on alginate.

The seaweed production cycle, the applications and extractable materials, the methods of extracting alginate, and the environmental impacts related to all these processes were analysed. After studying the material and its properties, it was decided to find a specific area with a lack of solutions for conventional plastics. This area is the market for ready-to-eat salads. After analysing the target market (salad consumers), concepts for an edible salad packaging were developed.

After testing the material and initial concepts, the packaging design was established. With the use of other complementary environmentally friendly materials, it was possible to design an innovative, differentiated, and environmentally friendly product as a substitute for conventional plastics.

Key words: Algae; Alginate; Packaging; Salad; Sustainability;

Índice

1 Introdução 1

1.1 Escolha do tema 1

1.2 Objetivos 3

1.3 Metodologia 4

1.4 Organização da dissertação 4

2 Revisão da literatura 6

2.1 Algas como recurso natural 6

2.1.1 As algas, o que são 6

2.1.2 Algas por cor 6

2.1.3 Algas por escala 7

2.1.4 Exploração atual 10

2.1.5 Projeções futuras e problemas da indústria das algas 22

2.2 Recursos extraíveis das algas 27

2.2.1 Ficocolóides 27

2.3 Alginato, aplicações e propriedades 38

2.3.1 Aplicações 38

2.3.2 Composição e propriedades do Alginato 40

2.4 Métodos de extração do alginato 42

2.4.1 Método convencional de extração de alginato 42

2.4.2 Métodos alternativos e verdes para a extração de alginato 45

2.4.3 Comparação dos diversos processos 49

2.5 Filmes de alginato e aditivos 51

2.5.1 Adição de Catiões 52

2.5.2 Montmorillonita 53

2.5.3 Microfibras de celulose 54

2.5.4 Glicerol 54
2.5.5 Aditivos diversos 55
2.5.6 Vantagens do alginato na criação de bioplásticos 56
2.6 Outros bioplásticos e materiais biodegradáveis 57
2.6.1 PLA 58
2.6.2 PHA 61
2.6.3 Celulose 62
2.6.4 Papel Kraft 64
2.7 Comparação do alginato com os outros diferentes biopolímeros 65
2.8 Análise da literatura relativa às variáveis na produção e das características de diferentes biopolímeros à base de alginato 68
2.8.1 Análise dos resultados 69
2.9 Área de aplicação, estado da arte e público-alvo 73
2.9.1 Saladas prontas a comer, o que são 73
2.9.2 Público-Alvo 74
2.9.3 Embalagens e preferências dos consumidores 77
2.9.4 Novos canais de distribuição – Vendas online 80
2.9.5 Tempo de vida útil (validade) da salada 81
2.9.6 Embalagens de atmosfera modificada (MAP) 82
2.10 Regulamentos UE 83
2.10.1 Relativo ao uso de alginato e dos seus sais como aditivos alimentares 84
2.10.2 Relativo aos materiais em contacto com alimentos 85
2.10.3 Relativo a propostas de redução de plásticos de uso único. 87
3 Conceptualização do produto 89
3.1 Escolha de embalagens de refeição individual pronta a comer 89
3.1.1 Requisitos globais: 90

3.2 Ideação de conceitos 91
3.2.1 Conceito escolhido 94
3.3 Requisitos relativos ao conceito escolhido 96
3.3.1 Embalagens edíveis 97
3.3.2 Embalagem exterior 98
4 Materiais e métodos experimentais 99
4.1 Foco nas embalagens edíveis 99
4.1.1 Metodologia 99
4.1.2 Materiais utilizados 100
4.1.3 Concentração de alginato 100
4.1.4 Introdução de cálcio 101
4.1.5 Flexibilidade dos filmes (introdução de glicerol) 102
4.1.6 Filme de altura uniforme (tensão de superfície) 103
4.1.7 Aumento da espessura e delimitação da área do filme 105
4.1.8 Adequação da geometria 107
4.1.9 Validação da Geometria 108
4.1.10 Questões a responder 109
4.2 Realização de testes 112
4.2.1 Testes mecânicos 113
4.2.2 Testes óticos 114
4.2.3 Testes de solubilidade e swelling 115
4.2.4 Testes visuais do efeito da permanência em ambiente frigorífico. 116
4.2.5 Simulação de utilização do produto 117
5 Resultados e discussão 118
5.1 Testes mecânicos 118
5.2 Testes óticos - Transmitância 125

5.3 Testes de solubilidade e swelling 129
5.3.1 Filmes sem cálcio 129
5.3.2 Filmes com cálcio 130
5.4 Conclusões intermédias dos testes realizados 136
5.5 Conservação da salada dentro da embalagem 137
5.6 Simulação de utilização 138
5.7 Desenvolvimentos futuros 140
5.7.1 Testes relativos ao sabor e à textura (a serem realizados no futuro) 140
6 Conceito final 146
6.1 Embalagens edíveis 146
6.2 Embalagem exterior 147
6.2.1 Componente Saco 149
6.2.2 Componente caixa de cartão 150
6.2.3 Renderização do produto completo 155
6.3 Métodos de Produção 155
6.3.1 Método de produção das embalagens edíveis 155
6.3.2 Método de produção da embalagem exterior 160
6.4 Análise de negócio 161
7 Conclusão 165
8 Bibliografia 167
8.1 Referências 167
8.2 Referências de figuras 179
9 Anexos 191

Índice de figuras

Figura 1 a) Emissões de refinaria de petróleo; b) Grande Mancha de Lixo do Pacífico (GPGP - Great Pacific Garbage Patch) (em 2017) 2
Figura 2 - Produção de microalgas pela A4F - Unidade Experimental de Lisboa....7
Figura 3 - Macroalgas ordenadas por cor 8
Figura 4 - Cultivo de algas em Zanzibar, Tanzânia 9
Figura 5 - Cultivo e apanha de algas na europa 10
Figura 6 - Presença e estado de populações de kelps em Portugal e na Europa 12
Figura 7 a) Dulse (Palmaria palmata) para consumo, da Tok de Mar, ALGAplus; b) Apanha de Gelidium em Portugal 13
Figura 8 Cultivo de Nori em Ariake, Japão.... 14
Figura 9 Ciclo reprodutivo de algas castanhas.... 15
Figura 10 Apanha de laminária hyperborea na Noruega 16
Figura 11 Processo reprodutivo de algas castanhas em laboratório 17
Figura 12 Alojamento dos esporos em linhas 17
Figura 13 Jangada de corda única 19
Figura 14 Jangada dupla 20
Figura 15 Evolução da apanha de agarófitas em Portugal na segunda metade do séc. XX..... 21
Figura 16 a) Instalações Algatec, distrito de Lisboa; b) Instalações Algaplus, distrito de Aveiro . 21
Figura 17 Uso da superfície terrestre 23
Figura 18 Emissões antropogénicas de metano em 2016 24
Figura 19 Processo de formação de metano por metanogénios no processo digestivo de ruminantes.... 25
Figura 20 Sistema integrado de cultivo de algas com moluscos.... 25
Figura 21 Comparação de espécie de kappaphycus saudável (a) e infetada (b)..... 26
Figura 22 Carragenina, factos e aplicações 29
Figura 23 Colocação de algas em solução aquosa num forno para extração de Carragenina.... 32
Figura 24 Organizações alertam consumidores contra uso de carragenina 33
Figura 25 Exemplo da sobremesa tradicional japonesa Yokan à base de Ágar-ágar 35
Figura 26 Algas utilizadas para a produção de alginato no mundo 37
Figura 27 Utilização de alginato para a criação de moldes dentários..... 39

Figura 28 Cadeias de blocos G, cadeias de blocos M e cadeias MG, constituídas pelos dois tipos de blocos..... 41
Figura 29 Fração de blocos G e M no alginato proveniente de diferentes tipos de algas..... 41
Figura 30 Métodos tradicionais para extração do alginato..... 45
Figura 31 Diagrama da extrusora utilizada neste estudo..... 49
Figura 32 Ligações caixa de ovo entre o alginato e os iões divalentes..... 52
Figura 33 Simulação computacional da associação de 5 cadeias de alginato numa solução de 10g/L. Variando os grupos G e M, e as percentagens de Cálcio. 53
Figura 34 Geometria molecular da montmorillonita..... 54
Figura 35 Rótulo da embalagem de glicerol utilizado posteriormente em atividade experimental55
Figura 36 Produto Ooho da Notpla, alternativa a garrafas de plástico..... 57
Figura 37 Diagrama da produção e aplicação de PLA..... 59
Figura 38 Notpla argumenta que em embalagens com coating de PLA, por vezes considerados compostáveis em casa “o cartão é parcialmente degradado deixando o revestimento intacto” . 60
Figura 39 Síntese, propriedades e aplicações do PHA..... 61
Figura 40 Obtenção de celulose..... 62
Figura 41 Certificados dos produtos NatureFlex..... 63
Figura 42 Pictogramas de uma diretiva europeia relativos á inclusão de plástico em produtos de uso único..... 65
Figura 43 Análise dos resultados da resistência á tração dos filmes sem e com introdução de Cálcio..... 70
Figura 44 Análise dos resultados de resistência à tração dos filmes com e sem desidratação .. 70
Figura 45 Análise da deformação á rutura dos filmes sem e com cálcio adicionado..... 71
Figura 46 Transmitância dos filmes à base de alginato relativamente ao comprimento de ondas 72
Figura 47 Exemplo de danos nas embalagens em certas vendas online..... 81
Figura 48 a) Salada em embalagem de tamanho familiar comercializada pelo Continente; b) Salada pronta a comer comercializada pelo Continente;..... 89
Figura 49 Esboço do primeiro conceito..... 92
Figura 50 Esboço do segundo conceito..... 93
Figura 51 Esboço do terceiro conceito..... 94
Figura 52 Renderização/esboço do conceito escolhido..... 95

Figura 53 Filmes de 1% Alginato com adição de 10% e 20% de Glicerol 103
Figura 54 Teste em Teflon, aglomeração da solução numa bolha 104
Figura 55 Aplicação de solução de cálcio na borda de um filme 105
Figura 56 Delimitação da área de aplicação da solução através de fita-cola 106
Figura 57 Planificação da embalagem edível (valores em mm) 107
Figura 58 Validação da geometria 109
Figura 59 Realização dos testes mecânicos nos filmes de alginato 113
Figura 60 Aparelho de testagem da transmitância luminosa 115
Figura 61 Preparação das amostras. Pedaços de folha de alface sobre os filmes de alginato que as embalarão. 116
Figura 62 Alface embalada em embalagem protótipo e pedaços de alface de controlo 117
Figura 63 Gráficos força/deslocamento dos filmes sem Cálcio 119
Figura 64 Gráficos força/deslocamento dos filmes com Cálcio 120
Figura 65 Análise dos gráficos força/deslocamento resultantes do teste de rasgamento aos filmes sem cálcio 121
Figura 66 Realização de testes de swelling 130
Figura 67 Gráficos com a variação da massa das amostras ao longo do tempo de imersão ... 133
Figura 68 Amostra enrolada após ser imersa em água 136
Figura 69 Evolução da alface embalada 137
Figura 70: Manuseamento do protótipo após 7 dias em ambiente frigorífico 139
Figura 71 Esquema de colocação de perguntas relativas aos testes de provas de filmes 141
Figura 72 Renderização do conceito de esferas com tempero (com comparação a embalagem edível) 144
Figura 73 Pipeta de azeite NotPla 145
Figura 74 Planificação das embalagens edíveis [Ver em maior detalhe em Anexo 2] 146
Figura 75 Renderização de embalagem edível 147
Figura 76 Renderização do componente saco com as embalagens edíveis no seu interior 149
Figura 77 Renderização da componente caixa de cartão 151
Figura 78 Realização das medições no estudo antropométrico realizado 152
Figura 79 Esquema utilizado para determinação da altura da mão com base nos dados utilizados 152
Figura 80 Planificação da embalagem de cartão. [Ver em maior detalhe em Anexo 3] 154

Figura 81 Embalagem edível e embalagem exterior (com embalagens edíveis no seu interior) 155
Figura 82 Esquema do processo de knife coating..... 156

1 Introdução

1.1 Escolha do tema

O rápido progresso tecnológico que se verificou desde meados do século XX trouxe uma enorme prosperidade para as massas sem igual em toda a história, sob a forma de novos e melhores aparelhos elétricos, eletrodomésticos, meios de transporte, produtos alimentares entre outras comodidades facilmente identificadas por todos. Por vezes menos reconhecidas, foram as inovações no campo dos materiais, onde produtos poliméricos (e posteriormente compósitos) passaram a fazer parte do quotidiano, proporcionando vantagens únicas e substituindo materiais como o metal, o papel, o vidro e a cerâmica em vários setores como por exemplo o das embalagens.

Apesar dos imensos benefícios dos polímeros, como a sua baixa densidade, transparência, elevada resistência mecânica, flexibilidade etc. estes vêm também com as suas desvantagens, que se tornaram cada vez mais aparentes com o aumento da sua utilização. Os problemas mais evidentes são:

1 - A utilização de recursos fósseis finitos (petróleo e gás natural) para a sua criação, cuja exploração e refinação consome bastante energia e liberta gases com efeito de estufa para a atmosfera. [Figura 1]

Em 2018 foram produzidas 454 milhões de toneladas de plásticos, sendo que 76,7% destes são plásticos de cadeia principal à base de carbono como os PEs, PP, PS e PVC (quase sempre oriundos da refinação de hidrocarbonatos fosseis). A principal utilização destes polímeros à base de carbono é na criação de embalagens (44,7%) [1].

2 - A poluição com resíduos plásticos, em grande escala, de ecossistemas (sobretudo aquáticos) como também de terrenos e praias ameaçando ecossistemas e degradando a qualidade ambiental de várias populações, sobretudo de países em desenvolvimento. Estima-se que só em 2010, 31,9 milhões de toneladas tenham contaminado áreas costeiras, dos quais entre 4,8 e 12,7 milhões

de toneladas entraram nos oceanos. [1] Isto deve-se à falta e dificuldade de reciclagem, e à ineficiência em eliminar os resíduos plásticos consumidos em grandes quantidades, que geralmente não são biodegradáveis, demorando estes por vezes séculos a decomporem-se em ambientes naturais [Figura 1]. Estima-se que se a produção, uso, criação e gestão de resíduos seguirem a tendência histórica, em 2050, ter-se-ão acumulado 12 mil milhões de toneladas de resíduos plásticos no planeta. [1]

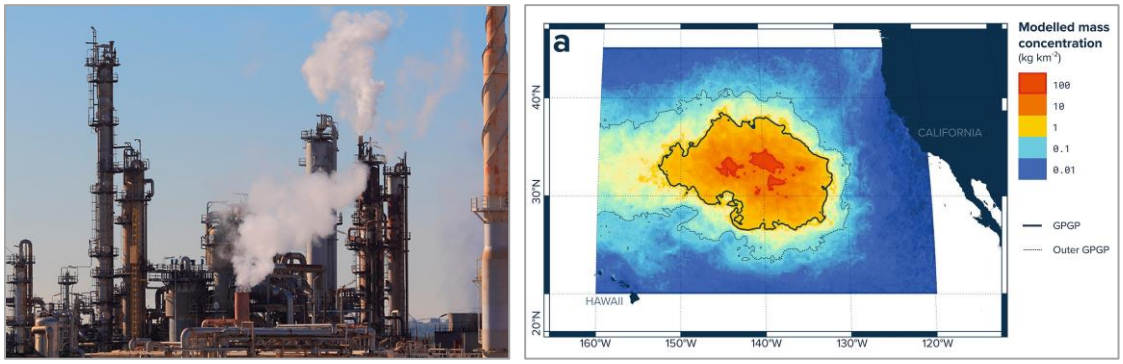


Figura 1 a) Emissões de refinaria de petróleo; b) Grande Mancha de Lixo do Pacífico (GPGP - Great Pacific Garbage Patch) (em 2017)

3 - A poluição em microescala sob a forma de microplásticos que pode afetar negativamente os seres vivos de várias maneiras, ainda está sob alvo de estudos (já que este é um problema que só foi recentemente detetado). Porém já foi confirmado que estes microplásticos sobem na cadeia alimentar e já estão no organismo de muitos, ou até da maioria dos seres humanos [2];

4 - Outro problema que foi detetado há algumas décadas, tratava-se da utilização de polímeros com substâncias perigosas para a saúde em embalagens alimentares, como era o caso do bisfenol A (nocivo para a saúde) que estava presente em diversos tipos de embalagens alimentares poliméricas, em especial em Policarbonatos. Atualmente, após uma extensa investigação, foi atribuído pela Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar EFSA (em inglês European Food Safety Authority), em abril de 2023, um limite de ingestão diária tolerável de 0,2 ng/kg bw (0,2 nano gramas por kg de massa corporal) de bisfenol A. Assim, o Bisfenol A tem de ser controlado e limitado pelos produtores de embalagens alimentares para que estas sejam consideradas seguras para entrar em contacto com alimentos. [3]

Tendo em conta os problemas atuais da utilização de materiais poliméricos, foi tido como um objetivo implícito nesta dissertação a utilização de novos materiais que venham substituir polímeros de uso único descartáveis, visando assim eliminar os problemas enumerados advindos da utilização e produção destes.

Apesar de já existirem materiais alternativos aos plásticos convencionais, alguns destes não são tão amigos do ambiente, ou aplicáveis em certas situações como uma análise mais superficial destes materiais pode levar a crer, e ainda há várias áreas de aplicação onde não há alternativas viáveis aos plásticos tradicionais.

Assim, foi analisada uma matéria-prima relativamente pouco utilizada pela indústria nos dias de hoje, e que revela bastante potencial como alternativa aos hidrocarbonetos fosseis quer na área dos biocombustíveis, quer (em destaque) na área dos bioplásticos, tendo em conta todo o seu ciclo de vida, desde a sua produção e transformação, até à sua aplicação em produtos e ao fim de vida destes.

Este recurso natural promissor são as Algas.

1.2 Objetivos

Pretende-se nesta dissertação explorar o mundo das algas, entender em que consistem as algas e compreender a diversidade de algas existentes, os recursos que podem ser extraídos destas e os problemas e vantagens destes materiais. Pretende-se explorar este recurso na sua globalidade, não explorar apenas as características intrínsecas dos materiais extraídos, mas todo o processo, e o seu impacto tanto a nível económico como ambiental e social.

Assim, pretende-se também entender a realidade da flora algal, com destaque para a portuguesa, a atividade económica atual e o potencial inerente destes recursos.

Pretende-se explorar os materiais que podem ser obtidos, analisar as suas propriedades, aplicações e as limitações destes.

Por fim, pretende-se criar um produto de derivados de algas, que sirva como substituto a plásticos não biodegradáveis provenientes do petróleo, e que venha colmatar os problemas derivados da

utilização destes recursos poluidores de origem fóssil e ao mesmo tempo criar um produto funcional e apelativo aos consumidores.

1.3 Metodologia

Para o desenvolvimento da dissertação foi adaptada a metodologia de Ulrich & Epinger, que consiste em estabelecer necessidades e/ou problemas do consumidor. Com estas necessidades estabelecidas são auferidos os requisitos base para a criação do produto ou serviço a ser projetado. De seguida são criados conceitos, que após selecionados serão testados. Com a informação adquirida através dos testes são estabelecidos os requisitos finais. Daí é criado o plano para desenvolvimento do negócio e produção. Em cada umas destas etapas podem ser encontradas desafios ou problemas que obriguem a voltar a uma etapa anterior, onde a nova informação é tida em conta. Assim neste processo de afinação e afunilamento gerar-se-á um produto que deverá cumprir os requisitos estabelecidos.

1.4 Organização da dissertação

Este documento está dividido em 9 capítulos ou partes, cada uma destas subdividida em diferentes subcapítulos de modo a organizar a informação de forma estruturada.

Os capítulos são:

1 Introdução: Onde se apresenta a escolha do tema, os objetivos e metodologia utilizada.

2 Revisão da literatura: Na qual se abordam vários tópicos, começando com as algas, como recurso natural, de modo a compreender a diversidade e as características destes seres vivos, os diferentes métodos utilizados pelo ser humano para a produção destes recursos. Ainda foram analisados os diferentes materiais que podem ser extraídos das algas.

De seguida aborda-se o alginato, o ficocolóide selecionado como de maior valor para os objetivos desejados. Assim são exploradas as propriedades deste material, as suas aplicações, os possíveis

aditivos a serem colocados e os diversos processos para extração de alginato a partir das algas. Por fim é analisada a área de aplicação, ou seja, ideação da área e de um possível produto criado a partir deste material, e então o estado da arte neste campo e o público-alvo de um tal produto.

3 Conceptualização do produto: Aqui é apresentado o processo de criação de conceitos para a criação do produto e os seus requisitos. Também são analisados outros materiais com aplicações ou objetivos semelhantes, e materiais que poderão ser utilizados em conjunto com o material derivado de algas.

4 Materiais e métodos experimentais: Esta secção descreve os materiais e métodos utilizados no processo experimental realizado para esta dissertação, desde a experimentação inicial até à realização de testes e protótipos.

5 Resultados e discussão: Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no processo experimental que são então analisados de modo a obter conclusões relativamente aos materiais e às suas aplicações.

6 Conceito final: Após a realização da parte experimental, novas informações foram obtidas, e pressupostos anteriores tiveram de ser analisados novamente. Com base na nova informação, os conceitos anteriores foram alterados dando origem ao conceito final.

Aqui são também analisados os métodos de fabrico que seriam utilizados para a criação dos produtos destinados à venda. E foi também feita uma breve análise de um possível negócio, considerando os custos do material relativamente aos produtos concorrentes existentes no mercado.

7 Conclusão: Este capítulo encerra a dissertação e tem como objetivo resumir os resultados obtidos e descrever os passos a serem dados no futuro até à criação deste produto.

8 Bibliografia: São colocadas as referências bibliográficas relativas à informação utilizada para a realização da dissertação, como também relativas às figuras colocadas.

9 Anexos: São por último colocados os anexos, ficheiros de apoio à leitura deste documento.

Todos estes capítulos estão listados no índice inicial com a enumeração das páginas correspondentes de modo a facilitar o acesso à informação desejada.

2 Revisão da literatura

2.1 Algas como recurso natural

2.1.1 As algas, o que são

As algas são um grupo de seres vivos predominantemente aquáticos e fotossintetizantes do reino animal Protista. Elas têm diversos ciclos de vida e tamanhos, podendo variar entre seres microscópicos, até seres macroscópicos como os kelps gigantes.

Os seus pigmentos responsáveis pela fotossíntese são mais variados que os das plantas e as suas células têm caraterísticas que não são encontradas nem nos animais nem nas plantas. Além do seu impacto ecológico fundamental como produtores de oxigénio, são também a fonte base de alimentação de quase todos os seres vivos aquáticos. Hoje em dia, as algas são também importantes economicamente para o ser humano, quer como fonte de alimentação, fonte energética (combustíveis) e outras aplicações na indústria farmacêutica e noutras diversas indústrias.

A taxonomia (área da biologia responsável por identificar, nomear e classificar os seres vivos) das algas continua a ser discutida e alvo de rápidas mudanças à medida que são feitas novas descobertas. [4] Atualmente as algas podem ser divididas em diversas categorias, porém as mais comuns são a nível da sua escala, entre Micro e Macro algas, e, em relação às suas características, constituição e ciclo de vida por cores.

2.1.2 Algas por cor

As algas são divididas por cores, que são o resultado de diferentes pigmentos nos seus cloroplastos, assim, as algas da mesma classe partilham um mesmo tipo pigmento entre si. [4] Assim existem as seguintes classes de algas: As Chrysophyta (Significando algas douradas, mas inclui também as algas amarelo-acastanhadas e as diatomáceas); As Pyrrophyta (Algas fogo) ou dinoflagelados, são microalgas revestidas de placas celulósicas que relembram uma armadura; As Xanthophyta (Algas amarelo-esverdeadas); As Euglenophyta que contêm características de plantas e animais, e que assim, pelas suas características, a sua classificação é discutida e possível de mudanças. E, com especial destaque as Chlorophyta (Algas verdes); As Rhodophyta

(Algas vermelhas); e as Phaeophyta (Algas castanhas), já que estas três classes são as únicas que incluem macroalgas.

2.1.3 Algas por escala

2.1.3.1 Microalgas

As microalgas são organismos unicelulares microscópicos (invisíveis a olho nu) que se podem encontrar em ambientes de água doce ou salgada, e que realizam a fotossíntese, transformando luz solar, água e dióxido de carbono em biomassa e oxigénio. [5] As microalgas já são algo de estudo e utilizadas para diversos fins com grande potencial económico. Uma das maiores vantagens destas é o seu rápido crescimento e ocuparem pouco espaço para a sua produção (muitas vezes criadas em tubos ou cilindros transparentes com vários metros de altura) [Figura 2]. Uma destas algas é a espirulina, bastante utilizada como suplemento alimentar pois é uma fonte de proteínas, vitaminas, minerais, ferro, antioxidantes, ficocianina e ácido gálico. [6] Uma outra aplicação em estudo para microalgas é na produção de biocombustíveis, já que se revelam superiores às plantas como fontes de biocombustíveis, e devido à sua concentração energética conseguem produzir combustíveis diferentes do etanol derivado de plantas, que podem ser utilizados, por exemplo em aviões e meios de transporte que necessitem de combustíveis mais energeticamente densos. [7]



Figura 2 - Produção de microalgas pela A4F - Unidade Experimental de Lisboa

2.1.3.2 Macroalgas

As macroalgas são organismos macroscópicos cujas espécies têm dimensões que podem variar desde entre alguns milímetros até 30 metros. A maioria das espécies são sésseis fixas ao solo ou a rochas, porém outras flutuam. Algumas espécies podem ser encontradas em água doce, porém a maioria encontra-se no mar, desde a costa até a uma profundidade de aproximadamente 30m. Englobam seres eucariotas pertencentes a vários reinos, estas possuem clorofila realizando fotossíntese, porém não possuem raízes ou folhas. [8] Ao contrário das plantas terrestres estas absorvem os nutrientes que necessitam diretamente através dos seus tecidos (á semelhança de uma esponja absorvendo humidade), e ao contrário das raízes das plantas, os seus métodos de fixação (quando existentes) servem meramente esse propósito.

Como referido anteriormente, divididas pela cor, estas podem ser: Verdes (Clorófitas), Vermelhas (Rodófitas) e Castanhas (Feófitas) e dentro de cada classe existem diferentes espécies que podem dar origem a diferentes materiais e utilizações.

A composição das macroalgas é influenciada pelo meio ambiente aquático onde vivem, sendo assim possível extrair diferentes moléculas e materiais dos fornecidos pelas plantas terrestes. [8] Se produzidas através de um cultivo sustentável, estas diferentes características e o meio distinto onde crescem, que não compete com plantações ou outros desenvolvimentos terrestres, tornam estes seres vivos bastante interessantes para indústria e desenvolvimento de novos produtos.

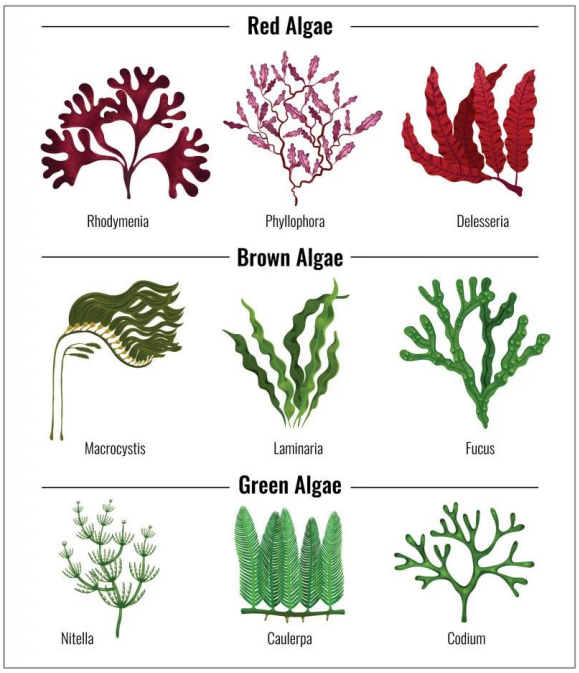


Figura 3 - Macroalgas ordenadas por cor

A produção de macroalgas é por vezes bastante semelhante à das plantas terrestres e pode ser conseguida uma elevada produtividade de certas espécies, utilizando-se apenas técnicas simples e fundos reduzidos. Assim, é possível verificar a adesão a este tipo de cultivos em comunidades rurais de diversos países em desenvolvimento tais como a Tanzânia, India, Indonésia entre outros. [Figura 4]



Figura 4 - Cultivo de algas em Zanzibar, Tanzânia

De um ponto de vista económico, as micro e macroalgas possuem vantagens e desvantagens diferentes. Por um lado, em regra geral, as microalgas reproduzem-se mais rapidamente que as macroalgas, por outro lado necessitam de infraestruturas localizadas em terra, geralmente sob a forma de tanques ou cilindros transparentes, sistemas de circulação e controlo da água etc.

Ao contrário destas, as macroalgas, apesar de geralmente apresentarem um crescimento mais lento relativamente às microalgas, podem ser cultivadas de uma forma mais simples e com maior facilidade de expansão (no mar). Porém apresentam outras dificuldades relativas à exploração neste meio.

No caso das macroalgas, diferentes partes de uma mesma alga podem ser utilizadas para várias indústrias, por exemplo, podendo ter partes para alimentação e outras para a criação de hidrocolóides (ver 2.2.1 Ficocolóides).

Assim, optou-se por estudar em maior profundidade as macroalgas e os métodos e processos de exploração e de extração de diversas matérias-primas a partir destas. É de destacar que certas matérias-primas, como hidrocolóides, podem ser extraídos tanto de micro como de macroalgas.

2.1.4 Exploração atual

Atualmente a produção em aquacultura (cultivo) de macroalgas está dinamizada essencialmente para a obtenção de três diferentes matérias: a principal e mais antiga é obtenção da alga em si destinada para alimentação humana que consiste em 50,6% da exploração sendo que (35,5% destas é relativo à Laminária japónica que também é utilizada para produção de alginato [9]). De seguida está a obtenção de Carragenina em 28,2% e finalmente a obtenção de Ágar 14,8%. A produção de algas para extração de compostos bioativos, cosméticos etc. compõem apenas uma pequena fração da totalidade. [10] Porém, a maior parte das algas utilizadas não são cultivadas, mas colhidas na natureza.

Atualmente, na europa apenas 32% das macroalgas são originárias de aquacultura sendo destas 24% criadas em estruturas na terra e 76% no mar. Os restantes 68% das macroalgas são provenientes da coleta de algas selvagens. Destas, 85% são colhidas manualmente e 15% mecanicamente. [Figura 5][11]

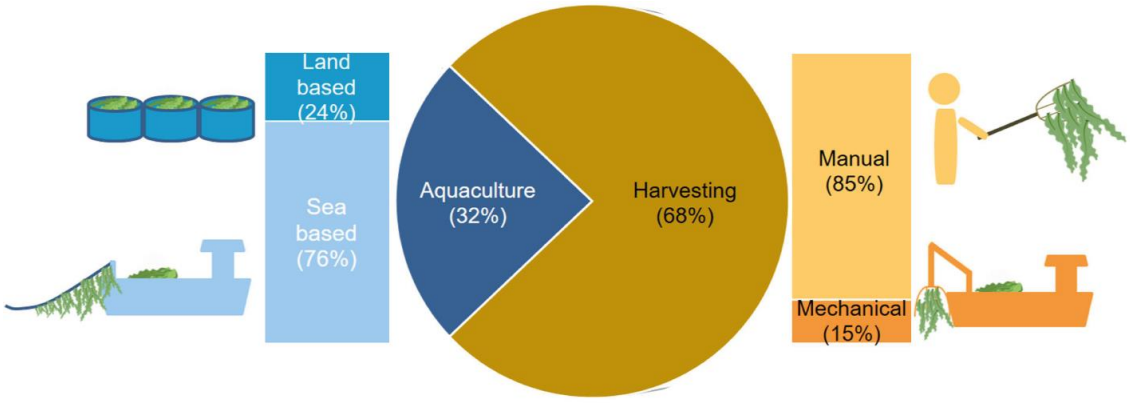


Figura 5 - Cultivo e apanha de algas na europa

2.1.4.1 Panorama português

2.1.4.1.1 Algas presentes em Portugal

O investigador Françoise Ardré nos documentos que publicou nos anos de 1970 e 1971, estudou exaustivamente a flora algal portuguesa no final nos anos 60 (do século passado) e identificou e descreveu 246 espécies de Rhodophyceae (Algas Vermelhas), 98 de Phaeophyceae (Algas castanhas) e 60 Chlorophyceae (Algas verdes), números que não se alteraram significativamente desde então. [12] As algas do litoral continental português podem ser agrupadas em dois grupos, o primeiro, da flora do patamar médio litoral do Norte do país (entre a foz do rio Minho e a foz do rio Tejo) é similar à encontrada na zona central da Europa (Bretanha e Sul das ilhas Britânicas) sendo este o limite sul de mais de 40 espécies. A flora algal do Sul do país (entre a foz do rio Tejo e o Algarve) é bastante diferente, havendo aí uma nítida influência do Mediterrâneo e da zona Norte da costa ocidental Africana, sendo que 20 espécies típicas do Mediterrâneo e da costa Atlântica de África, têm na costa algarvia o seu limite norte. [13]

É possível também observar que quanto mais a norte no país maior é a percentagem de algas castanhas em relação a algas vermelhas e vice-versa. É assim de destacar os diferentes ecossistemas e a diversidade excecional da flora algal portuguesa. [14] A costa portuguesa é bastante rica em espécies de algas diferentes, podendo-se assim obter diversas matérias-primas a partir de algas exclusivamente de espécies autóctones portuguesas.

Começando pelas algas castanhas, destacam-se as seguintes espécies pelo seu potencial económico e potencial como matéria-prima para a indústria: Saccharina latíssima, Saccorhiza polyschides, Laminaria ochroleuca e Laminaria hyperborea. Estas algas são kelps (macroalgas de grandes dimensões) que além das possíveis utilizações no ramo alimentar e de rações animais, são ótimas fontes de alginato, já que, devido às suas dimensões e estruturas muitas vezes possuem concentrações elevadas de alginato (destaque para a estipe das laminárias) com propriedades preferenciais para criação de materiais com uma maior resistência mecânica (devido à composição com elevada percentagem de blocos G, (ver 2.3.2 Composição e propriedades do Alginato).

As laminárias são comuns no litoral norte do país, e são conhecidas por formar florestas de kelp numa área que vai desde a noruega até à costa portuguesa. [Figura 6]

Devido à sua abundância natural e também às características da sua fixação e longo período de crescimento, o cultivo destas algas é incomum, sendo que o mais comum é a colheita de algas

selvagens, o que levanta preocupações em relação à sobre exploração, não renovação da flora local para futura exploração e destruição de habitats naturais. Existem já métodos estudados para a colheita destas algas que visam a renovação dos ecossistemas, porém, caso estes métodos não sejam bem estudados ou aplicados podem ser danosos para os ecossistemas. [15]

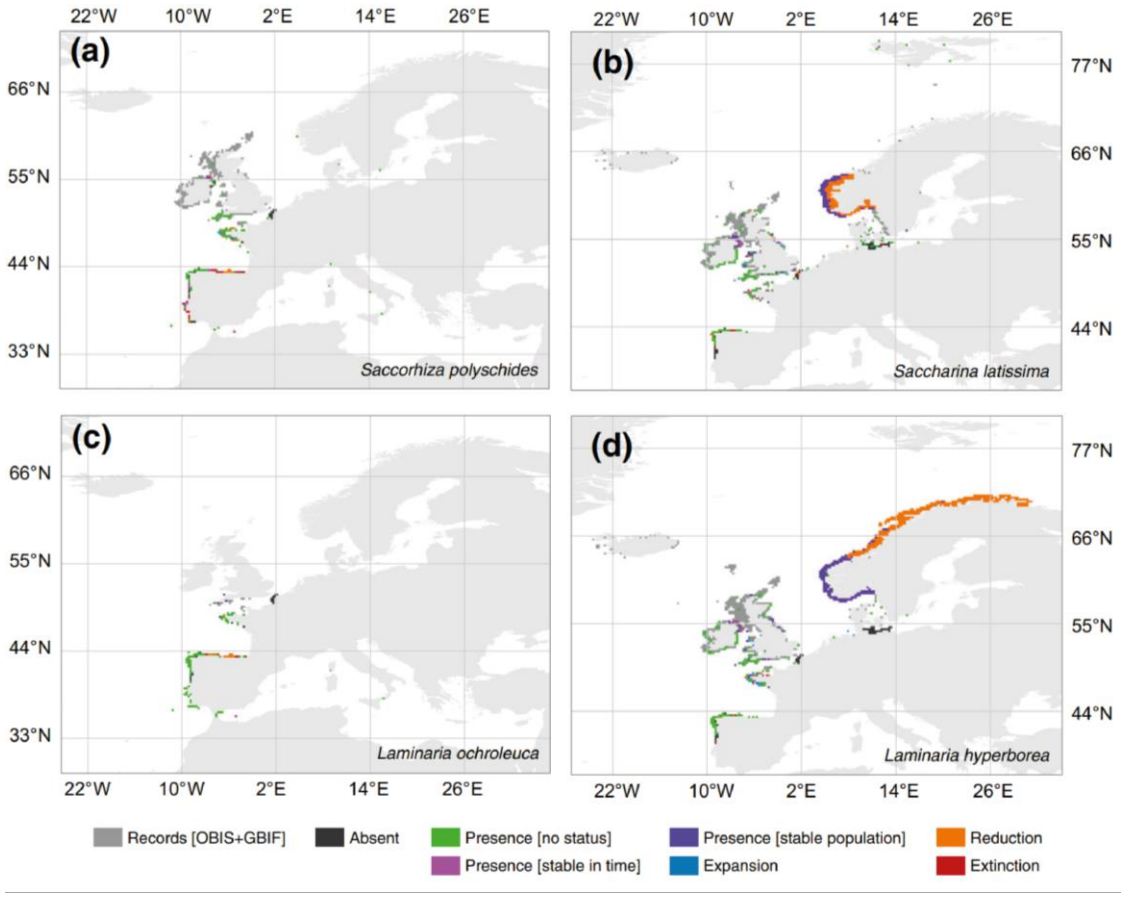


Figura 6 - Presença e estado de populações de kelps em Portugal e na Europa
(a) Sacoorhiza Polyschides; (b) Saccharina latíssima; (c) Laminaria ochroleuca; (d) Laminaria hyperborea

Outras algas castanhas de destaque são a Fucus serratus, que permite a produção de um polifenol que seco pode servir de adesivo (cola) para vidro, plástico etc. E a Chorda filum devido às suas propriedades anti microbiais.

Dentre as algas vermelhas, destacam-se as mais celebres: O musgo da irlanda ou Chondrus crispus usada para Alimentação, como ração animal, na medicina e também para a extração de Carragenina; a Dulse ou Palmaria palmata, que pelo seu sabor e textura é conhecida como uma alternativa ao Bacon [Figura 7] e ainda a Pterocladiella capilácea utilizada para a extração de Agar.

Outra alga vermelha que se revela promissora é a Asparagopsis, cuja introdução na dieta de gado bovino faz reduzir o gás metano libertado pelo processo digestivo destes animais (Revisão da literatura - Projeções futuras e problemas da indústria das algas). [16]

De maior destaque no panorama português está a espécie Gelidium, utilizada para a extração de Agar. Tradicionalmente estas algas não eram cultivadas, mas recolhidas do seu meio ambiente, porém a sobre exploração levou à diminuição da população selvagem destas algas em território português [17] o que foi um alerta para este problema e suscitou a procura por novas soluções mais sustentáveis [Figura 7]. A diminuição da abundância desta espécie em algumas zonas de apanha no final dos anos 80, foi uma das causas da queda desta indústria em Portugal. [17]



Figura 7 a) Dulse (Palmaria palmata) para consumo, da Tok de Mar, ALGAplus; b) Apanha de Gelidium em Portugal

2.1.4.2 Métodos de obtenção de macroalgas

As macroalgas utilizadas industrialmente podem ser obtidas através de técnicas de cultivo ou pela recolha de algas selvagens.

Quanto aos tipos de cultivo estes vão depender do tipo de alga a ser cultivado. Estas dividem-se em algas que podem ser cultivadas vegetativamente, e outras apenas através de um ciclo reprodutivo que envolve novas gerações de algas.

As algas cultivadas vegetativamente, são geralmente cultivadas diretamente no solo ou em cordas ou redes fixas por estacas, boias ou jangadas. Quando colhidas, estas são cortadas deixando uma parte da alga, na estrutura de cultivo, ou então, após a colheita da alga é cortada uma parte desta que é novamente colocada para cultivo. Posteriormente, o pedaço de alga cresce novamente para a sua dimensão de colheita e o processo é repetido.

Geralmente este tipo de cultivo é fácil com recursos reduzidos e não requere grande *know-how,* assim são estes os tipos de cultivo realizados em países em desenvolvimento por comunidades por vezes pequenas, por vezes até isoladas e desprovidas de meios tecnológicos avançados [18], mas também, em países desenvolvidos em grande escala (nomeadamente no este asiático). [Figura 8]



Figura 8 Cultivo de Nori em Ariake, Japão

A maioria das algas vermelhas são cultivadas desta forma, incluído as destinadas a uso alimentar, mas também as destinadas à produção de ficocolóides como o Agar-agar e a carragenina. As algas cultivadas vegetativamente em maior número são: as Eucheuma e Kapphaphycus para a obtenção de Carragenina; as Gracilaria para obtenção de Agar-agar; e as Porphyra para alimentação. No total, estas espécies representavam 49,3% de todas as algas cultivadas mundialmente em 2020. [10]

Quanto às algas cultivadas através de um ciclo reprodutivo [Figura 9], estas não conseguem crescer novamente a partir de um pedaço da alga, assim é necessária a reprodução sexuada de modo a criar uma nova geração de algas. Isto envolve a alternância entre um esporófito macroscópico (a parte colhida) e os gametófitos microscópicos. O esporófito, quando maduro

liberta esporos que germinam e tornam-se gametófitos que quando se tornam férteis dão origem às gametas que formam por sua vez criam esporófitos embrionários. Estes lentamente tornam-se grandes esporófitos prontos para colheita. A principal dificuldade deste tipo de cultivo trata-se da mudança entre esporófito e gametófitos e de todo o processo reprodutivo. Assim, esta fase costuma ocorrer em instalações em terra, onde há um melhor controlo da temperatura, água, nutrientes, luz etc.

Este ciclo reprodutivo é algo comum das algas castanhas, e, devido aos custos acrescidos este tipo de cultivo ainda é algo recente e mais comum nos países desenvolvidos. Este tipo de cultivo para a produção de ficocolóides geralmente ainda não é rentável. Porém, com o desenvolvimento destes processos, com um aumento da escala destes projetos e com um possível aumento da procura, este tipo de cultivo pode vir a ser rentável para a produção de ficocolóides tais como o alginato.

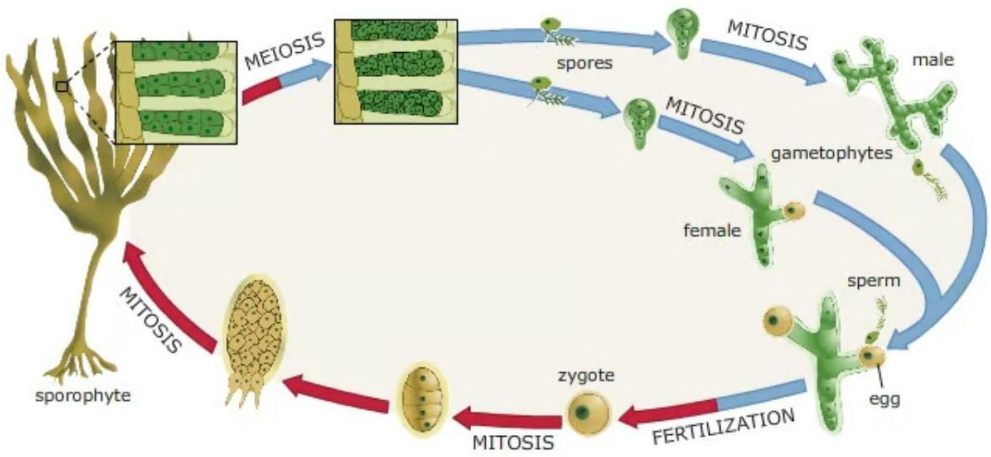


Figura 9 Ciclo reprodutivo de algas castanhas

Assim, a maioria das algas castanhas é apanhada do meio selvagem, através de vários métodos, os mais tradicionais sendo a apanha das algas que dão à costa, ou a recolha das algas mais próximas à costa e em pedras, à mão ou com uso de foices.

Atualmente a colheita é feita através de meios mecanizados, podendo estes serem barcos com redes de "arrastão" ou outros engenhos como o "ancinho" utilizado na Noruega para a colheita de Laminaria hyperborea, onde um engenho semelhante a um ancinho é puxado por uma embarcação através de uma floresta de kelp [Figura 10]. Passados dois minutos este é recolhido, e geralmente são apanhadas duas toneladas de algas de cada vez, sendo que carregado com 130T o navio volta ao porto e armazena as algas num silo em formalina.

Outro método utilizado sobretudo na França na recolha de Laminaria digitata é o scoubidou. que consiste num braço hidráulico com um gancho rotatório instalado sobre um barco, que recolhe a maior parte das algas através do seu movimento, deixando as folhas mais pequenas para trás o que contribui para a renovação da flora local. De qualquer modo, em muitos casos são colocadas restrições na apanha de algas selvagens de modo a proteger os ecossistemas locais da sobre-exploração.



Figura 10 Apanha de laminária hyperborea na Noruega

Existe também cultivo de algumas destas algas, porém a grande maioria do cultivo é vocacionado para o mercado alimentar.

Abordar-se-á o caso das laminárias por várias razões: São o género de algas castanhas mais cultivadas no mundo; existem bastantes pesquisas, projetos de investigação e start-ups que envolvem o cultivo de laminárias; algumas espécies de laminárias são encontradas nas costas portuguesas em abundância (por exemplo Laminaria hyperborea e Laminaria ochroleuca); e produzem alginato de elevada qualidade em grandes quantidades.

Para a sua reprodução, as Laminárias necessitam de percorrer o seu ciclo de vida que envolve novas gerações de algas. Que para fins de cultivo é realizado em laboratório [Figura 11]. As algas como as conhecemos e utilizamos encontram-se no estado de esporófito.



Figura 11 Processo reprodutivo de algas castanhas em laboratório

Os esporos que estas libertam para a sua reprodução não sobrevivem a temperaturas acima dos 20°C, assim, na China, as algas maduras são recolhidas no início do verão, ligeiramente secas e então colocadas em água do ar arrefecida abaixo de 20°C. O processo de secagem induz à libertação dos esporos. Nestes tanques são previamente colocadas armações envoltas em linhas, onde os esporos libertados se irão alojar [Figura 12].



Figura 12 Alojamento dos esporos em linhas

De seguida as armações são colocadas em tanques protegidos, de 20cm a 30cm de profundidade com a água entre os 8°C e 10°C enriquecida com fertilizantes de nitrogénio e fosfato. Estes esporos passarão a gametófitos e aí ocorrerá a reprodução sexuada dando por fim origem a novos esporófitos.

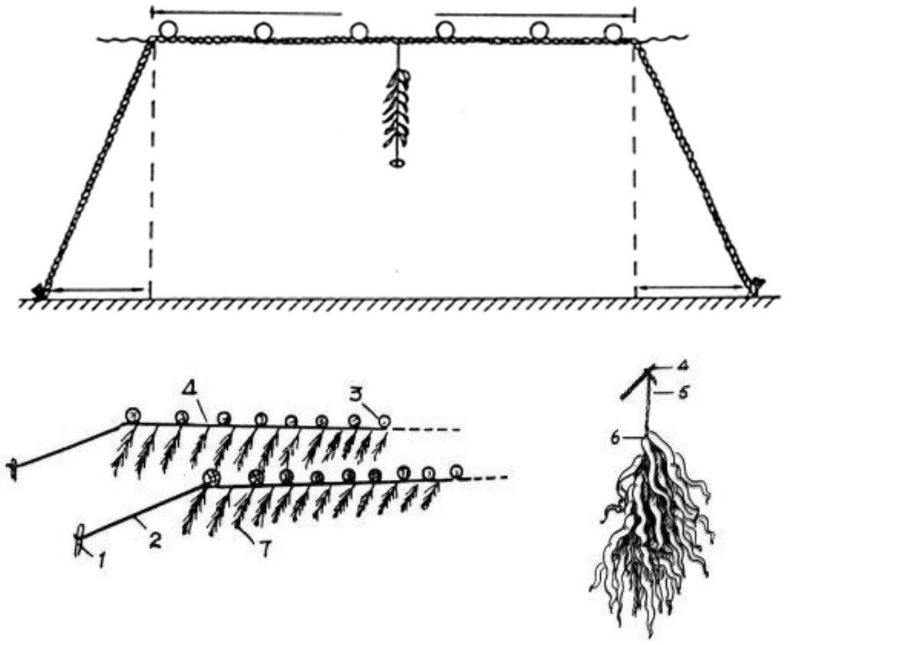
Passados um ou dois meses os esporófitos medem entre um e dois milímetros, então, quando as temperaturas do mar estão abaixo dos 20°C eles são colocados no mar por mais um ou dois meses até atingirem entre 10 e 15 centímetros de extensão.

Aí, os esporófitos são trazidos para instalações em terra onde são retirados das linhas e colocados cada um entre a treliça de uma corda ligeiramente desentrelaçada para este fim. Após as pequenas algas terem sido colocadas a corda é solta voltando à sua forma original entrelaçada mantendo assim a alga presa. Este processo ocorre por volta de novembro. [19]

As cordas com algas são então colocadas em "jangadas" flutuantes.

Estas podem ser "jangadas de corda única" [Figura 13], que envolvem uma corda resistente (de um material não corrosível e duradouro como nylon de entre 2cm e 2,5cm de espessura) e longa, geralmente à volta dos 60m de comprimento, porém esta poderá ser mais extensa em zonas mais protegidas, e mais curta em zonas mais turbulentas. Esta que flutua através da utilização de boias a cada 2m ou 3m. Cada extremidade da corda é ancorada ao fundo do mar. A cada 50cm desta corda estão penduradas as cordas com algas de 1m a 2m de comprimento com um peso na sua extremidade para as puxar para baixo. Estas "jangadas" são colocadas em intervalos de aproximadamente 10m entre si de modo a permitirem a passagem de pequenos barcos entre elas.

Um dos problemas deste método é que, como são colocadas verticalmente, as algas mais acima terão melhor acesso à luz solar e obstruirão a luz às algas em maior profundidade. Este problema pode ser algo resolvido se a orientação das cordas com algas for alterada a meio do processo de crescimento das algas. [19][20]



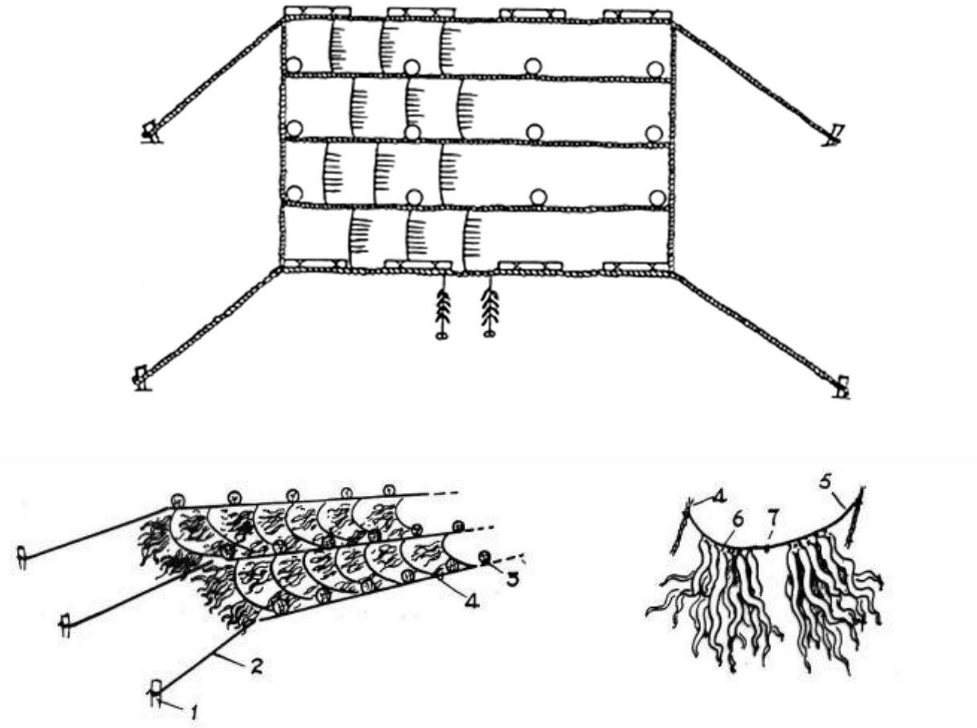
1- estaca de madeira; 2- corda âncora; 3- flutuadores de vidro; 4- corda flutuante (long-line); 5- cordas de cultivo; 6- kelp; 7- peso

Figura 13 Jangada de corda única

O segundo tipo de "jangada" é denominado de "jangada dupla" ou "jangada de linhas horizontais" [Figura 14]

onde cordas com boias são colocadas paralelamente a aproximadamente 5m entre elas. As cordas mais pequenas com os esporófitos em crescimento são colocadas horizontalmente entre as cordas o que significa que todos os esporófitos irão ter o mesmo acesso à luz solar, o que não acontece nas "jangadas de corda única". Este método, porém, tem a desvantagem de ser mais resistente ao fluxo da água o que significa que as algas terão um menor acesso a nutrientes. [19]

Geralmente, o método de "jangada de corda única" é considerado melhor, especialmente em águas límpidas onde a luz solar chega com mais facilidade às algas em maior profundidade. Este método tem também a vantagem de permitir que a profundidade a que as algas crescem seja ajustada com facilidade. Porém quando as águas são mais turvas o método de "jangada dupla" é preferencial. [19]



1- estaca de madeira; 2- corda âncora; 3- flutuadores de vidro; 4- corda flutuante (long-line); 5 e 6 - cordas de cultivo; 7- nó.

Figura 14 Jangada dupla

2.1.4.3 Indústria das algas em Portugal

Em Portugal, apesar da grande abundância de algas no mar ao longo da costa portuguesa, o uso destas para a alimentação é tradicionalmente incomum, com a exceção de algumas pequenas comunidades costeiras nas ilhas dos Açores. [14] A atividade económica ao redor das algas em Portugal destacou-se sobretudo no âmbito da extração do ágar. Quando, nos anos 40 do século XX, o ágar asiático tornou-se escasso devido à interrupção da sua comercialização durante a Segunda Guerra Mundial, Portugal procurou preencher esta lacuna, e em 1947 foi construída a primeira fábrica de ágar portuguesa.

No auge nacional desta industrial, Portugal foi um dos maiores produtores mundiais de macroalgas chegando a ser o 10º maior produtor do mundo. Esta exploração consistia maioritariamente da recolha de algas selvagens, sobretudo para a extração de Ágar. A apanha de agarófitas em Portugal teve o seu maior peso em 1967 com a apanha de aproximadamente 3 500 Toneladas secas. Em

1971 registavam-se 6 diferentes fábricas de ágar em Portugal, e a partir de 1980 a Iberagar (criada inicialmente em 1964 como Unialgas), passou a ser a primeira empresa portuguesa a produzir carragenina, fornecendo uma grande percentagem deste material utilizado na indústria alimentar, como também na microbiologia e biologia molecular. [14]

A indústria de agar portuguesa diminuiu consideravelmente no final dos anos 80. A redução da abundância desta espécie em algumas zonas de apanha, a queda do mercado interno, devido ao encerramento de unidades de transformação e as dificuldades de colocação do ágar no mercado internacional foram as causas da queda da produção de Agar e de Agarófitas em Portugal. [Figura 15][17]

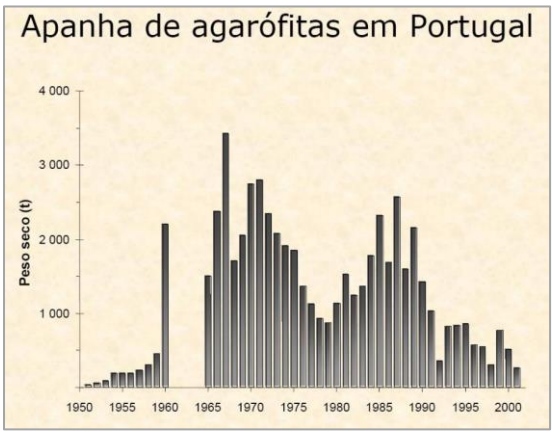


Figura 15 Evolução da apanha de agarófitas em Portugal na segunda metade do séc. XX

Porém, mais recentemente juntam-se novas empresas que apareceram na segunda década do séc. XXI, como a Algatec e a Algaplus que se dedicam à investigação e comercialização de micro e macroalgas (respetivamente) para a criação de biocombustíveis, bioplásticos, e sobretudo produtos e suplementos alimentares [Figura 16][21][22].



Figura 16 a) Instalações Algatec, distrito de Lisboa; b) Instalações Algaplus, distrito de Aveiro

2.1.5 Projeções futuras e problemas da indústria das algas

A produção de algas mais que triplicou das últimas duas décadas, e em 2020 passava das 35 milhões de toneladas. [10]

A China, Indonésia e Filipinas continuam a dominar o volume de cultivo de algas. Porém a maior parte dos cultivos verifica-se em águas menos profundas em zonas costeiras, acabando assim por competir por espaço com a pesca e outras atividades locais. Estão a ser desenvolvidas tecnologias, técnicas e estudos que permitem fazer o cultivo sustentável em zonas oceânicas mais rigorosas e mais afastadas da costa.

Devido aos benefícios económicos, e sobretudo ambientais, organizações como a WWF (World Wild Fund) demonstram interesse nesta atividade. Para esta, o cultivo de algas pode "revolucionar a maneira como pensamos sobre o bem-estar oceânico, mitigação das alterações climáticas e segurança alimentar, mas para esta ter um impacto significativo é necessário que esta aumente em escala dramaticamente. [23]

Para melhor visualização do potencial produtivo do cultivo de algas, num estudo sobre a exploração de Kelp, Buschmann estima que é possível produzir 200 Toneladas de algas Macrocystis pyrifera frescas por hectare ao ano (um dos kelps de mais rápido crescimento, também utilizado para produção de alginato) [24].

Assim, é possível verificar a produtividade destas algas tendo como comparação o total de biomassa produzida pela agricultura terreste de 10^{10}T por ano [24]. atividade para a qual é dedicada uma área total aproximada de 48 milhões de quilómetros quadrados ($4{,}8x10^{7}km^{2}$) correspondente a 32% de toda a superfície terreste do planeta e a 46% da superfície habitável. [Figura 17] [25]

Para atingir este valor de biomassa (10^{10}T por ano) seriam necessários $5x10^{5}km^{2}$ dedicados ao cultivo de Macrocystis pyrifera, uma área semelhante à área terrestre da Espanha (que ocupa 0,34% da superfície terrestre) e correspondente a pouco menos de um terço (29%) da Zona

Económica Exclusiva portuguesa (de $1{,}7x10^6 km^2$). Esta área, sendo relativa a plantações no mar, seria equivalente a 0,14% da área total dos oceanos.

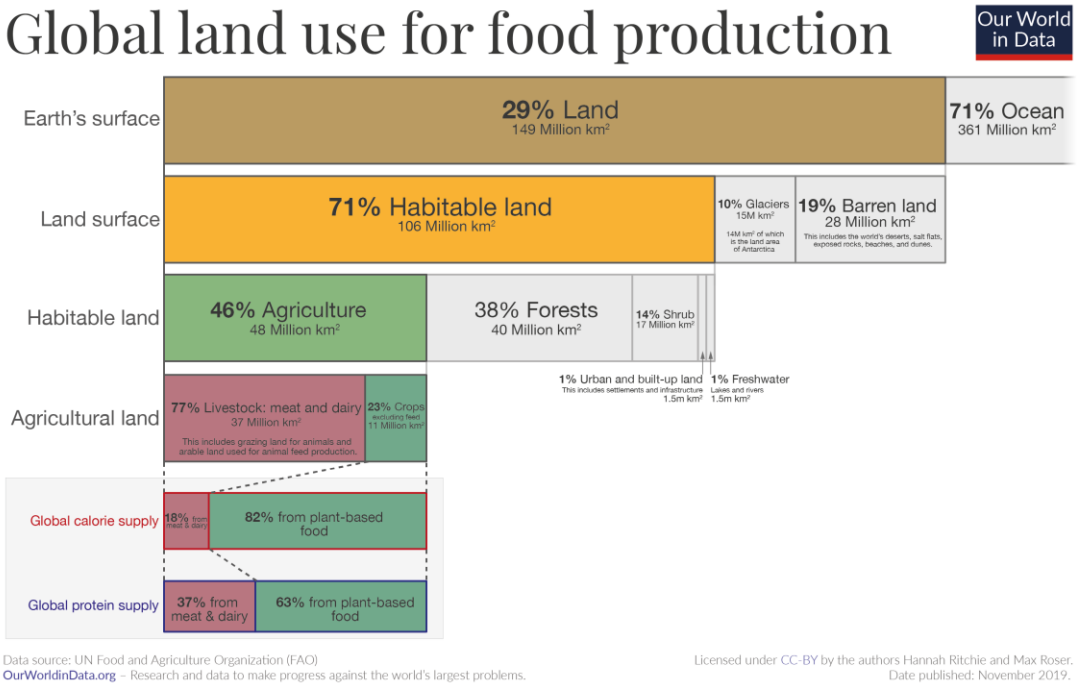


Figura 17 Uso da superfície terrestre

É de salientar que os valores utilizados são referentes à espécie Macrocystis pyrifera, e que estes valores podem variar com as condições locais, tipo e intensidade do cultivo. Também os valores nutritivos e nutrientes metabolizáveis divergem em comparação com os cultivos terrestes. Servem estes números, unicamente para realçar o potencial por explorar do rápido crescimento de algumas espécies de algas e a vastidão do meio (oceanos) em que estas podem ser produzidas.

Assim, a WWF procura criar incentivos para o aumento da escala dos cultivos de algas. Um dos mercados mais promissores para expansão é o das rações animais (mercado que utiliza 77% da área agrícola mundial) [25], sendo que substituindo 1% das atuais rações de animais, por alimentos à base de algas aumentaria a procura destas 16 vezes, ao mesmo tempo que poderia melhorar a alimentação dos animais e até reduzir as emissões de metano relativas a esta indústria. [16]

Segundo um estudo de 2013 da FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura), a emissão de gases com efeito de estufa pela indústria da pecuária era equivalente a

7.1 Giga toneladas de CO2 (já que a maioria destas emissões é sob a forma de Metano (CH4)), representando 14,5% dos gases com efeito de estufa emitidos por ação humana mundialmente.

Estudos realizados, sugerem que a introdução de suplementos de algas Asparagopsis na deita dos animais leva à diminuição de libertação de metano pelo gado (proveniente da fermentação entérica no processo digestivo dos animais), que, dependendo das percentagens e da composição dos suplementos irá variar, podendo chegar a uma redução de até 98%. [Figura 18]

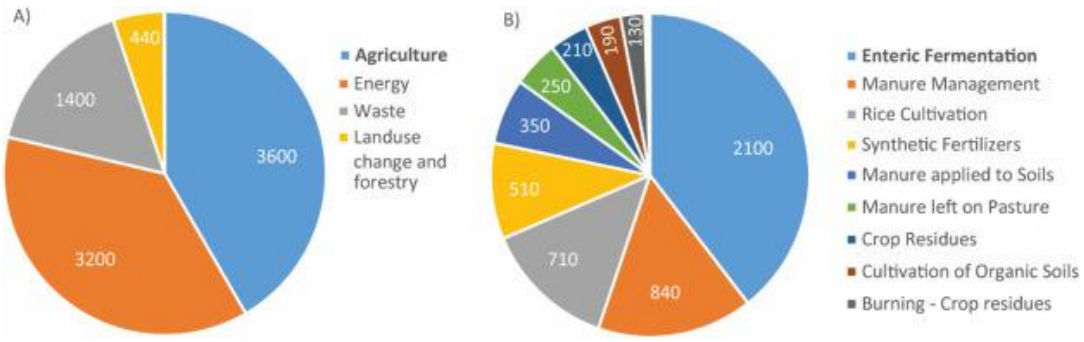


Figura 18 Emissões antropogénicas de metano em 2016 Por sector (a) e subsector da agricultura (b) sendo a fermentação entérica (Enteric Fermentation) a maior fatia deste sector

Além do impacto ambiental do gás metano, a produção deste gás também ronda 11% da energia gasta no processo digestivo dos animais. [Figura 19] Assim, a redução da produção deste gás além de diminuir o impacto ambiental desta indústria, também pode aumentar a produtividade dos animais pela conservação da energia alimentar. Corroborando esta análise, após a introdução dos aditivos de Asparagopsis registou-se um aumento significativo na produção de leite pelos animais. [16]

As alternativas a materiais derivados de hidrocarbonatos fosseis e de plantas terrestes advindas das algas, como os bioplásticos à base de algas, também são de especial interesse para organizações como a WWF. [23]

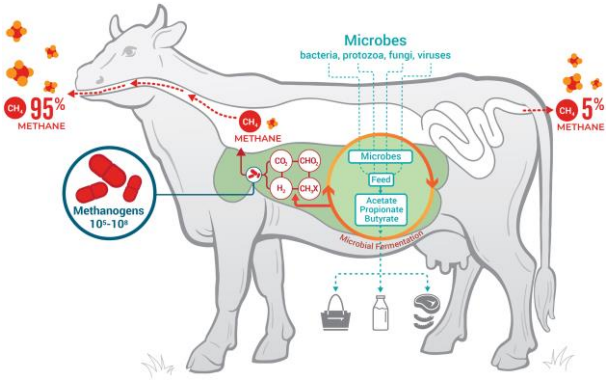


Figura 19 Processo de formação de metano por metanogénios no processo digestivo de ruminantes

Além dos benefícios económicos óbvios do cultivo de algas, considera-se que esta também pode melhorar a sustentabilidade e produtividade da aquacultura de peixes e mariscos em sistemas integrados, que pode aumentar a biodiversidade local, ajudar a mitigar os efeitos de acidificação das águas, ajudar a remover excesso de nitrogénio das águas em certos locais e ser mais uma forma de retenção de carbono, ajudando a retirar gases de efeito de estufa (CO2) da atmosfera se aplicada em grande escala.[Figura 20][26][27][28]

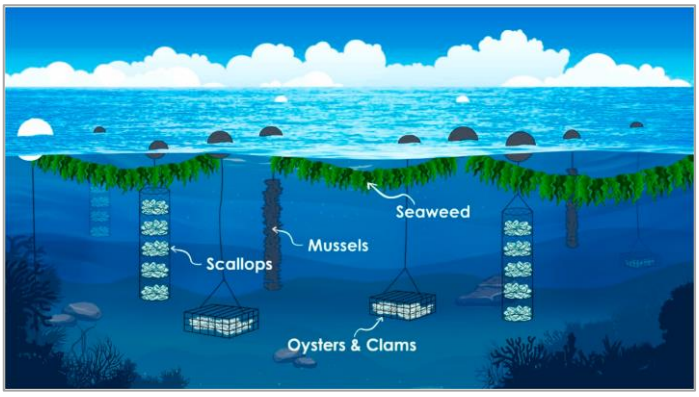


Figura 20 Sistema integrado de cultivo de algas com moluscos

Porém, o impacto ambiental do cultivo de algas pode trazer mais do que apenas benefícios, sendo os impactos mais óbvios os locais, como a diminuição de luz solar (bloqueada pelas algas introduzidas), alterações indesejadas nos nutrientes presentes e alterações da temperatura das águas. Os impactos a longo termo e não-locais destes sistemas ainda são incertos e pouco estudados. [26]

Outros problemas da indústria das algas são relativos à parte biológica desta indústria, englobando espécies invasoras, pestes, qualidade genética das algas etc.

Por exemplo, a rápida expansão do cultivo de algas ao redor do mundo e a utilização de técnicas de propagação clonal como em grande parte das carragenófitas (exemplo das Eucheuma e Kappaphycus), ou a utilização de poucas algas "mãe" no caso das algas de reprodução sexuada (como no caso das Undaria e Saccharina) leva à instabilidade fenotípica, o que muitas vezes leva ao descarte das algas cultivadas pouco depois da sua introdução.

Assim, entender melhor os recursos genéticos utilizados e a sua variação nas populações de algas em ambientes naturais é necessária para desenvolver sistemas de reprodução e "sementes" de qualidade superior, de modo criar sistemas de cultivo mais produtivos e resilientes. [26] A atual utilização dependente de genótipos geneticamente uniformes aumenta também a vulnerabilidade das espécies cultivadas a pestes, patógenos e a outros fatores abióticos (como a temperatura das águas, correntes, exposição a luz solar etc.).

Já ocorreu um declínio acentuado na produção de carragenófitas (Kappaphycus) em países como as Filipinas e Tanzânia devido sobretudo ao aumento das temperaturas da água do mar que causa o branqueamento do talo destas espécies, tornando-as assim mais suscetíveis a vírus, bactérias e outras doenças e infestações de espécies epífitas [Figura 21][26].

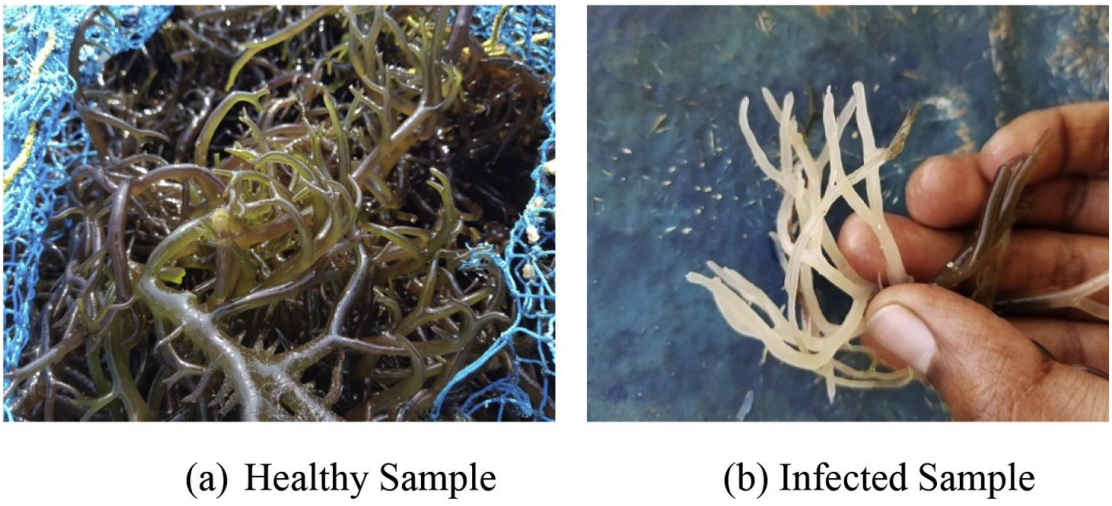


Figura 21 Comparação de espécie de kappaphycus saudável (a) e infetada (b)

Hoje em dia existem mais de 20 variedades comerciais da alga Saccharina japónica, utilizadas sobretudo no oriente, com qualidade, produtividade ou resistência a doenças melhorada. De qualquer modo, já se registam na China reduções significativas na produção de Saccharina

japonica (alga castanha utilizada para a alimentação e extração de alginato) devido a pestes e patógenos como aconteceu na província de Shandong em 2004. [29]

Á semelhança do registado com as carragenófitas, muitos destes problemas são também exacerbados por fatores abióticos. [30]

Além disso, e em contraste com os cultivos terrestes, o estudo dos patógenos das algas está particularmente subexplorado. Por vezes espécies ou grupos de patógenos são descobertos apenas após a iniciação de um cultivo de novas algas.

Outro problema é a introdução de patógenos invasores em populações selvagens nativas através da criação de novos cultivos com indivíduos infetados. [26]

Assim, a continuação da investigação, o aumento do conhecimento sobre o cultivo de algas, os seus impactos ambientais e os problemas que estas podem enfrentar é essencial para o desenvolvimento sustentável, produtivo e lucrativo desta indústria.

2.2 Recursos extraíveis das algas

2.2.1 Ficocolóides

A palavra Ficocolóide surge da junção do prefixo "Fico" (do grego fûkos, que significa alga), com a palavra "coloide" (do grego kólla que significando cola com o sufixo -ide, semelhante a). Assim, etimologicamente ficocolóide significa *Algo derivado de algas semelhante a cola*. Cientificamente, um coloide é simplesmente uma substância heterogénea que consiste na dispersão regular de uma substância em partículas sólidas microscópicas (de tamanho médio, entre 1 nanómetro e 10 micrómetros) noutra substância [31]. Um exemplo comum de um coloide é o sangue, que apesar de ao olho nu parecer uma substância homogénea, quando observado através de um microscópio é possível ver os diferentes elementos que o compõem, e assim, também é possível de através de uma centrifugação separar os diferentes componentes que o formam.

Assim, quando adicionados em água, os polissacarídeos provenientes das algas são chamados ficocolóides, que são também ao mesmo tempo hidrocolóides, já que a solução é resultado dos polissacarídeos em água (*hidro-*).

Como a utilização destas substâncias (polissacarídeos) provenientes de algas quase sempre envolve a sua dissolução em água, termos como por exemplo "alginato" são utilizados tanto para: a substância presente ainda na alga; a substância extraída da alga, seca (geralmente em pó) utilizada como matéria-prima para a criação de coloides; como também para o ficocolóide já preparado, ou seja, para a substância inicial numa solução com água.

Assim, de entre os ficocolóides, os mais comuns são resultado do uso dos seguintes polissacarídeos encontrados nas algas: o Ágar, a Carragenina (provenientes de algas vermelhas) e o Alginato (proveniente de algas castanhas). Estes polissacarídeos geralmente constituem grande parte das algas e são o que lhes confere a sua rigidez estrutural.

2.2.1.1 Carragenina

A carragena, carragenina ou ainda E 407 é o nome dado a certos polissacarídeos extraídos a partir de algumas algas, maioritariamente vermelhas.

As principais algas a partir das quais é extraída esta matéria-prima são a Euchema e a Kappaphycus, que representam respetivamente 35% e 6% do cultivo total de algas mundial. Há também que destacar a Ahnfeltiopsis devoniensis, a Gigartina pistillata e a Chondrus crispus, também conhecida por alga-perlada ou musgo da irlanda, que foi a primeira alga a ser utilizada para este fim, e de onde vem o nome da substância (provavelmente da localidade de Carrigeen Head em Co. Donegal na Irlanda, sendo este nome originário de "Carraigín" que significa pequena rocha). Estas três últimas espécies estão presentes nas águas portuguesas.

A carragenina hoje em dia é sobretudo usada na indústria alimentar como um estabilizante e espessante em produtos alimentares como substitutos do leite, carnes, iogurtes etc. [Figura 22]

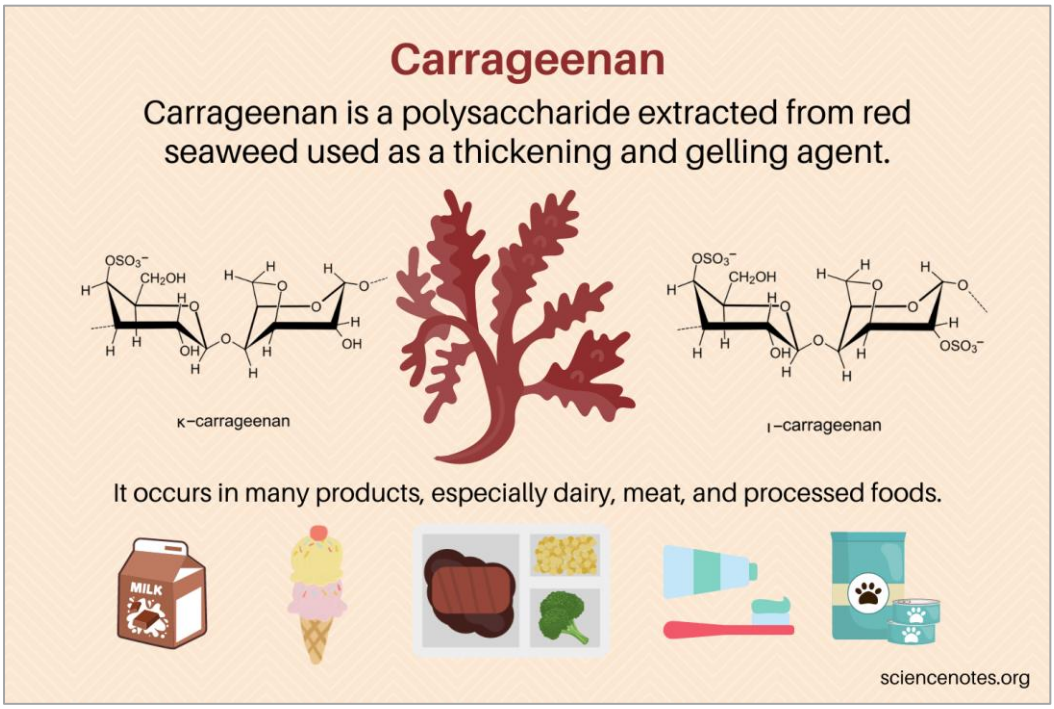


Figura 22 Carragenina, factos e aplicações

Dependendo do método e do processo de extração, a carragenina pode-se agrupar em diversos tipos, sendo os três principais a Kappa(κ), a Iota(ι) e a Lambda (λ). Destaca-se também a kappa-2 (κ -2), ou weak kappa-carragenan, um híbrido kappa/iota.

Assim, estes diferentes tipos de carragenina são provenientes das seguintes algas:

Chondrus crispus - kappa e lambda.

Kappaphycus alvarezii - maioritariamente kappa.

Eucheuma denticulatum - maioritariamente iota.

Gigartina skottsbergii - maioritariamente kappa, kappa2, alguma lambda.

Sarcothalia crispata – kappa, kappa2 e lambda.

As maiores diferenças entre estes tipos de carragenina são relativas aos grupos de sulfatos, à posição dos grupos de ésteres sulfatos e à presença ou ausência de anidro galactose. A carragenina κ tem uma percentagem de 25-30% de sulfatos de éster e 28-35% de unidades de anidro galactose. A carragenina ι tem uma percentagem semelhante de sulfatos de éster (28-30%) e 25-30% de unidades de anidro-galactose. Por sua vez a carragenina λ tem uma maior

percentagem de sulfatos de éster, de 32-39% e não contém anidro galactose. [Tabela 1] Níveis mais elevados de sulfatos de éster resultam numa menor temperatura de solubilidade e numa menor resistência do gel (quando misturado com água). [32]

Tipo de carragenina	Perc. Sulfatos de éster	Perc. Anidro-galactose	Formação de géis
Carragenina κ	25-30%	28-35%	Forma géis firmes
Carragenina ι	28-30%	25-30%	Forma géis mais flexíveis
Carragenina λ	32-39%	0%	Não forma géis

Tabela 1 Tipos de carragenina mais comuns e a sua composição

A carragenina é um dos polissacarídeos mais bioativos provenientes de algas. Estes são estudados e podem ser utilizados como ingredientes antivirais e antibacterianos sob diversos formatos. O seu mecanismo antiviral baseia-se no bloqueio da entrada de partículas virais nas células. Foram atingidos bons resultados utilizando a carragenina contra o vírus do herpes pipo 1 e 2, HIV e contra o rinovírus humano. [33]

Na farmacodinâmica (estudo fisiológico dos fármacos em organismos), há também certas carrageninas que são consideradas perigosas para o consumo humano, estas são as poligeninas e carrageninas degradadas, produzidas em laboratório a partir de carragenina "normal", através de um processo que utiliza ácidos fortes (pH ≈ 1) e elevadas temperaturas. Estas são utilizadas frequentemente como fatores pro-inflamadores em laboratório, devido à sua alta bioatividade quando degradada a uma baixa massa molecular. Estas podem produzir também pleurisia, edema de pata e ulceração em contexto de estudos em animais. [34]

2.2.1.1.1 Extração da carragenina

Os processos de extração de carragenina das algas são relativamente simples e podem ser efetuados através de dois principais métodos:

O primeiro e mais antigo que envolve a extração da carragenina para uma solução aquosa. Os resíduos são posteriormente filtrados e a carragenina extraída da solução pela secagem da solução. Este processo é considerado mais difícil e custoso do que o segundo método. [35] Porém, pode-se registar uma maior percentagem de carragenina extraída, devido essencialmente a serem necessários menos passos para obtenção do material, passos estes que levam a alguma perda de material no processo.

O segundo método envolve a utilização de soluções alcalinas, que irão dissolver os restantes componentes da alga deixando a carragenina e outros materiais insolúveis. Este material é sobretudo carragenina e celulose, que podem ser moídos e vendidos como carragenina semi-refinada.
Como a carragenina não necessita de ser recuperada de uma solução este processo é geralmente mais económico. [35]

Ao realizar a dissertação foi possível observar experiências realizadas em laboratório da Universidade do Minho para extração de carragenina. [36] Foram utilizados tanto o método de extração em solução aquosa como em solução alcalina. Assim, algumas algas foram colocadas em água considerada pura, e outras foram colocadas numa solução de água pura com 3% de Hidróxido de Potássio (KHO). Estas soluções foram usadas em volumes de 50ml para cada 1,5g de alga seca colocada.

Estes conjuntos foram então colocados num forno a 80°C por 3h. [Figura 23]

De seguida as amostras são retiradas do forno e trituradas. Estas são novamente colocadas num forno a 90°C por 1h.

Por fim as amostras são centrifugadas para retirar impurezas e os pedaços de alga da mistura que ficam precipitados no fundo.

A carragenina é então utilizada nessa forma ou é desidratada para ser utilizada posteriormente. Dependendo dos tipos de algas utilizadas, os tempos de secagem e as concentrações de soluções podem variar.



Figura 23 Colocação de algas em solução aquosa num forno para extração de Carragenina

2.2.1.1.2 Controvérsia sobre a carragenina

A carragenina tem sido tópico de debate entre pesquisadores em relação à sua toxicidade. Como referido anteriormente existem tipos perigosos de carrageninas, esta toxicidade está relacionada com a massa molecular das moléculas de carragenina, sendo as de massa mais baixa as perigosas. Estas são as poligeninas (10-20 kDa) e as carrageninas degradadas (20-40 kDa). Assim, as carrageninas foram divididas em dois grupos, as "Food-grade carrageenans" (200 kDa – 800 kDa) (ou de qualidade alimentar, regra geral referidas simplesmente como carrageninas) e as "Non-food grade carrageenans" (ou sem qualidade alimentar, muitas vezes chamadas apenas carrageninas degradadas (< 50 kDa)) criadas em laboratório através da hidrólise em ácido da carragenina [37].

.

Apesar de haver esta distinção, estudos realizados em animais indicam, que em contacto com os ácidos do estomago, parte da carragenina alimentar pode-se degradar tornando-se assim perigosa. [38]

Estudos seguintes põem em causa esses resultados e afirmam que é impossível obter carrageninas degradadas através de processos digestivos. [39]

Além disso, foi estabelecido em comissão que os produtos contendo carragenina não devem apresentar mais que 5% de carrageninas degradadas. Diversos estudos foram feitos relativamente à quantidade de carrageninas degradadas encontradas em alimentos contendo carragenina, mas os métodos de quantificação destes valores carrageninas de baixa massa molecular ainda não estão suficientemente desenvolvidos ou disponíveis, e os resultados destes estudos continuam alvo de discussão. [37]

Há também relatos de consumidores que apresentavam síndrome do colon irritável, que se refletia em diarreia, inchaços, dores de barriga e cólicas. Estes sintomas melhoraram ou desapareceram quando retiraram a carragenina das suas dietas. [41] Porém estas são evidencias anedóticas, relatos informais, onde é difícil comprovar a veracidade ou atribuir-lhes algum valor científico.

Assim sendo, há pressão por parte de vários investigadores e instituições para que se deixe de considerar a carragenina um composto seguro para o consumo. [Figura 24]

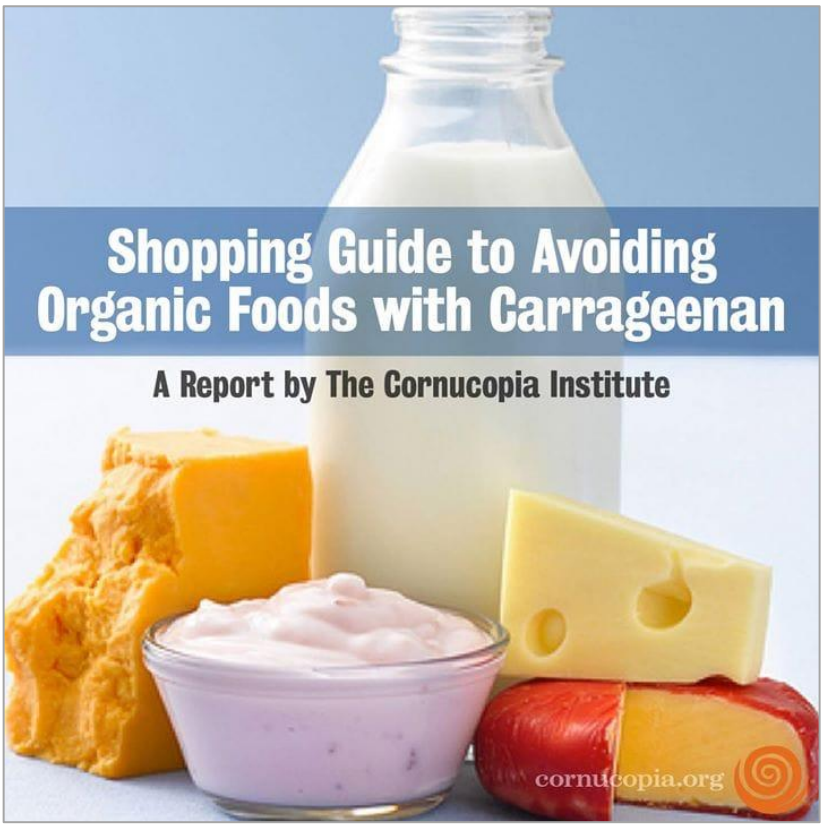


Figura 24 Organizações alertam consumidores contra uso de carragenina (neste caso Cornucopia institute) [40]

Porém, na grande maioria dos casos e instituições ela é considerada segura e é utilizada em produtos alimentares.

A comissão europeia aprova o uso de carragenina como aditivo para diversas aplicações, muitas vezes em "quantum satis" (quanto baste) [42]. Nos Estados Unidos, a Food and Drug Administration (USDA) aprova este composto como seguro para consumo.

Em 2016, devido a questões relativas ao processo de fabrico da carragenina e à preocupação relativamente aos possíveis efeitos nocivos da carragenina, a National Organic Standards Board (NOSB) votou para a sua remoção da sua lista de compostos aprovados como orgânicos. Porém em 2018, a USDA permitiu o uso de carragenina em alimentos considerados orgânicos, mesmo apesar do voto negativo da NOSB. [43]

Assim, apesar de características que fazem da carragenina um material com potenciais aplicações como substituto de plásticos, tais como as suas propriedades mecânicas, antivirais, e a sua produção e extração relativamente simples, no âmbito desta dissertação, tendo em conta a controvérsia e a falta de consenso relativamente ao possível grau de toxicidade deste material, este tornou-se menos apelativo para a criação de produtos edíveis ou em contacto com outros produtos alimentares até haver um consenso relativamente à segurança deste composto. Assim, optou-se por não utilizar este recurso para a conceção de produtos nesta dissertação.

2.2.1.2 Ágar

O ágar, ágar-ágar ou E 406, é provavelmente o ficocolóide mais acessível e conhecido pelo público, podendo ser encontrado em muitos supermercados em pequenas quantidades para utilização como substituto da gelatina. O seu nome vem do malaio *agar-agar*, nome dado à espécie de algas Gracilaria, uma fonte desta substância.

Descoberto no Japão no séc. XVII, rapidamente espalhou-se pelo sudeste asiático e tornou-se parte de várias culinárias tradicionais, como o caso do yōkan (sobremesa japonesa) [Figura 25] e do Gulaman (que se pode referir tanto a uma sobremesa ou a uma bebida típica das Filipinas, ambas utilizando ágar).

O ágar veio substituir a gelatina animal em muitos casos, já que pode ser consumida por praticantes de religiões, culturas e estilos de vida que não permitem o consumo da gelatina animal (como por exemplo muçulmanos ou veganos). E também porque possui um ponto de fusão mais elevado de 85°C comparativamente à gelatina animal que geralmente ronda os 35°C. [44]

Esta à semelhança da carragenina é extraída de algas vermelhas e o processo de cultivo e de extração do agar-agar é semelhante ao da carragenina.

É também de salientar que, ao contrário da carragenina, não há indícios de que o ágar possa causar problemas de saúde se consumido corretamente e sem excessos.



Figura 25 Exemplo da sobremesa tradicional japonesa Yokan à base de Ágar-ágar

2.2.1.2.1 Utilizações

Atualmente o ágar é utilizado como gelificante sobretudo na criação de gelatinas, mas é também utilizado como meio de cultivo para plantas in vitro, meio de cultivo e experiências no ramo da microbiologia, como fertilizante orgânico, em algumas aplicações médicas e dentárias especificas como molde ou gel, e, há também criação de bioplásticos à base de ágar (geralmente em pequena

escala), por vezes dentro da indústria alimentar [45], e outras aplicações para substituição do plástico fóssil.

Por vezes o agar ser misturado com glicerina e até com resíduos alimentares ou de frutas, de modo a reaproveitar estes resíduos e dar-lhes uma nova utilidade sob a forma de um bioplástico. [46][47]

2.2.1.3 Alginato

O alginato, algina ou acido algínico é um polissacárido, mais especificamente um ácido poliurónico, presente nas paredes e no interior das células de algas castanhas como também na cápsula celular de alguns micro-organismos, sob a forma de sais (de Sódio, Cálcio e Magnésio) sendo posteriormente extraído das algas e utilizado em diversas indústrias. Este pode constituir entre 20% e 60% da massa seca da alga, geralmente rodando os 40%. [48]
É considerado biocompatível, não-tóxico e seguro para o consumo, e não foram encontrados problemas de saúde em humanos devido ao seu consumo, mesmo em doses relativamente altas por períodos de tempo prolongados. [49]

Na lista de Emulsionantes, estabilizantes, espessantes e gelificantes, o ácido algínico é conhecido por E 400 na sua forma base, em sais como outros elementos pode ser conhecido como Alginato de sódio E 401; Alginato de potássio E 402; Alginato de amónio E 403; Alginato de cálcio E 404 e E 405 Alginato de propilenoglicol. Todos estes possuem propriedades e aplicações semelhantes ao acido algínico base e são todos geralmente denominados simplesmente por alginato.

2.2.1.3.1 Produção de algas para extração de alginato

São utilizadas diversas espécies de algas castanhas para a extração de alginato sendo que a ocorrência de cada tipo de algas na natureza irá variar consoante o local e as condições que este apresenta. [Figura 26]

As algas mais utilizadas atualmente na produção de alginato são as Macrocystis pyrifera e as Ascophyllum nodosum (esta última presente em Portugal). A grande maioria das algas utilizadas para produção de alginato são recolhidas na natureza.

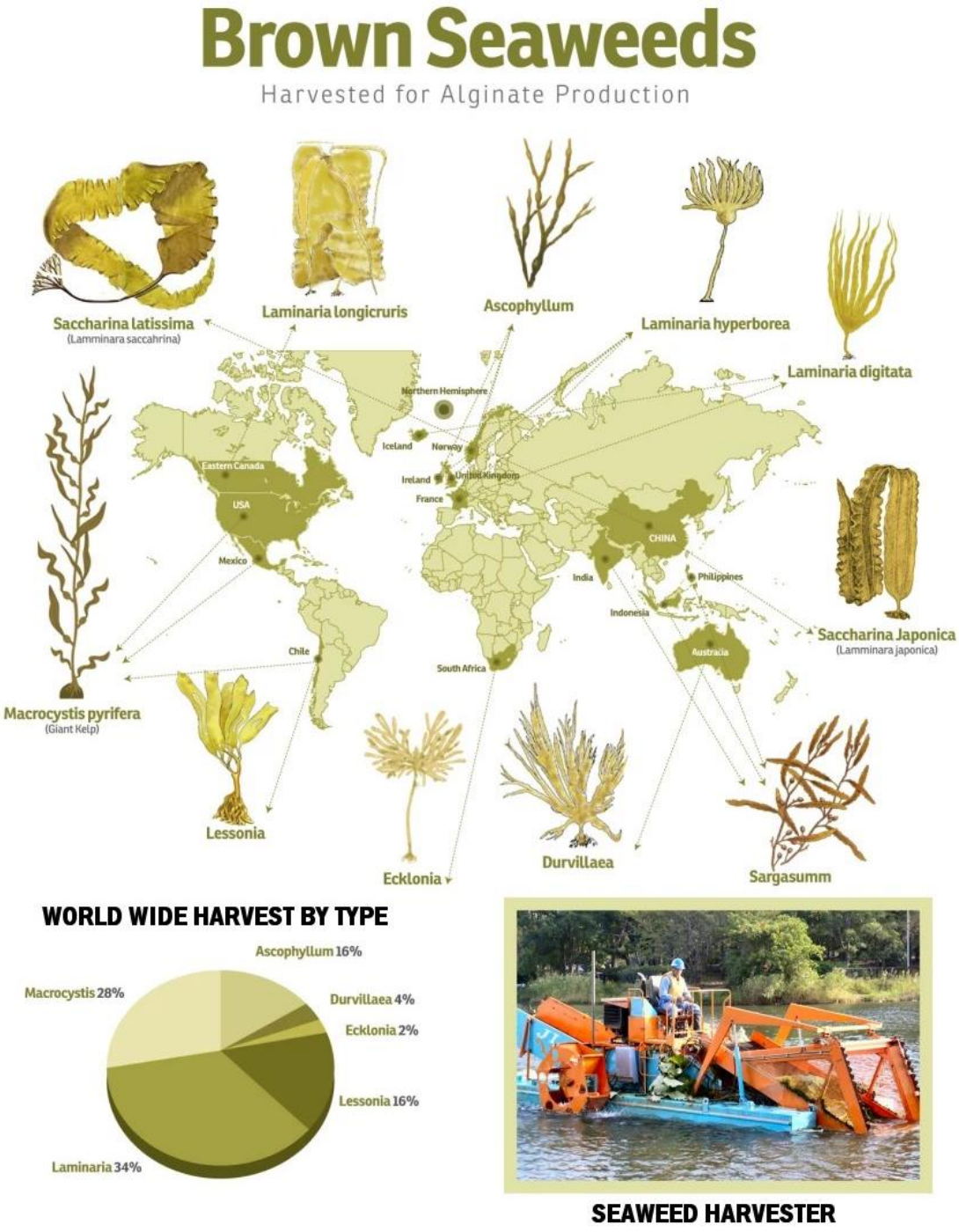


Figura 26 Algas utilizadas para a produção de alginato no mundo

Outras espécies revelantes para esta finalidade e que por vezes são cultivadas e em grandes quantidades são as Alária e as Laminárias (presentes em Portugal) estas últimas representando cerca de 29% de todas as algas cultivadas mundialmente. Porém, no caso das Laminárias, estas geralmente são cultivadas com o fim de ser utilizadas como alimento, sobretudo nos países asiáticos. O excedente de algas resultante é que então é utilizado para a produção de alginato.

As algas mais utilizadas para a produção de alginato crescem em águas frias, até 20°C, já que contêm maior percentagem de alginato que as algas de águas mais quentes. As águas turbulentas também favorecem a maior produção de alginato, o que é natural visto que o alginato é o responsável pela estrutura e resistência da alga. [48] [19]

Um dos problemas associados ao cultivo das algas castanhas, como referido anteriormente (em Revisão da literatura - Exploração atual - Métodos de obtenção de macroalgas), é o facto da sua reprodução ser sexuada o que regra geral faz com que sejam necessárias operações (geralmente realizadas em terra) para assegurar a produção de uma nova geração de algas para a colheita seguinte, que para além de as tornarem menos acessíveis para o cultivo por requererem algum know-how, estas operações também aumentam os custos do cultivo.

Para a criação de alginato de grande qualidade e propriedades controladas são também utilizados microrganismos, como as bactérias Azotobacter vinelandii, Azotobacter Chroococcum e certas Pseudomonas. Estes organismos criam cápsulas de alginato ao seu redor com propriedades mais facilmente modificáveis e com menos variabilidade do que as algas (onde diferentes secções da mesma alga podem conter alginatos de composições bastante diferentes). Estes microrganismos são uma fonte viável de alginato para áreas como a medicina onde custos mais elevados por um produto de qualidade são aceitáveis. [50]

2.3 Alginato, aplicações e propriedades

2.3.1 Aplicações

O alginato é provavelmente o ficocolóide com as mais diversas aplicações em diferentes áreas. Na área dos aditivos alimentares, à semelhança dos restantes ficocolóides é utilizado como espessante e estabilizador em bebidas substitutas do leite, gelatinas, molhos, cervejas etc. Outra aplicação é a criação de esferas, geralmente de modo a criar imitações de ovas (caviar falso).

É utilizado também na indústria dos cosméticos como espessante e retentor de líquidos (por exemplo ajuda a manter a cor de batom na superfície da pele).

O alginato é também utilizado como aglutinante na criação de varetas de solda em conjunto com silicato de sódio.

Na indústria têxtil é utilizado como fixador de pigmentos, e na indústria do papel é utilizado como revestimento. Nesta área, empresas como a Notpla já utilizam o alginato como revestimento de cartões para o contacto de transporte de alimentos.

É utilizado também na indústria médica, bioquímica e dentária em várias aplicações, onde provavelmente a mais comum é na criação de moldes dentários, para isso é utilizada uma massa de alginato especifica (devido aos aditivos que porta) que é colocada na boca do paciente. Esta seca rapidamente e cria assim um molde (fêmea) onde de seguida é colocado gesso para a criação do molde da dentição. [Figura 27]

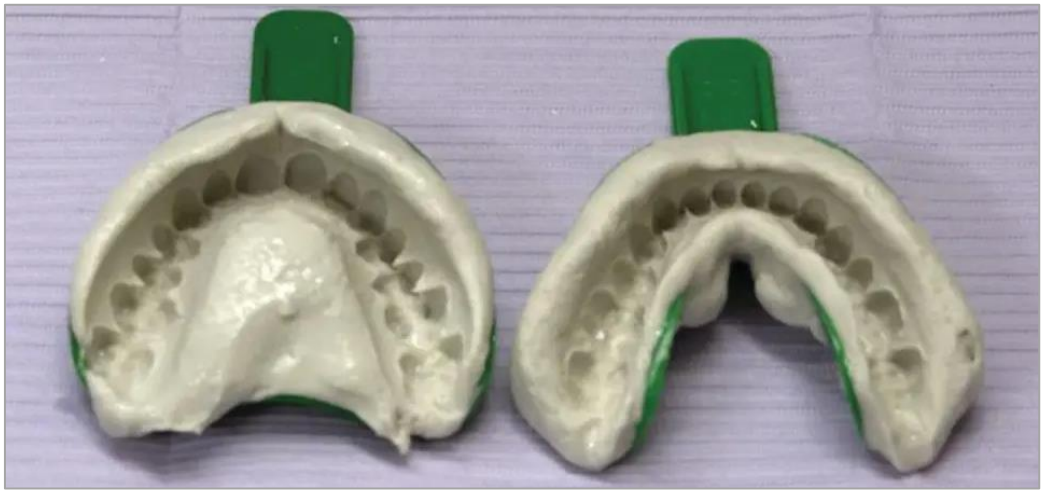


Figura 27 Utilização de alginato para a criação de moldes dentários

Esta capacidade de produzir moldes também torna esta massa de alginato popular em outras áreas como na escultura.

Outra utilização comum do hidrocolóide na área da medicina é na criação de ligaduras otimizadas para aplicação em feridas com libertação moderada de líquidos. Também é utilizado como revestimento para medicamentos, drogas e implantes devido à sua biocompatibilidade e por vezes devido à sua hidrofilia. Também é usado na criação de meios inertes para armazenamento de culturas microscópicas na área da investigação.

Também já é utilizado na área das embalagens e conserva de alimentos. Por exemplo, é utilizado com revestimento de produtos frescos como carnes, de modo a prolongar a sua validade. E é utilizado sob a forma de filme solúvel, como saquetas de bebidas à base de leite, chá e café solúvel.

Novas aplicações como as da empresa Notpla, entre as quais estão saquetas de molhos (como ketchup), pipetas de azeite, "bolhas" de água edíveis mostram novos caminhos futuros para onde a aplicação do alginato se pode estender.

Porém muitas aplicações do alginato ainda estão na sua fase inicial de exploração e entrada no mercado. Entre estas está a criação de alternativas aos plásticos provenientes de recursos fósseis. Esta aplicação foi considerada uma das mais promissoras e o foco de estudo desta dissertação.

2.3.2 Composição e propriedades do Alginato

Este composto é formado por monómeros Manurolina e Guluronila, conectados entre si por ligações glicosídicas formando assim um copolímero. Cada cadeia pode ser constituída unicamente por manurolina (M), unicamente por guluronila (G) ou então ser composta por blocos homogéneos que integram os dois monómeros (MG) [Figura 28]. A proporção de cada monómero constituinte do alginato irá variar consoante o tipo de alga utilizado [Figura 29], pela secção da alga utilizada, pela sazonalidade, local de cultivo e pelo processo de extração do alginato, podendo estas variáveis dar origem a materiais com caraterísticas diferentes.

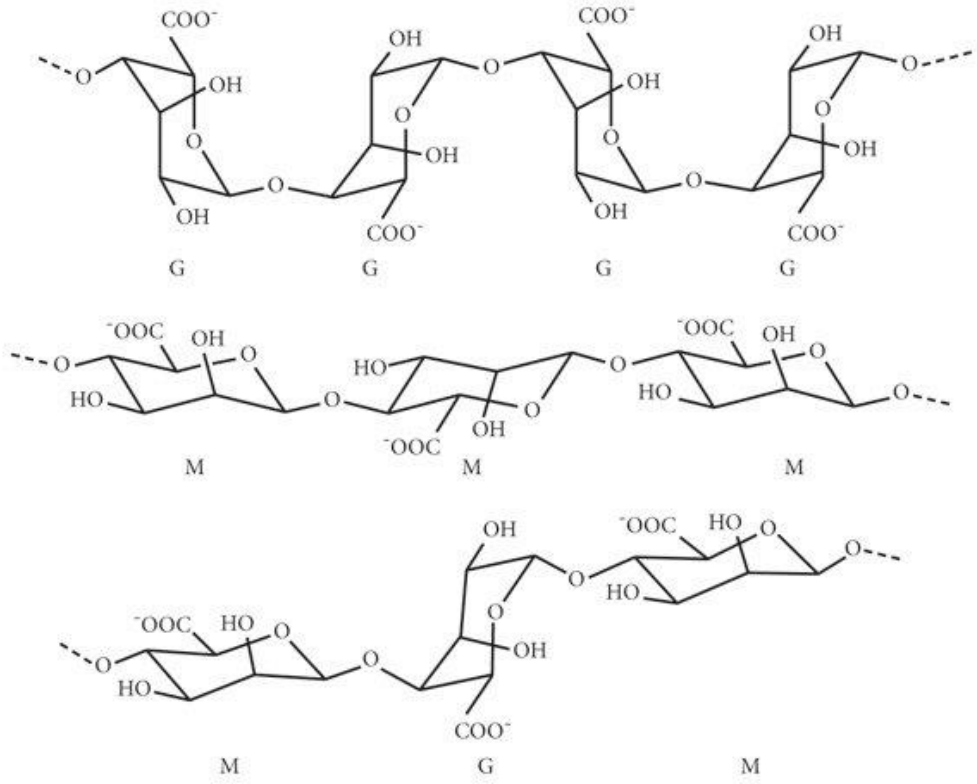


Figura 28 Cadeias de blocos G, cadeias de blocos M e cadeias MG, constituídas pelos dois tipos de blocos.

Alginate	M_w (kDa)	PI	F_G	F_M	F_{GG}	F_{GM}	F_{MM}	F_{MGM}	F_{GGG}	$N_{G>1}$
D. potatorum	163	1.76	0.32	0.68	0.20	0.12	0.56	0.07	0.16	6
M. pyrifera	177	1.94	0.41	0.59	0.21	0.20	0.40	0.18	0.17	5
L. hyperborea	200	2.23	0.67	0.33	0.56	0.11	0.23	0.08	0.52	13

[1] Molecular weight (M_w) and polydispersity index (PI = M_w/M_n) were determined from SEC-MALLS. Sequence parameters were calculated from ^{1}H-NMR spectra. F_G and F_M denotes the fraction of guluronic and mannuronic acid, respectively. Fractions of dimers and trimers of varying composition are denoted by two and three letters, respectively.

Figura 29 Fração de blocos G e M no alginato proveniente de diferentes tipos de algas

Os alginatos em geral são moléculas rígidas devido aos seus açúcares com anéis de seis membros e à rotação limitada ao redor das ligações glicosídicas. As repulsões electroestáticas entre as cargas dos grupos na cadeia polimérica contribuem ainda mais para a rigidez da estrutura.

A resistência mecânica do copolímero depende também da composição do alginato, sendo as cadeias GG as que proporcionam melhores propriedades, seguidas das MM e finalmente pelas cadeias heterogéneas MG. [51]

2.4 Métodos de extração do alginato

De modo a compreender melhor o alginato como material, foi analisado como este é extraído. O objetivo do processo de extração de alginato a partir das algas, é a obtenção de alginato de sódio, seco e em pó, que depois pode ser utilizado para diversos fins.

O processo de produção de alginato em pó, a partir da sua forma natural nas paredes celulares da alga, consiste nos três seguintes passos: Extração do alginato da alga e dissolução em solução aquosa; Filtragem da solução separando-a do resto do material da alga; E obtenção do alginato a partir da solução; [19] Porém dentro desta lógica há vários diferentes processos para obter o alginato, e várias técnicas auxiliares que visam otimizar o processo, torna-lo mais amigo do ambiente ou melhorar as propriedades do alginato resultante.

Irão ser analisados várias processos para extração de alginato, quer processos convencionais quer métodos mais amigos do ambiente. De seguida serão comparadas as vantagens de desvantagens de cada um destes processos. [Tabela 2]

2.4.1 Método convencional de extração de alginato

2.4.1.1 Extração do alginato da alga e dissolução em solução aquosa

O processo começa pela transformação dos sais algínicos insolúveis (alginatos de cálcio e magnésio) presentes nas pareces celulares das algas, em sais solúveis (alginato de sódio, ou menos comum, alginato de potássio) [48], dissolvê-lo em água e remover os resíduos da alga através de filtragem, para de seguida passar-se à seguinte fase de extração do alginato da solução aquosa. [19]

Como é necessário separar as moléculas de alginato do tecido da alga, esta é geralmente é pré tratada, com lavagem, secagem (se necessário) e moagem em pequenas partículas para facilitar os processos seguintes.

É utilizado um agente alcalino, ou um agente ácido (geralmente ácido clorídrico, porém está a ser investigada a alternativa do ácido cítrico) de modo a quebrar as paredes celulares da alga e a eliminar os catiões Ca^{2+} e Mg^{2+} do alginato, transformando os sais de alginato em ácido algínico.

Este processo também remove alguns compostos indesejados, como polifenóis e polissacarídeos facilmente degradáveis (como por exemplo fucanas (*fucoidans*).

De seguida, estes pedaços de alga tratados são misturados a uma temperatura predeterminada juntamente com carbonato de sódio por aproximadamente duas horas, quando o alginato de sódio se terá dissolvido, dando origem a uma pasta espessa. [52]

Geralmente o processo de extração usa 2%(w/v) carbonato de sódio a temperaturas entre os 20 e os 100°C. A temperatura e o pH da solução irão influenciar a percentagem de alginato extraído da alga, como também as propriedades do alginato, tais como a sua viscosidade, massa molar e rácio de blocos M/G. Os efeitos da temperatura na extração do alginato irão também variar consoante a espécie de alga utilizada, por isso, a temperatura da solução e o seu pH serão otimizados consoante as propriedades desejadas do alginato, e consoante a matéria-prima a ser utilizada.

2.4.1.2 Filtragem da solução separando-a do resto do material da alga

A pasta espessa de alginato dissolvido resultante contem ainda as partes da alga que não foram dissolvidas, principalmente celulose. Estes resíduos serão separados da solução de alginato através de filtragem, para isso, a solução de elevada viscosidade é diluída numa grande quantidade de água. Depois de diluir a solução esta passa por um filtro. Porém, muitos dos resíduos não dissolvidos são finos e rapidamente obstruem o filtro. Assim é necessário utilizar um auxiliar de filtração tal como a diatomita (ou terra diatomácea), esta mantém as partículas finas insolúveis longe dos poros do filtro ajudando na filtração. Porém, este auxiliar de filtração é caro, podendo aumentar significativamente os custos da operação.

Outro método utilizado para este fim é a utilização de ar sob pressão. O ar é introduzido na mistura enquanto esta é diluída e misturada em água. As bolhas de ar finas juntam-se às partículas não solúveis. A mistura fica a repousar, e as bolhas de ar vão subindo lentamente levando as partículas residuais com elas. Esta mistura de ar e partículas é removida do topo da solução que de seguida é bombeada através do filtro. Assim é obtida a solução de alginato livre dos resíduos insolúveis.

2.4.1.3 Extração do alginato da solução aquosa

A extração do alginato da solução pode ser feita de várias maneiras. O método atualmente mais utilizado pela indústria envolve a adição de um solvente orgânico, geralmente álcool (etanol) à solução de alginato. Como o alginato de sódio é insolúvel em álcool este vai-se precipitando em conjuntos semelhantes a fibras. Estas são recolhidas através de filtração ou centrifugação e posteriormente secas e moídas formando assim o material desejado, Alginato de Sódio em pó. [52]

Provavelmente a maior desvantagem deste processo é a necessidade de utilizar um solvente como o etanol que, apesar ser reaproveitado na sua maioria, aumenta significativamente aos custos de produção. Assim existem outros métodos que pretendem evitar a utilização destes solventes.

Um método alternativo envolve a adição de Cloreto de Cálcio à solução de Alginato de sódio, que irá formar Alginato de Cálcio que é insolúvel. Para isto a solução terá de ser misturada com cuidado de modo permitir a formação de fibras de alginato de cálcio, caso contrário toda a solução transformar-se-ia num sólido gelatinoso insolúvel.

Estas fibras podem ser recolhidas, limpas, secas e por vezes moídas para serem utilizadas para diversos fins. Porém, o alginato de cálcio não é solúvel sendo que pode não ser o material indicado para diversas aplicações. [52]

Assim é comum, as fibras de alginato de cálcio após recolhidas e limpas, serem colocadas em ácido diluído formando ácido algínico que ainda retém as propriedades fibrosas do alginato de cálcio. Estas podem ser facilmente prensadas retirando grande parte da água e formando uma pasta, que de seguida, num misturador próprio, com a adição de carbonato de sódio, dão origem a alginato de sódio. [19] Este alginato de sódio passará então por uma extrusão, secagem e moagem dando origem ao material final pronto a ser utilizado.

Por fim também é possível fazer a adição de ácido clorídrico à solução de Alginato do sódio, precipitando o alginato sob a forma de ácido algínico. Semelhante ao Alginato de cálcio, este pode ser recolhido e utilizado desta forma, porém, como não é solúvel e assim impróprio para muitas utilizações, muitas vezes é-lhe adicionado Carbonato de Sódio dando origem ao Alginato de Sódio desejado. [52] [Figura 30]

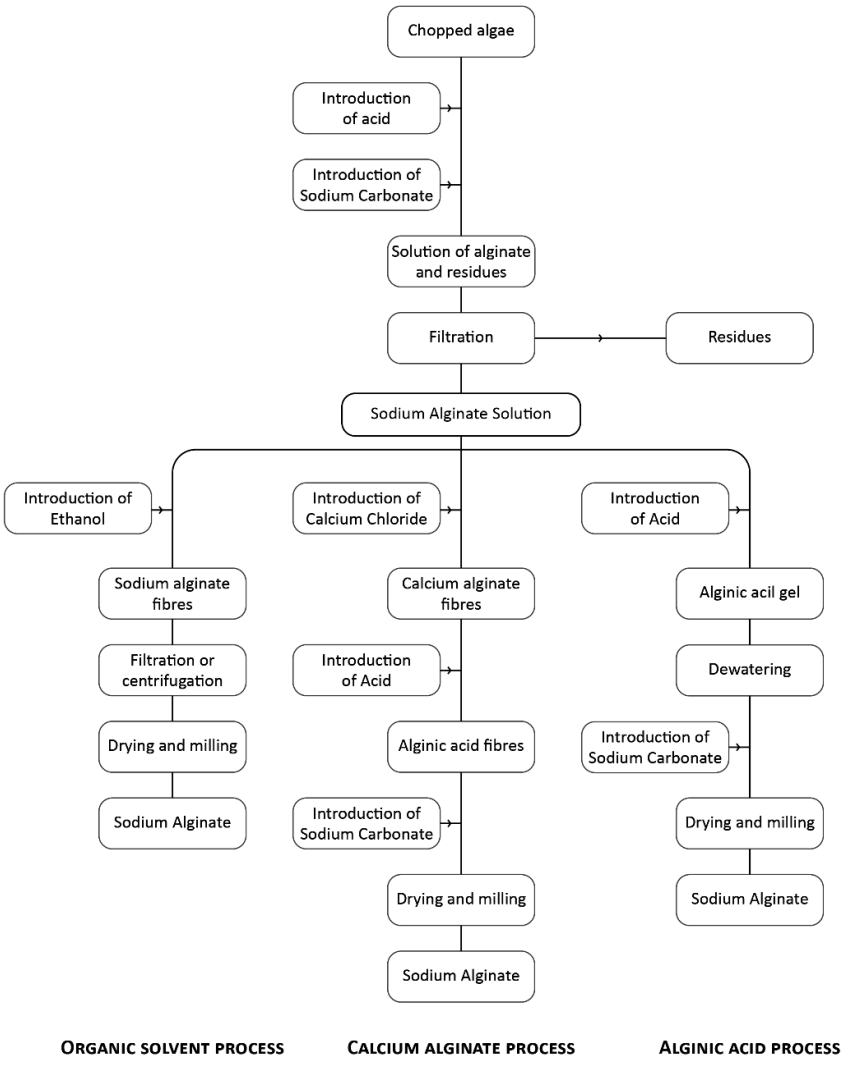


Figura 30 Métodos tradicionais para extração do alginato

2.4.2 Métodos alternativos e verdes para a extração de alginato

Com a preocupações relativas à sustentabilidade e à proteção do meio ambiente, certas tecnologias verdes foram criadas ou aplicadas à extração de alginato. Entre estas estão a extração assistida por ultrassons, extração assistida por micro-ondas, extração assistida por enzimas, extração assistida por extrusão.

2.4.2.1 Extração assistida por ultrassons

Quanto à extração assistida por ultrassons esta é através de sonicação, utilizando as condições ideais (de um pH12, através da utilização de Na2CO3, um com um rácio de carga de alga de

1:100, por 40 min com um ultrassom a 25 kHz, 150 W), a taxa de extração de alginato atingiu os 54,06% [53], porém este processo é bastante sensível em relação ao pH. Este método tem as vantagens de necessitar de pequenas quantidades de solvente, ser um processo amigo do ambiente, fácil de operar e de ter uma elevada taxa de extração [54]. Tem, porém, como desvantagens o custo extra do equipamento necessário e é necessária maior investigação para demonstrar os benefícios deste processo. [52]

2.4.2.2 Extração assistida por micro-ondas

A extração assistida por micro-ondas já utilizada para extrair certos compostos de materiais naturais, é também considerada um dos processos de extração mais eficientes comparando com os processos de extração convencionais. Neste método de extração são utilizadas micro-ondas de modo a aquecer o solvente mais rápida e eficientemente. É também teorizado que o calor gerado pelas micro-ondas evapora a água no interior das células da alga, o que leva à rutura da parede celular auxiliando a extração dos compostos intracelulares como o alginato.
Num estudo por Yuan Yuan e Duncan Macquarrie [55], as micro-ondas foram utilizadas em três partes. Inicialmente na desidratação das algas, nesse caso Ascophyllum nodosum, a 80-94°C por 24minutos em ambiente de vácuo. De seguida num pré-tratamento com ácido clorídrico a 90°C por 15minutos. E por fim no processo de extração com carbonato de sódio a 100°C por 10minutos. Quando o alginato foi extraído juntamente com a recolha de fucanas, foi registada uma taxa de extração de 18,24% com uma massa molecular de 75kDa. Sem a recuperação das fucanas a extração foi de 23,13% com um aumento da massa molar do alginato para 195kDa. [55].

Outro estudo mais recente por Torabi [56] explorou o impacto da temperatura, tempo de extração, potência das micro-ondas e rácio de carga de algas na taxa de extração de alginato da alga Nizimuddinia zanardini com o auxílio deste método. A melhor taxa de extração foi de 31,39%, que foi obtida através de um pré-tratamento das algas a 67°C com micro-ondas de 400W e uma carga de biomassa de 1:30(w/v) por 19minutos.

Neste estudo o aquecimento por micro-ondas só foi utilizado no pré-tratamento com Ácido clorídrico a um pH de 1. [56] As vantagens deste processo são ser um processo amigo de

ambiente, o aquecimento rápido e a extração rápida. Já as desvantagens envolvem a possível dificuldade em aplicar este processo a grande escala. [52]

2.4.2.3 Extração assistida por enzimas

Extração assistida por enzimas. Este é um processo que envolve enzimas que reagem com certos substratos encontrados nas algas, mas que não interajam com os alginatos. As enzimas celulases e protéases são as mais utilizadas na extração de alginato e outros polissacarídeos das algas, já que elas interagem com a celulose e com proteínas (respetivamente).

Borazjani em 2017 [57] realizou extração de alginato a partir de Sargassum angustifolium com recurso a enzimas. Concluiu-se aí que a extração de alginato assistida por enzimas reduz significativamente a quantidade de proteínas e polifenóis presentes na solução de alginato em comparação com o obtido através somente do tratamento com ácido diluído (0.1 M HCl, pH 2, 65 ◦C, 3 h, 3 vezes).

Porém a massa molecular do alginato derivada deste processo foi reduzida de 557 kDa para 356 kDa. [57]

Num estudo mais recente realizado por Chigozie Okolie [58], este comparou os processos de extração de alginato assistido por ultrassons, por micro-ondas e por enzimas ao processo convencional das algas Ascophyllum nodossum.

Neste estudo a extração assistida por enzimas revelou produzir a maior quantidade de alginato, não se verificaram diferenças significativas no rácio de M/G nos alginatos e, ao contrário do estudo referido anteriormente, foi registada uma massa molecular superior (170 kDa) no alginato extraído com auxílio de enzimas, do que através do método convencional (103 kDa com 0.01 M HCl, 70 ◦C, 3 h, 3 vezes). Destaca-se também que neste estudo a menor massa molecular e menor percentagem de alginato extraído registou-se no processo de extração assistido por micro-ondas. [58]

Os benefícios deste método envolvem o ser um processo amigo do ambiente, não tóxico e rápido. Porém as suas desvantagens são o facto de as enzimas serem sensíveis às condições em que são utilizadas e, sobretudo, ao custo acrescido das enzimas o que faz com que este processo não seja promissor para a extração de alginato, a não ser que ocorram aumentos da produtividade ou uma redução dos custos associados a este processo. [52]

2.4.2.4 Extração assistida por extrusão

A extração assistida por extrusão consiste num processo termomecânico bastante utilizado para produzir alimentos com elevado teor de amido.

Este processo já foi bastante investigado para a produção de esferas de alginato de cálcio (processo brevemente mencionado acima na "Extração do alginato da solução aquosa ") e na criação de material à base de alginato para a impressão 3D. Devido às características de uma extrusora, através deste processo é mais fácil controlar variáveis como a temperatura e já que as extrusoras têm capacidade de trabalhar com materiais de alta viscosidade é possível reduzir a quantidade de solventes utilizados comparativamente ao processo tradicional.

Em estudos de Sugiono Sugiono [59] [60], foi extraído alginato de sódio das algas Sargassum cristaefolium com assistência de tecnologia de extrusão. [Figura 31] Comparando os resultados deste processo com os da extração convencional de alginato, a extrusora foi utilizada aquando da adição de Carbonato de Sódio substituindo o tanque onde ocorreria a reação. As condições a que a operação foi realizada, com a temperatura, a taxa de carga de algas, a velocidade de alimentação da extrusora e o pH foram investigados. A maior percentagem de alginato extraído registado foi de 45,54%, a massa molar máxima foi de 217,94 kDa. O rácio de M/G registado foi de 0,29, indicando uma grande percentagem de blocos G neste alginato, indicando ser de elevada qualidade para certas aplicações. [59] [60]

Porém neste estudo não foi realizada uma extração de alginato a partir da mesma matéria-prima (alga), portanto não é fácil determinar se este rácio baixo de M/G se deve ao processo de extração assistida por extrusão ou se está relacionado com a espécie de alga utilizada. Assim, este processo tem como vantagens a elevada taxa de alginato sólido extraído, a possibilidade de utilizar menos solvente e uma boa mistura dos componentes, solventes e reagentes adicionados. Porém a falta de mais dados e investigação torna difícil compreender os efeitos dos parâmetros geométricos (ex: parafusos de extrusão) e de controlo (ex: temperatura) quando este processo é aplicado em grande escala. [61]

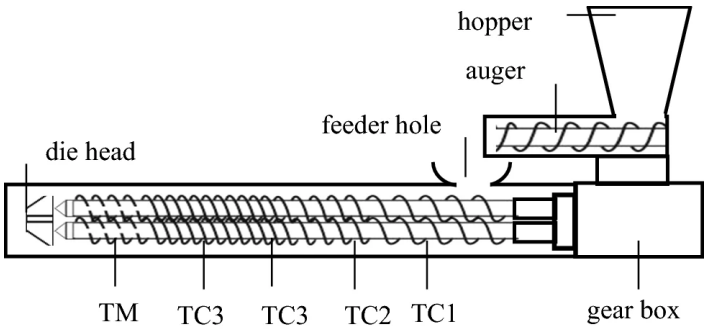


Figura 31 Diagrama da extrusora utilizada neste estudo

2.4.2.5 Extração por líquido pressurizado

Este método envolve elevadas temperaturas (50°C a 200°C) e pressões (50atm a 150atm) para rapidamente (5min a 15min) extrair compostos sólidos ou semissólidos. Este método tem sido investigado para a extração de certos compostos bioquímicos de algas, como antioxidantes [62], compostos antivirais [63], fucanas [64] e carragenina [65]. [52]

Uma das vantagens deste processo é o uso de menores quantidades de solventes, a rapidez do processo, o facto de poder ser automatizado e ser considerado um processo amigo do ambiente. [63] [52]

A utilização dos resíduos da extração de alguns destes compostos para a produção de alginato (naturalmente quando estes são extraídos de algas castanhas) pode reduzir a quantidade de resíduos produzidos por este processo e tornar o mesmo mais economicamente sustentável. Entre as desvantagens estão as altas temperaturas geralmente envolvidas no processo que podem levar à rutura das longas cadeias de alginato, o que pode diminuir a sua qualidade e dificultar a interação com catiões. [66]

2.4.3 Comparação dos diversos processos

De modo a criar um produto de alginato sustentável será necessário também utilizar um processo de obtenção de alginato a partir de algas mais amigo do ambiente. Assim, uma utilização de menores quantidades de solvente sem afetar a quantidade de alginato obtido e as suas propriedades mecânicas seria o ideal.

Foram assim colocados numa tabela as vantagens e desvantagens de cada um destes processos [Tabela 2].

Processos	Vantagens	Desvantagens
Convencionais		
Extração de Alginato de Sódio	Menos passos necessários; Elevada quantidade de alginato obtida; Boas propriedades reológicas;	Uso de maiores quantidades de solvente orgânico; Uso de maiores quantidades de água;
Extração de ácido algínico	Uso de menos quantidades de solventes; Menor custo;	Mais processos necessários; Menor quantidade de alginato extraído;
Extração por Alginato de Cálcio	Uso de menores quantidades de solvente; Menor custo;	Mais processos necessários; Propriedades mecânicas do alginato resultante inferiores;
Com moagem fina	Aumento da área de superfície; aumento do rácio de reação/extração; Tempo de extração mais reduzido;	Uso de mais energia; Pode afetar a massa molecular do alginato:
Com imersão em formaldeído	Bom enfraquecimento das células; Remove pigmentos; Remove fenólicos;	Uso de químicos tóxicos; Necessário tratamento de resíduos; Maior tempo de processamento;
Verdes (para extração de alginato de sódio)		
Extração assistida por ultrassons	Elevada taxa de extração; Necessidade de menores quantidades de solvente; Processo amigo do ambiente; Processo fácil de operar; Rapidez da extração;	Custo dos equipamentos extra necessários; Necessidade de mais investigação que demonstre os benefícios deste processo;
Extração assistida por micro-ondas	Aquecimento rápido; Rapidez da extração; Processo amigo do ambiente;	Dificuldade de aumentar a escala deste processo; Possível redução da quantidade de alginato obtido e da sua massa molecular;
Extração assistida por enzimas	Processo amigo de ambiente; Rapidez da extração; Processo não tóxico;	Custo elevado das enzimas; Enzimas sensíveis às condições da extração;
Extração assistida por extrusão	Boa mistura dos componentes utilizados; Elevada taxa de alginato sólido extraído; Necessidade de menores quantidades de solvente;	Falta de investigação relativamente a este processo;
Extração por líquido pressurizado	Necessidade de menor quantidade de solvente; Rapidez da extração; Possibilidade de automatizar o processo; Processo amigo do ambiente;	Custos associados às elevadas temperaturas e equipamento caso utilizado em pequena escala; Possivelmente propriedades mecânicas inferiores; Falta de investigação;

Tabela 2 Vantagens e desvantagens dos processos de extração de alginato (Com base na tabela de [52])

Os processos “verdes” de extração de alginato parecem promissores, entre estes destacam-se:
- A Extração assistida por enzimas. Com o avanço da tecnologia e diminuição dos custos associados a este processo, este pode ser o ideal caso se comprovem que as propriedades mecânicas do alginato não são negativamente afetadas por este processo.

- A extração assistida por ultrassons – A extração por ultrassons, já que alem de necessitar de menores quantidades de solvente, também apresenta uma maior taxa de extração de alginato, que além dos benefícios económicos, faz também com que seja um processo com menor impacto de emissões de CO2 por quantidade que alginato extraído. [54]

2.4.3.1 Outras melhorias para extração mais sustentável

Além do uso de tecnologias auxiliares, como a extração assistida por ultrassons ou enzimas, existem outras variáveis que devem ser consideradas para reduzir o impacto ambiental da extração de alginato.

A secagem das algas após colhidas, para sua preservação até à sua utilização para a transformação em alginato, geralmente consome uma grande quantidade de energia.

O aproveitamento de luz solar e utilização de energias renováveis para este fim, ou a criação de estações de extração de alginato perto dos locais de cultivo de algas, de modo a não ser necessária a secagem para preservação destas em podem ajudar a reduzir o impacto ambiental do alginato [54].

Também a utilização de um processo alternativo à extração por solvente orgânico (como por exemplo pelo método de extração de Alginato de Cálcio, ver [Figura 30]), ou, optando por este método, a utilização de Etanol ao invés de álcool isopropílico (por vezes utilizado) como solvente orgânico no processo de extração, procurando uma elevada taxa de reaproveitamento deste, ajuda a tornar o processo mais sustentável [54].

2.5 Filmes de alginato e aditivos

Para a criação de filmes de alginato que possuam certas propriedades desejadas, pode ser recomendada, ou necessária a introdução de aditivos que visem melhorar as propriedades deste.

2.5.1 Adição de Catiões

Os aditivos mais utilizados para a criação de filmes de alginato são os catiões divalentes ou trivalentes, principalmente o Cálcio (Ca2+) sob a forma de Lactato de Cálcio ou Cloreto de Cálcio. Além dos monómeros que compõem o alginato referidos anteriormente, as cadeias que estes formam têm ainda a propriedade vantajosa de se reticularem (fazerem uma ligação cruzada) na presença de catiões multivalentes (como é o caso do catião divalente mais utilizado para este fim, Ca2+). Estas ligações são instantâneas e têm como resultado um gel com propriedades altamente reguláveis. O resultado destas ligações é a junção de dois blocos de cadeias diferentes através do catião formando uma estrutura denominada de caixa de ovo ("egg box" em inglês) [Figura 32].

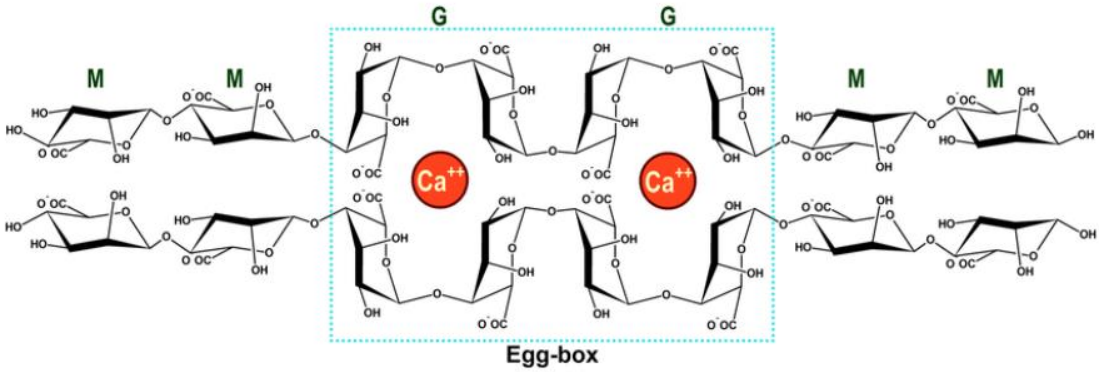


Figura 32 Ligações caixa de ovo entre o alginato e os iões divalentes

Estas ligações aumentam marcadamente com o maior número de cadeias poliméricas formadas por blocos G presentes no alginato. As cadeias com maior prevalência de blocos M, e em especial MG, não criam tantas ligações, já que estas têm uma estrutura molecular mais lisa, com menores espaços para o catião ocupar, necessitando de maiores concentrações de catiões para criar novas estruturas.

As sequências alternadas (MG) foram consideradas incapazes de criar junções do mesmo modo que os blocos G, já que as ligações com os blocos MG criam mudanças abruptas na direccionalidade local, dando origem a irregularidades nas cadeias e assim, diminuindo o módulo de Young de filmes com esta composição (relativamente a outras estruturas de alginato com ligações a catiões).

Assim, a maior concentração de cadeias constituídas unicamente por monómeros G está relacionada com a maior rigidez e resistência mecânica de filmes [51][Figura 33]. A adição de catiões também torna o alginato insolúvel, e aumenta a impermeabilidade ao vapor de água. [67]

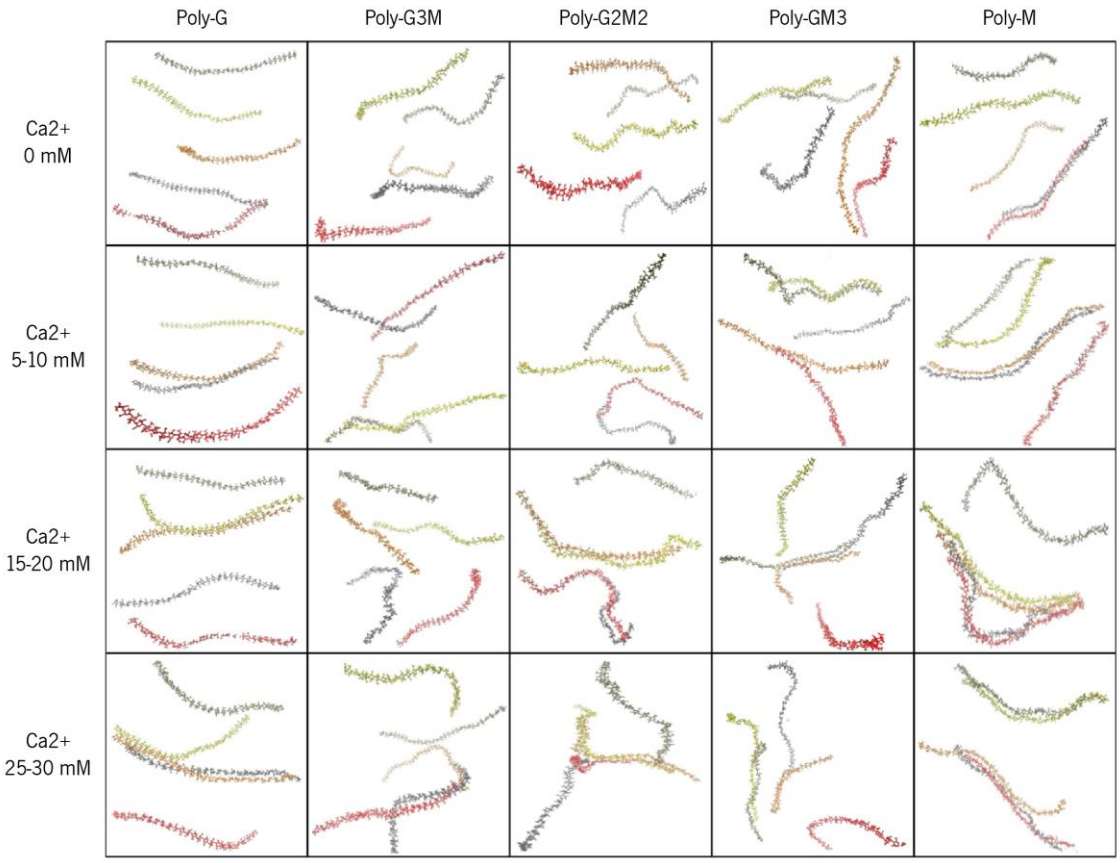


Figura 33 Simulação computacional da associação de 5 cadeias de alginato numa solução de 10g/L. Variando os grupos G e M, e as percentagens de Cálcio.

2.5.2 Montmorillonita

Montmorillonita é um aditivo argiloso cuja natureza expansível, capacidade de troca de catiões, tamanho de partículas reduzido e grande área de superfície são as suas características mais notórias. [Figura 34][68]

Adicionado a filmes de alginato visa melhorar a resistência mecânica, e aumentar a impermeabilidade dos filmes de alginato face ao vapor de água. Pode ser adicionado sob a forma de argila ou nano partículas. [67]

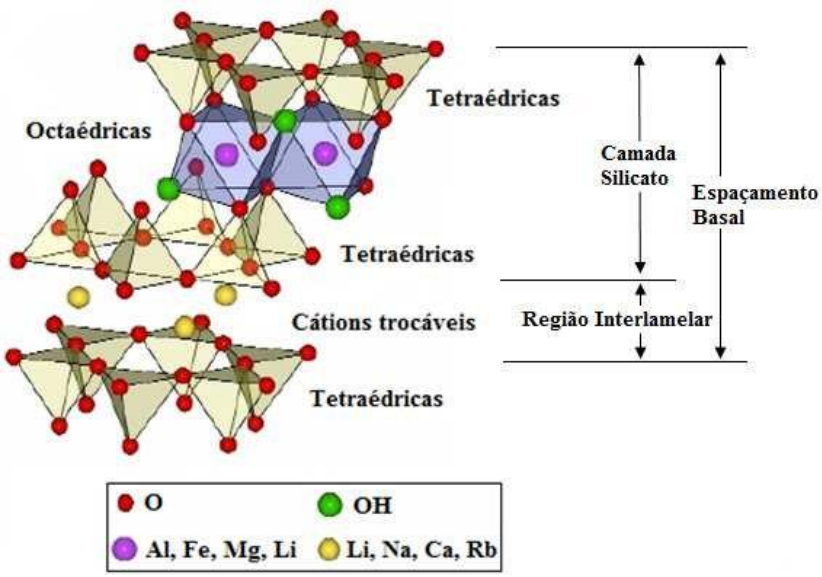


Figura 34 Geometria molecular da montmorillonita

Este composto é um material argiloso geralmente extraído das argilas de Bentonita. É assim de origem natural, relativamente barato, abundante e de fácil aumento de produção, já que estas argilas podem conter uma percentagem de montmorillonita acima de 70%. [68] [69] É também, em pequenas quantidades considerado seguro para consumo (até para crianças, em menores quantidades). [70]

2.5.3 Microfibras de celulose

As Microfibras de celulose também são um aditivo utilizado para melhorar as propriedades dos filmes, nomeadamente a resistência mecânica a esforços como a tensão. Estas têm as vantagens de serem materiais de origem natural e biodegradáveis na natureza. Além disso são já um material popular como aditivo em diversos materiais.

2.5.4 Glicerol

O glicerol (C3H8O3) ou porpanotriol é um composto orgânico que está presente em todas as gorduras e óleos animais e vegetais em formas combinadas. Também é constituinte das membranas celulares de todas as células animais e vegetais sob a forma de fosfolipídios.

O seu nome vem do grego γλυκός (glykos) que significa “doce” ou até “açúcar”, já que esta substância tem um sabor adocicado. [Figura 35]

O glicerol pode ser obtido através de vários processos, maioritariamente pela transformação de óleos animais e vegetais. É também conhecido por ser um subproduto de certas indústrias como a do biodiesel, que ronda 10% dos compostos produzidos. [71]

Este também pode ser obtido a partir de certas microalgas que armazenam glicerol em grande abundância, como por exemplo as Dunaliella tertiolecta. [72]

É considerado seguro para o consumo humano e é utilizado em aplicações na área alimentar e farmacêutica como solvente, adoçante e espessante.

É utilizado em anticongelantes para automóveis e em fluidos de sistemas hidráulicos.

É também ingrediente em cosméticos, sabões, licores, tintas, lubrificantes, colas. É utilizado para manter tecidos flexíveis, e importante para esta dissertação, é utilizado como um plasticizante em diversas aplicações. [73]

Assim, o uso do glicerol como um aditivo ou componente de um filme de alginato, pode conferir características benéficas tornando o filme mais plástico e de melhor funcionalidade para certas aplicações. [73]

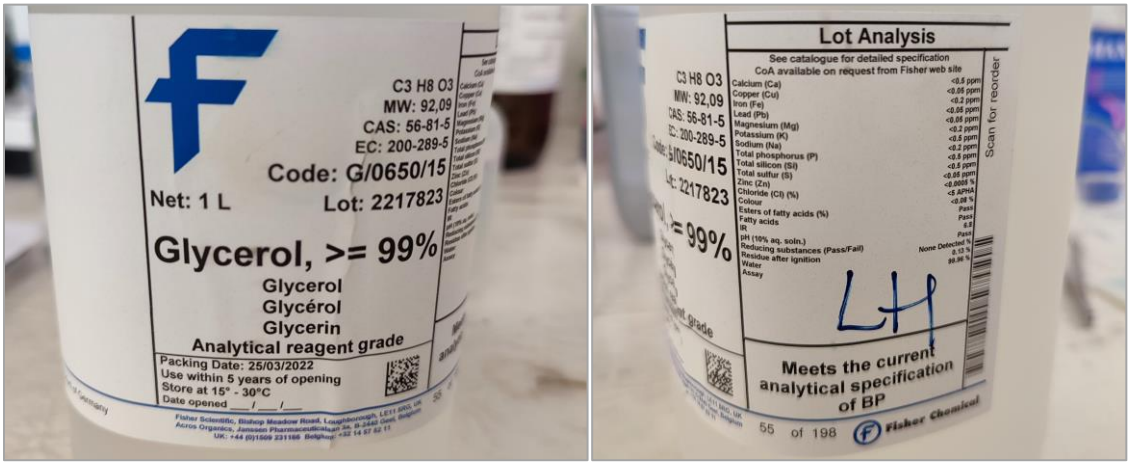


Figura 35 Rótulo da embalagem de glicerol utilizado posteriormente em atividade experimental

2.5.5 Aditivos diversos

Entre aditivos aplicados em filmes de alginato utilizados para diversos fins estão os lípidos como o óleo de milho e o azeite são utilizados de modo a diminuir as perdas de água.

Quanto à prevenção do surgimento de bactérias é utilizada a nisina. Ácidos orgânicos são utilizados nomeadamente nas carnes para inibir o surgimento de patogénicos, e em particular, a prata-montmorillonita, o sorbato de potássio e óleos essenciais (como de erva-cidreira, orégãos, tomilho, alecrim, canela, alho etc.) são utilizados como aditivos antimicrobianos de modo a estender o prazo de validade dos produtos.

Os óleos essenciais também são utilizados como antioxidantes para retardar a oxidação dos lípidos. [67] [74]

2.5.6 Vantagens do alginato na criação de bioplásticos

As propriedades vantajosas do alginato, nomeadamente a formação de estruturas reticuladas com a adição de catiões, destaca-o dos outros ficocolóides. A fácil personalização das propriedades do material, e as diversas propriedades vantajosas e possibilidades que o efeito da adição de catiões oferece, fazem com que este geralmente seja o ficocolóide preferencial para a criação de bioplásticos e outros materiais alternativos.

A adição de catiões, além de aumentar a rigidez e a resistência à tensão do material, ao atuar rapidamente, também permite a criação de filmes quando uma solução de alginato interage com outra rica nestes catiões, como por exemplo, de cálcio. Podendo-se assim criar líquidos encapsulados em filmes simples e rapidamente. Este processo é chamado de esferificação, e já é utilizado tanto na indústria alimentar, por exemplo na criação de caviar e ovas falsas, como na área da medicina, criando rapidamente meios estáveis para colocação e armazenamento de amostras. Um projeto que se destacou e se tornou algo popular nas redes sociais foram as “esferas de água edíveis” da Ohoo, que consistem em água encapsulada num filme de alginato, que pode ser tanto descartado (por ser biodegradável) como consumido na sua totalidade. Estas pretendem ser uma alternativa às garrafas de água comuns de plástico. O vídeo promocional no Youtube (em Julho de 2022) contava com mais de 25 milhões de visualizações, já no Facebook contava com 92 milhões. [Figura 36]



Figura 36 Produto Ooho da Notpla, alternativa a garrafas de plástico

2.6 Outros bioplásticos e materiais biodegradáveis

Apesar da grande maioria dos plásticos serem produzidos para embalagens, e os bioplásticos ainda serem uma pequena minoria entre estes, existem já alternativas renováveis a estes plásticos produzidos a partir de combustíveis fósseis. Assim, serão analisados alguns destes materiais alternativos de modo a perceber as características que diferenciam estes dos plásticos convencionais, mas também do Alginato, e também de modo a estudar materiais que possam complementar o uso do alginato e desempenhar outras funções num produto para as quais o alginato não é apropriado.

Em alternativa aos plásticos oriundos de combustíveis fósseis, e face aos problemas de poluição ambiental derivados do longo ciclo de vida dos polímeros não-biodegradáveis utilizado em grande escala, foram desenvolvidos diversos polímeros biodegradáveis e/ou de base biológica, como o PLA, o PBS, o PHA, o PBAT, misturas à base de amido e filmes à base de celulose. Apesar de haver diferenças entre todos estes materiais, o PLA foi escolhido para ser analisado em maior profundidade devido a ser bastante utilizado na produção de embalagens, por ser um dos polímeros biodegradáveis mais conhecidos pelo público, e por ser considerado uma alternativa viável aos polímeros "tradicionais" à base de petróleo em diversas aplicações.

2.6.1 PLA

O PLA ou Ácido Polilácteo é um polímero termoplástico de origem natural, derivado da fermentação de açúcares de fontes como o milho, a cana de açúcar ou a tapioca. [Figura 37] Do ponto de vista de emissões de CO2, (maioritariamente relativas à energia consumida para a sua produção, portanto variável com as fontes de energias utilizadas), e opções de fim de vida, o PLA consegue ser superior a polímeros oriundos do petróleo, e este processo pode ainda ser aprimorado. [75]

O PLA surgiu e já serve como uma alternativa mais amiga do ambiente aos plásticos "tradicionais", para aplicações comerciais como por exemplo no ramo das embalagens. Outra aplicação célebre deste material é a sua utilização como matéria prima para manufatura aditiva (especialmente em sistemas de FDM / FFF) conhecida geralmente por impressão 3D. Além disso, o PLA é uma material disponível no mercado a um preço competitivo, ligeiramente superior a outros polímeros tradicionais.[76]

Também a possibilidade em utilizar esta matéria prima através de processos e equipamentos já utilizados pelas indústrias na criação de produtos com outros polímeros em massa (como por exemplo moldação por injeção), fazem com que substituição de outras matérias primas pelo PLA seja simples e pouco dispendiosa, e assim, a procura por este material aumentou consideravelmente. [77]

Apesar do PLA ter a grande vantagem em relação aos plásticos sintéticos à base de petróleo mais comuns, de ser biodegradável, este ainda assim, requer condições especiais para que isso aconteça, sendo que um despejo não controlado ou até o enterro de produtos de PLA no solo, como por exemplo numa compostagem caseira, não reúne as condições necessárias para uma degradação rápida do PLA, podendo assim levar anos para se decompor.

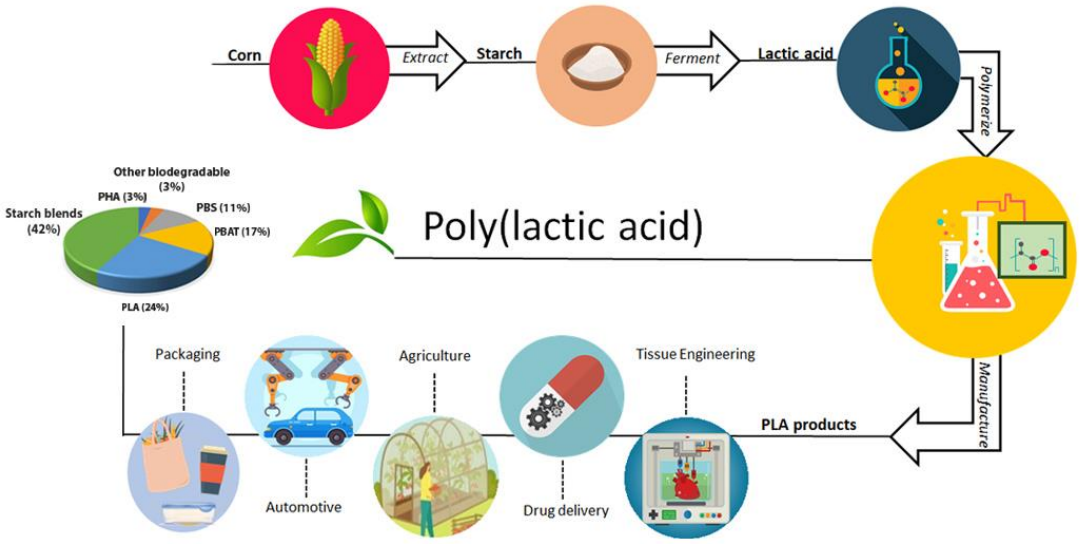


Figura 37 Diagrama da produção e aplicação de PLA

Assim, problemas verificados com outros plásticos degradáveis (como filmes de polietileno) são também potenciais problemas para o PLA.

Logo, apesar do PLA ser compostável este não deve ser livremente descartado, e mesmo havendo maneiras de acelerar um pouco a biodegradação do PLA na natureza através de copolimerização, mistura com compostos ácidos ou proteínas, os métodos preferenciais para o fim de vida do produto continuam a ser a compostagem (industrial) e/ou a reciclagem. [78]

Em 2015 um relatório do Programa Ambiental das Nações Unidas intitulado de *"Biodegradable Plastics and Marine Litter. Misconceptions, Concerns and Impacts on Marine Environments"* (ou em português Plásticos biodegradáveis e lixo marinho. Conceções erradas, preocupações e impactos nos ambientes marinhos) veio alertar para os problemas anteriormente referidos, relativos ao uso generalizado de produtos rotulados como biodegradáveis.

Nesse relatório referem que a biodegradação completa de alguns plásticos rotulados como biodegradáveis, ocorre apenas em certas condições que raramente, ou nunca, são alcançadas em ambientes marinhos. Sendo que alguns polímeros requerem compostagem industrial e exposição prolongada a temperaturas superiores a 50°C para se desintegrarem. Relativamente ao PLA em específico, destacam que apesar das suas origens biológicas, a sua degradação é bastante lenta

em ambientes naturais, e necessita de estar sujeito a compostagem industrial para a sua biodegradação completa. [Figura 38]

Além disso também há evidencias, se bem que limitadas, de que rotular produtos como sendo biodegradáveis aumenta a inclinação do consumidor a fazer um despejo mais "despreocupado" do produto, o que pode ser perigoso no caso de produtos só são biodegradáveis em condições artificiais especificas. [79][80]

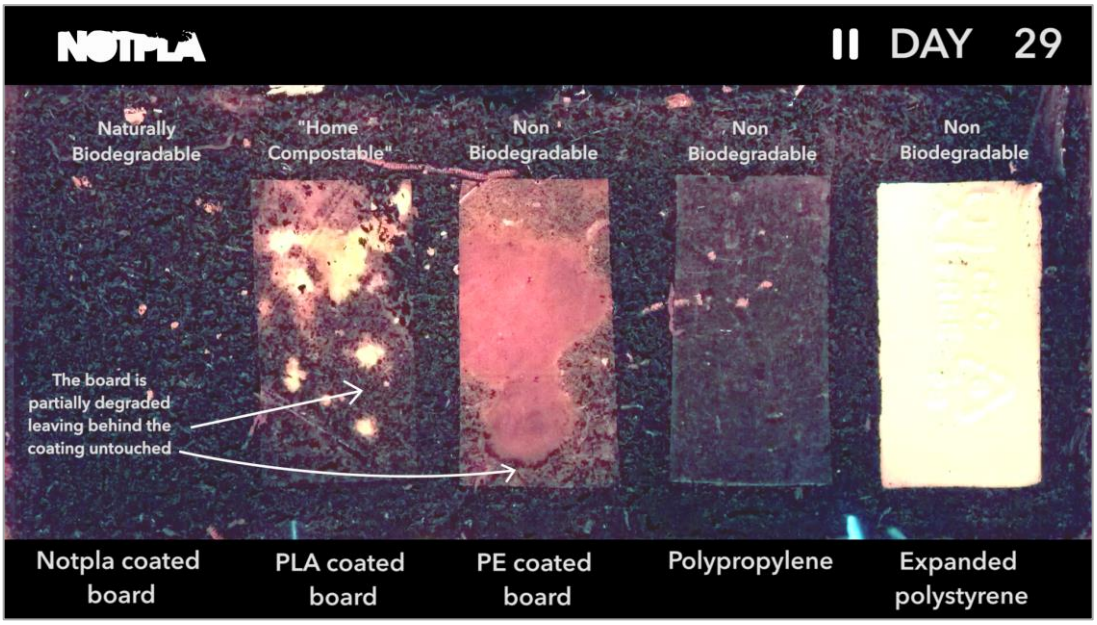


Figura 38 Notpla argumenta que em embalagens com coating de PLA, por vezes considerados compostáveis em casa "o cartão é parcialmente degradado deixando o revestimento intacto"

De qualquer modo, tendo em conta as vantagens do PLA e as suas diversas aplicações, estima-se que a utilização deste continue a crescer, e é uma excelente alternativa a outros polímeros oriundos do petróleo em diversas aplicações. Porém, as preocupações ambientais relativas ao uso de produtos PLA criam espaço para materiais totalmente degradáveis em ambientes naturais como o caso dos filmes de alginato (e outros materiais).

Além disso, outras diferentes propriedades do alginato, como os diferentes processos de fabrico disponíveis (em comparação ao PLA), ou a possível criação de produtos edíveis também criam oportunidades para a aplicação deste material face ao PLA.

2.6.2 PHA

O PHA – Polihidroxialcanoato, é um biopolímero produzido pela fermentação de carbonatos por certos microrganismos bacterianos como o Cupriavidus necator. O PHA, além de propriedades hidrofóbicas desejadas para várias aplicações é também biodegradável e certificado como compostável em casa. [Figura 39}

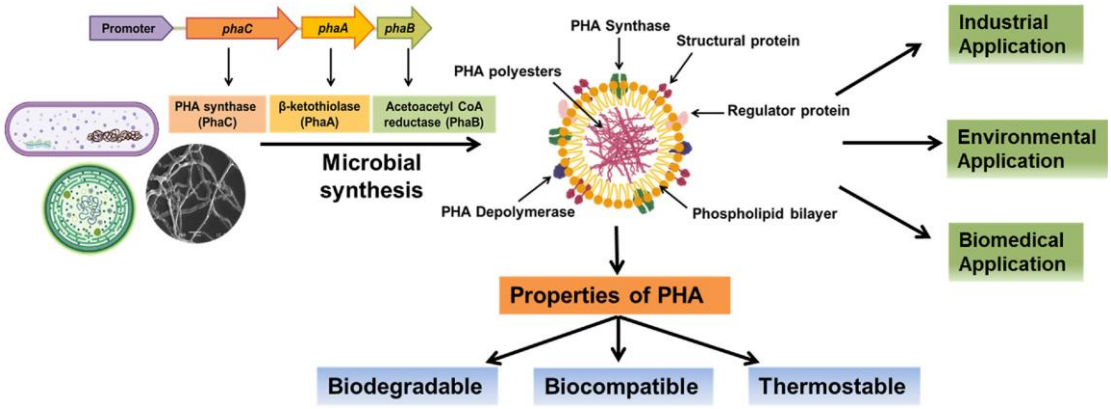


Figura 39 Síntese, propriedades e aplicações do PHA

Assim, é ideal para diversas aplicações e é utilizado como um composto na criação filmes junto com outros polímeros ou em revestimentos de embalagens de cartão.

Uma grande vantagem deste material é que pode ser utilizado em misturas com outros polímeros em processos de fabrico convencionais, como extrusão e moldação por injeção.

Quanto à desvantagem principal deste material é que atualmente é entre 20% e 80% mais caro que os plásticos convencionais.

Um dos maiores custos relativos à produção deste material advém dos carbonatos utilizados como matéria-prima (alimento) para a criação deste polímero pelos microrganismos.

Curiosamente, uma das soluções possíveis para reduzir estes custos é a utilização de massa orgânica algal (já que é de rápido crescimento, especialmente a massa algal microscópica). Quando possível, esta pode ser uma opção interessante para a utilização de desperdícios de massa orgânica resultantes do processo de extração de alginato.

Outra desvantagem deste material é o facto de estes filmes não serem altamente transparentes, mas geralmente translúcidos, geralmente apresentando uma cor amarelada e com uma transmissibilidade luminosa variável, que não atinge os 90% de transmissibilidade. [81]

Porém, avanços na investigação deste material e de diversos aditivos que melhorem as propriedades óticas e mecânicas deste, que podemos considerar que ainda é uma novidade no campo dos bioplásticos, e ainda uma redução dos custos associados, e este pode a vir a ser um material extremamente útil e ideal para diversas aplicações para as quais hoje em dia não é adequado.

2.6.3 Celulose

Á semelhança do alginato, a celulose é polissacarídeo de origem natural. Este é composto por um só monómero de glicose. Esta é a molécula orgânica mais abundante no mundo, formando em média cerca de 50% da madeira das arvores, sendo a maioria da celulose extraída de polpa de madeira.

É de destacar que Portugal é um produtor significativo de celulose e de produtos à base de celulose, nomeadamente o papel. [Figura 40]

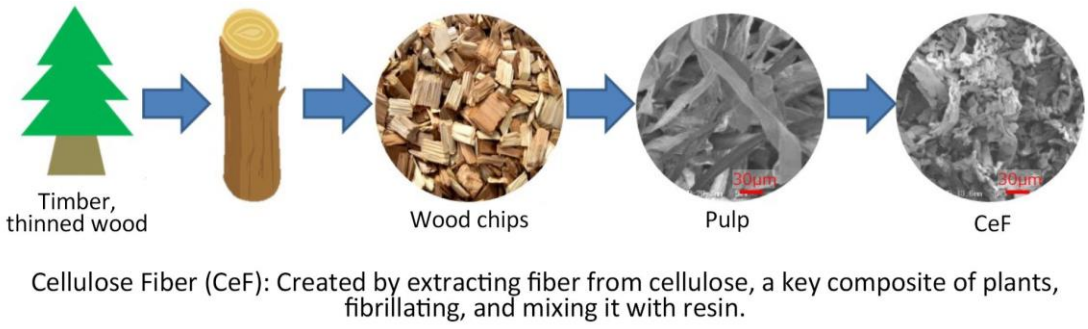


Figura 40 Obtenção de celulose

Além da aplicação mais comum da celulose, o papel, existem vários materiais semelhantes aos plásticos convencionais à base de celulose. Destes materiais, provavelmente o mais conhecido e um dos mais antigos é o celofane. Apesar de existirem filmes descritos como celofane à base de petróleo, o celofane natural é constituído unicamente pela regeneração da celulose a partir da

viscose. Este material, conhecido pela sua aplicação em embrulhos de rebuçados, cria vincas com facilidade e não é muito resistente à água.

Outros materiais semelhantes aos plásticos tradicionais é o acetato de celulose. Este material forma-se pela reação de uma polpa de celulose branca putrificada com ácido acético e anidrido acético em contacto com ácido sulfúrico. à semelhança do celofane, existem vários produtos comercializados pelo nome de acetato que na realidade são filmes de polímeros à base de petróleo (geralmente PET ou PVC).

De modo a criar materiais substitutos dos plásticos tradicionais, empresas como a Futamura, histórica produtora de celofane, aprimoraram os seus métodos de produção e aditivos para a criação de produtos com melhores propriedades para outras aplicações.

Assim, a NatureFlex, subsidiária da Futamura, desenvolve filmes à base de celulose regenerada com propriedades variáveis, nomeadamente permeabilidade a gases (capacidade de criação de embalagens de atmosferas modificadas), permeabilidade ao vapor de água, resistência mecânica, resistência à humidade, metalização etc. Assim, produzem filmes ideais para diversos tipos de aplicações desde embalagens para café, chá, chocolate e até produtos frescos como legumes.

Os filmes NatureFlex têm certificados de compostagem pelos standards europeus EN13432, como também para compostagem em casa OK compost HOME - TUV Austria. Este certificado de "compostável em casa" é importante, já que indica que o produto é biodegradável a temperaturas mais baixas que as presentes em sistemas de compostagem industrial, isto é, em condições mais similares às encontradas em ambientes naturais. Além disso, vários filmes NatureFlex, como os filmes NK, estão aprovados para biodegradação em ambientes marinhos pela ASTM. [Figura 41]



Figura 41 Certificados dos produtos NatureFlex

Apesar das diversas propriedades vantajosas, podendo ser ideal para várias aplicações para substituir os plásticos convencionais, comparando com o alginato, a maior diferença é este tipo

de filmes não serem edíveis. Também, apesar de empresas como a NatureFlex apenas utilizarem madeira proveniente de plantações certificadas como sustentáveis, o rápido crescimento das algas e a possibilidade de serem cultivadas no mar, onde a capacidade de expansão é enorme e ainda por explorar, não havendo assim necessidade de utilizar área terrestre para o seu cultivo, ou utilizar outros recursos como água doce e fertilizantes, são atualmente uma vantagem do alginato em relação à celulose. [82]

Porém, como já referido anteriormente, as algas também possuem grandes quantidades de celulose, e estas podem também vir a ser utilizadas como uma fonte de celulose. De especial interesse para esta dissertação está a utilização dos resíduos resultantes dos processos de extração de alginato das algas para produção de celulose, com estudos obtendo taxas de extração entre 26% e 39% de celulose nos resíduos da extração de alginato de Saccharina latissima. [83]

2.6.4 Papel Kraft

O papel kraft, também à base de celulose, é um material, muito utilizado em embalagens já que é o tipo de papel mais resistente (kraft em alemão significa Poder ou Força) e consiste num processo barato se realizado em grande escala e disponível de aplicar a madeiras de diferentes espécies e tipos de árvores. Assim este método é utilizado em aplicações como sacos de compras, sacos de embalagens industriais, papel de embrulho etc. [84]

É criado através do processo de sulfato ou processo Kraft que envolve a transformação da madeira em polpa de madeira (maioritariamente constituída por celulose) este processo envolve a utilização de água, hidróxido de sódio e sulfato de sódio para separar a lignina da celulose. [84] Apesar de criar um material bastante resistente, este processo tem as desvantagens de necessitar de um elevado investimento inicial, as elevadas temperaturas necessárias para o processo. e a baixa percentagem de extração de polpa. [85]

É um processo tradicionalmente conhecido por libertar odores desagradáveis, geralmente sentidos nas redondezas destas indústrias. [85] Também a poluição das águas com compostos de enxofre reduzidos, como sulfeto de hidrogénio, metil mercaptano, sulfeto de dimetilo e dissulfeto de

dimetilo foram, e continuam a ser libertados por empresas que realizam este processo. [86] É de salientar já existem soluções para estes problemas, tais como a queima dos gases libertados, e o reaproveitamento dos químicos utilizados neste processo é dos mais altos de todos os processos de tratamento de polpa, com uma recuperação de 97%. [87]

O papel Kraft pode ser laminado ou revestido com polímeros ou resinas para se tornar mais resistente à humidade, podendo desse modo aguentar ambientes de elevada humidade e, quando húmido, retém até um terço da sua resistência mecânica relativamente a quando se encontra seco. [84] Porém é de destacar que muitos dos revestimentos utilizados em embalagens e contentores kraft (como muitos plásticos de origem fóssil) não são biodegradáveis, tornando o produto não compostável, não biodegradável e possivelmente danoso para o meio ambiente. [Figura 42]



Figura 42 Pictogramas de uma diretiva europeia relativos á inclusão de plástico em produtos de uso único. Este é comum em vários produtos de kraft que contêm revestimentos de plásticos não biodegradáveis.

2.7 Comparação do alginato com os outros diferentes biopolímeros

De modo a comparar os diferentes materiais analisados e de modo a compará-los a alguns polímeros convencionais utilizados para criar filmes, as propriedades destes foram ordenadas em tabelas. [Tabela 4][Tabela 3] [Referências: LDPE [88]; OPP [89][90]; PLA [91][92]; PHA [93][94]; NK [95][96]; Kraft [97][98]; Alginato [99][100];

Material	**Extrusão**	**Resistência á tração**	**Modulo Elasticidade**	**Transmissibilidade de oxigénio**
LDPE	Sim	8.00 - 22.0 MPa	0.140 - 0.480 GPa	2000 – 6820 cc/m²/day
OPP film	Sim	150 - 290 MPa (MD e TD)	2.00 - 3.60 GPa	1800 cc/m²/day (OPP coex)
PLA	Sim	8.00 - 103 MPa	50Mpa - 13,8 GPa	130 - 1450 cc/m²/day
PHA	Depende	40MPa	3,5GPa	Baixo (dependente da mistura)
Celulose Natureflex NK	Semelhante	70Mpa-125Mpa	600MPa - 1,2GPa	5 cc/m²/day
Papel Kraft	Semelhante	15MPa - 80MPa	2GPa - 20 Gpa (geralmente 5GPa)	Depende do coating; Dificuldade em selar o produto
Alginato	Não	Até 280MPa	3,8kPa - 2,65GPa	Muito baixo

Tabela 4 Comparação entre polímeros convencionais, os materiais analisados e filmes de alginato [88]-[100] (parte 1)

Material	**Resistência á água**	**Biodegradável em ambiente natural**	**Edível**
LDPE	Elevada (0.01 % absorção máxima de água)	Não	Não
OPP filme	Elevada (polímero hidrofóbico)	Não	Não
PLA	Elevada (por vezes hidrofóbicos)	Não	Não
PHA	Elevada (por vezes hidrofóbicos)	Sim	Não
Celulose Natureflex NK	"Boa" (inf. do produtor)	Sim	Não
Papel Kraft	Dependente do Coating	Sim (Dependendo do coating)	Não
Alginato	Geralmente hidrofílico ou até solúvel – Depende dos aditivos	Sim	Sim

Tabela 3 Comparação entre polímeros convencionais, os materiais analisados e filmes de alginato [88]-[100] (parte 2)

Em comparação com os outros biopolímeros analisados, a propriedade que mais rapidamente se destaca é o facto de o alginato ser edível. Esta característica proporciona tipos de aplicações diferentes que não são possíveis de conseguir com outros biopolímeros.

Comparando com outros polímeros considerados por vezes considerados biodegradáveis e compostáveis, mas apenas em condições industriais (como o PLA), podemos ver que o alginato os supera sendo que é compostável em casa e que se degrada rapidamente na natureza e em ambientes marinhos.

Por fim, o alginato destaca-se pela positiva por ser produzido a partir de algas marinhas que não ocupam espaço terreste nem necessitam de água doce para o seu crescimento.

Segundo empresas de produtos de alginato, este possui propriedades mecânicas e físicas ideias para diversas aplicações, porém, para além dos componentes moleculares do alginato, as propriedades do material resultante também serão influenciadas pelo método e por diversas variáveis da produção. Fatores como a percentagem de alginato na solução, a presença de catiões, o pH da solução, o tempo de desidratação da solução, os aditivos adicionados etc.

Também o método de fabrico dos filmes irá influenciar as propriedades do mesmo. A grande maioria dos métodos de fabrico utilizados para a criação de produtos de alginato são diferentes dos utilizados para a criação de produtos e filmes poliméricos convencionais (por exemplo, não é possível criar um filme de alginato através de uma extrusão convencional).

Geralmente estes envolvem a criação de uma solução de alginato em água, na qual também podem ser adicionados aditivos. Depois, a solução é espalhada sobre uma superfície e é seca de modo a criar um filme, ou então, esta solução entrará em contacto com uma outra solução que contém iões divalentes ou trivalentes de modo a rapidamente criar uma estrutura insolúvel.

Estas inúmeras variáveis tornam difícil estabelecer quantitativamente um valor fixo das propriedades dos bioplásticos de alginato, sobretudo porque de cada vez que um material deste tipo é criado, ele é realizado de um modo diferente, seja com aditivos diferentes, catiões diferentes e em diferentes concentrações, através de métodos de produção diferentes, ou com alginato proveniente de espécies de algas distintas e assim com massa atómica e percentagens de blocos

M e G diferentes. Assim, os valores de variáveis, como por exemplo o módulo de Young dos materiais resultantes, podem variar entre valores como 5kPa e 2650MPa [99][100].

2.8 Análise da literatura relativa às variáveis na produção e das características de diferentes biopolímeros à base de alginato

Apesar de haver uma grande variedade de estudos com filmes de alginato estes geralmente são criados através de processos diferentes em diversas variáveis o que torna difícil a avaliação do impacto de cada variável individualmente.

Assim, foram analisados dois estudos onde foram criados filmes diferentes através da alteração de uma única variável. O objetivo desta análise foi compreender a diversidade de filmes possíveis de criar e as propriedades destes materiais, compreender também quais variáveis no processo de fabrico e nos aditivos influenciam essas propriedades.

O primeiro estudo analisado, por Roberto da Gama e Mello Alves Barboza (2015) compara os efeitos da adição de iões de cálcio e de variação do pH na criação de filmes de alginato. Apesar do efeito da variação de pH ser interessante e o principal foco desse estudo, nesta dissertação optou-se por analisar o efeito da adição de iões de cálcio.

Neste estudo foi utilizado Alginato de sódio em pó da marca Sigma-Aldrich® de massa molar = 100.000 g/mol, e com uma rácio M/G de 1,56.

O segundo estudo analisado, por Xing Su e Biqiong Chen (2018) compara os efeitos de várias variáveis na criação de filmes de alginato, desde diferentes processos de fabrico, como adição de montmorillonita. Neste caso, a analise focou-se na adição de iões de cálcio e na desidratação dos filmes. Para este estudo foi utilizado Alginato de Sódio com uma pureza de 99%. Massa molar entre 12.000 e 40.000 g/mol e um rácio de M/G de 1,6.

Foram analisados os impactos destas variáveis nas propriedades mecânicas relevantes (resistência à tensão e deformação à rutura) e ainda, diferenças na transmissibilidade luminosa dos filmes [Tabela 5]

Estudo	Filme (nome)	Variáveis	Resistência à tensão	Deformação à rutura
Roberto da Gama e Mello Barboza *(2015) [101]*	E1 5,5pH	Cálcio: Não	46,4MPa	n.ref
Roberto da Gama e Mello Barboza *(2015) [101]*	E1 5,5pHCa	Cálcio: Sim	69,3MPa	n.ref

Xing Su, Biqiong Chen (2018) [100]	E2 (H)Mt3Alg7	Cálcio: Não Desidratado: Não	Dissolveu-se	Dissolveu-se
Xing Su, Biqiong Chen (2018) [100]	E2 CaMt3Alg7	Cálcio: Sim Desidratado: Não	28±1MPa	0,10±0,01
Xing Su, Biqiong Chen (2018) [100]	E2 (D)Mt3Alg7	Cálcio: Não Desidratado: Sim	85±5Mpa	0,09±0,01
Xing Su, Biqiong Chen (2018) [100]	E2 DCaMt3Alg7	Cálcio: Sim Desidratado: Sim	101±7MPa	0,06±0,01

Tabela 5 Análise das propriedades de filmes de alginato de duas experiências

2.8.1 Análise dos resultados

Em ambas as experiências 1 e 2, foi possível observar os efeitos da adição do cálcio. Ambos os valores foram colocados num gráfico [Figura 43] de modo a evidenciar a coerência dos resultados de ambas as experiências.

Como é possível verificar, a adição do cálcio nos filmes foi relativamente proporcional com o aumento da resistência à tração dos filmes.

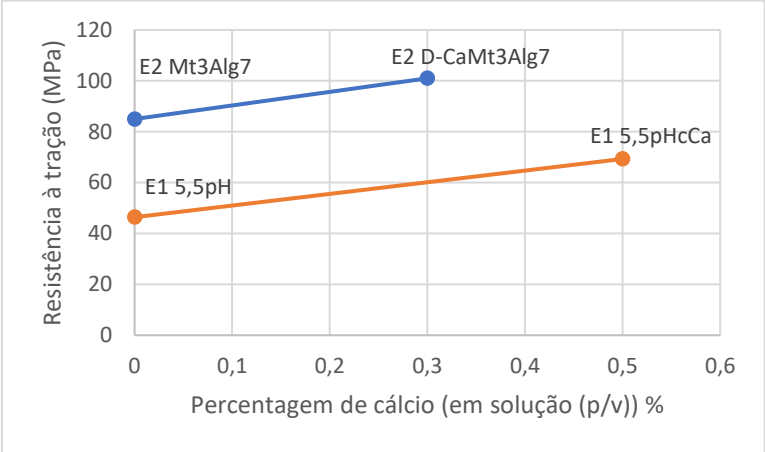


Figura 43 Análise dos resultados da resistência á tração dos filmes sem e com introdução de Cálcio

Porém é de observar que a variável mais impactante foi a desidratação/secagem dos filmes. A comparação entre os filmes da experiência 2, E2 CaMt3Alg7 (não desidratado) com uma resistência à tração de 28MPa, e o filme E2 D-CaMt3Alg7 (desidratado) com uma resistência à tração de 101MPa. revelam o grande impacto da desidratação na resistência mecânica dos filmes. [Figura 44]

É também de destaque, na mesma experiência, que os E2 Mt3Alg7 submersos em água para total hidratação dissolveram-se e os filmes E2 Ca2+Alg (sem montmorillonita) totalmente hidratados, apesar de insolúveis, não puderam ser testados já que não eram firmes o suficiente para serem submetidos a este teste.

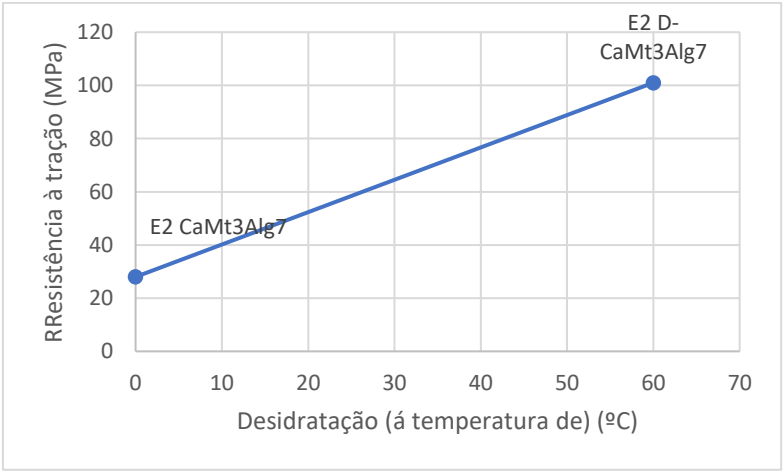


Figura 44 Análise dos resultados de resistência à tração dos filmes com e sem desidratação

Quanto à deformação à rutura verifica-se uma deformação menor com a introdução do cálcio. (Filme sem cálcio 0,09±0,01 e filme com Cálcio 0,06±0,01). [Figura 45] Ou seja, apesar dos filmes com adição de cálcio ficarem mais resistentes à tração, estes tornam-se menos flexíveis.

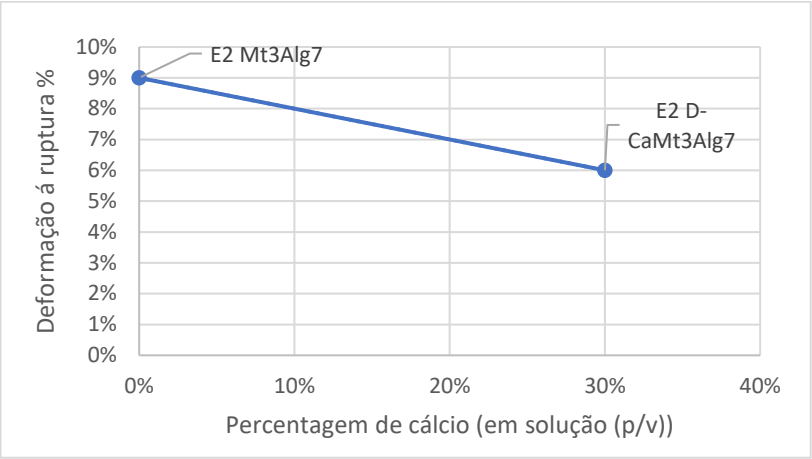


Figura 45 Análise da deformação á rutura dos filmes sem e com cálcio adicionado

Assim, conclui-se que dependendo das necessidades e da aplicação em causa, é possível optar por filmes sem adição de cálcio (filmes menos resistentes à água, mecanicamente menos resistentes à tração, mas mais flexíveis) ou com adição de cálcio (filmes mais resistentes à água, mecanicamente mais resistentes à tração, mas menos flexíveis).

Já no caso da hidratação ou desidratação, à primeira vista a lógica parece ser a mesma, porém, os filmes desidratados podem ser preferenciais aos filmes hidratados por outras diversas razões, já que estes podem não ter firmeza suficiente para as suas aplicações (como registado no caso dos filmes de E2 Ca2+Alg da experiência 2).

O facto de estes terem um elevado teor de água também pode ser prejudicial para algumas aplicações onde um material seco seja preferencial ou requerido, como por exemplo em certas embalagens alimentares, ou em contacto com materiais suscetíveis ao contacto com a água, como o caso do papel.

Por exemplo, para a criação de uma embalagem para papel de cozinha não fará sentido utilizar um filme de alginato com elevado teor de água, que com o tempo vá humedecer o produto que contém, diminuindo assim a qualidade ou até tornando o produto que este embala inutilizável.

2.8.1.1 Transmissibilidade de luz – Efeitos da Montmorillonita como aditivo

Os estudos realizados indicam que os filmes de Ca2+MtAlg funcionam como filtros de radiação ultravioleta, o que pode ser útil para bastantes aplicações, na área da saúde e dos cosméticos, mas também na indústria alimentar.

A presença da montmorillonita nos filmes aumentou consideravelmente o bloqueio da passagem de radiações ultravioletas comparativamente aos filmes de Ca2+Alg.

Porém, também a transmissibilidade da luz visível é inferior nos compósitos com Mt, que esta vai aumentando com o aumento do comprimento das ondas. Os autores deste artigo referem que como as plaquetas argilosas e dos tactóides minerais (entre 40 e 280nm) são de dimensões inferiores ao comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm) é possível observar através destes filmes.

De qualquer modo, a transmissibilidade luminosa continua a ser consideravelmente mais baixa com a adição de montmorillonita, e quanto maior a percentagem de montmorillonita no compósito menor a sua transmissibilidade [Figura 46].

Assim, a montmorillonita pode ser benéfica em utilizações onde é necessária proteção contra os raios UV, como na proteção da pele, ou quando uma resistência à tração é fundamental. Porém, quando uma elevada transparência do material é desejável, a montmorillonita não é um aditivo aconselhado.

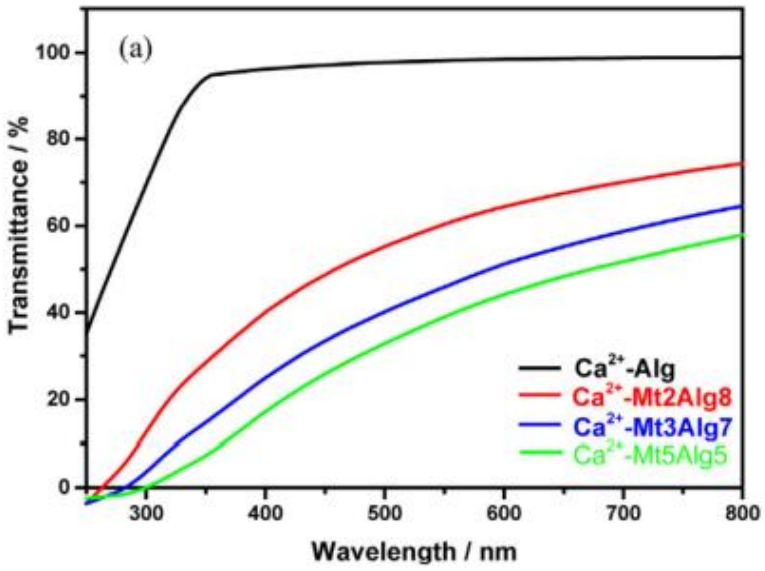


Figura 46 Transmitância dos filmes à base de alginato relativamente ao comprimento de ondas [101]

2.9 Área de aplicação, estado da arte e público-alvo

Tendo em conta as propriedades do alginato, nomeadamente a possibilidade de ser edível, a transparência, as propriedades mecânicas diversas e personalizáveis e o facto de ser biodegradável, sustentável e com baixo impacto ambiental (ou até positivo) torna-o indicado para utilização em produtos com um tempo de vida curto (descartável ou comestível) e de preferência alimentar de modo a ser possível aproveitar a característica diferenciadora da edibilidade. Pretendeu-se também explorar uma aplicação onde as soluções de utilização de materiais biodegradáveis de origem natural fossem escassas, pouco eficientes ou inexistentes.

Após alguma pesquisa de segmentos de mercado com estas características, as embalagens de saladas prontas a comer pareceram ser algo natural a explorar.

2.9.1 Saladas prontas a comer, o que são

As saladas prontas a comer são saladas (conjunto de vegetais para consumo, por vezes incluindo frutas, carnes, peixes e outros acompanhamentos) que são embaladas em condições prontas a serem consumidas. Estas têm como propósito serem mais convenientes, já que não necessitam de preparação. Muitas vezes estas vêm em embalagens na forma de taças e até com talheres incluídos de modo a serem consumidas sem necessidade de talheres e loiças adicionais. Tornam-se assim refeições práticas para levar para o trabalho, praia, piqueniques, etc.

São produtos de consumo único, que envolvem embalagens descartáveis, geralmente de plásticos não biodegradáveis, originários de materiais fósseis não renováveis. Especulou-se assim que para estes produtos alimentares, a aplicação de um material transparente e edível como o alginato pode criar um produto interessante e apelativo nesta área, e, ajudar a diminuir o impacto ambiental deste tipo de produtos.

Procedeu-se assim à exploração do mercado, do público-alvo, das vontades dos consumidores destes produtos, das atuais soluções existentes de materiais biodegradáveis e/ou de origem natural renovável para este tipo de aplicação, e dos regulamentos em vigor relevantes para esta aplicação.

2.9.2 Público-Alvo

Em 2019 (pré-pandemia) na área metropolitana de Turim, Itália, foi realizado um estudo envolvendo 620 participantes de modo a determinar melhor quem são e quais são as preferências dos consumidores de saladas frescas prontas a comer através da metodologia de Best-worst scalling (Escala de melhor e pior). [102]

Dos participantes, à volta de 35% não completaram o questionário pois não eram consumidores deste tipo de produtos.

Assim, foram 400 os restantes inquiridos que completaram o questionário.

Estes 400 participantes segundo as suas características: [Tabela 6]

Características	**Categorias**	**Percentagens**
Sexo	Mulheres	68%
	Homens	32%
Idade (anos)	18–25	6%
	26–35	13%
	36–45	14%
	46–55	27%
	56–65	25%
	Acima de 65	15%
Educação	Ensino primário	2%
	Primeiro ciclo	17%
	Ensino Secundário	51%
	Ensino superior	30%
Profissão	Estudante	4%
	Empregado	49%
	Trabalhador independente	13%
	Reformado	22%

	Á procura de trabalho	7%
	Dona(o) de casa	5%
Salário anual médio	<25,000 euros	35%
	25,000–40,000 euros	43%
	40,000–60,000 euros	17%

Tabela 6 Público-alvo segundo as suas características

Apesar das diferenças culturais e económicas dos diversos países europeus esta é uma amostra populacional que tem valor representativo (podendo naturalmente haver alguma variação de localidade pra localidade) do mercado alvo em questão, a União europeia, cuja Itália faz parte.

A estes participantes foram colocadas diversas perguntas com duas opções de modo a escolherem qual a variável mais e menos importante entre as duas de acordo com a metodologia BWS utilizada.

As variáveis analisadas foram as seguintes:

1—Frescura/aparência; 2—Data de validade; 3—Marca; 4—Variedade; 5—Produção local; 6—Informação na embalagem; 7—Sazonalidade; 8—Sustentabilidade ambiental; 9—Preço; 10—Certificado de produto orgânico; 11—Ofertas promocionais; 12—Segurança do produto;

Destas variáveis, a Frescura/aparência foi a tida como mais importante mais vezes, seguida pela Data de validade e pela Marca.

Após analisar as respostas dadas pelos inquiridos, foram identificados cinco grupos com padrões de consumo semelhantes. Estes foram identificados como: Atenção à aparência; Sensibilidade Local; Sensibilidade ao preço e variedade; Preocupações com a saúde e Custo-benefício.

Apesar de neste estudo o impacto ambiental estar mais relacionado com o uso de água para a

criação dos vegetais e não propriamente relacionado à embalagem utilizada este será a variável de maior destaque e o ponto mais forte de uma embalagem à base de alginato.

Assim, de todos os grupos, o mais preocupado com a Sustentabilidade ambiental do produto é o da Sensibilidade Local (21,6% dos participantes). Este é o grupo com maior percentagem de consumidores acima dos 55 anos (48%) com rendimentos de classe média (52% com rendimentos entre 25 000€ – 40 000€). Este é o grupo com maior preocupação com o impacto ambiental, mas também com a sazonalidade do produto, com o local de origem do produto, com a marca e com o certificado de produto orgânico.

Estes consumidores são os menos preocupados com o preço do produto, e assim, provavelmente serão dos mais interessados num novo produto mais amigo do ambiente, mesmo se este for um produto de valor acrescido.

De entre os grupos, o que deu menor importância ao impacto ambiental do produto foi o grupo Sensível ao preço e variedade (18,5% dos participantes). Naturalmente este grupo contém a maior percentagem de consumidores com rendimentos anuais abaixo de 25 000€ (42%), o que coincide também com o grupo mais jovem (29% com menos de 36 anos).

Apesar de ser tido por muitos como um dado adquirido que a população mais jovem é a mais preocupada com a sustentabilidade e com a proteção do meio ambiente, estes dados parecem contradizer esta ideia, porém, é de salientar também um outro grupo, o de Custo-benefício (13,6% dos participantes) já com uma maior preocupação pelo impacto ambiental. Este é o segundo grupo com mais consumidores abaixo dos 25 000€ anuais (39%) e o segundo mais jovem com 28% dos participantes com menos de 36 anos.

Como é natural, estes grupos mais jovens são os que têm as piores condições financeiras, tendo em conta que são também os grupos com maior percentagem de estudantes e pessoas à procura de trabalho.

Por consequência, estes dois grupos são notoriamente os que dão mais valor ao Preço e às Ofertas promocionais.
Assim, não devemos considerar que as questões ambientais dos produtos não são consideradas valiosas para estes consumidores, porém devemos considerar é que as outras questões, nomeadamente as económicas são ainda mais importantes para muitos consumidores.

Estas prioridades podem também estar relacionadas com o facto de estes grupos serem os que dão menor valor à Marca e aos Certificados de produto orgânico.

Assim, é necessário ter a noção de que não basta um produto ser mais amigo do ambiente para ter sucesso entre um mercado jovem, mas que, outros fatores, como as questões económicas, de preço e promoções, mas também de qualidade e segurança são tidas como importantes e não sendo possível sacrificar estes aspetos por um produto que é apenas mais amigo do ambiente e esperar ter sucesso neste mercado.

Assim, de modo a atingir o publico mais jovem, uma aposta em realizar ofertas promocionais pode ser viável, e um esforço para manter os custos do produto acessíveis também é fundamental.

Assim, tendo em conta que um produto ser meramente mais amigo do ambiente pode não ser suficiente para atrair dos consumidores, mesmo que preocupados com estas questões, outras vantagens devem ser consideradas, tais como uma vasta opção de escolha do conteúdo de vegetais e um design diferenciado e inovador, de modo a ser um produto apelativo aos consumidores por meio de mais outras características.

As preferências do público-alvo podem ser analisadas em tabela e em maior detalhe no estudo original. [102]

2.9.3 Embalagens e preferências dos consumidores

Aumento das vendas de embalagens de salada

Segundo a Fresh Express Inc. (empresa da Califórnia, EUA) em 2020 registaram-se crescimentos de 10% a 12% por mês das vendas de saladas embaladas em dólares (excluindo algumas anomalias derivadas da pandemia do Coronavírus como o aumento de 33% em meados de Março).

O maior crescimento nesse ano, verificou-se nos kits de Saladas picadas/cortadas que aumentaram 57%, seguidas dos 31% de kits orgânicos, passando para os 18% de aumento de vendas dos kits de alface e 12% verificados nas misturas crocantes (misturas de cenoura, alface etc.) [103].

O aumento das vendas neste período deveu-se essencialmente a dois fatores:

Primeiro, devido aos efeitos da pandemia do Corona Vírus - Covid19, o aumento das refeições em casa (devido aos confinamentos e ao aumento do teletrabalho em 2020). Este aumento deve-se aos consumidores terem mais tempo para preparar as refeições em casa, mas de qualquer modo, foram as embalagens de refeições de preparação rápida as que registaram o maior crescimento. As refeições individuais prontas a comer (vocacionadas para levar para o trabalho), naturalmente registaram algum declínio neste período, já que os consumidores passaram mais tempo em casa (muitas vezes a almoçar em família) e a ir menos vezes aos supermercados, optando assim por embalagens maiores. [103] Porém é de esperar um aumento das vendas deste tipo de embalagens nos próximos estudos, com os consumidores de volta a trabalharem fora de casa.

Segundo, o crescimento deveu-se também ao aumento da preocupação dos consumidores pela saúde e bem-estar, procurando assim refeições mais saudáveis. Assim, há uma aposta no marketing quer em websites quer nas embalagens individuais nos postos de venda em salientar os benefícios nutricionais dos alimentos e em partilhar novas investigações relativas aos benefícios nutricionais destes.

Salienta-se que o uso de ilustrações referindo “ingredientes frescos, na moda, cheios de nutrientes” nas embalagens também contribuem para o aumento das vendas destes produtos frescos. [103]

É de salientar que também os mercados europeus já vinham a registar um aumento exponencial das vendas de saladas prontas a comer desde o início da segunda década desde século, e já eram consideradas como produtos do quotidiano em certos mercados europeus. [102]

2.9.3.1 Sentimento antiplástico dos consumidores

Durante o período da pandemia (2020-2021), lojas anotaram que os clientes tinham preferência embalagens alternativas ao plástico na compra de produtos orgânicos. Lojas como a Market of Choice (Eugene, Oregon, EUA) têm as opções para a compra de produtos frescos como as saladas (e ingredientes para saladas): Sacos de plástico, Caixas "clam shell" e a opção de compra a granel onde os compradores podem utilizar sacos recicláveis disponíveis na loja ou trazer os seus próprios sacos.

Apesar das vantagens das embalagens referidas, a venda a granel foi a que cresceu mais rapidamente. Isto deve-se ao facto de os compradores estarem expostos aos aspetos negativos dos plásticos de uso único através dos média e de publicações nas redes sociais e internet. Assim, o sentimento antiplástico continua a aumentar, e salienta-se também a proibição do uso de sacos e palhinhas de plástico em algumas cidades. [104]

Apesar das vendas em granel terem aumentado, é também de destacar as vantagens das embalagens em relação às compras em granel.

Por exemplo, o uso das clam shells veio reduzir o custo e esforço para a exposição de produtos como bagas e frutos vermelhos que anteriormente necessitavam de um cuidado acrescido. Com a utilização destas embalagens, tornou-se bastante mais fácil empilhar e expor este tipo de produtos.

As clam shells e os sacos individuais também tornam o trabalho dos marketers mais fácil relativamente aos produtos vendidos a granel, já que permitem a colocação de rótulos, mensagens publicitárias entre outras, diretamente na embalagem.

Estas embalagens também protegem os produtos, e muitos clientes preferem este tipo de embalagens devido à sua resistência mecânica, à barreira que faz ao oxigénio e à sua transparência. [104]

Também a falta de controlo da higiene em sacos pessoais de compradores a granel, pode levantar questões de segurança alimentar. No caso dos vegetais embalados esta questão não se põe, já que a higiene do produto e da embalagem é controlada pelo produtor aquando do embalamento.

Outro fator a considerar é o aumento das vendas online, e que tendem a crescer. Estas beneficiam a venda de saladas pré-embaladas em detrimento dos ingredientes vendidos individualmente avulso, já que as embalagens são uma categoria fácil de comprar online e a qualidade e frescura dos ingredientes geralmente é mais consistente que nos produtos frescos avulso. [103]

Para Joong Shin, professor de tecnologia e embalagens industriais na Cal Poly University (EUA), encontrar alternativas ao plástico que sejam sustentáveis e degradáveis nos oceanos tornou-se numa tendência a seguir, e este acredita que no futuro haverá melhores materiais resultantes de matérias-primas renováveis. [104]

Assim, uma alternativa renovável e biodegradável ao plástico, que apresente vantagens relativamente à proteção física, barreira ao oxigénio, que seja transparente, que permita colocação de rótulos e publicidades, e que permita uma compra online fácil e segura, parece vir satisfazer os requisitos dos consumidores e estes requisitos deverão ser tidos como fundamentais na criação de um produto que possa ter uma presença forte, ou até dominar este mercado.

2.9.4 Novos canais de distribuição – Vendas online

As vendas online continuam a crescer, porém problemas na entrega e danos nas embalagens ainda são problemas comuns em grande parte das mercadorias vendidas online. Um artigo publicado em 2017 afirmava que em média, uma em cada dez embalagens chegavam ao

consumidor danificadas. [105] Já um outro estudo, realizado em 2016 reporta problemas em perto de 70% das embalagens vendidas. [106]

A danificação das embalagens é um problema de destaque para a venda de saladas, já que aberturas ou furos numa embalagem podem criar alterações na atmosfera interior desta e até facilitar a migração de micro-organismos, afetando assim a qualidade, segurança e validade dos alimentos. [107]

É de destacar que em vendas online, as embalagens estão mais expostas a impactos, e a arranhões causados por outras embalagens. [Figura 47] Assim, certas embalagens utilizadas no comércio tradicional podem não ser ideais para vendas online. Um exemplo destas são as bebidas fechadas com tampas, que em vendas online muitas vezes abrem derramando o produto. [108] Assim, pensando em vendas online poderá ser necessário criar uma embalagem mais resistente a impactos e arranhões, e com uma selagem segura.



Figura 47 Exemplo de danos nas embalagens em certas vendas online

2.9.5 Tempo de vida útil (validade) da salada

O tempo de vida útil de uma salada irá variar com diversos fatores.

Irá variar com o tipo de vegetais que a compõem, com o tipo de acondicionamento (embalagem) e ambiente onde se encontra, e com o tipo de corte, por exemplo, regra geral um legume inteiro tem uma validade superior a um legume cortado.

Tendo em conta que o conceito de embalagem proposto deve ser capaz de albergar diferentes tipos de combinações de salada, não é fácil estabelecer um valor específico de validade do produto. Porém, esta embalagem deve tem um tempo de vida suficiente para albergar uma grande variedade, ou pelo menos uma maioria dos vegetais/saladas disponíveis no mercado.

Devido a esta variabilidade as instituições europeias não estabelecem um número de dias mínimo ou máximo para a saladas prontas a comer. Estas têm simplesmente de estar em condições para o consumo (maioritariamente ao não conter quantidades nocivas de patógenos) até ao fim da validade que é estabelecida pelo produtor ou distribuidor consoante o produto. [109] Assim, optou-se por analisar a descrição de item comercial de Mixes de salada pré-cortados, prontos a comer e prontos a usar pelo departamento de agricultura dos Estados Unidos da América (USDA).

Aí estabelecem que este produto deverá ter uma validade que não seja inferior a 7 dias a partir da data de embalamento. [110]

Assim, foi estabelecida nesta dissertação o objetivo de criar uma embalagem com uma validade de pelo menos 7 dias.

No âmbito desta dissertação não é possível averiguar o desempenho de uma embalagem de alginato com todas as combinações de saladas que podem ser comercializadas numa embalagem deste tipo. Assim, como referência e para uso em parte experimental foi escolhida a alface, já que é dos vegetais mais comuns de uso em saladas e já que a sua validade pode variar bastante com as condições e ambiente de armazenamento, sendo que preservada em condições ideais poderá ter uma validade de até duas semanas (14 dias). Condições ideais estas que podem requerer a utilização de Atmosferas modificadas.

2.9.6 Embalagens de atmosfera modificada (MAP)

De modo a aumentar a validade de certos produtos, nomeadamente alimentos tais como vegetais, são utilizadas embalagens de atmosfera modificadas – MAP (modified atmosphere packaging), que como o nome indica, envolvem a criação de uma atmosfera com uma composição diferente.

Os três gases mais utilizados são o nitrogénio (ou azoto), o dióxido de carbono e o oxigénio. [111] A percentagem dos três varia consoante o material da embalagem e o produto a embalar, já que cada gás possui propriedades diferentes. Esta atmosfera é geralmente obtida pela injeção da mistura de gases, e de seguida selagem da embalagem.

Este tipo de embalagens tem como objetivo de manter a salubridade do produto, protegendo ou retardando mudanças fisiológicas, físicas e químicas/bioquímicas dos alimentos. Visa também controlar e diminuir o crescimento microbiano e, como outras embalagens, proteger o produto de contaminação externa. [111]

No caso dos vegetais, a composição da atmosfera ideal para a sua conservação irá variar de vegetal para vegetal, mas regra geral, como no caso da alface, é ideal uma atmosfera mais pobre em oxigénio comparativamente ao ar, de modo a evitar a oxidação do produto.

O material utilizado nestes casos deverá ser pouco permeável ao oxigénio e assim ter uma taxa de transmissibilidade de oxigénio baixa, de modo a evitar a migração do oxigénio da atmosfera para o interior da embalagem. Também uma maior permeabilidade ao dióxido de carbono que ao oxigénio é útil.

Este tipo de embalagens é bastante comum neste tipo de produtos, e poderá ser fundamental para a criação de uma embalagem para produtos desta natureza, especialmente quando maiores tempos de vida útil para o produto são desejados.

2.10 Regulamentos UE

Para a criação de uma embalagem é necessário que o material utilizado esteja legalmente acreditado para ser utilizado como tal. Assim, foram analisados os regulamentos da união europeia relevantes para este produto. Estes foram a publicação de "Reavaliação do ácido algínico e os seus sais de sódio, potássio, amónia e cálcio (E 400 - E404) como aditivos alimentares", o regulamento "Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos" e a diretiva "Relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente" onde são abordados os plásticos de uso único.

2.10.1 Relativo ao uso de alginato e dos seus sais como aditivos alimentares

Jornal da EFSA

Reavaliação do ácido algínico e os seus sais de sódio, potássio, amónia e cálcio (E 400 - E404) como aditivos alimentares [112]

[traduzido de inglês para português]

(Re-evaluation of alginic acid and its sodium, potassium, ammonium and calcium salts (E 400–E 404) as food additive)

Após uma análise de vários estudos realizados, as conclusões relativas à população geral foram as seguintes:

De toda a informação recebida, foi possível fazer uma avaliação refinada de 23 das 75 categorias alimentares;

Baseado em níveis de uso reportados, foi estimada uma exposição refinada de até 208 mg/kg bw por dia em bebés (das 12 semanas aos 11 meses de idade);

O ácido algínico e os seus sais foram praticamente não-digeridos, não foram absorvidos intactos, mas foram parcialmente fermentados pela microbiota intestinal em humanos;

Esta disponível informação suficiente relativamente à toxicidade.

Não foram registados efeitos adversos em estudos sub-crónicos em roedores na maior concentração testada de 13,500 mg alginato de sódio/kg bw por dia em ratos.

Não houve motivos de preocupação relativamente à genotoxicidade do ácido algínico e dos seus sais;

Não foram registados efeitos carcinogénicos nas maiores doses testadas de 37,500 mg alginato de sódio/kg bw por dia em ratos;

A ingestão oral de 175 mg alginato de sódio/kg bw por dia por 7 dias, seguida de 200mg/kg por dia por mais 16 dias foi bem tolerada em adultos humanos saudáveis;

Tratamento oral de 14 pacientes em diálise com aproximadamente 120mg alginato de cálcio/kg bw por dia num período de um ano foi bem tolerado sem efeitos secundários;

Para maiores doses terapêuticas correspondentes a 417-834mg alginato de sódio/kg bw em tratamento de bebés e crianças pequenas para refluxo gástrico, foram reportados efeitos secundários como problemas gastrointestinais incluindo a rara formação de 'massa' intragástrica;

A informação disponível sustenta globalmente parâmetros de segurança semelhantes para o ácido algínico e os seus sais (E 400 – E 404)

O painel concluiu que não há necessidade de estabelecer um valor de ingestão diária aceitável (acceptable daily intake (ADI)) para o ácido algínico e os seus sais (E 400, E 401, E 402, E 403 e E 404), e que não há preocupações a nível de segurança ao nível da exposição refinada para os usos reportados do alginato e dos seus sais como aditivos alimentares.

O painel concluiu que, quanto à exposição de bebés e crianças pequenas ao ácido algínico e os seus sais (E 400, E 401, E 402, E 403 e E 404), que o uso destes aditivos deve continuar abaixo da dosagem terapêutica.

É, no entanto, de referir que, apesar do alginato como substância ser permitida pela EU, toda a formulação e processo de fabrico dos filmes criados constituem um "novo alimento" que deverá ser aprovado segundo o REGULAMENTO (UE) 2015/2283 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 25 de novembro de 2015 relativo a novos alimentos.

Só assim será obtido um projeto de ato de execução para autorizar a colocação do novo alimento no mercado da União. [113]

2.10.2 Relativo aos materiais em contacto com alimentos

REGULAMENTO (UE) N.º 10/2011 DA COMISSÃO

de 14 Janeiro de 2011

relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos [114]

Artigo 6 (3)a e (3)c:

Artigo 6.º

Derrogações para substâncias não incluídas na lista da União3.

3. As substâncias indicadas a seguir, não incluídas na lista da União, estão autorizadas, sob reserva das normas previstas nos artigos 8.º, 9.º, 10.º, 11.º e 12.º:

a) Todos os sais de alumínio, amónio, bário, **cálcio**, cobalto, cobre, ferro, lítio, magnésio, manganês, potássio, **sódio** e zinco de ácidos, fenóis ou álcoois autorizados;

c) Quando utilizadas como aditivos, substâncias poliméricas naturais ou sintéticas de peso molecular superior a 1 000 Da, excepto macromoléculas obtidas por fermentação microbiana, que cumpram os requisitos do presente regulamento, se puderem constituir o componente estrutural principal de materiais e objectos finais;

(As normais listadas no ponto 3, relativas aos artigos 8.º, 9.º, 10.º, 11.º e 12.º são relativos à qualidade e segurança do material em geral e à migração especifica e global (transferência do material de embalagem para o alimento) que não deverá ocorrer em grandes quantidades. Estes pontos podem ser analisados com maior detalhe no regulamento cujo enderenço estará disponível mais abaixo.

No Anexo 1 - Tabela 1, no número 566 e 567 estão listados o Ácido algínico (alginato) e Alginato de 1,2-propilenoglicol, ambos permitidos para "Utilização como aditivo ou como adjuvante de polimerização (PPA)"

Quanto aos aditivos, lê-se no Artigo 11.º:

3. Em derrogação do disposto no n.º 1, os aditivos que também estiverem autorizados como aditivos alimentares pelo Regulamento (CE) n.º 1333/2008 ou como aromas pelo Regulamento (CE) n.º 1334/2008 não devem migrar para os alimentos em quantidades que provoquem um efeito técnico no alimento final e não devem:

a) Exceder as restrições previstas no Regulamento (CE) n.º 1333/2008, no Regulamento (CE) n.º 1334/2008 ou no anexo I do presente regulamento nos alimentos para os quais estiverem autorizados como aditivos alimentares ou substâncias aromatizantes; ou

b) Exceder as restrições previstas no anexo I do presente regulamento nos alimentos para os quais não estiverem autorizados como aditivos alimentares ou substâncias aromatizantes.

(É de salientar que neste regulamento, refere-se que o material em contacto de alimento terá de cumprir os requisitos relativos ao regulamento (CE) nº1935/2004 [115] nas condições de utilização pretendidas e previsíveis, relativamente aos requisitos de rotulagem e requisitos de rastreabilidade. E ainda serem fabricados de acordo com boas práticas de fabrico, tal como estabelecido no Regulamento (CE) n.o 2023/2006 da Comissão [116]).

No caso do material em questão ser produzido acima de uma tonelada, apesar dos riscos relativos à questão de saúde alimentar já serem abrangidos pelos regulamentos anteriormente mencionados, os outros riscos como ambiental, segurança de trabalhadores etc., terão de ser aprovados pelo REACH. [117]

2.10.3 Relativo a propostas de redução de plásticos de uso único.

Lê-se na:

DIRETIVA (UE) 2019/904 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

de 5 de junho de 2019

relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente [118]

(11) [...]" Em conformidade com a definição de substância não quimicamente modificada constante do artigo 3.º, ponto 40, do Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho (13), os polímeros naturais que não tenham sido modificados não deverão ser abrangidos pela presente diretiva, dado que ocorrem naturalmente no ambiente." [...]

Lê-se também na mesma diretiva em:

Artigo 3

(1) «Plástico», um material composto de um polímero na aceção do artigo 3.º, ponto 5, do Regulamento (CE) n.º 1907/2006, ao qual podem ter sido acrescentados aditivos ou outras substâncias e que pode funcionar como principal componente estrutural de produtos finais, com exceção dos polímeros naturais que não tenham sido quimicamente modificados;

Assim os biopolímeros de alginato não estão abrangidos na diretiva de redução de plásticos de uso único da união europeia. Sendo assim, há espaço para a expansão deste tipo de embalagens no mercado europeu.

3 Conceptualização do produto

Após a análise das características do produto a vender, da análise do público-alvo e das tendências relativamente aos produtos e às embalagens deste género. E após verificar os regulamentos legais europeus que aprovam este tipo de materiais para a criação de embalagens alimentares e de uso único, foi possível estabelecer alguns requisitos gerais e idealizar uma nova embalagem para saladas.

3.1 Escolha de embalagens de refeição individual pronta a comer

Dentro do universo das saladas há duas grandes categorias que se destacam. As embalagens de grandes quantidades, geralmente destinadas a famílias ou estabelecimentos comerciais, e que geralmente requerem uma breve preparação para serem consumidas. [Figura 48 a] Existem então as embalagens de formato individual, práticas e prontas a comer. [Figura 48 b]



Figura 48 a) Salada em embalagem de tamanho familiar comercializada pelo Continente; b) Salada pronta a comer comercializada pelo Continente;

Apesar das embalagens de grandes quantidades também beneficiarem de novas embalagens sustentáveis e biodegradáveis como alternativas aos plásticos tradicionais, no âmbito desta dissertação optou-se pela investigação de soluções para a criação de embalagens individuais, já que há menos opções sustentáveis no mercado para este tipo de embalagens relativamente à

compras em maiores quantidades, e já que as embalagens de maiores quantidades conseguem também ser mais simples (geralmente sacos grandes) e utilizam menos material por porção do que as embalagens individuais.

3.1.1 Requisitos globais:

- Permissível de entrar em contacto com alimentos

- Embalagem biodegradável

- Matéria prima originária de fontes renováveis

- Manter os alimentos frescos por 7 dias (valor mínimo de validade segundo CID (comercial item description) da USDA relativo a saladas prontas a comer). [-23]

- Total ou parcialmente transparente de modo a ser possível observar a condição dos alimentos

- Resistente ao peso e esforços feitos na embalagem pela porção de alimentos

- De fácil abertura, preparação e consumo fora de casa

- Facilitar o consumo dos alimentos

- Fácil de expor nos pontos de venda

- Fácil de transportar

- Resistir ao contacto com os alimentos

- Proteção contra contaminação dos alimentos no ponto de venda e transporte

- Manter ou proporcionar um sabor agradável aos alimentos

<u>Características interessantes</u>

- Características antimicrobianas

- Embalagem edível

- Produto diferenciado

3.2 Ideação de conceitos

Tendo estabelecido os requisitos base, o primeiro conceito a ser explorado foi o da criação de uma embalagem de alginato em forma de taça. [Figura 49]

Esta seria composta por várias secções reservadas para os diferentes constituintes da refeição: Um compartimento para a salada; Outro para os complementos de frango, atum etc.; E um mais pequeno para colocação de molhos e talheres;

Os compartimentos unidos com um aro de cartão à sua volta de modo a garantir que estes se mantivessem juntos.

Estes seriam vedados por uma tampa única (também de alginato) e uma facha de papel - rótulo que daria a volta à embalagem e assim garantiria a integridade o produto aquando da compra.

Os maiores desafios na criação desta embalagem seriam a criação das geométricas complexas propostas e a integridade mecânica dos componentes, que teriam de suportar algumas forças sem registarem grande deformação. Também o custo relativo ao alginato necessário para a criação deste tipo de embalagem seria bastante elevado comparativamente a embalagens de formato semelhante criadas a partir de plásticos convencionais.

O estudo das características do material e dos aditivos utilizados para conceber este produto poderia ser interessante (e desafiador). Porém, estas características não destacariam este material entre os outros. Assim, as características edíveis do alginato pareceram ser mais interessantes para o tipo de aplicação em estudo.

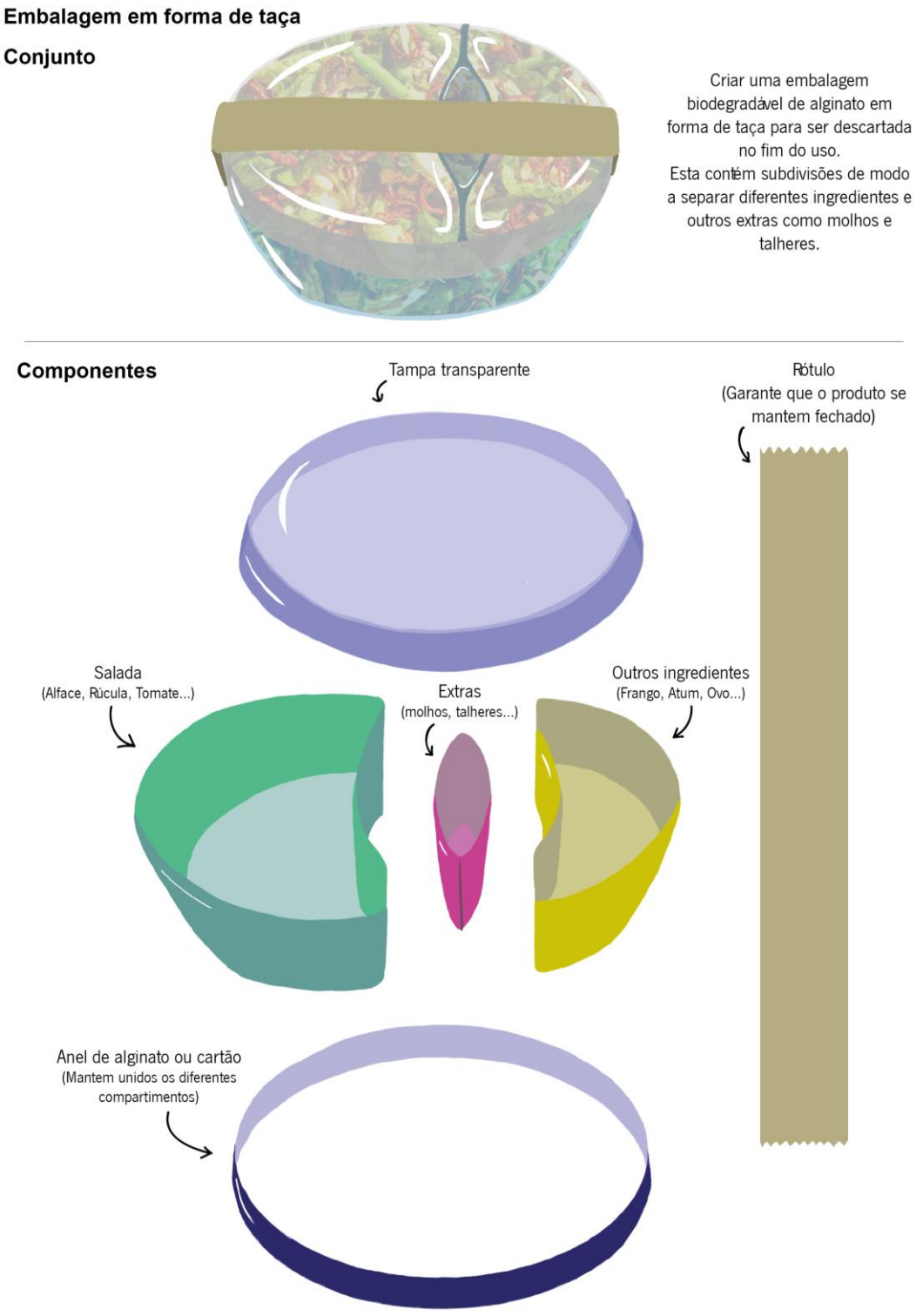


Figura 49 Esboço do primeiro conceito

O segundo conceito [Figura 50] consistia na criação de pequenas embalagens edíveis no formato de pequenas "barritas" (semelhantes em dimensões às comuns barritas de cereais) que portariam

porções de salada no seu interior. Estas seriam colocadas numa embalagem de cartão kraft com "janelas" de alginato. Esta embalagem exterior seria compacta, teria pegas para facilitar o transporte e teria de resistir aos esforços de transporte, armazenamento e aos esforços advindos de portar no seu interior as embalagens com salada. Esta embalagem exterior estaria em contacto com o publico no ponto de venda protegendo as embalagens interiores de modo a estas continuarem higiénicas e edíveis, facilitando o consumo pelo utilizador.

Este conceito base de criação de dois tipos de embalagens, um interior edível (ou várias) e outra exterior de proteção e transporte manteve-se devido às propriedades que a destacam e às vantagens que têm em relação às outras embalagens presentes no mercado. Assim, mantendo-se este conceito base foram exploradas outras geometrias e designs.

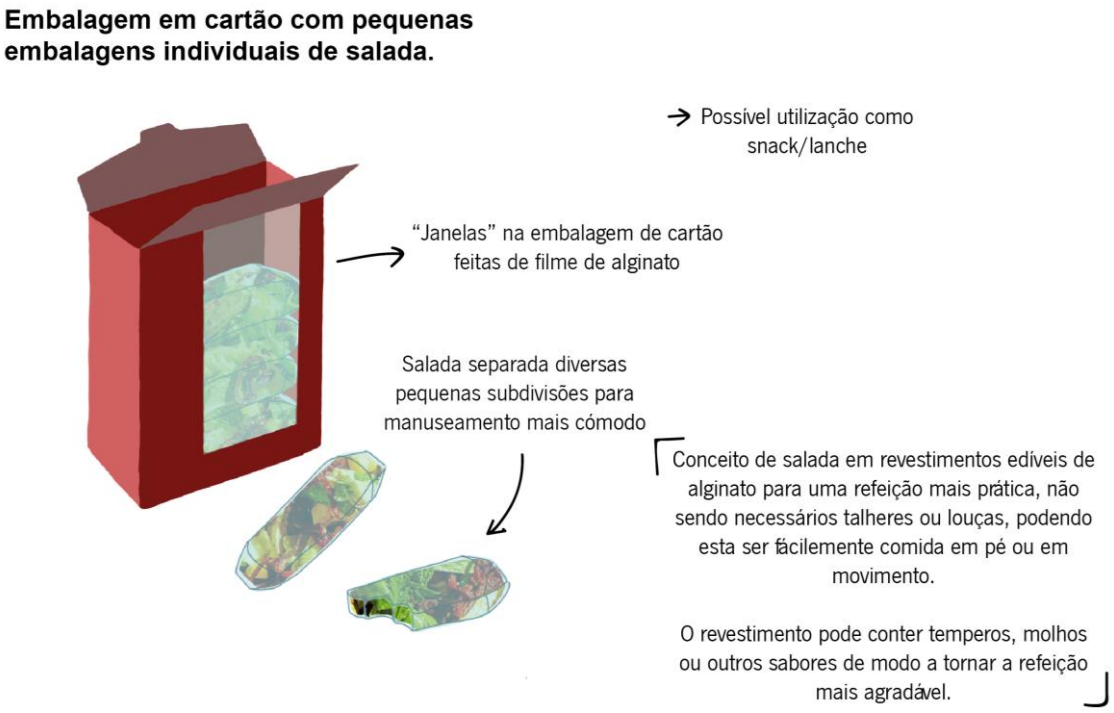


Figura 50 Esboço do segundo conceito

Deste modo, o terceiro conceito explorado [Figura 51] consiste no mesmo tipo de embalagem exterior (cartão com "janelas" transparentes de alginato), porém, ao invés de embalagens interiores de alginato em forma de barritas, estas seriam sob a forma de estreitos prismas quadrangulares, forma semelhante a uma fatia de pão de forma. O objetivo desta geometria seria diminuir o uso de alginato e facilitar o consumo da refeição.

Este conceito difere também do anterior pela inclusão de uma pega criada na embalagem de cartão de modo a facilitar o transporte da embalagem.

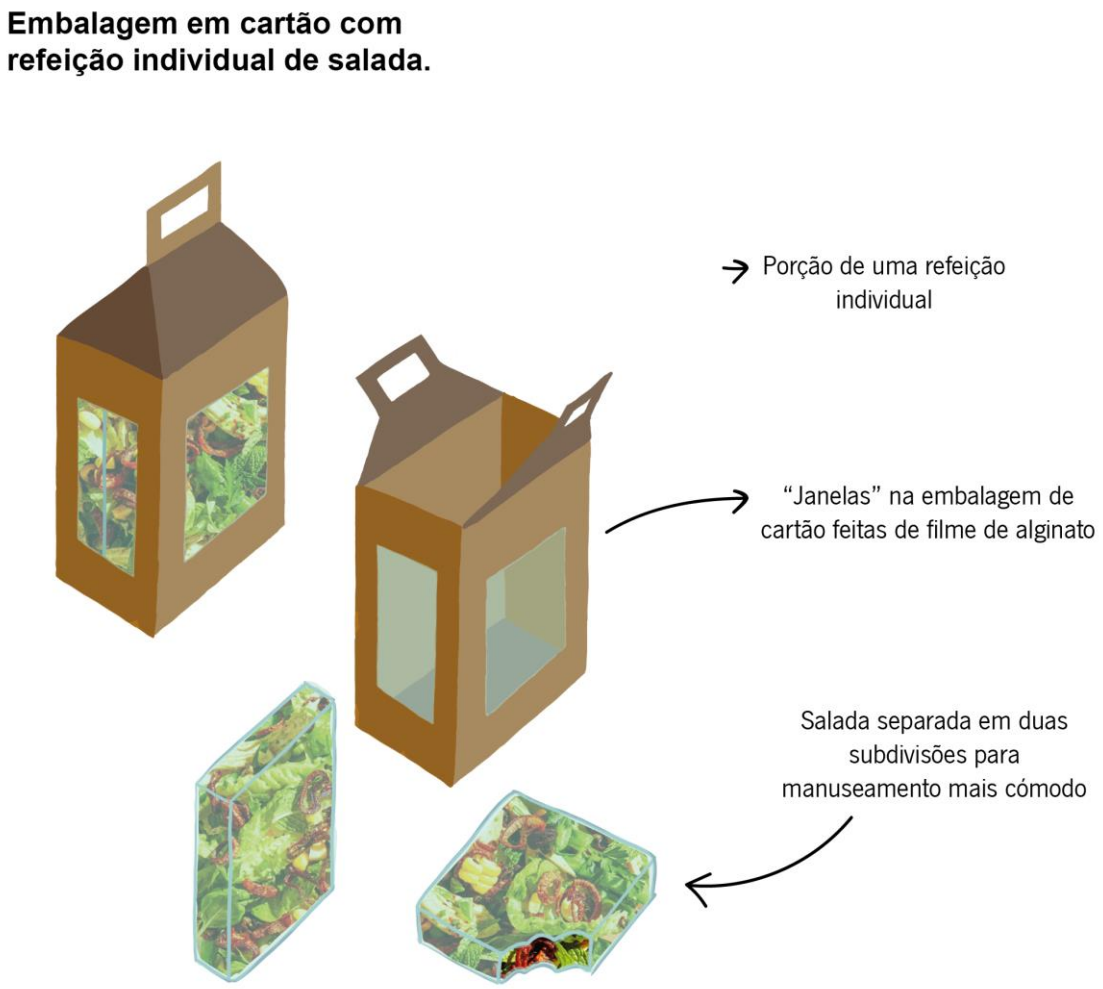


Figura 51 Esboço do terceiro conceito

3.2.1 Conceito escolhido

Por fim, foi explorado um quatro conceito utilizando alginato tanto nas embalagens interiores como também parcialmente na criação da embalagem exterior, de modo a aproveitar as propriedades altamente biodegradáveis, a transparência do material e o baixo impacto ambiental que o cultivo e extração de alginato podem ter. [Figura 52] (Ver 2.1.5 Projeções futuras e problemas da indústria das algas; e ainda: 2.4.2 Métodos alternativos e verdes para a extração de alginato;) A embalagem

externa deverá ser algo com possibilidade de ser reutilizável de modo a evitar o consumo de produtos de uso único.

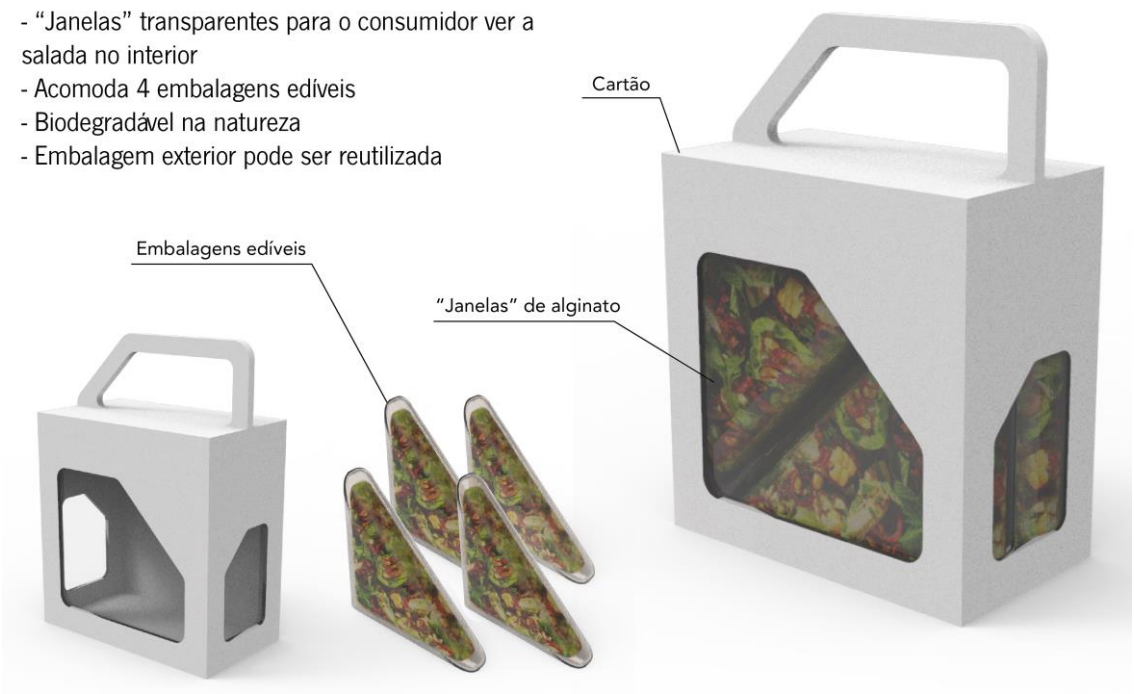


Figura 52 Renderização/esboço do conceito escolhido

Esta embalagem exterior necessitará de ter propriedades diferentes relativamente às embalagens interiores. Nomeadamente, não necessita de ser edível, e precisará de resistir aos esforços advindos do seu transporte, armazenamento e das cargas que levará no seu interior. Também as suas maiores dimensões e a inclusão de pegas para facilitar o seu transporte também exigem processos de fabrico e uma resistência aos esforços diferente das embalagens internas. Podendo assim ser maioritariamente de outro material (como cartão) e com janelas transparentes de filme de alginato.

Já as embalagens internas serão sob a forma de estreitos prismas triangulares retos, à semelhança de fatias de pão de forma divididas por uma das suas diagonais.

Este formato foi a solução encontrada para facilitar tanto a ingestão pelo consumidor devido à geometria mais reduzida relativamente ao conceito anterior (continuando a comparação ao pão de forma, esta geometria é semelhante ao corte feito na diagonal de sanduiches de modo a facilitar o consumo), mas não demasiado reduzidas de modo a não utilizar uma quantidade de alginato

em excesso, e a não requerer ao consumidor estar constantemente a ir buscar uma nova porção à embalagem exterior. Ao mesmo tempo, permite-se assim que estas embalagens interiores ocupem uma área reduzida. Cada refeição estará dividida por quadro destas embalagens que estarão empilhadas duas a duas, de modo a ocuparem assim uma área no formato de um prisma quadrangular.

É de destacar que em certos pontos de venda, as embalagens edíveis podem ser comercializadas sem embalagem externa, como por exemplo num restaurante takeaway, e nesse caso, vários destes produtos podem ser transportados numa embalagem secundária até ao ponto de venda. Porém, optou-se por analisar a venda ao público em supermercado, em prateleira frigorifica e venda online, onde é necessária uma embalagem externa para proteger o produto edível.

Este conceito inicial acabou por sofrer alterações após a realização de testes com os filmes de alginato. O conceito final será abordado mais à frente nesta dissertação (ver 6 Conceito final).

3.3 Requisitos relativos ao conceito escolhido

Tendo em conta a abordagem toma de criação de duas embalagens distintas, estas supõem objetivos individualmente diferentes e requisitos mais específicos relativamente aos requisitos globais estabelecidos anteriormente.

Assim dividem-se as duas embalagens, embalagem edível e embalagem exterior nos objetivos e requisitos de cada uma. [Tabela 7][Tabela 8]

Estes requisitos foram organizados em tabelas enumerando o requisito, o tipo de propriedade da embalagem é que este corresponde (ex. propriedade mecânica), quantificação e por fim importância, numa escala de 1 a 5, sendo 1 o menos importante, e o 5 de maior importância.

Foi criado um documento anexo onde são explicados os processos utilizados e para determinação de certos valores e propriedades de alguns requisitos. [Anexo 1]

3.3.1 Embalagens edíveis

Requisitos	Propriedade	Quantificação	Imp.
Forma prática de comer salada	Ergonómica		4
Ser edível	Física	Certificado por entidades competentes	5
Comportar a quantidade de salada desejada	Ergonómica	Cada unidade entre 125ml e 187,5ml (Vfinal: 166,375ml)	4
Resistência para suportar a salada no seu interior e o manuseamento pelo utilizador [119]	Mecânica	Massa da salada no interior variável. Avaliação por manuseamento de protótipo	4
Não se desfazer enquanto o utilizador vai comendo	Mecânica	Por provas e feedback	3
Filme fácil de ser consumido	Mecânica	Valor abaixo de ≈0,25 kg.f ou 2,45N para o rasgar (ao consumir); Testes de prova	3
Ser altamente transparente	Física	Avaliação por transmitância >90% [120]	4
Sabor agradável ou sem sabor	Experiência	Por provas e feedback	3
Possível de colocar temperos (na salada ou na própria embalagem)	Física	(Diferentes opções para este fim)	2
Aguentar pelo menos 7 dias em ambiente frigorífico	Física		4
*Possível de ser MAP	Física	Valor de permeabilidade a O2 inferior á de OPP (PP orientado) [121]	*A-4 ; B-1
Uniformidade da superfície e aspeto apelativo	Estética		3

*A - caso emb. exterior não seja MAP; B - caso emb. exterior seja MAP

Tabela 7 Requisitos das embalagens edíveis

3.3.2 Embalagem exterior

Requisitos	Propriedade	Quantificação	Imp.
Proteger as embalagens interiores de contaminação no transporte e ponto de venda	Mecânica/ Física	Isolar as embalagens edíveis	5
Resistência para suportar a salada no seu interior e o manuseamento pelo utilizador	Mecânica	Por experiências de utilização	5
De pega fácil	Ergonómica	Pega ergonómica	2
Fácil de retirar as embalagens edíveis do seu interior	Ergonómica	Abertura fácil	2
Ter "janelas" transparentes para o consumidor ver a salada no interior	Física/Ótica	Avaliação por transmitância >90%	4
Acomodar as 4 embalagens edíveis	Geométrica	Comprimento e Altura ≥ Emb. edível e Largura ≥ 2xEmbEdi.	5
Ser biodegradável na natureza	Materiais	Compostável na natureza (certificados comprovativos)	4
*Permitir uma Atmosfera modificada (MAP) no seu interior	Física	Valor de permeabilidade a O2 inferior ao de filmes de OPP (PP orientado) [121]	*A-4 ; B-1
Ser algo reutilizável	Geométrica/ Física		1
Aguentar pelo menos 7 dias em ambiente frigorífico	Física		4
Resistente á humidade e a água em pequenas quantidades	Física	Insolubilidade e baixa taxa de absorção de água	4
Uniformidade da superfície e aspeto apelativo	Estética		3

*A - caso emb. edíveis não sejam MAP; B - caso emb. edíveis sejam MAP

Tabela 8 requisitos da embalagem exterior

4 Materiais e métodos experimentais

4.1 Foco nas embalagens edíveis

Tendo em conta que o conceito de produto em causa consiste em dois tipos diferentes de embalagens, uma embalagem exterior protetora e outra edível de alginato, sendo que estas últimas são mais complexas, os seus requisitos mais exigentes e o principal foco de estudo desta dissertação, optou-se por focar a parte experimental nesta embalagem, e, à posteriori utilizar os resultados relevantes a aplicar à embalagem exterior.

4.1.1 Metodologia

Aquando da iniciação da parte experimental relativa à criação e avaliação da embalagem edível, tendo em conta a grande diversidade de variáveis nas experiências realizadas com alginato analisadas na revisão da literatura, e pela falta de familiaridade com a utilização prática de alginato, fez com que a realização de algumas experiencias "mais informais" fossem de grande importância para criar "uma ideia" dos métodos a utilizar, e de alguns caminhos a seguir ou a descartar para a obtenção do filme final.

Após uma familiarização com o material procedeu-se então à realização de experiências de modo a determinar como criar um filme liso, uniforme, regular e flexível o suficiente para ser manuseado sem quebrar.

De seguida procedeu-se à realização de testes aos filmes, de modo a determinar as propriedades destes, e se estes estão aptos para as aplicações pretendidas.

No caso de nenhum filme estar apto para as aplicações pretendidas é necessário analisar novos processos de fabrico e composição dos filmes.

No final será avaliada a viabilidade da utilização dos materiais para a criação das embalagens pretendidas.

4.1.2 Materiais utilizados

- O alginato de sódio em pó utilizado é de grau alimentar comercializado pela SaporePuro. Este não indica a proveniência nem de que algas é extraído. Ao questionar a empresa sobre a origem deste Alginato foi possível determinar de que espécie(s) de alga(s) é que este é extraído, porém foi revelado que este é de origem espanhola.

Tendo em conta esta informação, o mais provável é que este alginato seja extraído através de um método convencional e pela utilização de solvente orgânico (etanol ou isopropanol). O alginato provavelmente é obtido a partir de Saccharina latissima ou Ascophyllum nodosum. Sendo assim, o rácio de M/G do alginato provavelmente será entre 1,7 (Saccharina) e 1,6 (Ascophyllum). [122]

- Foi também utilizado Lactato de Cálcio de grau alimentar do mesmo fornecedor, SaporePuro. É um sal de cálcio de ácido lácteo natural produzido por um processo de fermentação. Este é oriundo dos Países Baixos.

- Outro material utilizado posteriormente foi o glicerol com um grau de pureza acima de 99%, distribuído pela Fisher Scientific.

- A água utilizada na criação das soluções é considerada ultra pura (tipo 1) e foi obtida através de um filtro Direct-Q 3 UV Water Purification System da Merck Millipore.

4.1.3 Concentração de alginato

Começou-se o processo experimental pelo uso de diferentes concentrações de alginato para a criação dos filmes.

Foram criadas assim três soluções em água pura com concentração de 0,5%; 1% e 2% de Alginato/Água.

Cada uma foi vertida sob uma placa de acrílico e espalhada através do processo de knife coating, com uma lâmina a 1,5mm da superfície.

O knife coating é um processo que permite a criação de filmes a uma espessura constante e homogenia pré-determinada. Apesar de ter sido realizada a pequena escala e de forma manual aquando desta dissertação, este é um processo facilmente aplicado e comum à escala industrial e é facilmente automatizável.

Os filmes foram então colocados num forno a 50°C de um dia para o outro.

Quando retirados, os filmes totalmente secos e tinham-se levantado da placa e encorrilhado. De entre estes, o de 1% alginato foi o que se manteve mais regular e encorrilhou menos.

O filme de 0,5% alginato era bastante fino e frágil. O de 1% de alginato mostrou-se de entre todos o mais fácil de manusear. O de 2% de alginato era mais espesso e teoricamente o mais resistente, porém neste caso ficou encorrilhado demais e tornou-se difícil de manusear, provavelmente por ter ficado demasiado tempo em secagem. Tendo em conta os resultados obtidos, a concentração de 0,5% de alginato foi excluída para este tipo de aplicação.

De qualquer modo, todos os filmes mostraram-se demasiado finos, e relativamente difíceis de manusear sendo que outra abordagem seria necessária para aumentar a espessura dos filmes.

É de salientar também que quanto maior a concentração de alginato na solução, mais difícil é a dissolução deste. Não foram experimentadas soluções acima de 2% de alginato, visto que a dissolução do alginato nesta concentração já se mostrou morosa, necessitando de várias horas sob agitação e aquecimento para se dissolver completamente.

4.1.4 Introdução de cálcio

Foram também testadas as alterações causadas pela introdução de cálcio nos filmes, com estas concentrações, já que a adição de cálcio é extremamente comum na criação de filmes de alginato. Assim, filmes com estas concentrações (de 0,5%, 1% e 2% de alginato) foram imersos em soluções de 2% Lactato de Cálcio por 2 minutos.

De seguida estes foram colocados num forno até estarem completamente desidratados.

Apesar dos filmes com a adição de cálcio parecerem mais resistentes à tração, e de serem insolúveis em água, estes tornaram-se mais irregulares, quebradiços e com uma cor ligeiramente esbranquiçada.

Os efeitos do contacto com salada e da permanência em ambiente frigorífico nos filmes com adição de cálcio também era alvo de dúvidas.

Assim, aquando da realização das experiências ao material, os filmes com e sem adição de cálcio foram comparados, de modo a determinar qual o material ideal para as aplicações em causa.

4.1.5 Flexibilidade dos filmes (introdução de glicerol)

Os filmes de alginato produzidos, e em especial com a adição de cálcio eram bastante inflexíveis e difíceis de serem manuseados sem quebrarem.

Experimentou-se então adicionar glicerol como um elemento plasticizante de modo a averiguar se esta adição tornaria os filmes mais uniformes após a secagem, e mais resistentes ao manuseamento.

Optou-se pela utilização de glicerol já que, como referido anteriormente na análise deste material, é facilmente solúvel em água, é seguro para o consumo (utilizado em várias aplicações alimentares). Também o seu sabor ligeiramente adocicado pode ser interessante para a aplicação em causa.

Foram utilizadas concentrações de 10%, 20% e 50% de massa de glicerol em relação à massa de alginato.

Inicialmente foi utilizada uma lâmina a 1,5mm de altura para espalhar a solução e o tempo de secagem dos filmes a 50°C foi controlado. Os filmes foram inspecionados a cada 30min enquanto secavam. Estes necessitaram de 3h a 50°C para secarem de forma a poderem ser retirados e utilizados.

Os filmes de 10% e 20% de glicerol/Alginato não apresentaram diferenças notórias nas suas performances [Figura 53].

Já o filme com 50% glicerol/Alginato revelou-se mais fácil de manusear e menos quebradiço devido a uma maior flexibilidade do filme.

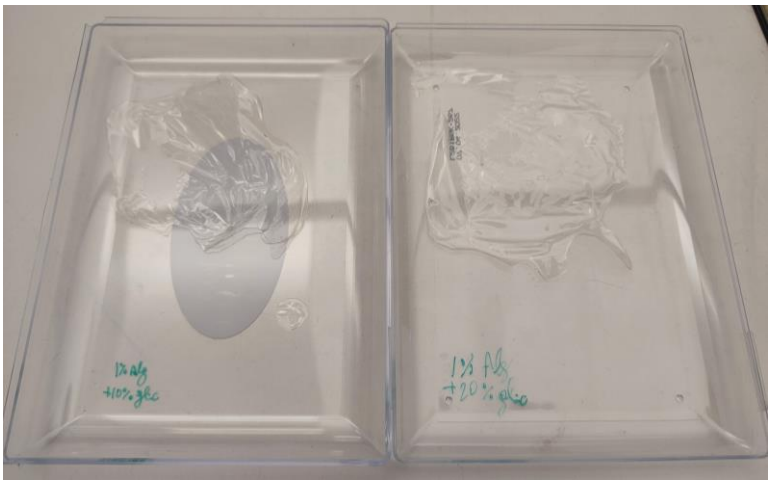


Figura 53 Filmes de 1% Alginato com adição de 10% e 20% de Glicerol

A adição de 50% glicerol/Alginato veio também atenuar o problema que se vinha a verificar da irregularidade (encorrilhamento) dos filmes, já que os filmes com esta composição ao secarem ficaram mais uniformes que os filmes sem presença de glicerol.

Assim, optou por uma fórmula de 50% de glicerol, com 2g de alginato para cada 100g da solução de modo a criar filmes mais espessos, uniformes e fáceis de manusear. Ou seja, 2% Alginato e 1% Glicerol / massa solução. Assim, para facilitar a leitura, esta solução será denominada por 2Alg 1Glic.

4.1.6 Filme de altura uniforme (tensão de superfície)

Aquando da revisão da literatura, reparou-se que em grande parte das experiências os filmes são espalhados sobre superfícies poliméricas, geralmente acrílico, ou por vezes vidro. Estas têm como principal vantagem ser fácil retirar o filme seco da superfície.

Porém, ao longo das experiências com o espalhamento da solução com a lâmina de 1,5mm de altura, pôde observar-se que após a passagem da lâmina, o fluido não mantinha esta espessura e área. Reagrupava-se em “bolhas” mais elevadas, o que não era desejado para a formação de um

filme consistente. Isto levantou questões quanto à tensão entre as superfícies de contacto e as soluções de alginato.

Foram assim testadas superfícies de outros materiais, à procura de algum que permitisse criar filmes regulares.

Entre os materiais testados estão o teflon [Figura 54], o papel vegetal de cozinha, metais antiaderentes (encontrados em utensílios de cozinha) e o filme de alumínio. Este último foi o único que apresentou resultados satisfatórios, já que uma vez espalhado o filme não se voltava a aglomerar.



Figura 54 Teste em Teflon, aglomeração da solução numa bolha

Foram criados filmes de 2Alg e 2Alg 1Glic, pela aplicação das soluções e knife coating com lamina a 1,5mm sobre o papel de alumínio. Após aplicados e secos, estes filmes revelaram um problema distinto advindo da utilização desta nova superfície: O filme seco fica agarrado à folha de alumínio e a sua extração torna-se difícil, em especial nos filmes mais finos e sem presença de glicerol.

Para ultrapassar esta dificuldade experimentou-se mergulhar os filmes em banho de cálcio.

Ao submergir os filmes em cálcio, estes expandem e tornam-se mais moles. Assim é possível retirá-los com alguma facilidade. Porém, após retirar os filmes estes serão colocados para secar novamente. Este processo, de gelificação com a presença do cálcio, somando ao ciclo de

hidratação/desidratação fazem o filme facilmente perder a sua geometria lisa e regular, ficando bastante encorrilhado.

Para a criação de filmes sem adição de cálcio, de modo a ser possível retirar os filmes da folha de alumínio com mais facilidade, foi mergulhada apenas uma porção de filme seco em banho de cácio. Esta pequena porção corresponderia a um excesso de filme extra, deliberadamente espalhado para este propósito [Figura 55].

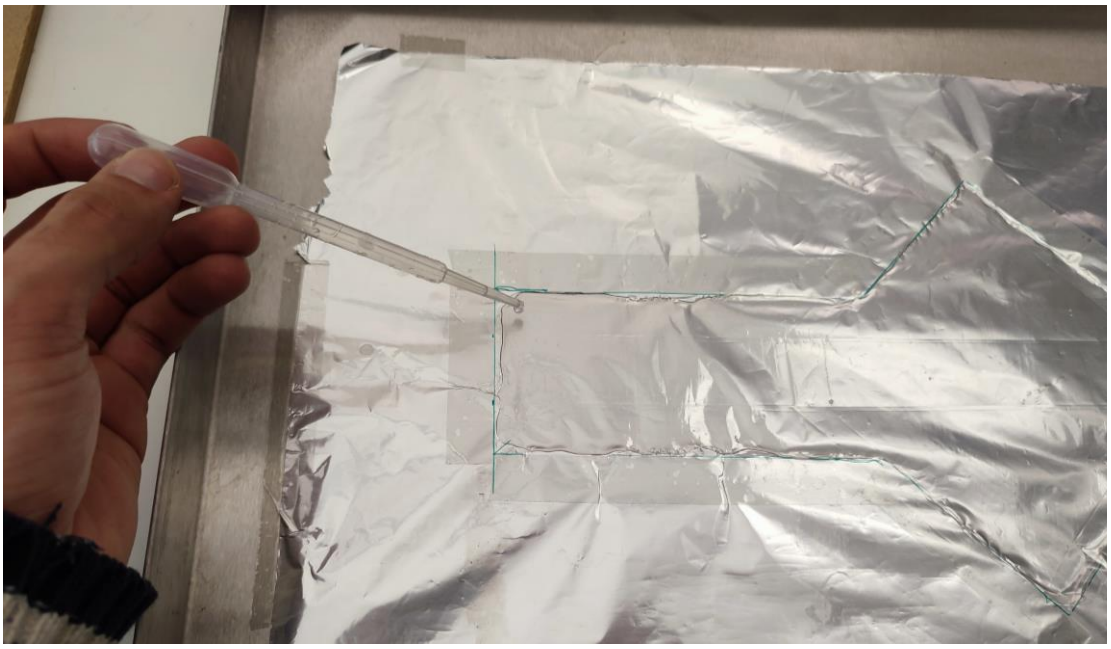


Figura 55 Aplicação de solução de cálcio na borda de um filme

Com esta porção amolecida esta é levantada. O filme volta ao forno para uma breve secagem desta parte humedecida. Após todo o filme voltar a estar seco, a parte elevada é facilmente puxada e, por consequência, as partes não imersas em cálcio podem também ser descoladas.

4.1.7 Aumento da espessura e delimitação da área do filme

Com o objetivo de criar filmes mais espessos, decidiu experimentar-se a aplicação da solução com uma lâmina a 3mm de altura.

Sem delimitar a área de aplicação, a solução aplicada por uma lâmina a essa distância da superfície, vai se espalhando ocupando uma área superior à pretendida, diminuindo a sua

espessura, dificultando a replicabilidade dos resultados e comprometendo a resistência mecânica do filme à posterior.

Assim, tirando proveito do mesmo princípio de diferença entre tensões de superfície, delimitaram-se as áreas de aplicação da solução através do uso de fita-cola (fita polimérica). Devido à tensão de superfície do alumínio e do polímero serem diferentes é possível conter a solução delimitando a área de aplicação desejada com fita-cola. [Figura 56]

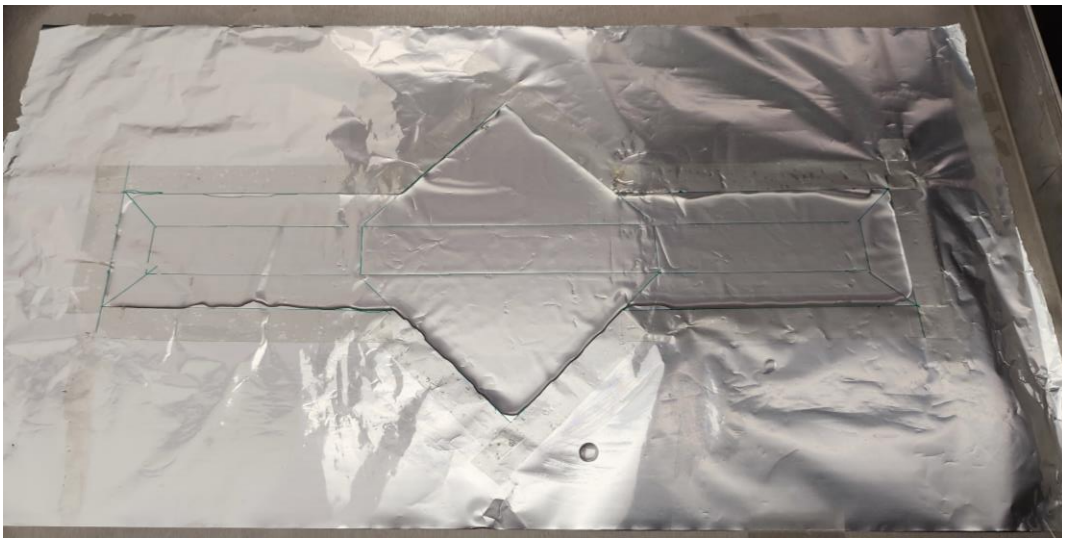


Figura 56 Delimitação da área de aplicação da solução através de fita-cola

Ao longo de várias experiências os filmes criados pelo uso da lâmina a 3mm mostram-se uniformes, mais espessos, resistentes e mais fáceis de retirar dos filmes de alumínio.

Observou-se que, no caso dos filmes criados pela lâmina de 3mm, por vezes, as bordas dos filmes secos, encostadas aos limites de fita-cola, podem ser levantadas com alguma facilidade sendo assim de seguida possível retirar todo o filme.

Nos casos onde isto não é possível ou é mais difícil, o método referido anteriormente, consistindo em amolecer uma porção do filme com uma solução de cálcio para criar uma aresta saliente fácil de puxar, funciona, e o filme pode ser cuidadosamente extraído de forma adequada na sua totalidade sem romper.

É, porém, de reforçar que em ambos os casos, a extração do filme deve ser realizada cuidadosamente de modo a não quebrar o filme.

No caso de um possível processo mecanizado, otimizado para a extração dos filmes, esta poderá não ser uma preocupação. Porém, a extração manual dos filmes exige cuidado de modo a extrair os filmes uniformemente e a não os rasgar.

4.1.8 Adequação da geometria

Para testar o conceito da embalagem idealizada para conter a salada foi necessário adaptar a geometria tendo em consideração o processo de fabrico a ser utilizado.

Neste caso a embalagem seria criada a partir de um filme, assim, o processo de transformação do filme numa embalagem tridimensional foi entendido como semelhante a um origami. O filme seria espalhado numa área correspondente à planificação do "origami", com as arestas previamente demarcadas [Figura 57].

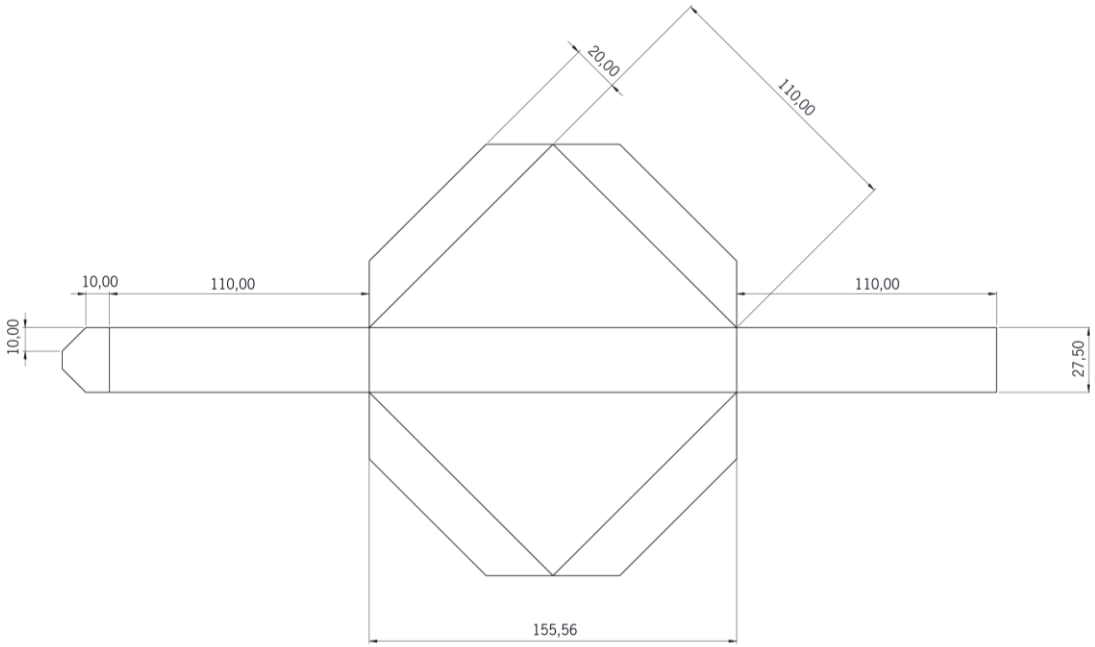


Figura 57 Planificação da embalagem edível (valores em mm)

Tendo em conta o formato desejado de um prisma triangular reto, a planificação da embalagem consistiu em ter as faces triangulares da embalagem unidas pelas suas hipotenusas à lateral da embalagem de maior comprimento.

As duas laterias da embalagem (que criam a profundidade desta), e que se unem as faces triangulares pelas suas arestas mais curtas (catetos) foram dois retângulos na planificação, que serão depois dobrados e unidos às faces triangulares para criar o formato tridimensional pretendido.

Foram criadas propositadamente bordas ao redor das faces triangulares de modo a facilitar a união destas às laterias da embalagem. Optou-se por colocar estas bordas juntas às faces triangulares, para que, ao unir estas faces às laterias, estas cubram as laterias, mantendo assim as faces triangulares lisas e com a espessura em toda a superfície (tendo em conta que estas serão as faces das embalagens edíveis visíveis pelo utilizador quando dentro da embalagem exterior no ponto de venda).

4.1.9 Validação da Geometria

Para validação da geometria pretendida foi realizada uma experiência de criação de uma embalagem semelhante ao produto final.

O filme criado para este teste foi formado pelo espalhamento da solução 2Alg 1Glic sobre folha de alumínio com uma lâmina a 3mm de altura (sem adição de cálcio). Este filme foi seco no forno por 3h a 70°C (temperatura e tempo diferentes das experiências com lâmina a 1,5mm de altura, otimizadas para a lâmina a 3mm de altura).

As arestas foram unidas através do amolecimento das bordas pela suave aplicação de água (dedo humedecido) sobre estas, tornando a superfície do alginato destas bordas algo viscoso e sendo possível aderi-las às superfícies da embalagem ficando estas eficientemente coladas. Este processo é auxiliado pelo uso de um molde colocado na parte interna do "origami".

Uma das laterias da embalagem é mantida aberta de modo a ser possível retirar o molde e posteriormente colocar a salada no seu interior.

A embalagem neste ponto tem o formato de um prisma triangular, com, porém uma das faces laterais aberta. Esta é colocada num molde externo de modo a garantir a integridade física e geométrica da embalagem e facilitar a colocação da salada no seu interior.

Após colocada a salada (neste caso alface), a última lateral da embalagem é fechada utilizando o método anteriormente referido. A embalagem assemelha-se assim ao produto final. Verificou-se com esta experiência que é possível criar uma embalagem de alginato comestível com o formato pretendido para transportar salada e aguentar o manuseamento e todo o processo de embalamento. [Figura 58]



Figura 58 Validação da geometria

4.1.10 Questões a responder

Tendo em conta o conceito e a aplicação da embalagem, e o tipo de filme e material selecionado para a criação da embalagem foram colocadas várias perguntas relativas ao desempenho e às propriedades desta. Perguntas cujas respostas são de interesse para determinar a viabilidade e

possíveis alterações a realizar ao conceito da embalagem ou ao processo de criação do filme. Para determinar o tipo de experiências a realizar, estas perguntas foram divididas em categorias consoante a sua natureza.

4.1.10.1 Perguntas relativas à parte mecânica

Tendo em conta que este é um filme destinado à alimentação, é necessário saber se, para alem de suportar as cargas e o manuseamento a que será sujeito, se também pode ser facilmente rasgado pelo utilizado ao ser consumido. Pretendeu-se então responder às seguintes perguntas:

1- **O filme de alginato e glicerol é suficientemente resistente para aguentar os esforços a que é submetido, incluindo após 7 dias em ambiente frigorífico?**
2- **As propriedades mecânicas do filme são adequadas para um produto edível?**
3- **A adição de Cálcio impacta as propriedades mecânicas dos filmes?**
4- **As propriedades mecânicas dos filmes variam ao longo do tempo de permanência em ambiente frigorífico?**
5- **O contacto do filme com a alface altera as propriedades mecânicas do filme?**

4.1.10.2 Perguntas relativas à parte ótica

Os testes óticos realizados servem para determinar o quão "transparente" são os filmes, e determinar qual o efeito do cálcio, da salada e do tempo de permanência em ambiente frigorífico na transmitância luminosa dos filmes, de modo a assim determinar se estes são adequados para a aplicação pretendida. Assim, colocaram-se as seguintes perguntas:

1- **Os filmes são suficientemente "transparentes" para esta aplicação?**
2- **A transmissibilidade luminosa dos filmes muda em função do tempo de permanência em ambiente frigorífico?**
3- **O cálcio influência a transmissibilidade luminosa dos filmes.**
4- **O contacto com a salada (Alface) influencia as propriedades óticas do filme?**
5- **A embalagem continua com bom aspeto após os 7 dias?**

4.1.10.3 Perguntas relativas à resistência à água e humidade (Solubilidade e Swelling)

Os testes realizados de solubilidade e swelling (ou em português inchação-relativo à absorção de água) destinam-se a verificar a integridade e variação das propriedades dos filmes em contacto com a água e a caracterizar o material e o impacto da permanência em frigorífico e do contacto com a salada.

Assim, pretendeu-se responder às seguintes perguntas:

1- **Os filmes são solúveis ou resistentes à água?**
2- **Há diferença entre os filmes sem e com adição de cálcio?**
3- **O contacto com a salada altera as propriedades dos filmes?**
4- **O tempo de permanência em ambiente frigorífico altera as propriedades dos filmes?**
5- **Os filmes, caso não solúveis, absorvem humidade? E, dependendo do tempo de contacto com água, em que quantidades?**
6- **Os filmes, caso não solúveis, mantêm a sua resistência mecânica após o contacto com água?**

4.1.10.4 Perguntas relativas à conservação da salada dentro da embalagem

Pretendeu-se explorar a evolução da salada embalada em ambiente de frigorífico (ambiente onde a embalagem se irá encontrar no ponto de venda e na casa do consumidor antes do consumo) no decorrer de uma semana. Colocaram-se então as seguintes perguntas:

1- **A salada conserva-se melhor dentro da embalagem de alginato comparativamente à salada sem embalamento?**
2- **A alface mantém-se fresca 7 dias após o embalamento?**

4.1.10.5 Perguntas relativas à utilização

Algumas questões só podem ser realmente respondidas através de testes de utilização e de prova com os utilizadores/consumidores. Assim, colocaram-se as seguintes perguntas:

1- **O sabor da embalagem é agradável? E varia consoante o tempo em ambiente frigorífico?**
2- **A textura da embalagem é agradável para o consumo? E varia consoante o tempo em ambiente frigorífico?**
3- **A embalagem é facilmente consumida pelo utilizador?**

Porém, devido a limitações relativas à segurança e ética de testes de prova com pessoas, algumas destas questões só poderão ser respondidas futuramente. Assim, para a realização desta dissertação só foi possível testar o manuseamento e propriedades visuais e estéticas da embalagem.

4.2 Realização de testes

Após comprovada a viabilidade do material para a criação da geometria pretendida, procedeu-se então à realização de testes ao material.

Os testes foram realizados utilizados filmes, criados a partir de soluções de 2Alg 1Glic.

Os filmes foram testados tendo em conta as seguintes variáveis:

Tempo de permanência em frigorífico (entre 0 dias-sem permanência em frigorífico e 7 dias); Sem ou Com adição de cálcio;

Sem ou Com contacto com salada (tendo em conta que o tempo em contacto com salada irá variar com o tempo de permanência em frigorífico. Se uma destas amostras esteve por 7 dias em frigorífico, houve um contacto com salada por 7 dias);

Procederam-se então aos seguintes testes:

4.2.1 Testes mecânicos

Tendo em conta que não foi possível realizar testes de prova para obter diretamente o feedback de consumidores, foram realizados testes de resistência à propagação de rasgos aos filmes, e utilizados os valores obtidos de modo a averiguar se estes possuem as propriedades mecânicas desejadas.

Este teste foi realizado utilizando um equipamento de testagem de tração universal ZwickRoell Z005, e foi seguida a norma ASTM D 1938 – 9402 [Figura 59], na qual cada amostra para testagem deve ter dimensões de 75mm x 25mm com um corte de 50mm, paralelo e centrado entre as maiores arestas, e iniciando-se numa das arestas menores.

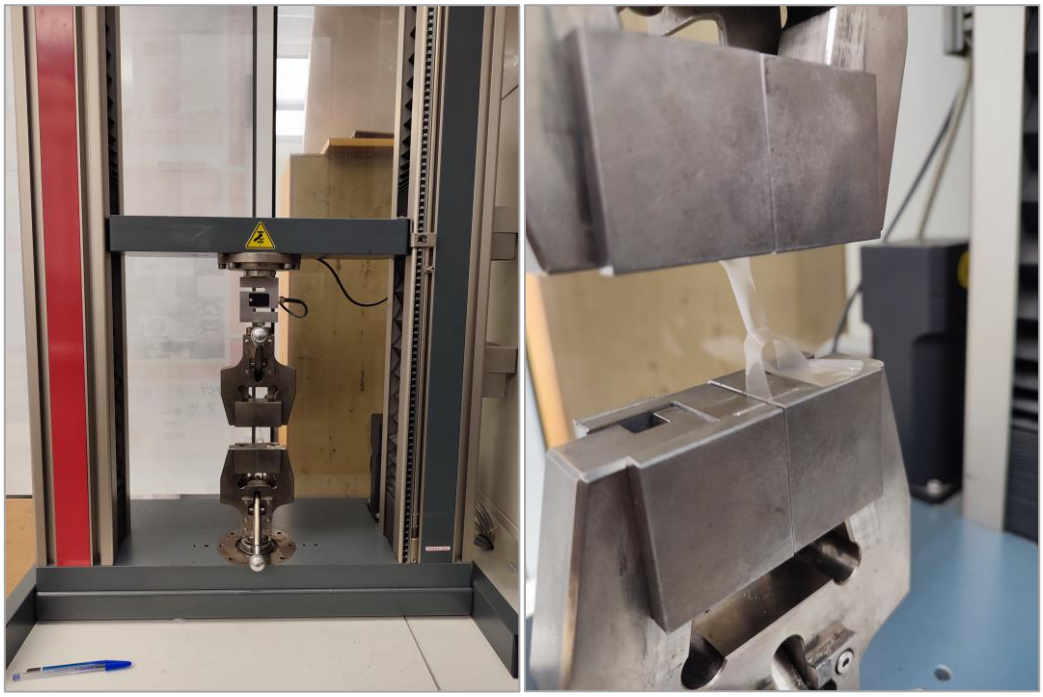


Figura 59 Realização dos testes mecânicos nos filmes de alginato

O software utilizado para o tratamento dos dados foi o TestXpert V10.1. Os resultados de cada teste foram então transferidos para o formato de Microsoft Excel.

Para a testagem de cada material após um determinado tempo em ambiente frigorífico foram realizados testes em 3 amostras diferentes de modo a determinar um valor médio e de modo a reduzir o impacto de valores anómalos.

Para isso, foram formados pedaços de filme de 75mm x 75mm de cada material para cada período de tempo em ambiente frigorífico, com o objetivo de posteriormente serem divididos em 3 amostras (de 75mm x 25mm) para testagem. Cada uma destas amostras foi testada logo após a remoção do frigorífico, não sendo submetida a qualquer tipo de secagem ou desidratação para ser testada.

Nesta fase foi verificado que os filmes de alginato sem adição de cálcio mantinham a sua forma lisa e regular, porém, muitos dos filmes com adição de cálcio encorrilharam-se, e as suas dimensões variavam bastante relativamente às iniciais devido aos processos de expansão por absorção de água e secagem. Os filmes com cálcio tornaram-se mais rígidos e mais difíceis de moldar e de dividir através de instrumentos de corte, de modo a criar as amostras com os tamanhos pretendidos (mesmo com a composição de elevada percentagem de glicerol).

Esta dificuldade fez com que as amostras de alginato sem cálcio sejam maioritariamente mais regulares e mais aproximadas das dimensões ideais das amostras de teste do que as amostras com adição de cálcio. Os valores da força em função do tempo e deslocamento obtidos através dos testes de propagação de rasgos, formaram gráficos para cada amostra.

4.2.2 Testes óticos

Os testes óticos realizados pretendem determinar a transmitância luminosa dos filmes, estes referem-se à quantificação de luz que atravessa o filme a ser testado.

Cada amostra foi testada três vezes em diferentes áreas do filme.

Para a realização destes testes utilizou-se um fotómetro BYK Gardner XL-211 Hazegard. [Figura 60]

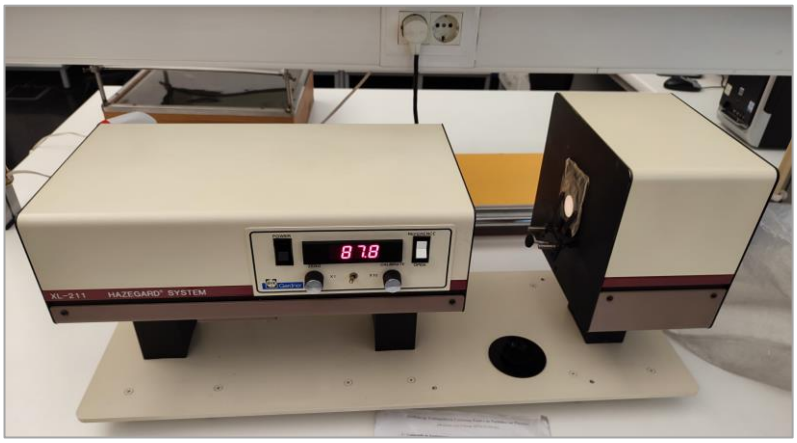


Figura 60 Aparelho de testagem da transmitância luminosa

4.2.3 Testes de solubilidade e swelling

Estes testes foram realizados através do Beaker test method (Método do teste em recipientes), em que as amostras de filmes foram inicialmente pesadas numa balança de precisão. De seguida foram colocadas por 30s, 1min, 2min, 5min e 10min em imersão em água pura. Estes foram então retirados, cuidadosamente secos num papel absorvente e pesados novamente de modo a registar a variação da massa derivada da absorção de água.

Tendo em conta que não foi possível determinar a humidade absorvida pelos filmes ao longo do tempo em frigorífico, todos os filmes foram previamente secos de modo a obter resultados comparáveis entre todas as amostras.

Para cada tipo de filme, foram obtidos os valores da massa antes e depois da imersão em água pelo período de tempo definido, de três amostras diferentes. Dividindo o valor da massa do filme imerso pelo valor de massa inicial foi possível obter a percentagem da massa do filme após imerso em água relativamente à sua massa inicial.

Os valores obtidos permitem observar o comportamento e as tendências dos filmes testados quando imersos em água.

Quando os filmes se dissolveram ou se demonstraram demasiado frágeis para serem secos e pesados, procedeu-se à anotação do sucedido.

Os resultados foram colocados em gráficos de modo a compreender a variação da absorção de água destes.

4.2.4 Testes visuais do efeito da permanência em ambiente frigorífico.

Tendo em conta os resultados obtidos nas experiências anteriores, optou-se por testar filmes de alginato sem cálcio como material de embalagem de salada em ambiente frigorífico.

Decidiu-se então colocar amostras de alface embaladas por filmes de alginato sem cálcio num frigorífico doméstico.

Cada embalagem seria aberta após 1, 4 e 7 dias de permanência em frigorífico, e a alface no seu interior seria fotografada e comparada com um pedaço de alface de controlo (exposto, sem estar embalado) [Figura 61].

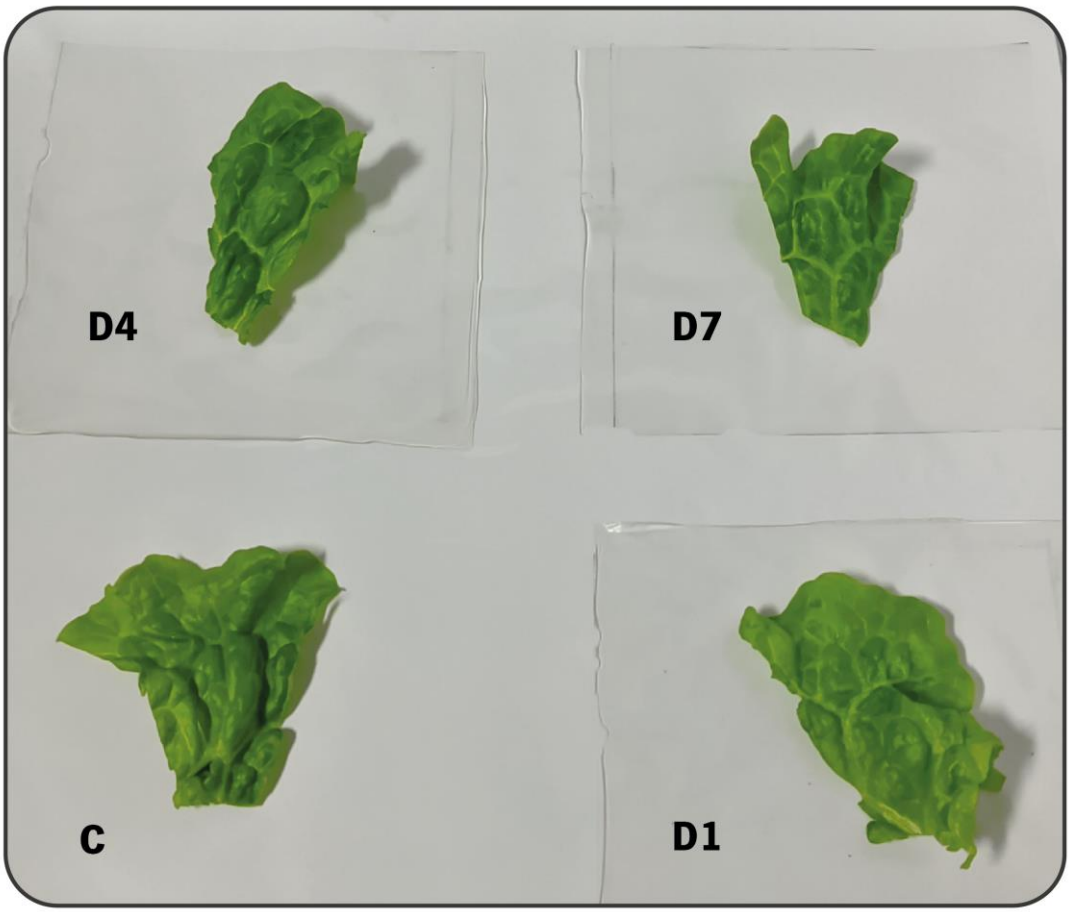


Figura 61 Preparação das amostras. Pedaços de folha de alface sobre os filmes de alginato que as embalarão. (C- Controlo; D1- Alface a estar embalada por 1 dia; D4- Alface a estar embalada por 4 dias; D1- Alface a estar embalada por 7 dias)

4.2.5 Simulação de utilização do produto

Por fim decidiu-se colocar um protótipo com alface no seu interior por 7 dias em ambiente frigorífico e verificar se este ainda conseguida ser manuseado de modo a validar o conceito da embalagem.

Nesta embalagem protótipo foram colocados vários pedaços de alface, e ao seu lado alguns pedaços de alface para servirem de controlo [Figura 62].



Figura 62 Alface embalada em embalagem protótipo e pedaços de alface de controlo (Dia 0)

Ao final dos 7 das de permanência em ambiente frigorífico, o protótipo foi retirado, brevemente manuseado de modo a simular a utilização pelo consumidor, e, de seguida, com auxílio de uma tesoura, a embalagem foi aberta e a alface do seu interior foi retirada de modo a ser possível comparar a alface embalada os pedaços de alface de controlo.

5 Resultados e discussão

Após a realização dos diversos testes mencionados, os resultados foram apresentados, analisados e discutidos de modo a responder às questões colocadas e a verificar a viabilidade do conceito de produto proposto.

5.1 Testes mecânicos

Como referido anteriormente, com os testes mecânicos pretendeu-se comparar o efeito do cálcio, o efeito nas propriedades mecânicas dos filmes pela presença da alface no interior das embalagens e avaliar a evolução destas ao longo do tempo em ambiente frigorífico.

Os resultados das experiências mecânicas realizadas foram organizados em conjuntos de gráficos [Figura 63] e [Figura 64], e a partir da análise dos resultados obtidos foi possível responder às questões colocadas.

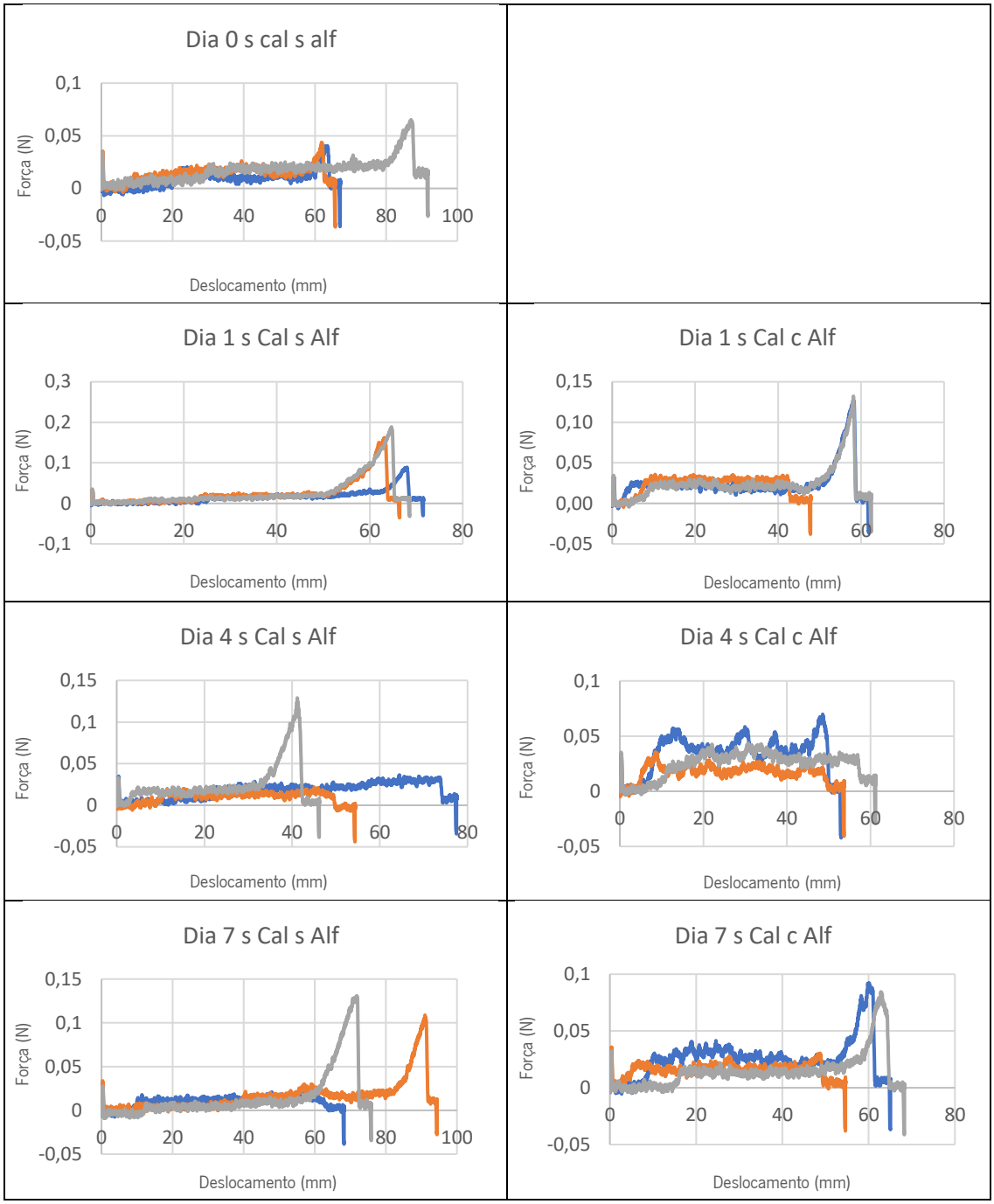


Figura 63 Gráficos força/deslocamento dos filmes sem Cálcio
Cada linha corresponde aos resultados obtidos pelo teste de uma amostra

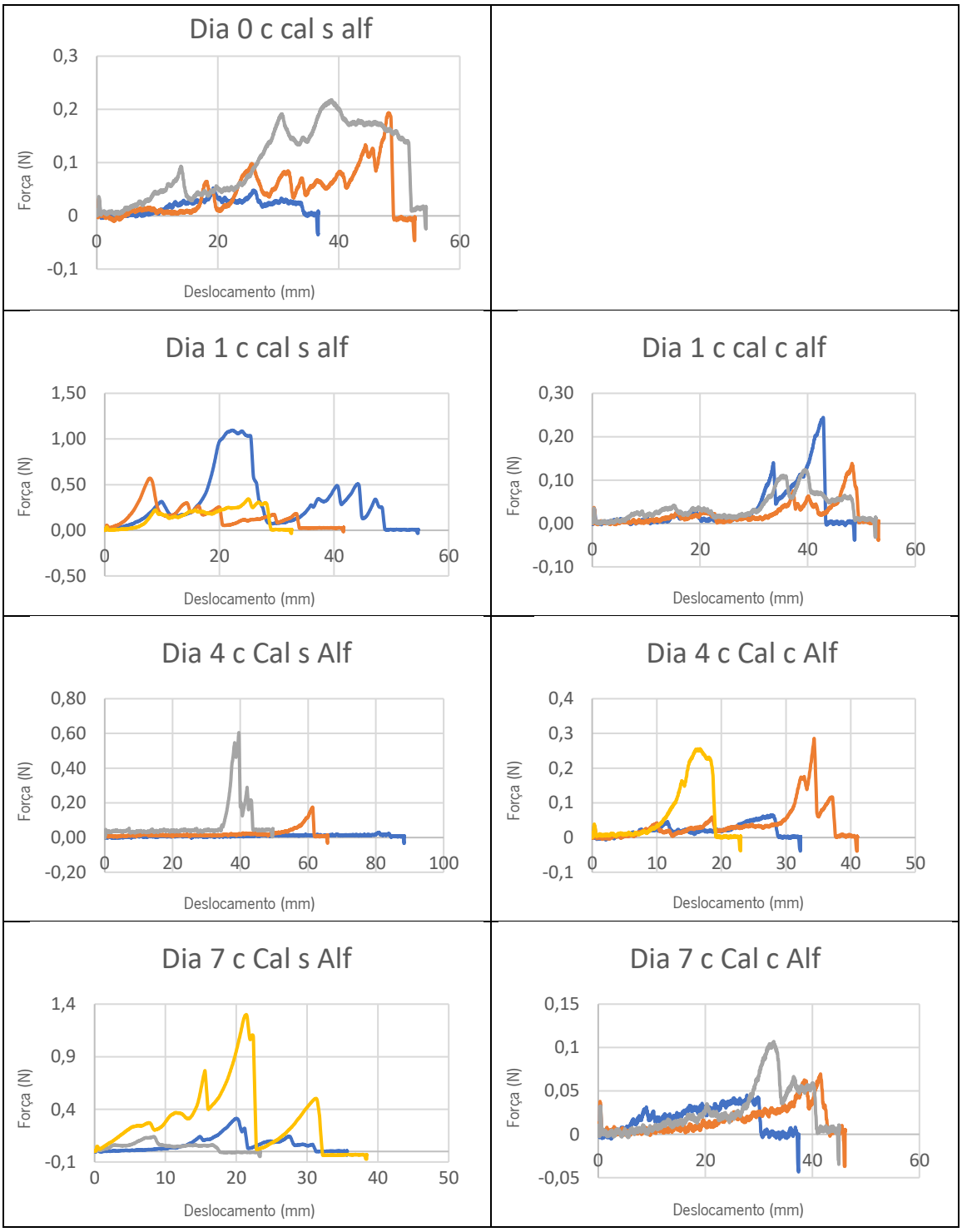


Figura 64 Gráficos força/deslocamento dos filmes com Cálcio
Cada linha corresponde aos resultados obtidos pelo teste de uma amostra

Pela análise dos gráficos obtidos, foi possível observar uma diferença notória entre os filmes sem e com adição de cálcio. Dos testes aos filmes sem cálcio resultaram gráficos regulares e com padrões semelhanças entre as diferentes amostras, onde é possível comparar os valores obtidos. Já nos testes aos filmes com cálcio, os resultados foram não foram regulares, com grande variação, sem padrões de rasgamento em comum entre as diferentes amostras. Isto deveu-se à geometria não uniforme e encorrilhada, de grande variabilidade entre os filmes com cálcio.

Assim, só foi possível fazer uma comparação quantitativa entre os filmes sem cálcio.

Como analisado na [Figura 65], verificaram-se 4 fases distintas em cada teste. Inicialmente (A) a amostra é esticada até encontrar resistência e começar o rasgamento; De seguida (B), de interesse para análise dos resultados, é exercida uma força para prolongar o rasgo; De seguida dá-se um pico correspondente à força final necessária para quebra do filme (C). Isto deve-se porque devido ao processo de conceção e secagem dos filmes, por vezes as bordas ficam mais espessas ou encorrilham um pouco, sendo necessária uma maior força para quebrar estas partes. Como seria de esperar, em alguns casos este aumento acentuado da força não se verifica; Por fim, há uma queda súbita da força exercida, correspondente à amostra totalmente rasgada (D);

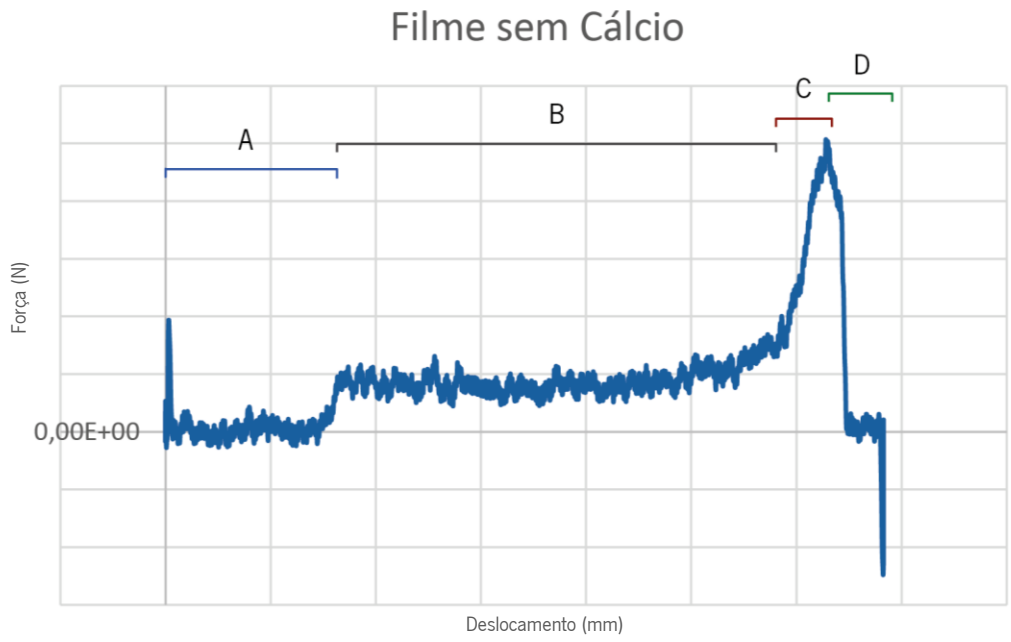


Figura 65 Análise dos gráficos força/deslocamento resultantes do teste de rasgamento aos filmes sem cálcio
Legenda: A – Inicio, equipamento estica a amostra até encontrar resistência e começar o rasgamento; B – Força exercida para prolongar o rasgo; C – Força final exercida para quebra do filme (Em alguns casos este aumento acentuado da força não se verifica); D – Amostra totalmente rasgada;

Tendo em conta estes resultados, foram analisados os valores obtidos relativos à secção B dos testes realizados. Estes valores foram agrupados na [Tabela 9].

Dia	c/Alface	F média amostra (N)	dp (amostra)	Media total (N)	dp (total)
0	0	0,0350	0,0086		
0	0	0,0466	0,0114	0,0481	0,0136
0	0	0,0594	0,0082		
1	0	0,0552	0,0146		
1	0	0,0591	0,0085	0,0506	0,0151
1	0	0,0399	0,0131		
1	1	0,0619	0,0106		
1	1	0,0870	0,0072	0,0870	0,0144
1	1	0,0645	0,0098		
4	0	0,0702	0,0139		
4	0	0,0399	0,0085	0,0563	0,0175
4	0	0,0535	0,0106		
4	1	0,1206	0,0208		
4	1	0,0600	0,0127	0,0890	0,0291
4	1	0,0902	0,0150		
7	0	0,0380	0,0093		
7	0	0,0543	0,0111	0,0366	0,0177
7	0	0,0182	0,0106		
7	1	0,0791	0,0158		
7	1	0,0516	0,0094	0,0586	0,0196
7	1	0,0444	0,0111		

Tabela 9 Análise das forças de rasgamento de filmes sem Cálcio (correspondentes á secção B dos gráficos analisados [Figura 63]).

Assim, tendo em conta os resultados obtidos procedeu-se à resposta das perguntas inicialmente colocadas.

1- O filme de alginato e glicerol é suficientemente resistente para aguentar os esforços a que é submetido, incluindo após 7 dias em ambiente frigorífico?

Devido à complexidade de esforços a que o filme é submetido que dificultam a avaliação deste através de testes mecânicos standard, de modo a responder a esta pergunta foi realizado um teste de simulação de utilização através da criação de um protótipo. (Ver 5.6 Simulação de utilização)

2- É facilmente rasgado pelo utilizador ao ser consumido?

A resposta a esta pergunta, idealmente seria respondida através de testes em contexto real com participantes. Isto porque existe uma grande variabilidade de possíveis utilizadores com dentições, formas de comer e níveis de força diferentes. Também a salada no interior pode alterar a forma como cada utilizador come o produto.

Porém, tendo em conta que aquando da realização desta dissertação não foi possível realizar testes experimentais de consumo reais, optou-se por utilizar os valores obtidos no teste de propagação de rasgos realizado.

Assim, de modo a determinar se o filme pode ser facilmente rasgado pelo utilizador ao ser consumido, considerou-se que o filme apresenta um corte causado pela mordida inicial (pelos dentes incisivos) do consumidor, e considerou-se também que o consumidor prende parte da embalagem com os dentes (ponto fixo) e puxa o filme no sentido contrário à boca. Esta força exercida será a que irá rasgar o filme.

De maneira que o consumo deste produto seja viável e agradável ao ser consumido, esta força não poderá ser muito elevada, estimando-se um valor máximo de 2,5N para propagar o rasgo do filme (de modo a visualizar melhor este valor, este equivale a aproximadamente 250g.f).

Tendo em conta o contexto enunciado, utilizaram-se os valores da força média registada para prolongar o rasgamento. O valor médio mais elevado registado foi de 0,0890N (4º dia c/Alface)

As forças médias obtidas estão entre os 0,0366N (filme sem alface ao 7º dia), e 0,0890N (filme com alface ao 4º dia).

Apesar de uma grande variabilidade à escala das centésimas de N entre estes valores, estas forças são baixas o suficiente, em que até os valores mais elevados registados são suficientemente baixos para que os filmes possam ser confortavelmente rasgados pelo utilizador quando consumidos.

Conclui-se assim que todos os filmes sem cálcio testados são facilmente rasgados pelos utilizadores quando consumidos.

3- A adição de Cálcio impacta as propriedades mecânicas dos filmes?

A adição do cálcio impactou bastante as propriedades mecânicas do material. O impacto mais evidente foi na diferença de uniformidade dos gráficos obtidos. Enquanto os resultados dos filmes sem adição de cálcio foram bastante regulares, os resultados dos filmes com adição de cálcio variam bastante e, regra geral, ao contrário dos filmes sem cálcio, não apresentam padrões de rasgamento com forças constantes para prolongar o rasgamento dos filmes. Também, os picos, ou as forças máximas atingidas, registaram-se a meio do rasgamento em pontos diversos entre amostras, apresentando picos acentuados de forças em diversos momentos ao longo do teste. Como referido anteriormente estes resultados devem-se essencialmente à morfologia encorrilhada destes filmes, que criam secções de maior ou menor resistência ao longo do filme.

É também de salientar que em média, nos testes realizados, os filmes com cálcio apresentaram forças máximas médias mais elevadas. Estes resultados são congruentes com a revisão de literatura analisada anteriormente.

4- As propriedades mecânicas dos filmes variam ao longo do tempo de permanência em ambiente frigorífico?

A permanência em ambiente frigorífico levou a uma diminuição da resistência dos filmes sem cálcio ao rasgamento. Sendo este efeito mais evidente entre os valores do teste ao 4º e 7º dia. (0,0563N (Dia4 s/Alf) > 0,0366N (Dia7 s/Alf); E 0,0890N (Dia4 c/Alf) > 0,0586N (Dia7 c/Alf)).

Um decréscimo na resistência dos filmes é expectável caso a humidade dos filmes aumente, tendo em conta que, como verificado na revisão da literatura, a desidratação dos filmes é a variável com maior influência na resistência mecânica deste material.

Estima-se assim que, com o aumento do tempo de permanência dos filmes em ambiente frigorífico houve uma maior absorção da humidade ambiente pelos filmes.

Uma observação importante é de que os filmes após 7 dias de permanência em ambiente frigorífico continuam a ter resistência mecânica suficiente para serem testados, tanto os filmes sem e com cálcio adicionado, e conseguem assim continuar a servir o seu propósito de

embalagem. Resultado totalmente diferente dos filmes totalmente hidratados que, segundo a revisão da literatura não podem ser mecanicamente testados (Ver 2.8 Análise da literatura relativa às variáveis na produção e das características de diferentes biopolímeros à base de alginato) [100].

5- O contacto do filme com a alface altera as propriedades mecânicas do filme?

Curiosamente, e ao contrário do previsto, o contacto do filme com a alface fez aumentar a resistência do filme, sendo necessária em média uma maior força para rasgar o filme. (0,0506N (Dia1 s/Alf) < 0,0870N (Dia1 c/Alf); 0,0563N (Dia4 s/Alf) < 0,0890N (Dia4 c/Alf); E 0,0366N (Dia7 s/Alf) < 0,0586N (Dia7 c/Alf)).

A causa deste efeito não é claro, mas poderá dever-se à humidade ambiente que após absorvida pelo alginato é em parte absorvida pela alface, tornando o filme envolvente menos húmido e assim mais resistente.

É também de salientar que ao final de 7 dias em contacto com a alface os filmes continuaram a ter resistência suficiente para serem testados, incluindo os filmes sem adição de cálcio. (Ver 5.6 Simulação de utilização).

5.2 Testes óticos - Transmitância

Após a realização dos testes, os valores obtidos para cada tipo de filme foram organizados numa tabela. [Tabela 10]

Dia	c/Cal (0v1)	c/Alf (0v1)	Transmitância %	Média	dp
0	0	0	92,8 92,9 92,6	92,77	0,15
0	1	0	91,7 91,7 91,5	91,63	0,12
1	0	0	92,4 92,6 92,7	92,57	0,15
1	1	0	88,1 86,9 89,4	88,13	1,25
1	0	1	92,7 92,9 92,9	92,83	0,12
1	1	1	91,5 91,6 91,5	91,53	0,06
4	0	0	92,6 93,2 92,6	92,80	0,35
4	1	0	91,0 91,3 91,2	91,17	0,15
4	0	1	92,3 92,5 92,3	92,37	0,12
4	1	1	91,8 91,4 91,7	91,63	0,21
7	0	0	91,3 92,0 92,0	91,77	0,40
7	1	0	86,3 86,9 86,8	86,67	0,32
7	0	1	91,9 92,2 91,8	91,97	0,21
7	1	1	90,9 91,6 90,2	90,90	0,70

Tabela 10 Resultados dos testes de transmitância luminosa

Após uma análise dos resultados obtidos foi possível responder às questões anteriormente colocadas.

1: Os filmes são suficientemente "transparentes" para esta aplicação?

Praticamente todos os filmes analisados apresentaram uma transmitância luminosa superior a 90%, o que significa que são altamente transparentes e assim são adequados para esta aplicação.

Todos os filmes sem cálcio e filmes com cálcio com salada registaram transmitâncias acima de 90%.

As únicas amostras que registaram valores abaixo destes foram os filmes com cálcio, sem alface, no dia 1 e dia 7. O menor valor registado foi de 86,3%. O que apesar de não ser muito longe dos 90% está, de qualquer modo, abaixo do valor estabelecido nos requisitos. Isto provavelmente deve-se aos filmes em questão estarem encorrilhados.

2: A transmissibilidade luminosa dos filmes muda em função do tempo de permanência em ambiente frigorífico?

Sim, os resultados obtidos descrevem uma tendência decrescente no valor da transmissibilidade de todos os tipos de filmes testados ao longo do tempo (com e sem cálcio e com e sem contacto com alface). Esta tendência, porém, é muito suave e pouco significativa. Os resultados obtidos apontam para um decréscimo de aproximadamente 1% da transmitância dos filmes após 7 dias em ambiente frigorífico.

Assim, apesar da permanência em frigorífico afetar negativamente a transmitância dos filmes, o facto desta alteração ser tão reduzida vem corroborar a aplicabilidade deste tipo de filmes, demonstrando que após 7 dias em ambiente frigorífico os filmes continuam suficientemente transparentes para este tipo de aplicação.

3: O cálcio influência a transmissibilidade luminosa dos filmes?

Sim, a imersão dos filmes de alginato em cálcio reduziu a transmissibilidade dos filmes. Os filmes sem cálcio, ao longo de todo o tempo da experiência apresentaram sempre valores

acima dos 91,2% de transmitância, e se excluindo os filmes ao 7º dia, estes valores sobem para cima dos 92%. Já os filmes com cálcio em nenhum momento apresentaram valores iguais ou superiores a 92%.

Além de uma alteração da opacidade do material (notável a olho nu, já que os filmes com cálcio ganham uma cor ligeiramente esbranquiçada), a imersão em cálcio também propicia os filmes a encorrilharem e a tornarem-se mais rugosos, o que também influencia negativamente a transmitância das amostras testadas.

Esta foi a causa dos dois valores registados notavelmente mais baixos que os restantes (do filme no dia 1, com cálcio, sem alface, e, do dia 7, com cálcio, sem alface). Estes valores deveram-se a estes filmes estarem particularmente encorrilhados.

Apesar de todos os filmes terem sido criados do mesmo modo para esta experiência, pequenas diferenças no manuseamento, na posição dos filmes dentro do frigorífico, ou na posição dos filmes dentro do forno aquando da secagem (mais no centro ou junto às laterias) podem ter afetado os filmes tornando uns mais encorrilhados que outros. Provavelmente, com um estudo mais aprofundado das causas das diferenças de rugosidade dos filmes. E a produção destes filmes num ambiente industrial controlado, através de um processo estandardizado, estas variações podem ser compreendidas, atenuadas e/ou eliminadas.

De qualquer modo, a adição de cálcio foi a variável mais significativa nos valores de transmitância registados.

4: O contacto com a salada (Alface) influencia as propriedades óticas do filme?

É difícil afirmar com certeza se a presença da alface impactou a transmitância dos filmes. Nos filmes com cálcio, verificou-se que o valor da transmitância dos filmes foi superior quando em contacto com a alface. Já no caso dos filmes sem cálcio as diferenças entre os filmes com e sem adição de alface foram nulas ou insignificantes.

É possível que a maior percentagem de humidade devido à contenção da salada, ou o peso aplicado pela salada sobre o filme ao longo do tempo ajude a suavizar a rugosidade da morfologia dos filmes com cálcio. Isto pode ajudar a explicar o porquê de haver diferenças entre os filmes

com cálcio com e sem alface, e esta diferença não se verificar nos filmes sem cálcio, já que estes últimos mantêm uma morfologia lisa.

Assim, concluiu-se que o contacto com a salada não altera negativamente as propriedades óticas dos filmes podendo até ser benéfico no caso dos filmes com cálcio.

5 - A embalagem continua com bom aspeto após os 7 dias?

Devido às diferentes características, por vezes subjetivas, que fazem um produto ter um bom aspeto apelativo a um consumidor, dificultam esta avaliação através de testes óticos standard, de modo que para responder a esta pergunta foi realizada a criação de um protótipo. (Ver 5.6 Simulação de utilização)

5.3 Testes de solubilidade e swelling

5.3.1 Filmes sem cálcio

Ao começar a realizar os testes observou-se que os filmes sem cálcio, após imersos por 30s, apesar de poderem ser retirados da água por uma pinça (com muito cuidado), ao serem secos no papel absorvente desfizeram-se.

Após 3min, as amostras de filmes sem cálcio eram apenas um gel no fundo do recipiente.

Aos 10min era quase impossível observar o gel, tendo-se o material dissolvido quase na totalidade.

Assim, a realização dos testes de swelling através do beaker test method e recolha de resultados só foi possível para os filmes com adição de cálcio [Figura 66].



Figura 66 Realização de testes de swelling

5.3.2 Filmes com cálcio

Os filmes com cálcio, de acordo com a revisão da literatura realizada, revelaram-se insolúveis e assim foi possível realizar testes de swelling de modo a determinar a quantidade de água absorvida pelos filmes após um determinado período de tempo.

Determinou-se então o rácio (em percentagem) da massa das amostras após imersão, em relação à massa inicial da amostra (m/m0).

Assim, um valor de 100% indica que não houve absorção de água, e um valor de 200% significa que foi absorvida uma massa de água equivalente à massa inicial da amostra. Quanto maior o valor obtido, mais água o filme absorveu.

Ao longo desta análise também foram relatadas observações feitas aos filmes, como mudanças na geometria ou na resistência mecânica destes.

Dia 0 c/Cálcio

m/m0

t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	371,43%	333,85%	589,26%	431,51%	1,126
1min	645,00%	592,31%	956,38%	731,23%	1,607
2min	960,71%	858,46%	1263,76%	1027,64%	1,721
5min	1166,67%	969,54%	1053,59%	1063,26%	0,808
10min	1194,44%	1012,58%	1238,12%	1148,38%	0,977

Dia 1 c/Cal s/Alf

m/m0

t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	648,80%	786,67%	705,07%	713,51%	0,566
1min	1567,20%	1124,00%	1289,86%	1327,02%	1,828
2min	1288,00%	1184,67%	1195,65%	1222,77%	0,463
5min	1160,00%	1063,70%	1130,12%	1117,94%	0,402
10min	1266,40%	1224,44%	0,00%	830,28%	5,873

(imp testar)

Dia 1 c/Cal c/Alf

m/m0

t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	615,02%	580,66%	470,61%	555,43%	0,616
1min	900,68%	1004,12%	817,89%	907,56%	0,762
2min	1140,27%	1147,33%	805,43%	1031,01%	1,595
5min	1177,88%	888,00%	1223,68%	1096,52%	1,486
10min	0,00%	1384,50%	1368,95%	917,82%	6,490

(imp testar)

Dia 4 c/Cal s/Alf

m/m0

t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	864%	292%	805%	654%	2,568
1min	916%	581%	922%	806%	1,594
2min	973%	816%	889%	893%	0,642
5min	887%	1174%	1085%	1049%	1,199
10min	1030%	1040%	1231%	1100%	0,925

Dia 4 c/Cal c/Alf

	m/m0				
t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	740%	663%	613%	672%	0,520
1min	1165%	1124%	1190%	1160%	0,273
2min	1303%	1525%	1560%	1463%	1,138
5min	1352%	1201%	1093%	1216%	1,061
10min	1406%	1302%	1129%	1279%	1,143

Dia 7 c/Cal s/Alf

	m/m0				
t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	784%	576%	768%	710%	0,945
1min	976%	861%	1176%	1004%	1,304
2min	1011%	939%	1268%	1073%	1,410
5min	983%	562%	807%	784%	1,728
10min	957%	873%	982%	937%	0,467

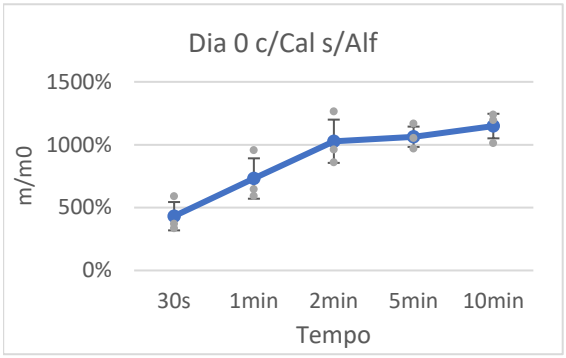
Dia 7 c/Cal c/Alf

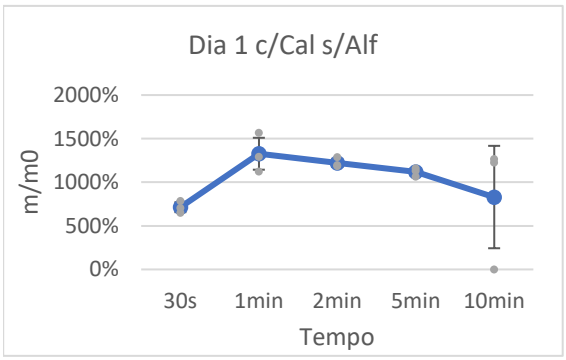
	m/m0				
t	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	desvio padrão
30s	690%	801%	739%	743%	0,454
1min	1065%	1118%	1012%	1065%	0,432
2min	1191%	1197%	1155%	1181%	0,183
5min	1147%	978%	1246%	1123%	1,108
10min	1252%	1127%	1367%	1249%	0,980

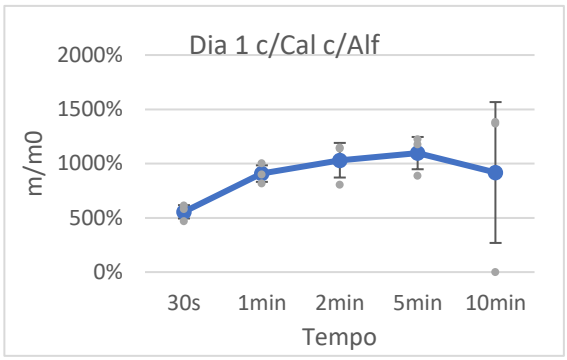
Tabela 11 Resultados dos testes de swelling da massa das amostras imersas / massa amostras secas em percentagem.
(De destacar que não foi possível testar certas amostras de Dia 1 c/Cal s/Alf e de Dia 1 c/Cal c/Alf após 10min de imersão, assinaladas com "imp testar" – Daí resultados de 0% massa).

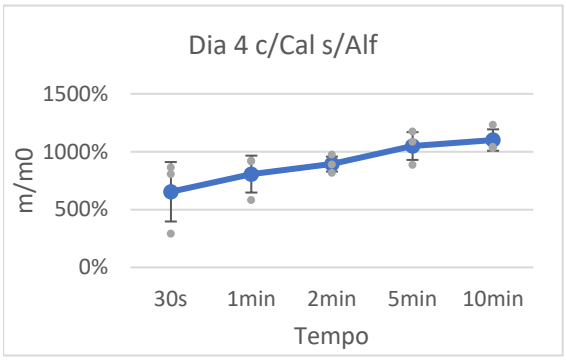
O valor médio do rácio m/m0 das três amostras por tempo de imersão foi utilizado para criar gráficos de modo a ser possível visualizar a absorção de água pelos filmes ao longo do tempo.

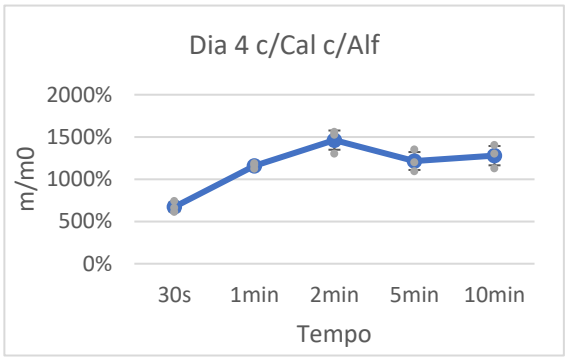
O aspeto mais importante a destacar é a elevada quantidade de água absorvida pelos filmes. O valor percentual mais baixo da massa de uma amostra imersa por 30s relativamente à sua massa inicial, foi de 292% (Dia 4 c/Cal s/Alf - Amostra 2), sendo estes valores frequentemente acima dos 500%.

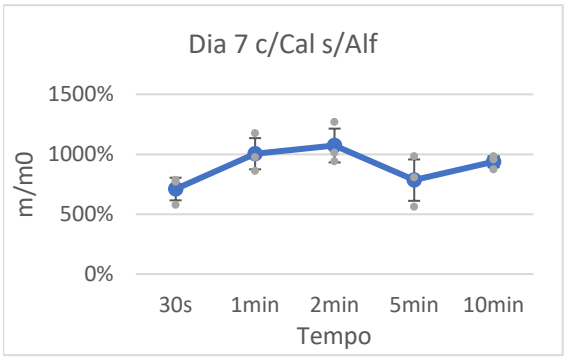












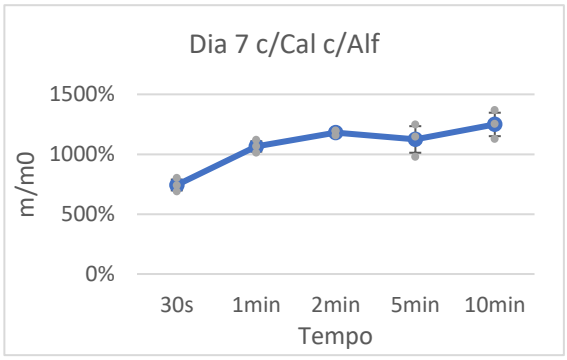


Figura 67 Gráficos com a variação da massa das amostras ao longo do tempo de imersão
Legenda: A azul – Média dos valores; Pontos cinza – Valores obtidos das amostras; Barras – Desvio padrão;

Através da análise dos gráficos é possível ver um acréscimo da massa de água absorvida acentuado, que se vai tornando cada vez mais ligeiro ao longo do tempo de imersão.

É também de salientar que regra geral, ao serem submersos, os filmes perderam a sua geometria plana e enrolavam-se, formando um rolo [Figura 68].

Também, após períodos maiores de submersão (10min) alguns filmes tornaram-se mais frágeis e dividiram-se não sendo possível continuar a testá-los. (Valores de m/m0 de 0%)

Tendo em conta os resultados dos testes realizados, as perguntas inicialmente feitas foram respondidas:

1 – Os filmes são solúveis ou resistentes à água?

2 – Há diferença entre os filmes sem e com adição de cálcio?

-Os filmes sem adição de cálcio são solúveis, não sendo possível recuperá-los em condições de serem testados para swelling após apenas 30seg de imersão em água.
Já os filmes com adição de cálcio comportam-se de forma diferente. Estes não são solúveis e assim foi possível fazer testes de swelling com estes filmes.

Concluindo, os filmes sem cálcio são menos resistentes à água do que os filmes com cálcio, já que estes últimos não são solúveis.

3 – O contacto com a salada altera as propriedades dos filmes?

Após 10min de imersão, em média, os filmes testados em contacto com alface apresentaram uma variação percentual de massa superior em relação aos filmes sem contacto com alface. Sugerindo assim que o contacto com alface vem aumentar ainda mais a capacidade de absorção de humidade dos filmes.

É de salientar que não foram observadas variações na solubilidade e resistência mecânica após imersão entre os dois tipos de filme (apenas uma amostra de filme c/Cal s/Alf e uma amostra de filme c/Cal c/Alf se demonstraram frágeis demais para serem testadas após 10min de imersão).

Salienta-se ainda que tendo em conta que após 10min de imersão, os filmes consistentemente (fora poucas exceções) aumentaram a sua massa para cerca de 1000% da sua massa inicial por absorção de água [Tabela 11], conclui-se que havendo libertação de água pela salada, esta irá ser absorvida pelo material em grandes quantidades relativamente à massa inicial do filme.

4 – O tempo de permanência em ambiente frigorífico altera as propriedades dos filmes?

O efeito do tempo de permanência dos filmes em ambiente frigorífico não é claro. É de destacar que foi possível testar os filmes colocados por 7 dias em frigorífico sem que estes se desfizessem, não havendo um decréscimo significativo da resistência dos filmes por consequência do tempo de permanência em frigorífico.

5 – Os filmes, caso não solúveis, absorvem humidade? E, dependendo do tempo de contacto com água, em que quantidades?

Os filmes com cálcio (não solúveis) absorvem humidade em quantidades significativas. A absorção de água é diretamente proporcional ao aumento do tempo de imersão dos filmes em água até se aproximar de um ponto de equilíbrio de imersão.

Tendo em conta todas as amostras com cálcio testadas, em média, a massa dos filmes após 30seg foi de 640% relativamente ao valor inicial do filme seco.

Após 10min (tempo máximo de imersão analisado), em média (excluindo os filmes que foram impossíveis de testar), a massa dos filmes foi de 1178% do valor inicial do filme seco.

6 – Os filmes, caso não solúveis, mantêm a sua resistência mecânica após o contacto com água?

Os filmes com cálcio (não solúveis) ao serem imersos em água perdem a sua geometria ao enrolarem-se e incharem [Figura 68]. Perdem também resistência mecânica, sendo que por vezes se dividiram ao serem levemente retirados e manuseados aquando do teste de swelling, algo que nunca aconteceu com os filmes secos.

Estes resultados corroboram a revisão da literatura (Ver 2.8.1 Análise dos resultados) onde no estudo de Xing Su, Biqiong Chen (2018), os filmes E2 Ca2+Alg (sem montmorillonita) apesar de insolúveis não puderam ser submetidos a testes de resistência à tração já que não eram firmes o suficiente para isso.



Figura 68 Amostra enrolada após ser imersa em água

5.4 Conclusões intermédias dos testes realizados

Apesar de o cálcio poder ser útil em certas aplicações, ao contrário do inicialmente previsto, os filmes com adição de cálcio não são um material indicado para resistir a esforços em ambientes em que estes possam estar em contacto com água, já que absorvem enormes quantidades de água, inchando, perdendo a sua geometria inicial, e tornando-se bastante menos resistentes.

Esta informação é de especial relevância para a criação da embalagem exterior que deverá ter capacidade de resistir à água sem absorver grandes quantidades desta aquando da distribuição e da colocação no ponto de venda, para a qual se teorizou a utilização de filmes de alginato com adição de cálcio.

Por outro lado, relativamente às embalagens edíveis, os filmes sem adição de cálcio revelaram-se capazes de manter a sua geometria e resistir a esforços mecânicos mesmo após 7 dias num

ambiente frigorífico doméstico mesmo em contacto com salada, e as suas propriedades óticas e estéticas também foram superiores aos filmes com adição de cálcio. Assim, os testes de conservação de salada dentro da embalagem e de simulação de utilização da embalagem edível foram realizados com filmes 2Alg 1Glic sem adição de cálcio.

5.5 Conservação da salada dentro da embalagem

Tendo em conta os resultados obtidos nos testes anteriores, foram colocadas amostras de alface embaladas em filmes sem cálcio em ambiente frigorífico por 7 dias e a foi criado um registo fotográfico da evolução das folhas de alface ao longo do tempo. O conjunto de folhas de alface de controlo, serviram para comparar a evolução da alface no interior das embalagens com a folha de alface fora destas. [Figura 69]

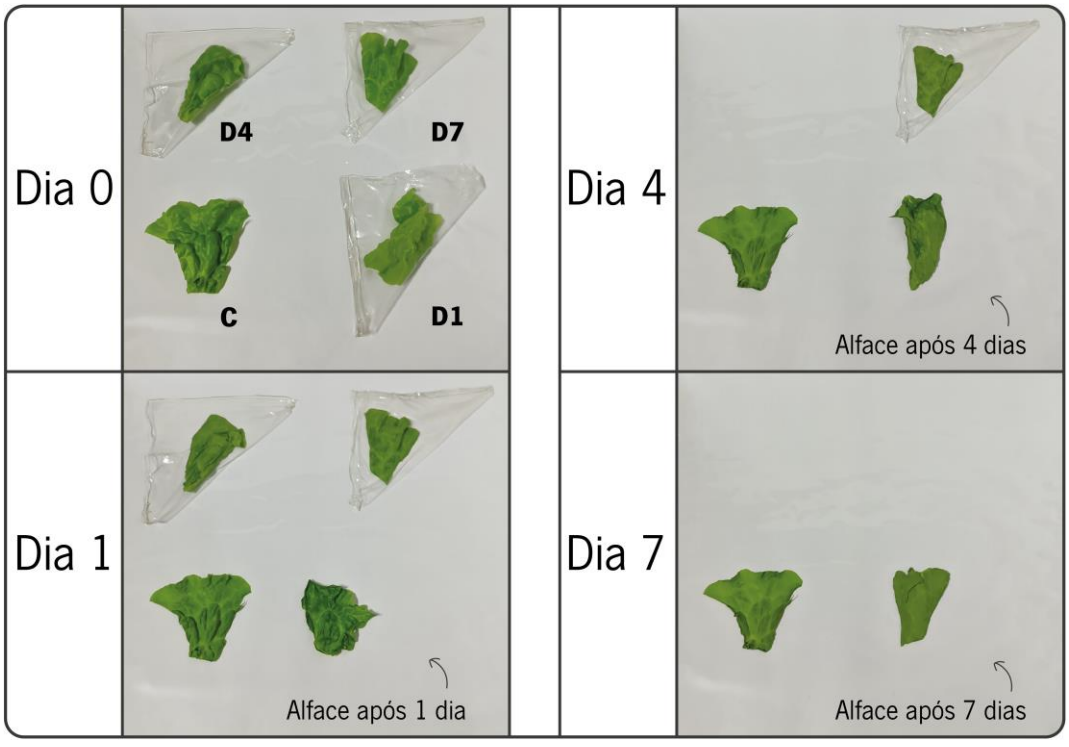


Figura 69 Evolução da alface embalada

Assim, analisando os resultados obtidos, foi possível responder às questões colocadas:

1- **A salada conserva-se melhor dentro da embalagem de alginato comparativamente à salada sem embalamento?**

Visualmente, as diferenças entre a alface de controlo e a embalada não foram evidentes. Aparentando ambas o mesmo nível de deterioração ao longo do tempo.

2- **A alface mantém-se fresca 7 dias após o embalamento?**

Pelo registo fotográfico, a embalagem de alginato sozinha não parece ter um efeito significativo relativamente à conservação da salada.

Assim, a utilização de uma embalagem de atmosfera modificada (MAP) será necessário para a salada se manter fresca por este período de tempo.

5.6 Simulação de utilização

Foi realizado um protótipo da embalagem a partir de um filme 2Alg 1 Glic sem cálcio, de modo a verificar se a embalagem conseguiria manter suficiente rigidez e integridade estrutural para ser manuseada após permanência de 7 dias em ambiente frigorífico, e de modo a comprovar a transparência do material e o efeito visual e estético da embalagem edível.

Apesar de certas amostras utilizadas para a realização dos testes referidos anteriormente terem sido colocadas por 7 dias em ambiente frigorífico e manterem integridade física para serem retiradas e testadas, existiam ainda dúvidas quanto à resistência deste material em ambiente frigorífico (ambiente húmido) quando utilizado na criação de um produto de maiores dimensões e com geometrias mais.

Apesar que, tendo em conta o conceito do produto, as embalagens edíveis estarão acondicionadas dentro da embalagem exterior, estando assim estas bem mais protegidas da humidade, para este teste, o protótipo de embalagem edível foi colocado sobre uma prateleira de frigorífico sem qualquer embalagem secundária, de modo a verificar o efeito deste ambiente na embalagem quando o mais desprotegida possível.

Assim, este protótipo com pedaços de alface no seu interior foi colocado por 7 dias em ambiente frigorífico. Foi assim possível responder a algumas questões colocadas anteriormente.

1- (Mecânica) O filme de alginato e glicerol é suficientemente resistente para aguentar os esforços a que é submetido, incluindo após 7 dias em ambiente frigorífico?

Após 7 dias em ambiente frigorífico, através de uma simulação de utilização, verificou-se que o protótipo ainda mantinha uma resistência mecânica e integridade estrutural para ser manuseado sem se desfazer. [Figura 70]

2- (Ótico) A embalagem continua com bom aspeto após os 7 dias?

Após os 7 dias comprovou-se que a transparência do filme permite observar com facilidade o conteúdo no interior da embalagem ao pormenor e que esta mantem um aspeto liso, uniforme e a sua integridade geométrica. [Figura 70]



Figura 70: Manuseamento do protótipo após 7 dias em ambiente frigorífico

Quanto às restantes perguntas, nomeadamente:

3-O sabor da embalagem é agradável? E varia consoante o tempo em ambiente frigorífico?

4-A textura da embalagem é agradável para o consumo? E varia consoante o tempo em ambiente frigorífico?

5-A embalagem é facilmente consumida pelo utilizador?

Estas só podem ser respondidas pela realização de experiências de prova com pessoas, o que não foi possível de realizar aquando desta dissertação (devido à responsabilidade e requisitos legais necessários para a realização deste tipo de provas). Assim, estes testes são desenvolvimentos futuros que deverão ser realizados quando todos os requisitos forem cumpridos, de modo a responder a estas questões.

5.7 Desenvolvimentos futuros

5.7.1 Testes relativos ao sabor e à textura (a serem realizados no futuro)

Tendo em conta as perguntas anteriores por responder, e o facto deste ser um produto edível no ramo alimentar, a realização de testes envolvendo a prova e o feedback de um grupo de voluntários representativos dos consumidores e do público-alvo deste produto será de extremo interesse e importância.
Porém, devido a preocupações de segurança e legais de testes envolvendo a ingestão de uma embalagem com uma composição e processo de manufatura a ser estudado, nenhum tipo de testes desta natureza foi realizado no âmbito desta dissertação.

Dito isto, no futuro, havendo intenção de explorar mais a fundo este conceito, e assim garantindo o cumprimento dos requisitos de segurança e legais deste tipo de testes, seria interessante explorar o feedback do público em relação à textura e ao sabor do produto.

Estes testes deverão então estar subdivididos em filme e salada (no interior da embalagem).

Tendo em conta os resultados obtidos nos testes de conservação de salada em ambiente frigorífico (sem embalagem externa protetora e sem atmosfera modificada), estes testes deverão ser

realizados com a embalagem edível após embalamento, e/ou com a embalagem edível após permanência em ambiente frigorífico com uma embalagem externa protetora e com o uso de atmosfera modificada.

Também, apesar de os testes realizados apontarem para a utilização de filmes de alginato sem imersão em cálcio, a alteração das propriedades mecânicas poderá alterar significativamente a textura destes filmes. Também quanto ao sabor poderá haver diferenças entre ambos os filmes. Assim, considerou-se interessante a realização de testes de prova a filmes com e sem adição de cálcio.

Primeiramente, estes deverão testar o sabor e a textura dos filmes.

Relativamente à textura:

1 - Qual a diferença de textura entre um filme sem e com cálcio?
2 - Há diferença de textura dos filmes com e sem cálcio após permanência ambiente frigorífico e em contacto com a salada?

As mesmas perguntas seriam feitas, porém relativamente ao sabor:

1 - Qual a diferença de sabor entre um filme sem e com cálcio?
2 - Há diferença de sabor dos filmes com e sem cálcio após permanência ambiente frigorífico e em contacto com a salada?

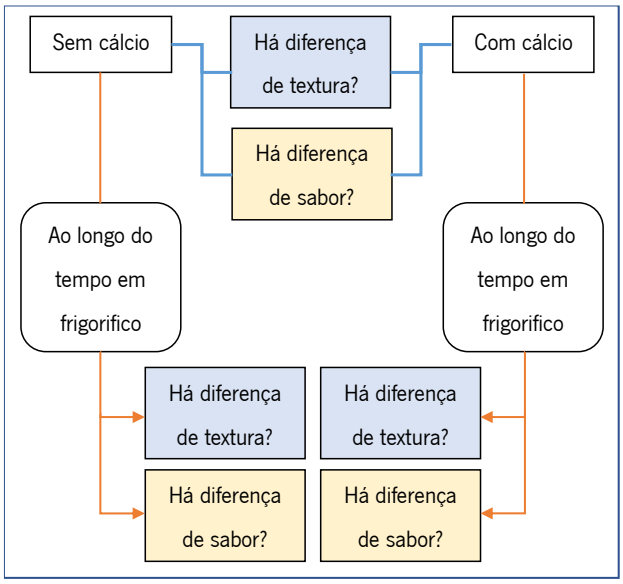


Figura 71 Esquema de colocação de perguntas relativas aos testes de provas de filmes

Serão de seguida colocadas também perguntas relativas à salada embalada que deverão ser também comparadas com amostras de controlo de salada em ambiente frigorífico sem embalamento.

Relativamente à textura:

1 - Há diferença de textura da salada quando embalada num filme sem e com cálcio?

2 - Há diferença na textura com variação no tempo de permanência em embalagem e ambiente frigorífico?

3 - Há diferenças entre a textura das saladas embaladas nestes filmes comparando com uma salada de controlo (não embalada)?

Relativamente ao sabor:

1 - Há diferença de sabor da salada quando embalada num filme sem e com cálcio?
2 - Há diferença no sabor com a variação no tempo de permanência em embalagem e ambiente frigorífico?

3 - Há diferenças entre o sabor das saladas embaladas nestes filmes comparando com uma salada de controlo (não embalada)?

Respondidas estas perguntas, poderá ser necessário alterar a composição do filme. Por exemplo, sendo a avaliação por parte do público negativa relativamente à textura do filme ou da alface em contacto com o filme de Alginato sem Cálcio, será então útil considerar o filme de Alginato com Cálcio de modo a cumprir este requisito.

Não conseguindo uma avaliação positiva neste campo será necessário reformular a composição e/ou processo de fabrico dos filmes.

Porém, como já referido, só será possível realizar estes testes à posteriori, e sendo assim, não será possível validar o requisito de sabor e textura nesta dissertação.

5.7.1.1 Teste com diferentes tipos de saladas

Na presente dissertação, optou-se por utilizar uma salada de alface para a realização dos testes. Porém, para a comercialização deste tipo de produto, inúmeras saladas de diferentes composições poderão ser interessantes.

Assim, será necessário realizar testes com o embalamento das saladas de diferentes composições nos filmes de alginato de modo a garantir a funcionalidade destes.

Já que cada salada, dependendo da sua composição poderá ter características diferentes. Uma das variáveis que pode ser mais impactante é a criação de saladas com ingredientes bastante húmidos, como o caso do tomate, que poderá exigir filmes imersos em cálcio, ou com aplicação de cálcio em spray.

Assim, dependendo da composição da salada a embalar poderá ser necessário alterar a composição e/ou processo de fabrico dos filmes. Porém, aquando desta dissertação, não foi possível fazer testes com mais tipos de salada. Assim, estes serão desenvolvimentos a realizar no futuro quando houver interesse em embalar saladas com diferentes composições.

5.7.1.2 Teste de introdução de esferas com tempero

Uma das maiores incógnitas para a criação das embalagens de salada edíveis, seria a colocação de molhos/temperos.

Excluindo os temperos sob a forma de folhas e pós, a colocação destes diretamente na salada (de temperos como azeite, vinagre, maionese e molhos) aquando do embalamento pode não ser adequado, podendo o tempero diminuir a qualidade da salada tendo em conta o longo tempo de vida deste produto. Também o uso de temperos mais líquidos pode impactar negativamente o filme, podendo este dissolver-se ou tornar-se menos resistente.

Como já referido anteriormente existe também a possibilidade de colocar ingredientes de tempero diretamente na solução de criação do filme. Porém, as propriedades do filme poderão variar com a introdução de cada um destes ingredientes e consoante as quantidades destes.

Assim, seria necessário testar as propriedades do novo filme sempre que um novo ingrediente ou uma diferente quantidade de tempero fosse colocada.

Conceptualizou-se assim a utilização de esferas de alginato temperadas ou envolvendo um tempero, realizadas através de esferificação. Estas podem assim ser colocadas em conjunto com a salada aquando do embalamento, e serão abertas pelo utilizador na sua boca enquanto este consome a salada. [Figura 72]

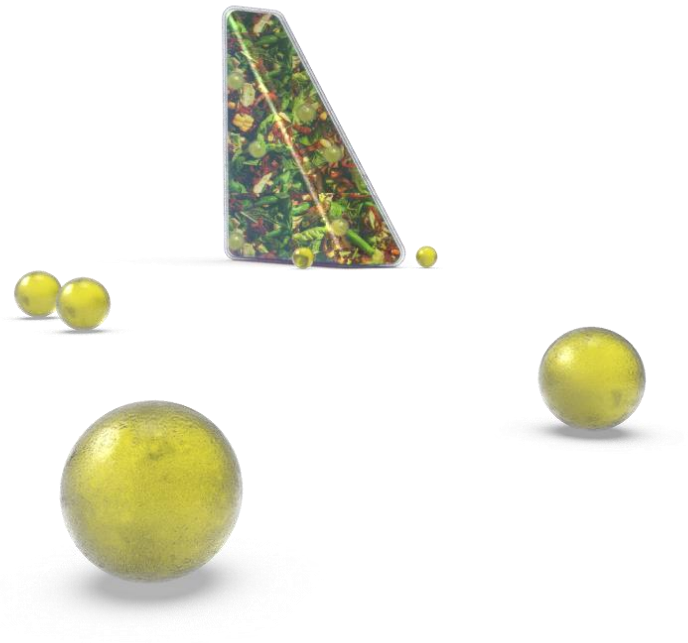


Figura 72 Renderização do conceito de esferas com tempero (com comparação a embalagem edível)

Além da semelhança às esferas de caviar falso utilizadas na cozinha molecular. Estas esferas têm também algumas semelhanças a um produto da empresa NotPla, que consiste numa pipeta de azeite feita de alginato. [123] [Figura 73]

Nesse caso, uma porção de azeite para refeição individual está envolvida numa bolsa de alginato que é aberta quando o utilizador quer temperar uma salada. Este produto comprova que é possível criar embalagens para azeite a partir de alginato e que estas cumprem a sua função por bastante tempo.



Figura 73 Pipeta de azeite NotPla

A avaliação deste conceito para colocação de temperos não foi possível de realizar no desenvolvimento desta dissertação. Porém, a resistência mecânica e à humidade das esferas armazenadas em frigorífico, no interior da embalagem edível e em contacto com salada é desconhecido. Também o sabor e textura destas esferas será diferente consoante as suas dimensões (sendo que as partículas podem ser detetadas pelo palato com dimensões superiores a 25µm [124]). Assim, será necessário testar este conceito no futuro de modo a determinar as suas especificações, e para que este seja validado. Assim, as seguintes perguntas deverão ser respondidas através de testes, simulações de utilização e provas:

1 - As esferas têm resistência mecânica e à humidade para aguentarem 7 dias em ambiente frigorífico junto à salada sem se desfazerem?

2 - Quais as dimensões ideais das esferas (tendo em conta a funcionalidade e a experiência do consumidor)?

3 - O sabor destas esferas é agradável?

4 - Que tipos temperos podem estas esferas comportar?

6 Conceito final

Após a realização da parte experimental e dos testes aos materiais e geometrias, os conceitos inicialmente escolhidos foram analisados e validados ou alterados conforme os resultados obtidos.

6.1 Embalagens edíveis

Quanto às embalagens edíveis, não houve grandes alterações relativamente ao conceito inicial. A geometria pretendida foi atingida e validada como viável. Apenas a imersão dos filmes em cálcio foi abandonada optando-se assim pela criação dos filmes de alginato sem cálcio, que se mostraram mais lisos e transparentes e com propriedades mecânicas e físicas validadas para esta aplicação.

Assim, estas serão prismas de base triangular reta, sendo as dimensões da base de 110mm x 110mm (catetos de 110mm) e a altura de 27,5mm. (V 1emb edível =166,375 ml) [Figura 74] Este são constituídos por um filme de alginato e glicerol de proporções 2Alg:1Gli, tendo as suas laterais suavemente seladas através do uso de água.

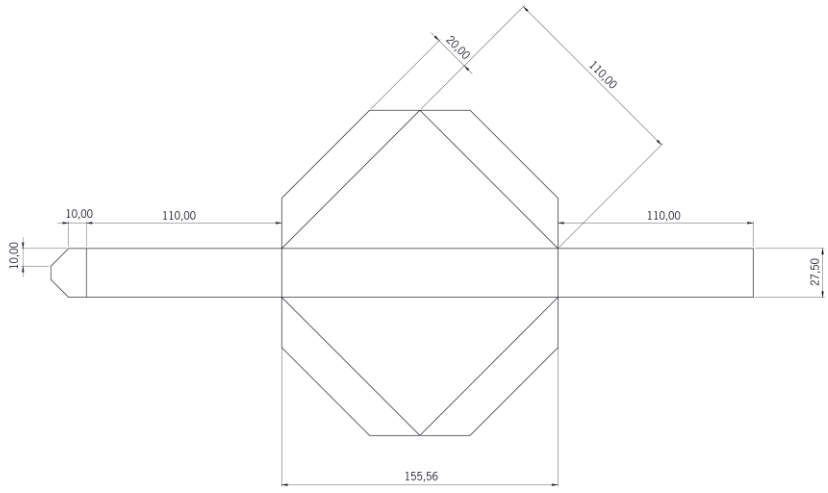


Figura 74 Planificação das embalagens edíveis [Ver em maior detalhe em Anexo 2]

Cada produto conterá 4 destas embalagens edíveis. Arrumadas de modo a ocupar o menor volume possível, ou seja, o de um prisma quadrangular de 110mm x 110mm x 55mm (665 500mm3 ou 665,5ml ou ainda 0,665 500 L) [Figura 75].

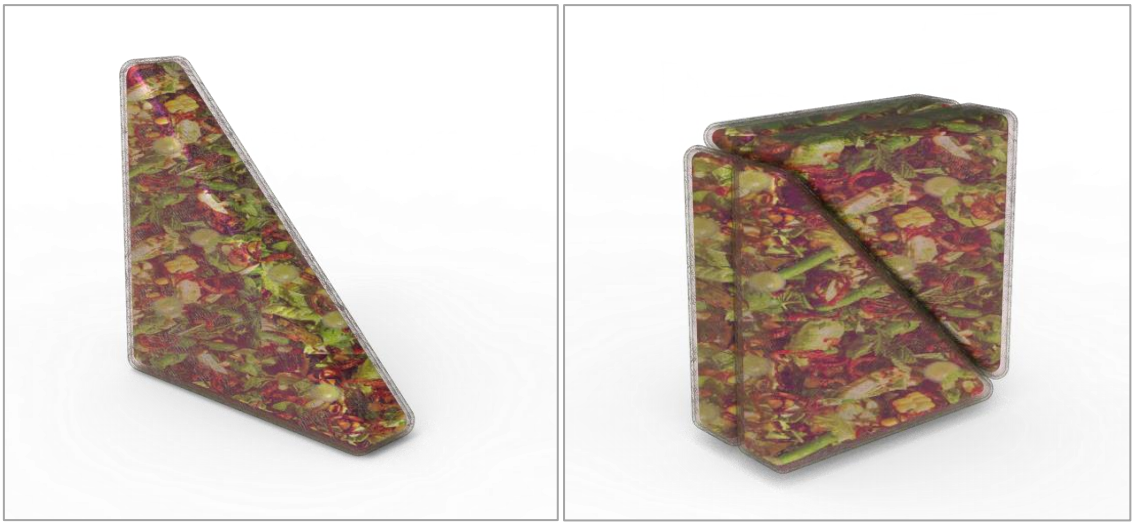


Figura 75 Renderização de embalagem edível

6.2 Embalagem exterior

Aquando da realização dos testes com filmes de alginato com cálcio verificou-se que este, apesar de insolúvel não é um material resistente à humidade, absorvendo uma grande quantidade de água e tornando-se menos resistente (que também é corroborado pela análise da literatura que demonstra que há uma grande diferença na resistência mecânica dos filmes hidratados e desidratados).

Também, apesar de regra geral cumprir os requisitos estabelecidos, o facto de ter uma transmissibilidade luminosa menor (ser menos transparente), de ter uma cor ligeiramente esbranquiçada e por ser propício a formar rugosidades e a deformar-se quando o cálcio é aplicado ou quando absorve água, faz com que este não seja um material indicado para a embalagem exterior do produto, que deverá ser resistente à humidade e com uma superfície lisa e transparente para ser possível observar os conteúdos no seu interior, e de modo a ser apelativa ao consumidor.

Ainda, o preço elevado do alginato em comparação a outros materiais indicados para este tipo de embalagens, também de origens renováveis e biodegradáveis em ambientes naturais (como certos

filmes à base de celulose), fazem com que a utilização do alginato na embalagem exterior protetora seja menos apelativa.

Outra preocupação relativamente a esta embalagem exterior é a necessidade de poder reter uma atmosfera modificada.

Na conceptualização das embalagens, havia algumas dúvidas relativamente a onde seria criada a atmosfera modificada, se nas embalagens interiores edíveis, ou na embalagem exterior.

Apesar do alginato ser um material com uma baixa permeabilidade ao oxigénio, o efeito incerto da adição de glicerol e as dificuldades inerentes ao processo de criação da atmosfera modificada e ao isolamento hermético da embalagem edível seriam um desafio, tendo em conta as propriedades do filme e a geometria pretendida.

Estas variáveis tornaram mais sensata a colocação da atmosfera modificada na embalagem exterior, que irá assim proteger também todo o filme de alginato das embalagens edíveis, que tal como a salada também será consumido.

Assim, um embalamento das embalagens edíveis não hermético, com uma colagem das superfícies mais simples (criando algumas pequenas aberturas) favorecendo a remoção do ar e a colocação da atmosfera modificada no interior destas aquando do processo de embalamento final.

De modo a facilitar o processo de produção e criação da MAP, ao invés de criar apenas uma embalagem de cartão com filmes transparentes nas janelas, decidiu-se utilizar dois elementos diferentes para a criação desta embalagem exterior.

Além da componente de caixa de cartão (parte opaca da embalagem exterior) optou-se por utilizar um outro componente transparente (componente saco), também oriundo de matérias-primas renováveis, biodegradável, transparente e ideal para a criação de uma embalagem de atmosfera modificada (MAP).

6.2.1 Componente Saco

O componente saco consiste numa embalagem criada a partir de um filme transparente, que irá conter as embalagens edíveis e a atmosfera modificada [Figura 76]. Este será hermeticamente fechado e terá uma abertura fácil (de rasgar) logo abaixo da vedação do filme.

O material escolhido para esta aplicação foi o NK da NatureFlex.

Como referido anteriormente (ver 2.6.3 Celulose), este material à base de celulose, para além do certificado de compostável pelos standards europeus EN13432, também é apto para compostagem em casa, tendo o certificado OK compost HOME pela TUV Áustria e está aprovado como degradável em ambientes marinhos ASTM D6691-09.

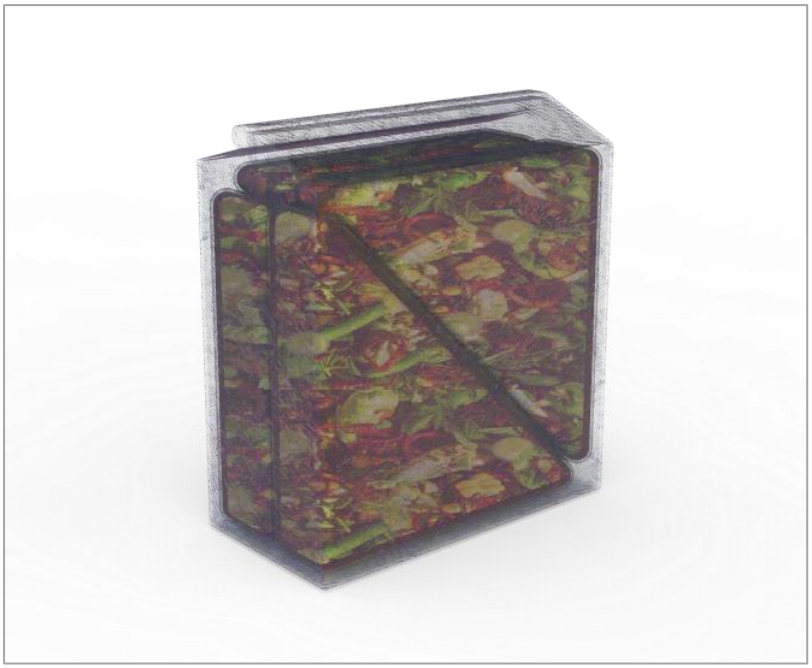


Figura 76 Renderização do componente saco com as embalagens edíveis no seu interior

Este material tem baixa permeabilidade ao oxigénio e a possibilidade de ser termicamente selado, o que faz com que este seja um material ideal para uma MAP.

Apesar de cada produto conter a porção para uma refeição, caso o utilizador pretenda, após abrir esta embalagem poderá enrolar uma parte do filme desde a abertura fácil até às embalagens edíveis restantes de modo a preservá-las por mais tempo isolando-as da entrada de mais oxigénio.

6.2.2 Componente caixa de cartão

Por sua vez a embalagem na forma de saco será protegida por uma embalagem de cartão kraft com 3 aberturas ("janelas"). Uma na frente e uma em cada lateral. Através destas aberturas poderá observar-se o conteúdo do produto devido à transparência dos filmes de celulose e de alginato que envolvem a salada. [Figura 77]

Esta embalagem será de abertura fácil e terá como propósito proteger o conteúdo interior de esforços mecânicos, como também facilitar a arrumação e o transporte do produto.

De modo a facilitar o transporte e a diferenciá-lo de outros produtos semelhantes neste ramo, este componente terá uma pega. Pretendeu-se também que ao adicionar a pega, esta seria criada a partir de uma abertura na embalagem de modo a que esta não parecesse um elemento isolado adicionado apenas para este fim, mas sim uma parte integral desta componente de cartão.

Assim, acima da geometria simples de um prisma retangular (dimensões ocupadas pelas embalagens edíveis), a embalagem afunila até as faces frontal e traseira se unirem no topo, formando uma geometria de ogiva a partir de uma vista lateral. As aberturas para a pega encontram-se um pouco abaixo desta união nas faces frontal e traseira.

A maioria dos cartões utilizados para embalar produtos (nem sempre kraft) que se encontram neste tipo de ambientes, como congelados e comida refrigerada, apesar de não branqueados (geralmente utilizando Caulinita para a coloração branca das embalagens, um mineral não nocivo para o meio ambiente e considerado biodegradável e apto para compostagem em casa) apresentam vários revestimentos não biodegradáveis, nocivos ao meio-ambiente e/ou oriundos de matérias primas não renováveis, nomeadamente os polímeros sintéticos convencionais de modo a proteger o cartão da humidade.

No caso desta embalagem, esta poderá não necessitar de um revestimento protetor, já que o conteúdo edível estará totalmente isolado pelo componente saco, sendo este elemento de caixa, apenas protetor contra impactos, de funcionalidade relativa ao transporte e arrumação, e de estética, marketing e diferenciação do produto. É também de ter em conta que o papel kraft (não branqueado) é relativamente resistente à humidade, especialmente comparando com outros tipos de papel e cartão muitas vezes utilizados em embalagens.

Assim, esta embalagem será constituída por cartão kraft não branqueado, com um revestimento exterior de Caulinita (tornando-o branco). A espessura do cartão será de 1mm. [Figura 77]

Em desenvolvimentos futuros a embalagem de cartão deverá ser testada relativamente à sua resistência à humidade.

No caso de se demonstrar necessário melhorar a sua a resistência à humidade por questões de resistência mecânica ou estéticas, de modo a manter este um produto biodegradável, poderá optar-se por um coating de filme Natureflex NK (como o utilizado para a criação do componente saco). Já que este é certificado como compostável em casa e biodegradável em ambientes naturais marinhos.



Figura 77 Renderização da componente caixa de cartão

6.2.2.1 Determinação das dimensões da pega

De modo a determinar as dimensões das aberturas para a pega na embalagem foi necessário recorrer a dados antropométricos relativos a mãos.

De modo a criar uma pega que servisse à maioria dos utilizadores foram consideradas as medidas das maiores mãos.

Assim foram utilizadas as medições do Percentil 95 masculino. Os dados utilizados provêm de um estudo antropométrico de soldados do exército dos EUA com um total de 11 357 participantes, destes, 7 435 homens. [125][124]

Neste estudo foi possível obter a largura e a circunferência das mãos do P95 masculino. [Figura 78].

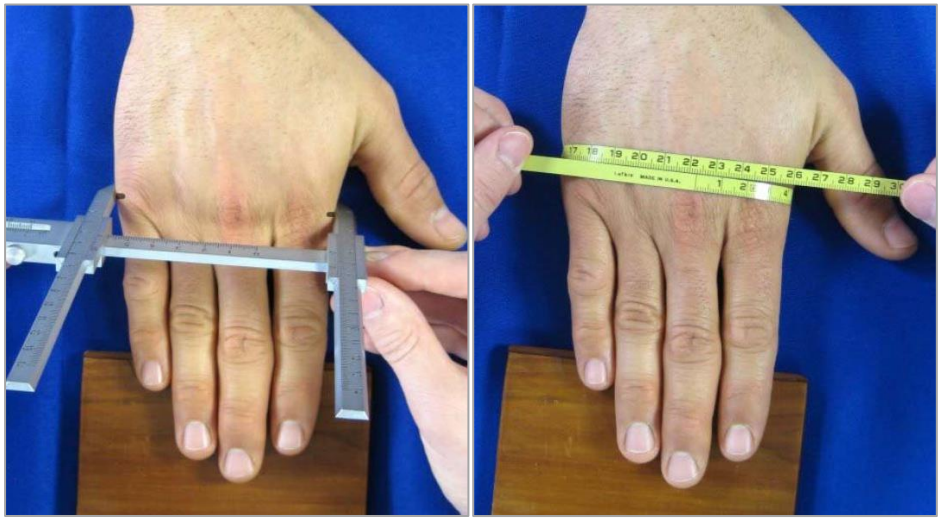


Figura 78 Realização das medições no estudo antropométrico realizado

Utilizando os valores da circunferência e da largura das mãos do percentil 95 masculino (valores mais elevados) e considerando a secção de uma mão um retângulo com um semicírculo em cada lateral foi possível determinar a altura da mão do P95M. [Figura 79]

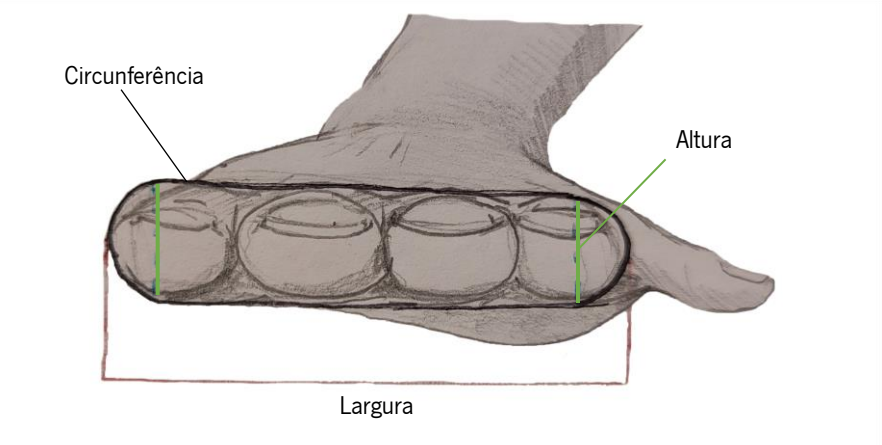


Figura 79 Esquema utilizado para determinação da altura da mão com base nos dados utilizados

Assim, as dimensões da largura da mão de 96mm, e da altura da mão de 33,3 mm foram determinadas.

Os valores da abertura para pega foram de 96mm por 33,5mm (valor da altura arredondada de 33,3 para 33,5mm).

6.2.2.2 Aberturas na embalagem ("janelas")

De modo a criar um design com valores consistentes, optou-se por utilizar o mesmo comprimento da abertura de pega para a abertura de "janela" na face frontal de 96mm.

Utilizando a mesma largura da pega para a janela esta ficaria muito pequena, mas utilizando de largura o mesmo valor de comprimento (criando uma abertura quadrada) esta seria demasiado grande e daria pouco espaço para a colocação de informação gráfica na face frontal da embalagem. Assim, optou-se por utilizar a proporção áurea e utilizar (comprimento/1,618) como largura para esta abertura.

Assim, as dimensões da abertura frontal são de 96mm x 59,33mm. [Figura 80]

As aberturas laterias, utilizam a mesma largura (59,33mm), mas comprimentos diferentes devido a encontrarem-se em faces da embalagem mais estreitas.

Para a determinação do comprimento destas aberturas utilizou-se a mesma distância entre a lateral da abertura frontal e a aresta da embalagem. Deste modo, o comprimento das aberturas laterais são de 41mm.

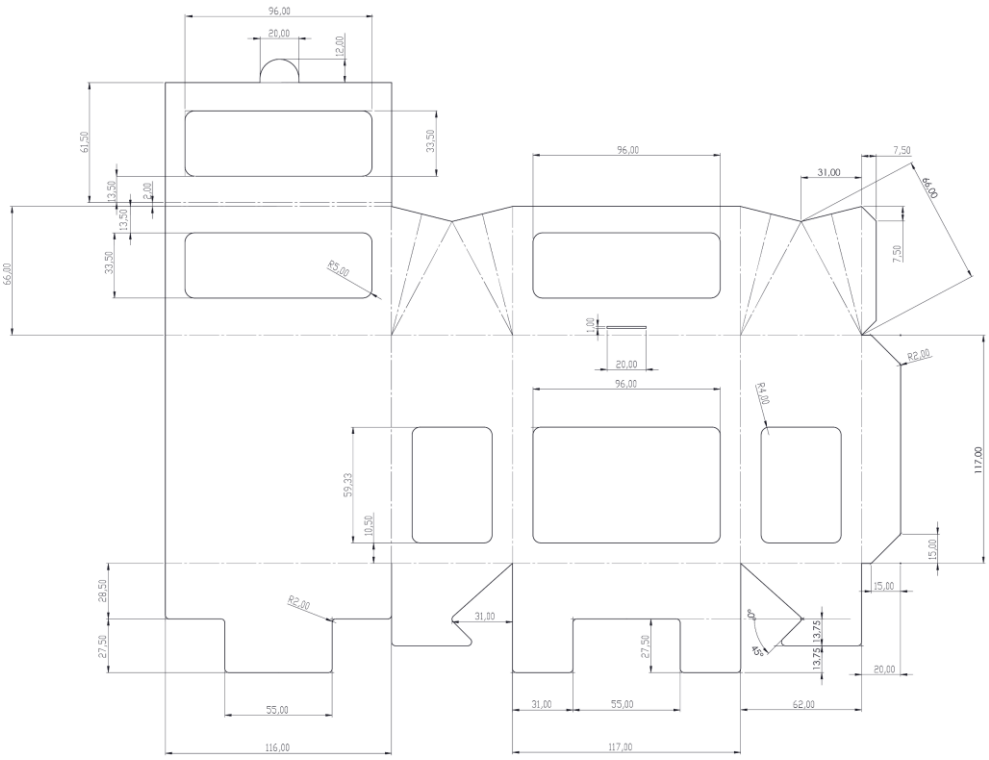


Figura 80 Planificação da embalagem de cartão. [Ver em maior detalhe em Anexo 3]

Para a pega ser viável a geometria das laterais que dobram para o encerramento da embalagem foram adequadas para não cobrirem a pega com o material dobrado.

Destaca-se também que após o consumo da refeição (embalagens edíveis), a embalagem exterior poderá ser reutilizada para o transporte de outras refeições ou objetos.

Num cenário de maior circularidade económica, estas embalagens de cartão vazias poderão ser devolvidas no ponto de venda e nestas serem colocadas novamente os componentes saco com novas embalagens edíveis no seu interior. Não havendo assim preocupações relativas ao contacto deste material reutilizado com as embalagens edíveis, já que o componente de cartão só entrará em contacto com o novo componente saco.

Um componente de cartão poderia ser reutilizado várias vezes reduzindo assim a quantidade de componentes caixa necessários a serem produzidos.

6.2.3 Renderização do produto completo

Considerando os componentes mencionados, apresenta-se uma renderização digital de como será o produto, incluindo a embalagem edível e os componentes que formam a embalagem exterior. [Figura 81]



Figura 81 Embalagem edível e embalagem exterior (com embalagens edíveis no seu interior)

6.3 Métodos de Produção

6.3.1 Método de produção das embalagens edíveis

Tendo em conta o material utilizado e o produto a ser criado, a manufatura deste será diferente dos produtos à base de termoplásticos comuns para estas aplicações. Assim, foi conceptualizado um processo de produção das embalagens edíveis tendo em conta as propriedades e a geometria em causa.

O principal ponto onde o material utilizado difere da maioria dos polímeros é por ser aplicado sob a forma de solução.

Ao não ser fundido e extrudido de forma convencional, a criação de filmes terá de ser realizada de outra forma.

6.3.1.1 Produção por knife coating

Tal como analisado aquando da parte experimental realizada nesta dissertação, o processo mais simples para a criação de filmes regulares a partir de soluções é pela sua deposição e processo de knife coating com secagem posterior.

Este processo pode ser industrializado e é comum na aplicação de camadas de coating (revestimento) em filmes e têxteis. É um processo relativamente simples, onde um filme base se desloca passando por uma lâmina a uma distância do filme pré-determinada. [Figura 82]

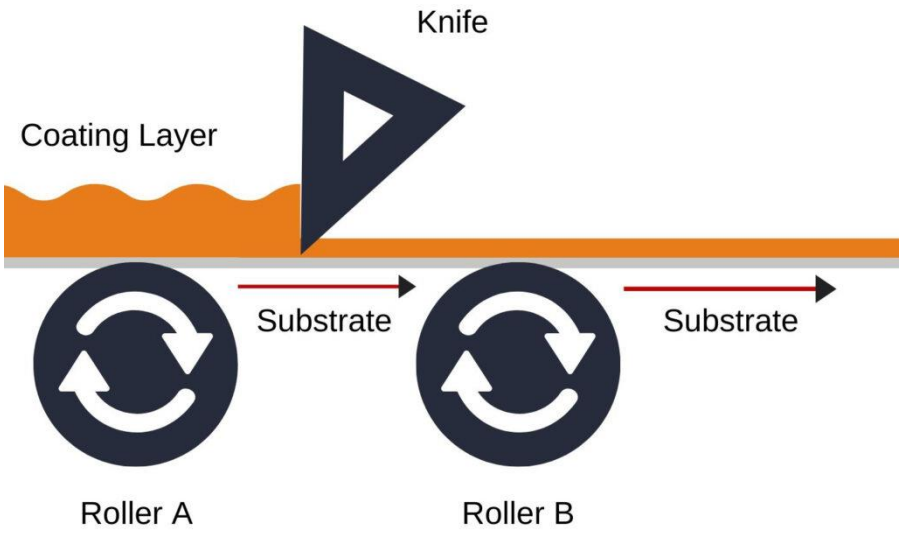


Figura 82 Esquema do processo de knife coating

O fluido que criará o revestimento é continuamente depositado antes da lâmina sendo que o deslocamento do filme irá arrastar uma camada da solução fluída que regra geral terá uma espessura equivalente à distância pré-determinada entre a lâmina e o filme em deslocamento.

A velocidade do deslocamento do filme e a quantidade de solução a ser colocada junto à lâmina será ajustada tendo em conta a espessura do coating a ser criado e da viscosidade do fluido, de qualquer modo, este é um processo onde a alteração da formulação da solução não implica grandes alterações no processo de fabrico. Regra geral este tende a ser um processo eficiente, rápido e pouco dispendioso.

Assim, utilizando um filme base (por exemplo de alumínio) como superfície base para a criação dos filmes, uma solução de alginato pode ser depositada anteriormente a uma lâmina de modo a criar um filme sobre a superfície base. Esta então pode ser seca e de seguida extraída e cortada para a criação do produto desejado.

6.3.1.2 Secagem dos filmes

Um dos maiores obstáculos para a criação dos filmes de alginato à escala industrial é a secagem do filme, que é demorada e poderá requerer o uso de energia de modo a elevar a temperatura para a secagem.

O facto deste processo ser demorado poderá requerer a criação de fornos, estufas próprias e extensas onde os filmes serão colocados a secar.

Atualmente, a secagem de produtos resultante de processos de knife coating pode ser feita de várias formas, muitas vezes utilizando fornos, que podem ser: contínuos ou estáticos; de aquecimento elétrico, a gás, a óleo e/ou de radiação direta ou indireta; com ou sem ventilação; entre outras variáveis. É de destacar assim, que o processo ideal para a secagem deste produto deverá ser analisado futuramente.

Uma vantagem desta produção envolver filmes de baixas espessuras é de que estes filmes podem ser empilhados em grandes quantidades num mesmo espaço dedicado à sua secagem, servindo assim uma área relativamente reduzida de estufas para a secagem de um grande número de filmes se estes foram eficientemente empilhados.

Será necessário garantir uma uniformidade da temperatura destas estufas de modo a garantir iguais condições de secagem aos filmes empilhados a diferentes alturas.

6.3.1.3 Corte dos filmes e venda a terceiros

Após a secagem os filmes de alginato estão prontos para serem cortados com a geometria e dimensões desejadas para a criação das embalagens, através de um sistema de punção com lâminas.

Estes filmes estarão então prontos a serem entregues a outras empresas, que farão o embalamento da salada (proveniente dos produtores) para depois ser colocar o produto para venda ao público. Estas empresas poderão ser de maiores ou menores dimensões, podendo os seguintes processos de embalamento variar consoante o maior ou menor grau de automatização destas.

Destaca-se que aquando da realização da dissertação, só foram utilizados processos de manuais para a criação de protótipos de embalagens edíveis, e que, para a utilização de processos automatizados, deverá ser feita uma avaliação da viabilidade desta aplicação, e onde poderá até ser necessário realizar ajustes à formulação ou geometria dos filmes.

6.3.1.4 Criação da geometria

A dobragem e colagem das bordas de modo a criar o formato da embalagem, dependendo da dimensão do negócio encarregue deste serviço, isto poderá ser feito de duas maneiras.

No caso de um negócio de pequena dimensão ou ainda em crescimento, sem capacidade de automatização deste processo, este passo poderá ser maioritariamente manual.

Neste processo existe uma peça base com partes dobráveis. O filme cortado é colocado corretamente sobre esta base, e com o auxílio de uma peça fixadora, também dobrável, que será colocada por cima do filme, um operador poderá criar as dobras no filme com facilidade e precisão.

Inicialmente o filme será dobrado e uma das laterais será colada através de uma leve pincelada de água.

O fixador superior será retirado e o filme passará à fase seguinte.

Todo este processo de dobragem poderá ser realizado pelo operador em poucos segundos.

No caso de se tratar de um negócio de maiores dimensões ou de uma empresa com maiores capacidades financeiras, é recomendado um método automatizado para este processo.

Os princípios seriam os mesmos. A dobragem da embalagem para a criação da geometria tridimensional pretendida através do uso de uma base e um fixador superior, ambos dobráveis, e, a passagem leve de um pouco de água, nas bordas da lateral de modo que estas se possam colar à embalagem.

Tendo em conta que cada pack no ponto de venda contem quatro embalagens destas, o grande número de embalagens a serem produzidas de modo que o negócio possa ser lucrativo, e o facto de este ser um processo repetitivo, faz com que a automatização deste processo seja recomendada.

6.3.1.5 Enchimento da embalagem com salada

A embalagem seguirá então para uma secção onde a seleção de salada cortada, lavada e seca estará pronta a ser embalada.

Ainda com o suporte ao redor do filme, a embalagem será cheia com a salada que será colocada no seu interior por meio de um funil adequado.

Além da gravidade, o enchimento poderá ser auxiliado por vibração e/ou por uma vareta que empurrará levemente a salada para o interior da embalagem. Este processo, à semelhança do anterior de dobragem do filme, também poderá ser realizado por um operário, ou poderá ser um processo automatizado no caso de um projeto de maior dimensão.

6.3.1.6 Selagem e finalização da embalagem edível

Com a embalagem preenchida, a lateral em aberto é dobrada e colada na sua posição através do mesmo método utilizado para a outra lateral.

A embalagem neste ponto deverá ser inspecionada pelo controlo de qualidade de modo a garantir a integridade da mesma.

Passando o controlo de qualidade esta está pronta a ser colocada na embalagem exterior para posteriormente ser transportada e distribuída para o seu ponto de venda ao consumidor.

6.3.2 Método de produção da embalagem exterior

A embalagem exterior como referido anteriormente é constituída por dois componentes. Um componente em forma de saco à base de celulose (NK) e o componente envolvente de cartão.

6.3.2.1 Componente saco

O componente saco começa sob a forma de um filme "cilíndrico", ou seja, com duas arestas, superior e inferior.

Inicialmente, a aresta inferior é selada termicamente deixando apenas a aresta superior aberta.

De seguida, as embalagens edíveis são colocadas no seu interior através da aresta superior. Neste passo, para a criação da atmosfera modificada, é retirado ar de dentro da embalagem de modo a e de seguida é introduzida a atmosfera desejada rica em Azoto e, em menor quantidade, CO2. A pressão interior pode ser regulada. Estando a atmosfera modificada no interior da embalagem, a última aresta é termicamente selada.

Este processo é alcançado através de uso de equipamentos próprios para este fim (por exemplo máquinas de embalamento a vácuo/atmosfera modificada da Henkelman Vacuum).[126]

6.3.2.2 Componente caixa de cartão

O componente de cartão kraft começará inicialmente sob a forma de folhas de cartão de 1mm com o revestimento de caulinita numa das faces da folha que corresponderá à face exterior da embalagem.

De seguida serão impressas as diversas informações de rótulo, e a parte gráfica do design da embalagem com tintas vegetais biodegradáveis.

Por fim, esta será cortada de acordo com a planificação da embalagem. As vincas das dobras serão também destacadas, e assim, com ajuda de um molde composto por peças dobráveis esta será montada.

Será utilizada uma cola de base vegetal, segura para compostagem e para o meio ambiente, para a colagem das laterias e um operário dobrará a parte inferior da embalagem de modo a criar a base da embalagem por meio de encaixe.

6.4 Análise de negócio

Tendo em conta o produto analisado, a grande diferença entre os custos deste produto e as outras opções de saladas prontas a comer existentes no mercado será relativo ao material da embalagem, especialmente a parte edível de alginato, já que as opções atuais são feitas a partir de polímeros tradicionais, de custos bastante inferiores. Porém, salienta-se que esta é uma embalagem edível, que será também consumida pelo utilizador, assim, apesar se comparar esta embalagem às embalagens convencionais de saladas prontas a comer (competição mais direta neste campo) uma comparação direta entre este tipo de embalagem e uma embalagem polimérica convencional não é ideal, devido à grande diferença entre estes conceitos.

A embalagem exterior de caixa de cartão e sobre tudo o saco de filme NatureFlex também irão aumentar o preço do produto.

Porém, ao mesmo tempo, a utilização destes elementos para a colocação de rótulo, informação e elementos gráficos apelativos deverão ser vistos um investimento no campo de marketing.

Tendo em conta que as embalagens edíveis de alginato são ainda recentes no mercado, o custo destas ainda é elevado comparativamente aos plásticos tradicionais utilizados nas embalagens de saladas prontas a comer.

Segundo a Coherent market insights, o custo de uma tonelada de embalagens edíveis pode variar entre 3000US$ e 3600US$, equivalente a aproximadamente 2700€ e 3270€ dependendo da qualidade e do tipo de maquinaria utilizados para a sua produção. [127] Este valor é referente a vários tipos de embalagens edíveis, porém, após uma investigação de vários diferentes fornecedores de alginato de sódio em pó, cujos preços mais baixos variam entre aproximadamente os 1,8€ e 5€ por kg, assim tendo em conta os custos de transformação e mão de obra concluiu-se que estes podem realmente ser valores plausíveis para embalagens edíveis de alginato tendo em conta os preços mais baixos da matéria-prima.

Estes custos elevados relativamente a outros plásticos são uma das maiores barreiras à expansão deste material. Porém, se comparado com outros materiais alternativos aos plásticos tradicionais e já com maior difusão no mercado, como por exemplo o PLA, vemos que os valores são semelhantes, com o preço mínimo de venda do PLA a rondar os 3300US$ ou seja aproximadamente 3000€. [128] Em comparação com estes, polímeros como o Poliestireno, bastante utilizado em embalagens de uso único, em 2022 tinha um custo mínimo perto dos 1590US$ equivalente a 1440€ por tonelada. [129]

É de destacar que o crescimento da indústria de polímeros edíveis e biodegradáveis, e novas inovações nestas áreas podem levar os preços destas embalagens a descerem, tornando-se no futuro mais competitivas em relação aos polímeros de origens fosseis tradicionais.

Como referido anteriormente nesta dissertação, uma outra forma de baixar os custos deste tipo de produtos é pelo cultivo de algas castanhas em grandes quantidades e pelo aumento de escala dos processos de extração de alginato. E por sua vez a produção em larga escala de embalagens edíveis de alginato.

Porém, a vantagem de este ser um produto diferenciado, extremamente prático, de elevada qualidade e amigo do ambiente serão aspetos que justificarão o custo mais elevado deste produto perante parte dos consumidores.

Assim, como analisado anteriormente (II Revisão da literatura - Público-Alvo), apesar de poder não ser apelativo a uma percentagem do mercado que está mais interessada em comprar um produto a um preço reduzido, além de ser um produto mais ecologicamente sustentável, as outras vantagens como ser mais prático e ser um produto diferenciado fará deste um produto apelativo a vários outros grupos de consumidores dispostos a pagar mais um produto com estas caraterísticas.

Assim, no início do negocio, enquanto o preço do produto é consideravelmente mais alto que outros produtos deste segmento de mercado, este produto deverá ser direcionado a uma fração de consumidores dispostos a pagar mais por um produto único, mais prático e premium.

Com uma evolução positiva relativamente à redução do custo dos materiais, e havendo a possibilidade de reduzir os custos deste produto, deverá então começar-se a direcionar este produto para um maior número de consumidores.

Isto, tanto por uma perspetiva económica, tentando alcançar o maior número de clientes, mas também por uma perspetiva de valores, já que o objetivo da criação de um produto sustentável como este é a substituição dos plásticos tradicionais, sendo assim, quanto maior a secção de mercado das saladas prontas a comer correspondente a este tipo de embalagens, maior e mais significativo será o impacto do uso destas embalagens ecologicamente sustentáveis em detrimento das embalagens de polímeros convencionais.

Por fim, é de salientar que o alginato como material substituto de embalagens de plásticos tradicionais, além das suas propriedades que não são ideais para substituição de certos plásticos, também encontra um desafio ao nível das quantidades.

Considerando quem em 2019 foram produzidas 460 milhões de toneladas de plásticos, dos quais aproximadamente 40% destinadas à produção de embalagens [130]. Temos assim um valor por volta das 184 milhões de toneladas de plásticos para embalagens.

Comparando este valor com o total de algas produzidas em 2020, de 33 milhões de toneladas frescas [10] (considerando uma média de 25% de massa seca), 8,25 milhões de toneladas (figura que inclui algas de todas as cores e para todos os fins (incluindo alimentação). Tendo ainda em

conta que o alginato, regra geral, apenas constitui cerca de 40% da massa seca das algas castanhas. E ainda que o processo de extração de alginato apresenta um rendimento de aproximadamente 54% (com assistência de ultrassons) podemos ver que para atingir quantidades comparáveis às dos plásticos para embalagens, a produção de algas castanhas destinadas à produção de alginato teria de ser aumentada exponencialmente a uma escala sem precedentes, o que não é viável para as próximas décadas.

Sendo assim conclui-se que o alginato é um material viável para certas aplicações e nichos de mercado, mas não para a substituição da generalidade dos plásticos para embalagens.

7 Conclusão

Foi tida como principal problemática desta dissertação a poluição ambiental relativa ao uso de hidrocarbonatos fósseis para a criação de plásticos de uso único não biodegradáveis. E assim, optou-se pelo estudo das algas como matéria-prima para a criação de produtos de uso único (neste caso embalagens edíveis de saladas prontas a comer). Através da análise da literatura foi possível compreender melhor processo e o impacto ambiental deste, desde o cultivo (ou apanha) das algas até à produção deste tipo de embalagens. Pode-se compreender também os métodos de produção e os diferentes materiais possíveis de serem obtidos, com destaque para o material selecionado, o alginato;

Foram também analisados os processos de extração do alginato e destacados o processo de extração assistido por ultrassons e o processo de extração assistido por enzimas como métodos promissores para o futuro para uma maior taxa de extração de alginato e um menor impacto ambiental.

Procedeu-se então à conceção de um produto inovador consistindo numa embalagem edível para saladas prontas a comer, passando por uma análise do estado da arte e do público alvo deste tipo de produtos, como também pela realização de diversos testes de modo a garantir as propriedades requeridas e a viabilidade deste material para a aplicação em causa.

Após a realização destes testes, determinou-se que o alginato é viável para a criação de embalagens edíveis de salada, na sua forma sem adição de cálcio, porém, que o alginato com adição de cálcio (insolúvel) não é ideal para a criação embalagens exteriores protetoras já que, a taxa de absorção de água deste material é extremamente elevada e a uniformidade geométrica e características estéticas não são ideais.

Também se verificou que para a aplicação em causa será necessária a criação de uma atmosfera modificada de modo a manter a qualidade da salada nos 7 dias estabelecidos como tempo de vida útil do produto.

Assim, foram feitas alterações ao conceito inicial e foram analisados outros materiais adequados para a criação de uma embalagem exterior protetora e MAP, nomeadamente os filmes de celulose regenerada NK NatureFlex e o cartão kraft.

Por fim foram analisados os processos de fabrico deste produto e feita uma breve análise dos custos atuais das embalagens edíveis e dos maiores desafios deste tipo de produto de momento.

É de destacar também que tendo em conta a complexidade do produto não foi possível realizar alguns testes ou explorar certos conceitos com a profundidade desejada. Assim, conservam-se para desenvolvimento no futuro os testes relativos ao sabor e à textura dos filmes e da salada conservada nos filmes, como também testes relativos ao uso de diferentes tipos de saladas, ao uso de esferas de alginato contendo temperos e ainda da integridade da embalagem de cartão kraft exterior em ambiente frigorífico.

Em suma, conclui-se que o alginato, devido às suas propriedades, não será o ideal para a aplicação em vários tipos de embalagens, sendo necessários outros materiais substitutos dos plásticos convencionais para aplicações onde o alginato não é ideal.

Também que as quantidades de alginato (em massa) equivalentes à produção anual de plásticos para embalagens, iria requerer um aumento espetacular na produção de algas para extração de alginato, que mesmo com grandes incentivos não é viável nas próximas décadas.

De qualquer modo, tem-se que o alginato é um material amigo do ambiente e com grande potencial para substituição de certos plásticos no campo das embalagens, especialmente tendo em conta a propriedade diferenciadora da edibilidade do alginato que abre possibilidades à criação de novas soluções conceptualmente diferentes das atuais.

8 Bibliografia

8.1 Referências

[1] Law, K. L., & Narayan, R. (2022). Reducing environmental plastic pollution by designing polymer materials for managed end-of-life. Nature Reviews Materials, 7 (2), Artigo 2. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00382-0

[2] Leslie, H. A., van Velzen, M. J. M., Brandsma, S. H., Vethaak, A. D., Garcia-Vallejo, J. J., & Lamoree, M. H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. Environment International, 163, https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199

[3] EFSA. (2023, abril 19) Bisphenol A. https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol

[4] Algae | Definition, Characteristics, Classification, Examples, & Facts | Britannica. (2023). https://www.britannica.com/science/algae

[5] Tan, T., Yu, J., & Shang, F. (2011). 2.58.2.3—Biorefinery Engineering - Microalgae . Em M. Moo-Young (Ed.), Comprehensive Biotechnology (Second Edition) (pp. 815–828). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00138-0

[6] Tua Saúde. (2023).Spirulina: O que é, para que serve e como tomar. https://www.tuasaude.com/spirulina/

[7] The Engineer (2010, julho 21). EADS aircraft runs on algae biofuel.. https://www.theengineer.co.uk/content/news-analysis/eads-aircraft-runs-on-algae-biofuel/

[8] IPMA - Macro Algas. (2022). https://www.ipma.pt/pt/pescas/eppo/macroalgas/index.jsp

[9] Porse, H., & Rudolph, B. (2017). The seaweed hydrocolloid industry: 2016 updates, requirements, and outlook. Journal of Applied Phycology, 29(5), 2187–2200. https://doi.org/10.1007/s10811-017-1144-0

[10] Fisheries and Aquaculture—Latest publications—A guide to the seaweed industry. (2003). https://www.fao.org/fishery/en/publications/45505

[11] Araújo, R., Vázquez Calderón, F., Sánchez López, J., Azevedo, I. C., Bruhn, A., Fluch, S., Garcia Tasende, M., Ghaderiardakani, F., Ilmjärv, T., Laurans, M., Mac Monagail, M., Mangini, S., Peteiro, C., Rebours, C., Stefansson, T., & Ullmann, J. (2021). Current Status of the Algae Production Industry in Europe: An Emerging Sector of the Blue Bioeconomy. Frontiers in Marine Science, 7. https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2020.626389

[12] Ardré, F. (1970). Contribution a l'étude des algues marines du Portugal. 1 1. Coimbra Ed. https://www.worldcat.org/title/contribution-a-letude-des-algues-marines-du-portugal-i-la-flore/oclc/770588703

[13] Gaspar, R., Pereira, L., & Sousa Pinto, I. (2019). The seaweed resources of Portugal. Botanica Marina, 62. https://doi.org/10.1515/bot-2019-0012

[14] Pereira, L., & de Coimbra, U. (2010). As Algas Marinhas e Respectivas Utilidades. 19. https://webstorage.cienciaviva.pt/public/pt.cienciaviva.io/recursos/files/algas-marinhas-utilidades_3332330915c1c9.pdf

[15] Marine Scotland Directorate. (2016, novembro 22). 6. Effects of Harvesting on Ecological Function. http://www.gov.scot/publications/wild-seaweed-harvesting-strategic-environmental-assessment-environmental-report/pages/7/

[16] Roque, B. M., Venegas, M., Kinley, R. D., Nys, R. de, Duarte, T. L., Yang, X., & Kebreab, E. (2021). Red seaweed (Asparagopsis taxiformis) supplementation reduces enteric methane by over 80 percent in beef steers. PLOS ONE, 16(3), e0247820. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0247820

[17] Melo, R. (1998). Gelidium commercial exploitation: Natural resources and cultivation. Journal of Applied Phycology, 10, 303–314. https://doi.org/10.1023/A:1008070419158

[18] Valderrama, D., Cai, J., Hishamunda, N., Ridler, N., Neish, I. C., Hurtado, A. Q., Msuya, F. E., Krishnan, M., Narayanakumar, R., Kronen, M., Robledo, D., Gasca-Leyva, E., & Fraga, J. (2015). The Economics of Kappaphycus Seaweed Cultivation in Developing Countries: A Comparative Analysis of Farming Systems. Aquaculture Economics & Management, 19(2), 251–277. https://doi.org/10.1080/13657305.2015.1024348

[19] McHugh, D. J. (2003). A guide to the seaweed industry. Food and Agriculture Organization of the United Nations. https://www.fao.org/3/y4765e/y4765e00.htm

[20] Yellow Sea Fisheries Research Institute in Qingdao. (1989). Culture of Kelp (Laminaria japonica) in China. https://www.fao.org/3/ab724e/AB724E02.htm

[21] Algatec. (s.d.). Algatec. https://algatec.eu/

[22] Algaplus (s.d.). Algaplus. https://www.algaplus.pt/

[23] World Wildlife Fund. (s.d.). Farmed Seaweed | Industries | WWF https://www.worldwildlife.org/industries/farmed-seaweed

[24] Buschmann, A. H., Camus, C., Infante, J., Neori, A., Israel, Á., Hernández-González, M. C., Pereda, S. V., Gomez-Pinchetti, J. L., Golberg, A., Tadmor-Shalev, N., & Critchley, A. T. (2017). Seaweed production: Overview of the global state of exploitation, farming and emerging research activity. European Journal of Phycology, 52(4), 391–406. https://doi.org/10.1080/09670262.2017.1365175

[25] Ritchie, H., & Roser, M. (2013). Land Use. Our World in Data. https://ourworldindata.org/land-use

[26] Loureiro, R., Gachon, C. M. M., & Rebours, C. (2015). Seaweed cultivation: Potential and challenges of crop domestication at an unprecedented pace. New Phytologist, 206(2), 489–492. https://doi.org/10.1111/nph.13278

[27] Puget Sound Restoration Fund. (2020, junho 12). The Power of Kelp. https://www.youtube.com/watch?v=7Y5_7sfbvgY&list=PL-RGM4XlWhFqdC1ofMFbRwwIuDSsSFNKg&index=20

[28] Butet-Roch. L. (s.d.) Bren Smith: Making kelp our new hope – Climate Heroes. https://climateheroes.org/bren-smith-making-kelp-our-new-hope/

[29] Wang, G., Shuai, L., Li, Y., Lin, W., Zhao, X., & Duan, D. (2008). Phylogenetic analysis of epiphytic marine bacteria on Hole-Rotten diseased sporophytes of Laminaria japonica. Journal of Applied Phycology, 20(4), 403–409. https://doi.org/10.1007/s10811-007-9274-4

[30] Ward, G. M., Faisan Jr, J. P., Cottier-Cook, E. J., Gachon, C., Hurtado, A. Q., Lim, P. E., Matoju, I., Msuya, F. E., Bass, D., & Brodie, J. (2020). A review of reported seaweed diseases and pests in aquaculture in Asia. Journal of the World Aquaculture Society, 51(4), 815–828. https://doi.org/10.1111/jwas.12649

[31] Colloid | Definition & Facts | Britannica. (2023, May 15). https://www.britannica.com/science/colloid

[32] dos Santos, M. A., & Grenha, A. (2015). Chapter Seven - Polysaccharide Nanoparticles for Protein and Peptide Delivery: Exploring Less-Known Materials. 2.8 Carrageenan. Em R. Donev (Ed.), Advances in Protein Chemistry and Structural Biology (Vol. 98, pp. 223–261). Academic Press. https://doi.org/10.1016/bs.apcsb.2014.11.003

[33] Ana, P., Nathalie, B., Gilles, B., Daniel, R., Tomás, M.-S., & Yolanda, F.-P. (2021). Anti-Herpes simplex virus (HSV-1) activity and antioxidant capacity of carrageenan-rich enzymatic extracts from Solieria filiformis (Gigartinales, Rhodophyta). International Journal of Biological Macromolecules, 168, 322–330. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.064

[34] Cotas, J., Pacheco, D., Araujo, G. S., Valado, A., Critchley, A. T., & Pereira, L. (2021). On the Health Benefits vs. Risks of Seaweeds and Their Constituents: The Curious Case of the Polymer Paradigm. Marine Drugs, 19(3), 164. https://doi.org/10.3390/md19030164

[35] FAO (2003). 7.CARRAGEENAN. https://www.fao.org/3/y4765e/y4765e0a.htm

[36] Extração de carragenina realizada por Wala Kariem e Amine Ben Yahia sob orientação de Loic Hilliou (2022)

[37] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), Younes, M., Aggett, P., Aguilar, F., Crebelli, R., Filipič, M., Frutos, M. J., Galtier, P., Gott, D.,

Gundert-Remy, U., Kuhnle, G. G., Lambré, C., Leblanc, J.-C., Lillegaard, I. T., Moldeus, P., Mortensen, A., Oskarsson, A., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., ... Dusemund, B. (2018). Re-evaluation of carrageenan (E 407) and processed Eucheuma seaweed (E 407a) as food additives. EFSA Journal, 16(4), e05238. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5238

[38] Tobacman, J. K. (2001). Review of harmful gastrointestinal effects of carrageenan in animal experiments. Environmental Health Perspectives, 109(10), 983–994. https://doi.org/10.1289/ehp.01109983

[39] Cohen, S. M., & Ito, N. (2002). A Critical Review of the Toxicological Effects of Carrageenan and Processed Eucheuma Seaweed on the Gastrointestinal Tract. Critical Reviews in Toxicology, 32(5), 413–444. https://doi.org/10.1080/20024091064282

[40] Cornucopia institute. (2013). Carrageenan How a "Natural" Food Additive is Making Us Sick, 15. https://www.cornucopia.org/wp-content/uploads/2013/02/Carrageenan-Report1.pdf

[41] Shaikh. J. (s.d.) What Is Wrong with Carrageenan? .MedicineNet. https://www.medicinenet.com/what_is_wrong_with_carrageenan/article.htm

[42] Food and Feed Information Portal Database | FIP. (s.d.). https://ec.europa.eu/food/food-feed-portal/screen/food-additives/search/details/POL-FAD-IMPORT-3134

[43] USDA OKs continued use of carrageenan in organic foods. (2018, abril 9). https://www.ift.org/news-and-publications/news/2018/april/09/usda-oks-continued-use-of-carrageenan-in-organic-foods

[44] Liu, S., & Usinger, S.(s.d.). Agar and Its Use in Chemistry and Science. Science Buddies. https://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/references/grow-microbes-agar

[45] In-Venture. (2018, outubro 14). Evoware—Replacing plastic with seaweed. https://www.youtube.com/watch?v=lw6FCdVeBNE

[46] Fab Lab Barcelona (2021, fevereiro 19). Making Bioplastics from Avocado Dye and Agar—REMIX EL BARRIO. https://www.youtube.com/watch?v=HRX1II8mNos

[47] CISZAK DALMAS (2020, dezembro 12). Agar Based Bioplastic: DIY Fabrication Process. https://www.youtube.com/watch?v=cd8lhtzd-Hk

[48] Pereira, L., & Cotas, J. (2020). Introductory Chapter: Alginates - A General Overview. Em Alginates—Recent Uses of This Natural Polymer. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.88381

[49] Anderson, D. M., Brydon, W. G., Eastwood, M. A., & Sedgwick, D. M. (1991). Dietary effects of sodium alginate in humans. Food Additives and Contaminants, 8(3), 237–248. https://doi.org/10.1080/02652039109373974

[50] Sabra, W., Zeng, A.-P., & Deckwer, W.-D. (2001). Bacterial alginate: Physiology, product quality and process aspects. Applied Microbiology and Biotechnology, 56(3), 315–325. https://doi.org/10.1007/s002530100699

[51] Hecht, H., & Srebnik, S. (2016). Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. Biomacromolecules, 17(6), 2160–2167. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00378

[52] Saji, S., Hebden, A., Goswami, P., & Du, C. (2022). A Brief Review on the Development of Alginate Extraction Process and Its Sustainability. Sustainability, 14(9), Article 9. https://doi.org/10.3390/su14095181

[53] Youssouf, L., Lallemand, L., Giraud, P., Soulé, F., Bhaw-Luximon, A., Meilhac, O., D'Hellencourt, C. L., Jhurry, D., & Couprie, J. (2017). Ultrasound-assisted extraction and structural characterization by NMR of alginates and carrageenans from seaweeds. Carbohydrate Polymers, 166, 55–63. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.041

[54] Nilsson, A. E., Bergman, K., Gomez Barrio, L. P., Cabral, E. M., & Tiwari, B. K. (2022). Life cycle assessment of a seaweed-based biorefinery concept for production of food, materials, and energy. Algal Research, 65, 102725. https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102725

[55] Yuan, Y., & Macquarrie, D. J. (2015). Microwave assisted step-by-step process for the production of fucoidan, alginate sodium, sugars and biochar from Ascophyllum nodosum through a biorefinery concept. Bioresource Technology, 198, 819–827. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.090

[56] Torabi, P., Hamdami, N., & Keramat, J. (2022). Microwave-assisted extraction of sodium alginate from brown macroalgae Nizimuddinia zanardini, optimization and physicochemical properties. Separation Science and Technology, 57(6), 872–885. https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1954020

[57] Borazjani, N. J., Tabarsa, M., You, S., & Rezaei, M. (2017). Effects of extraction methods on molecular characteristics, antioxidant properties and immunomodulation of alginates from Sargassum angustifolium. International Journal of Biological Macromolecules, 101, 703–711. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.128

[58] Okolie, C. L., Mason, B., Mohan, A., Pitts, N., & Udenigwe, C. C. (2020). Extraction technology impacts on the structure-function relationship between sodium alginate extracts and their in vitro prebiotic activity. Food Bioscience, 37, 100672. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100672

[59] Sugiono, S., Masruri, M., Estiasih, T., & Widjanarko, S. B. (2019). Optimization of extrusion-assisted extraction parameters and characterization of alginate from brown algae (Sargassum cristaefolium). Journal of Food Science and Technology, 56(8), 3687–3696. https://doi.org/10.1007/s13197-019-03829-z

[60] Sugiono, S., Masruri, M., Estiasih, T., & Widjarnako, S. B. (2019). Structural and Rheological Characteristics of Alginate from Sargassum cristaefolium Extracted by

Twin Screw Extruder. Journal of Aquatic Food Product Technology, 28(9), 944–959. https://doi.org/10.1080/10498850.2019.1665603

[61] Baron, R., Vauchel, P., Kaas, R., Arhaliass, A., & Legrand, J. (2010). Dynamical modelling of a reactive extrusion process: Focus on residence time distribution in a fully intermeshing co-rotating twin-screw extruder and application to an alginate extraction process. Chemical Engineering Science, 65(10), 3313–3321. https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.02.019

[62] Heffernan, N., Smyth, T. J., FitzGerald, R. J., Soler-Vila, A., & Brunton, N. (2014). Antioxidant activity and phenolic content of pressurised liquid and solid–liquid extracts from four Irish origin macroalgae. International Journal of Food Science & Technology, 49(7), 1765–1772. https://doi.org/10.1111/ijfs.12512

[63] Santoyo, S., Plaza, M., Jaime, L., Ibañez, E., Reglero, G., & Señorans, J. (2011). Pressurized liquids as an alternative green process to extract antiviral agents from the edible seaweed Himanthalia elongata. Journal of Applied Phycology, 23(5), 909–917. https://doi.org/10.1007/s10811-010-9611-x

[64] Saravana, P. S., Cho, Y.-J., Park, Y.-B., Woo, H.-C., & Chun, B.-S. (2016). Structural, antioxidant, and emulsifying activities of fucoidan from Saccharina japonica using pressurized liquid extraction. Carbohydrate Polymers, 153, 518–525. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.014

[65] Blanco-Pascual, N., Alemán, A., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, M. P. (2014). Enzyme-assisted extraction of κ / ι -hybrid carrageenan from Mastocarpus stellatus for obtaining bioactive ingredients and their application for edible active film development. Food & Function, 5(2), 319–329. https://doi.org/10.1039/C3FO60310E

[66] Getachew, A. T., Holdt, S. L., Meyer, A. S., & Jacobsen, C. (2022). Effect of Extraction Temperature on Pressurized Liquid Extraction of Bioactive Compounds from Fucus vesiculosus. Marine Drugs, 20(4), 263. https://doi.org/10.3390/md20040263

[67] Kontominas, M. G. (2020). Use of Alginates as Food Packaging Materials. Foods, 9(10), Article 10. https://doi.org/10.3390/foods9101440

[68] Dutta, D. K. (2018). 9—Clay mineral catalysts. Em R. Schoonheydt, C. T. Johnston, & F. Bergaya (Eds.), Developments in Clay Science (Vol. 9, pp. 289–329). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00009-3

[69] Belousov, P., Pokidko, B., Zakusin, S., & Krupskaya, V. (2020). Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays. Georesursy, 22, 38–47. https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.38-47

[70] Mitchell, N. J., Kumi, J., Aleser, M., Elmore, S. E., Rychlik, K. A., Zychowski, K. E., Romoser, A. A., Phillips, T. D., & Ankrah, N.-A. (2014). Short-Term Safety and Efficacy of Calcium Montmorillonite Clay (UPSN) in Children. The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene, 91(4), 777–785. https://doi.org/10.4269/ajtmh.14-0093

[71] Chilakamarry, C. R., Sakinah, A. M. M., Zularisam, A. W., & Pandey, A. (2021). Glycerol waste to value added products and its potential applications. Systems Microbiology and Biomanufacturing, 1(4), 378–396. https://doi.org/10.1007/s43393-021-00036-w

[72] Bagnato, G., Iulianelli, A., Sanna, A., & Basile, A. (2017). Glycerol Production and Transformation: A Critical Review with Particular Emphasis on Glycerol Reforming Reaction for Producing Hydrogen in Conventional and Membrane Reactors. Membranes, 7(2), 17. https://doi.org/10.3390/membranes7020017

[73] National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 753, Glycerin. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycerin.

[74] Gheorghita (Puscaselu), R., Gutt, G., & Amariei, S. (2020). The Use of Edible Films Based on Sodium Alginate in Meat Product Packaging: An Eco-Friendly Alternative to Conventional Plastic Materials. Coatings, 10(2), Artigo 2. https://doi.org/10.3390/coatings10020166

[75] Rezvani Ghomi, E., Khosravi, F., Saedi Ardahaei, A., Dai, Y., Neisiany, R. E., Foroughi, F., Wu, M., Das, O., & Ramakrishna, S. (2021). The Life Cycle Assessment for Polylactic Acid (PLA) to Make It a Low-Carbon Material. Polymers, 13(11), 1854. https://doi.org/10.3390/polym13111854

[76] Nagarajan, V., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2016). Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(6), 2899–2916. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321

[77] Design, V. (2014, julho 7). Molding and Processing Guidelines for PLA (Polylactic Acid) Compounds | RTP Company. https://www.rtpcompany.com/technical-info/molding-guidelines/pla-compounds/

[78] Shogren, R. L., Doane, W. M., Garlotta, D., Lawton, J. W., & Willett, J. L. (2003). Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil. Polymer Degradation and Stability, 79(3), 405–411. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00356-7

[79] UNEP (2018, janeiro 16). Biodegradable Plastics Are Not the Answer to Reducing Marine Litter, Says UN.. http://www.unep.org/news-and-stories/story/biodegradable-plastics-are-not-answer-reducing-marine-litter-says-un

[80] Kershaw, P. J. (2015). Biodegradable plastics & marine litter: Misconceptions, concerns and impacts on marine environments. United Nations Environment Programme. https://www.unep.org/resources/report/biodegradable-plastics-and-marine-litter-misconceptions-concerns-and-impacts

[81] Tao, L., Yang, H., Liu, J., Fan, L., & Yang, S. (2010). Synthesis of fluorinated polybenzoxazoles with low dielectric constants. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 48(21), 4668–4680. https://doi.org/10.1002/pola.24253

[82] Embalagens compostáveis NatureFlexTM. (s.d.). NatureFlex. https://www.natureflex.com/pt/

[83] Cebrián-Lloret, V., Metz, M., Martínez-Abad, A., Knutsen, S. H., Ballance, S., López-Rubio, A., & Martínez-Sanz, M. (2022). Valorization of alginate-extracted seaweed biomass for the development of cellulose-based packaging films. Algal Research, 61, 102576. https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102576

[84] Netramai, S., Kijchavengkul, T., & Kittipinyovath, P. (2016). Pulp and Paper Production. Kraft Paper. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03201-7

[85] University of Tennessee Knoxville - Department of Chemical and Biomolecular Engineering (2021). Basics of Kraft pulping. https://web.archive.org/web/20211023194838/http://biorefinery.utk.edu/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf

[86] Cheremisinoff, N. P., & Rosenfeld, P. E. (2010). Chapter 6—Sources of air emissions from pulp and paper mills. 6.2.6 – Kraft Pulping. Em N. P. Cheremisinoff & P. E. Rosenfeld (Eds.), Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production (pp. 179–259). William Andrew Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096446-1.10006-1

[87] Tran, H., & Vakkilainnen, E. K. (s.d.). The kraft chemcial recovery process. https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf

[88] Overview of materials for Low Density Polyethylene (LDPE), Film Grade. (s.d.). https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=9ff98d958a714b2a8a00990a929d6f14&ckck=1

[89] DOU, S., Paolilli, T. A., & Chang, K. P. (2017). Transparent oriented polypropylene film with high moisture vapor and oxygen barrier properties (United States Patent N.o US20170015821A1). https://patents.google.com/patent/US20170015821A1/en

[90] ExxonMobil BicorTM 18MB090 OPP Film. (s.d.). Matweb https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=4fa3d3f8fe1b44708adb97acc202dff2

[91] Diaz, C., Yi, H., & Kim, S. (s. d.). Film performance of Poly(lactic acid) blends for packaging applications. Journal of Applied Packaging Research. https://scholarworks.rit.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1048&context=japr

[92] Overview of materials for Polylactic Acid (PLA) Biopolymer. (s.d.). https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ab96a4c0655c4018a8785ac4031b9278

[93] Rhim, J.-W., Lee, J., & Hong, S.-I. (2007). Increase in water of paperboard by coating with poly(lactide). Packaging Technology and Science, 20, 393–402. https://doi.org/10.1002/pts.767

[94] Pedro, F. (2021) Production of PHA using Mixed Microbial Cultures and a Mixture of Complex Feedstocks https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1126295043838641/Tese_Filipa_Pedro_Final%20(2).pdf

[95] Futamura. (s.d.). Product Range Futamura Natureflex—PDF (PDF fornecido diretamente pela companhia)

[96] Futamura (s.d.) NatureFlex™ NK Data https://ecoland.com/filebox/pdfs/natureflex_nk_1.pdf

[97] Water Proof Coating for Kraft Paper & Duplex Paper—Water Proof Coating For Corrugated Box Manufacturer from Jaipur. (s.d.). https://www.printpackcorporation.in/water-proof-coating-for-kraft-paper-duplex-paper.html#water-proof-coating-for-corrugated-box

[98] Lakta, J. (2017) Architecture and the built environment - Paper in architecture Research by design, engineering and prototyping. 2.7.1 Paper Board. 92. https://doi.org/10.7480/abe.2017.19

[99] Aarstad, Olav & B. Heggset, Ellinor & Pedersen, Ina Sander & Bjørnøy, Sindre & Syverud, Kristin & Strand, Berit. (2017). Mechanical Properties of Composite Hydrogels of Alginate and Cellulose Nanofibrils. Polymers. 9. 378. https://doi.org/10.3390/polym9080378

[100] Su, X., & Chen, B. (2018). Transparent, UV-proof and mechanically strong Fmontmorillonite/alginate/Ca2+ nanocomposite hydrogel films with solvent sensitivity. Applied Clay Science, 165, 223–233. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.044

[101] Braboza, R. (2015). Estudo das características de filmes finos de alginato. https://www.demat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/25/2018/06/TCCII-_2%C2%BA_-2015_Roberto-da-Gama-e-Mello-Alves-Barboza-vers%C3%A3o-final.pdf

[102] Massaglia, S., Merlino, V. M., Borra, D., Bargetto, A., Sottile, F., & Peano, C. (2019). Consumer Attitudes and Preference Exploration towards Fresh-Cut Salads Using Best–Worst Scaling and Latent Class Analysis. Foods, 8 (11), 568. https://doi.org/10.3390/foods8110568

[103] The Packer (2020a, novembro 1). Packaged salads boom as consumers eat at home.. http://www.thepacker.com/news-markets/marketing-news/retail/packaged-salads-boom-consumers-eat-home

[104] The Packer. (2019, janeiro 16). Resistance to plastic packaging grows in organics. http://www.thepacker.com/news/organic-news/retail/resistance-plastic-packaging-grows-organics

[105] Eastpac. (2017, setembro 11). One In Ten Ecommerce Packages Arrive Damaged—Eastpac. https://eastpac.co.uk/one-ten-ecommerce-packages-arrive-damaged/

[106] Bemis Company, Inc. (2016) Packaging for a new era of e-commerce - How e-commerce will transform the role of consumer packaging. https://www.skylineuniversity.ac.ae/pdf/ecommerce/Bemis-eBook-eCommerce.pdf

[107] Reinas, I., Oliveira, J., Pereira, J., Mahajan, P., & Poças, F. (2016). A quantitative approach to assess the contribution of seals to the permeability of water vapour and oxygen in thermosealed packages. Food Packaging and Shelf Life, 7, 34–40. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.01.003

[108] Spruit, D., & Almenar, E. (2021). First market study in e-commerce food packaging: Resources, performance, and trends. Food Packaging and Shelf Life, 29, 100698. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100698

[109] Commission Regulation (EC) No 2073/2005 of 15 November 2005 on microbiological criteria for foodstuffs (Text with EEA relevance), 338 OJ L (2005). http://data.europa.eu/eli/reg/2005/2073/oj/eng

[110] The U.S. Department of Agriculture (USDA). (2011) USDA commercial item description salad mixes, pre-cut, ready-to-eat or ready-to-use; Ponto 5.6.5. https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/CID%20Salad%20Mixes%2C%20Pre-Cut%2C%20Ready%20to%20Eat%20or%20Ready-To-Use.pdf

[111] Floros, J. D., & Matsos, K. I. (2005). 10—Introduction to modified atmosphere packaging. Em J. H. Han (Ed.), Innovations in Food Packaging (pp. 159–172). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50042-5

[112] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), Younes, M., Aggett, P., Aguilar, F., Crebelli, R., Filipič, M., Frutos, M. J., Galtier, P., Gott, D., Gundert-Remy, U., Kuhnle, G. G., Lambré, C., Leblanc, J.-C., Lillegaard, I. T., Moldeus, P., Mortensen, A., Oskarsson, A., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., … Dusemund, B. (2017). Re-evaluation of alginic acid and its sodium, potassium, ammonium and calcium salts (E 400–E 404) as food additives. EFSA Journal, 15(11), e05049. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.5049

[113] Authority, E.F.S. (2018). Administrative guidance on the submission of applications for authorisation of a novel food pursuant to Article 10 of Regulation (EU) 2015/2283. EFSA Supporting Publications, 15(2), 1381E. https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2018.EN-1381

[114] Comissão de 14 Janeiro de 2011 - UE (2011) Regulamento (UE) n. O 10/2011 da Comissão de 14 Janeiro de 2011 relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos (Texto relevante para efeitos do EEE). http://data.europa.eu/eli/reg/2011/10/2016-09-14/por

[115] Parlamento europeu e o Conselho da União Europeia (2004) Regulamento (CE) n.° 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro de 2004, relativo aos materiais e objectos destinados a entrar em contacto com os alimentos e que revoga as Directivas 80/590/CEE e 89/109/CEE, 338 OJ L. http://data.europa.eu/eli/reg/2004/1935/oj/por

[116] Comissão das comunidades europeias (2006) Regulamento (CE) n. O 2023/2006 da Comissão, de 22 de Dezembro de 2006 , relativo às boas práticas de fabrico de materiais e objectos destinados a entrar em contacto com os alimentos (Texto relevante para efeitos do EEE), 384 OJ L. http://data.europa.eu/eli/reg/2006/2023/oj/por

[117] The European Organization for Packaging and the Environment (EUROPEN). (2007) The Impact of REACH on the Packaging Supply Chain https://www.europen-packaging.eu/wp-content/uploads/2021/03/The-Impact-of-REACH-on-the-Packaging-Supply-Chain.pdf

[118] Parlamento Europeu e do Conselho (2019, junho 5). EUR-Lex—32019L0904—EN - EUR-Lex. Diretiva (UE) 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de junho de 2019, relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32019L0904

[119] Lettuce, cos or romaine, raw (shredded) weight to volume conversion. (sem data). https://www.aqua-calc.com/calculate/food-weight-to-volume/substance/lettuce-coma-and-blank-cos-blank-or-blank-romaine-coma-and-blank-raw-blank–op-shredded-cp-

[120] Guzman-Puyol, S., Benítez, J. J., & Heredia-Guerrero, J. A. (2022). Transparency of polymeric food packaging materials. Food Research International, 161, 111792. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111792

[121] Del Nobile, M. A., Conte, A., Cannarsi, M., & Sinigaglia, M. (2008). Use of biodegradable films for prolonging the shelf life of minimally processed lettuce. Journal of Food Engineering, 85(3), 317–325. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.06.040

[122] Bojorges, H., Fabra, M. J., López-Rubio, A., & Martínez-Abad, A. (2022). Alginate industrial waste streams as a promising source of value-added compounds valorization. Science of The Total Environment, 838, 156394. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156394

[123] Notpla Packaging. (s.d.). NOTPLA Pipettes—Revolutionising the way oil is packaged https://notpla.shop/collections/products/products/notpla-pipettes

[124] Engelen, L., Van Der Bilt, A., Schipper, M., & Bosman, F. (2005). Oral Size Perception of Particles: Effect of Size, Type, Viscosity and Method. Journal of Texture Studies, 36 (4), 373–386. https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2005.00022.x

[125] Morris, J. E. (2012). 2012 Anthropometric Survey of U.S. Army Personnel: Methods and Summary Statistics.. https://dacowits.defense.gov/LinkClick.aspx?fileticket=EbsKcm6A10U%3D&portalid=48

[126] Henkelman. (s.d.) Henkelman Gas flush, to increase shelf life and more. https://www.henkelman.com/en/vacuum-packaging-machines/options/gas-flush/

[127] Coherent market insights, C. M. I. (s.d.). Edible Packaging Market Size, Trends and Forecast to 2030. https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/edible-packaging-market-819

[128] Wellenreuther, C., Wolf, A., & Zander, N. (2021). Cost structure of bio-based plastics: A Monte-Carlo-analysis for PLA (Working Paper N.o 197). HWWI Research Paper. https://www.econstor.eu/handle/10419/235600

[129] Statista. (s.d.).Global polypropylene prices 2022. https://www.statista.com/statistics/1171084/price-polypropylene-forecast-globally/

[130] Ritchie, H., & Roser, M. (s.d.). Plastic Pollution. Our World in Data. https://ourworldindata.org/plastic-pollution

8.2 Referências de figuras

Figura 1 a) Emissões de refinaria de petróleo
Fonte: Reduza as Emissões Fugitivas da sua planta com as Válvulas Swagelok
https://tecflux.com.br/reduza-as-emissoes-fugitivas-da-sua-planta-com-as-valvulas-swagelok/

Figura 1 b) Grande Mancha de Lixo do Pacífico (GPGP - Great Pacific Garbage Patch) (em 2017)
Fonte: Science reports
https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5864935/pdf/41598_2018_Article_22939.pdf

Figura 2 - Produção de microalgas pela A4F - Unidade Experimental de Lisboa
Fonte: Produção de microalgas pela A4F - Unidade Experimental de Lisboa.
https://a4f.pt/pt/resources/uel2-pt

Figura 3 - Macroalgas ordenadas por cor
Fonte: Why Are Algae Called Plants Of Different Colors? - https://www.scienceabc.com/pure-sciences/why-are-algae-called-plants-of-different-colors.html

Figura 4 - Cultivo de algas em Zanzibar, Tanzânia
Fonte: Cultivo de Algas Marinhas em Zanzibar: Empoderamento das Mulheres e Melhoria da Sustentabilidade Webinar – Reef resilience network - https://reefresilience.org/pt/seaweed-farming-in-zanzibar-empowering-women-and-improving-sustainability-webinar/

Figura 5 - Cultivo e apanha de algas na europa
Fonte: Current Status of the Algae Production Industry in Europe: An Emerging Sector of the Blue Bioeconomy - https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2020.626389/full

Figura 6 - Presença e estado de populações de kelps em Portugal e na Europa
Fonte: Status, trends and drivers of kelp forests in Europe: an expert assessment
https://www.researchgate.net/publication/303634119_Status_trends_and_drivers_of_kelp_forests_in_Europe_an_expert_assessment

Figura 7 a) Dulse (Palmaria palmata) para consumo, da Tok de Mar, ALGAplus;
Fonte: ALGAplus - BOTELHO-COMPRIDO OU DULSE DESIDRATADA, 30G -
https://algaplus.lojasonlinectt.pt/product/botelho-comprido-desidratada-30g

Figura 7 b) Apanha de Gelidium em Portugal
Fonte: Há limo no cais. Algas de São Martinho vão ser fármacos, têxteis e velas aromáticas -
https://www.dn.pt/edicao-do-dia/31-ago-2020/ha-limo-no-cais-algas-de-sao-martinho-vao-ser-farmacos-texteis-e-velas-aromaticas-12552869.html

Figura 8 Cultivo de Nori em Ariake, Japão
Fonte: Education about nori – Japonte https://japonte.net/wp/en/education-about-nori_1-2/

Figura 9 Ciclo reprodutivo de algas castanha
Fonte: Biological science (2008) de Scott Freeman
https://books.google.pt/books/about/Biological_Science.html?id=VXFftAEACAAJ&redir_esc=y

Figura 10 Apanha de laminária hyperborea na Noruega
Fonte: Creating a sustainable commercial harvest of Laminaria hyperborea, in Norway https://link.springer.com/article/10.1007/s10811-010-9610-y

Figura 11 Processo reprodutivo de algas castanhas em laboratório
Fonte: Intro to seaweeds – Dra. Barrento - https://www.slideshare.net/sarixbarrento/intro-to-seaweed-farming

Figura 12 Alojamento dos esporos em linhas
Fonte: Intro to seaweeds – Dra. Barrento - https://www.slideshare.net/sarixbarrento/intro-to-seaweed-farming

Figura 13 Jangada de corda única
Fonte: An introduction to raft culture methods – https://www.fao.org/3/ab724e/AB724E02.htm
Importância económica e cultivo de algas marinhas - de André Faccini
https://sites.unisanta.br/simposiobiomar/2007/downloads/material/apostila%20do%20curso%20economica%20e%20cultivo.pdf

Figura 14 Jangada dupla
Fonte: Na introduction to raft culture methods – https://www.fao.org/3/ab724e/AB724E02.htm
Importância económica e cultivo de algas marinhas - de André Faccini
https://sites.unisanta.br/simposiobiomar/2007/downloads/material/apostila%20do%20curso%20economica%20e%20cultivo.pdf

Figura 15 Evolução da apanha de agarófitas em Portugal na segunda metade do séc. XX
Fonte: As Algas Marinhas e Respectivas Utilidades - Leonel Pereira – Fig.2
https://webstorage.cienciaviva.pt/public/pt.cienciaviva.io/recursos/files/algas-marinhas-utilidades_3332330915c1c9.pdf

Figura 16 a) Instalações Algatec, distrito de Lisboa
Fonte: Região metropolitana de Lisboa tem maior 'fazenda' de microalgas da Europa – Um só planeta – Globo - https://umsoplaneta.globo.com/sociedade/noticia/2022/07/06/regiao-metropolitana-de-lisboa-tem-maior-fazenda-de-microalgas-da-europa.ghtml

Figura 16 b) Instalações Algaplus, distrito de Aveiro
Fonte: Produção biológica de algas é candidata a Prémio europeu de sustentabilidade – CMJornal - https://www.cmjornal.pt/c-studio/especiais-c-studio/sme-enterprize-tranquilidade/detalhe/producao-biologica-de-algas-e-candidata-a-premio-europeu-de-sustentabilidade

Figura 17 Uso da superfície terrestre
Fonte: Our world in data https://ourworldindata.org/land-use

Figura 18 Emissões antropogénicas de metano em 2016
Fonte: Benefits and risks of including the bromoform containing seaweed Asparagopsis in feed for the reduction of methane production from ruminants - https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211926422000443#f0005

Figura 19 Processo de formação de metano por metanogénios no processo digestivo de ruminantes
Fonte: Benefits and risks of including the bromoform containing seaweed Asparagopsis in feed for the reduction of methane production from ruminants - https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211926422000443#f0005

Figura 20 Sistema integrado de cultivo de algas com moluscos
Fonte: Seaweed: A potential climate change solution
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122001459?casa_token=hMWu8ptLi4wAAAAA:nMAFAXXAj98tM0WVtiE8QRTWIJFwKGI6JqhFpucYo8ooPCzYorQVy2rQP1G280XZrQXLoo6P_g

Figura 21 Comparação de espécie de kappaphycus saudável (a) e infetada (b)
Fonte: Microbiome identification from ice ice disease infected Kappaphycus alvarezii using 16S rRNA gene sequence analysis and in silico docking studies against carrageenan degrading bactéria

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878818120300980

Figura 22 Carragenina, factos e aplicações
Fonte: What is carragenan? Science notes https://sciencenotes.org/what-is-carrageenan-is-it-bad-for-you/

Figura 23 Colocação de algas em solução aquosa num forno para extração de Carragenina
Fonte: Autor, 2022

Figura 24 Organizações alertam consumidores contra uso de carragenina (neste caso Cornucopia institute)
Fonte: Cornucopia institute https://www.cornucopia.org/2014/02/dont-eat-carrageenan-finding-alternatives-toxic-food-additive/

Figura 25 Exemplo da sobremesa tradicional japonesa Yokan à base de Ágar-ágar
Fonte: Japan talk https://www.japan-talk.com/jt/new/japanese-desserts

Figura 26 Algas utilizadas para a produção de alginato no mundo
Fonte: Art molds https://www.artmolds.com/brown-seaweeds-alginate

Figura 27 Utilização de alginato para a criação de moldes dentários
Fonte: Alginate impression – Pocket dentistry - https://pocketdentistry.com/3-alginate-impressions/

Figura 28 Cadeias de blocos G, cadeias de blocos M e cadeias MG, constituídas pelos dois tipos de blocos.
Fonte: Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate
https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.biomac.6b00378

Figura 29 Fração de blocos G e M no alginato proveniente de diferentes tipos de algas
Fonte: Aarstad O., Mechanical Properties of Composite Hydrogels of Alginate and Cellulose Nanofibrils

Figura 30 Métodos tradicionais para extração do alginato
Fonte: Autor, 2023

Figura 31 Diagrama da extrusora utilizada neste estudo
Fonte: [59] Sugiono, S., Masruri, M., Estiasih, T., & Widjanarko, S. B. (2019). Optimization of extrusion-assisted extraction parameters and characterization of alginate from brown algae (Sargassum cristaefolium). Journal of Food Science and Technology, 56(8), 3687–3696. https://doi.org/10.1007/s13197-019-03829-z

Figura 32 Ligações caixa de ovo entre o alginato e os iões divalentes
Fonte: Immobilization of planktonic algal spores by inkjet printing
https://www.researchgate.net/publication/335400010_Immobilization_of_planktonic_algal_spores_by_inkjet_printing

Figura 33 Simulação computacional da associação de 5 cadeias de alginato numa solução de 10g/L. Variando os grupos G e M, e as percentagens de Cálcio.
Fonte: Hecht H. & Srebnik S., Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate - https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.biomac.6b00378

Figura 34 Geometria molecular da montmorillonita
Fonte: de Melo J. Desenvolvimento e estudo do comportamento reológico e desempenho mecânico de concretos asfálticos modificados com nanocompósitos
https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19025.97120

Figura 35 Rótulo da embalagem de glicerol utilizado posteriormente em atividade experimental
Fonte: Autor, 2022

Figura 36 Produto Ooho da Notpla, alternativa a garrafas de plástico
Fonte: Notpla, Ooho https://www.notpla.com/notpla-ooho/

Figura 37 Diagrama da produção e aplicação de PLA
Fonte: Balla A. Poly(lactic Acid: A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications - https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1822#

Figura 38 Notpla argumenta que em embalagens com coating de PLA, por vezes considerados compostáveis em casa "o cartão é parcialmente degradado deixando o revestimento intacto"
Fonte: Notpla - Notpla coating - https://www.notpla.com/notpla-coating/

Figura 39 Síntese, propriedades e aplicações do PHA
Fonte: Riaz S., Polyhydroxyalkanoates (PHAs): Biopolymers for Biofuel and Biorefineries - https://www.mdpi.com/2073-4360/13/2/253

Figura 40 Obtenção de celulose
Fonte: Accelerating Recycling-Oriented Manufacturing with Plant-Derived Cellulose Fiber
https://news.panasonic.com/global/stories/899

Figura 41 Certificados dos produtos NatureFlex
Fonte: Natureflex - https://www.natureflex.com/pt/

Figura 42 Pictogramas de uma diretiva europeia relativos à inclusão de plástico em produtos de uso único. Este é comum em vários produtos de kraft que contêm revestimentos de plásticos não biodegradáveis.
Fonte: Marking specifications for single-use plastic products - https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/single-use-plastics/sups-marking-specifications_en

Figura 43 Análise dos resultados da resistência à tração dos filmes sem e com introdução de Cálcio
Fonte: Transparent, UV-proof and mechanically strong montmorillonite/alginate/ Ca2+ nanocomposite hydrogel films with solvent sensitivity - https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131718303442

Figura 44 Análise dos resultados de resistência à tração dos filmes com e sem desidratação
Fonte: Transparent, UV-proof and mechanically strong montmorillonite/alginate/ Ca2+ nanocomposite hydrogel films with solvent sensitivity - https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131718303442

Figura 45 Análise da deformação à rutura dos filmes sem e com cálcio adicionado
Fonte: Transparent, UV-proof and mechanically strong montmorillonite/alginate/ Ca2+ nanocomposite hydrogel films with solvent sensitivity - https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131718303442

Figura 46 Transmitância dos filmes à base de alginato relativamente ao comprimento de ondas
Fonte: Transparent, UV-proof and mechanically strong montmorillonite/alginate/ Ca2+ nanocomposite hydrogel films with solvent sensitivity - https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131718303442

Figura 47 Exemplo de danos nas embalagens em certas vendas online
Fonte: Shipping Damages: How to Prevent Shipping Damage in E-commerce Deliveries - https://www.shipbob.com/blog/prevent-shipping-damages/

Figura 48 a) Salada em embalagem de tamanho familiar comercializada pelo Continente
Fonte: Continente - https://www.continente.pt/produto/salada-camponesa-continente-4513221.html

Figura 48 b) Salada pronta a comer comercializada pelo Continente;
Fonte: Continente - https://www.continente.pt/produto/salada-de-frango-com-massa-e-rucula-sun-vegs-7187653.html?cgid=refeicoes-faceis-saladas-sandes-wraps-refeicao

Figura 49 Esboço do primeiro conceito
Fonte: Autor, 2022

Figura 50 Esboço do segundo conceito
Fonte: Autor, 2022

Figura 51 Esboço do terceiro conceito
Fonte: Autor, 2022

Figura 52 Renderização/esboço do conceito escolhido
Fonte: Autor, 2022

Figura 53 Filmes de 1% Alginato com adição de 10% e 20% de Glicerol
Fonte: Autor, 2022

Figura 54 Teste em Teflon, aglomeração da solução numa bolha
Fonte: Autor, 2022

Figura 55 Aplicação de solução de cálcio na borda de um filme
Fonte: Autor, 2022

Figura 56 Delimitação da área de aplicação da solução através de fita-cola
Fonte: Autor, 2022

Figura 57 Planificação da embalagem edível (valores em mm)
Fonte: Autor, 2022

Figura 58 Validação da geometria
Fonte: Autor, 2022

Figura 59 Realização dos testes mecânicos nos filmes de alginato
Fonte: Autor, 2022

Figura 60 Aparelho de testagem da transmitância luminosa
Fonte: Autor, 2022

Figura 61 Preparação das amostras. Pedaços de folha de alface sobre os filmes de alginato que as embalarão.
Fonte: Autor, 2022

Figura 62 Alface embalada em embalagem protótipo e pedaços de alface de controlo (Dia 0)
Fonte: Autor, 2022

Figura 63 Gráficos força/deslocamento dos filmes sem Cálcio
Fonte: Autor, 2022

Figura 64 Gráficos força/deslocamento dos filmes com Cálcio
Fonte: Autor, 2022

Figura 65 Análise dos gráficos força/deslocamento resultantes do teste de rasgamento aos filmes sem cálcio
Fonte: Autor, 2023

Figura 66 Realização de testes de swelling
Fonte: Autor, 2022

Figura 67 Gráficos com a variação da massa das amostras ao longo do tempo de imersão
Fonte: Autor, 2022

Figura 68 Amostra enrolada após ser imersa em água
Fonte: Autor, 2022

Figura 69 Evolução da alface embalada
Fonte: Autor, 2022

Figura 70: Manuseamento do protótipo após 7 dias em ambiente frigorífico
Fonte: Autor, 2022

Figura 71 Esquema de colocação de perguntas relativas aos testes de provas de filmes
Fonte: Autor, 2022

Figura 72 Renderização do conceito de esferas com tempero (com comparação a embalagem edível)
Fonte: Autor, 2023

Figura 73 Pipeta de azeite NotPla
Fonte: Notpla Pipet https://notpla.shop/collections/products/products/notpla-pipettes

Figura 74 Planificação das embalagens edíveis
Fonte: Autor, 2023

Figura 75 Renderização de embalagem edível
Fonte: Autor, 2023

Figura 76 Renderização do componente saco com as embalagens edíveis no seu interior
Fonte: Autor, 2023

Figura 77 Renderização da componente caixa de cartão
Fonte: Autor, 2023

Figura 78 Realização das medições no estudo antropométrico realizado
Fonte: Autor, 2023

Figura 79 Esquema utilizado para determinação da altura da mão com base nos dados utilizados
Fonte: Morris, J. E. (2012). 2012 Anthropometric Survey of U.S. Army Personnel: Methods and Summary Statistics..
https://dacowits.defense.gov/LinkClick.aspx?fileticket=EbsKcm6A10U%3D&portalid=48

Figura 80 Planificação da embalagem de cartão.
Fonte: Autor, 2023

Figura 81 Embalagem edível e embalagem exterior (com embalagens edíveis no seu interior)
Fonte: Autor, 2023

Figura 82 Esquema do processo de knife coating
Fonte: ITAC Adhesives https://itacadhesives.co.uk/coating-application-methods/

9 Anexos

Anexo 1

Processamento de dados para obtenção dos requisitos.

Volume

Comportar a quantidade de salada desejada: Existe uma grande variedade de volumes de embalagens de saladas, que irão variar por vários motivos: Principalmente pelo tamanho da porção desejada que pode variar consideravelmente, mas também consoante o tipo de salada a ser servida e a sua composição.

- Assim, os valores registados mais comuns para embalagens de salada são as de 375ml, 500ml e 750ml (com outros valores entre estes também utilizados). Havendo em casos mais extremos algumas embalagens de 250ml e outras de 1000ml.
Assim procedeu-se a determinar um valor adequado, que em concordância com a geometria a ser utilizada foi estabelecido em 665,5ml. Sendo o valor para cada embalagem edível de 166,375 ml.

https://gmpackaging.co.uk/collections/salad-packaging

Massa

[119] Volume médio de 100g de alface = 503,38cm3

Logo, para V= 100g estão 19,87g e para V=190g estão 37,74g

-Porém como a alface é cortada em pedaços pequenos e empurrada para dentro da embalagem, para um mesmo volume o produto será bastante mais pesado.
Também no caso de serem utilizados outros ingredientes a massa irá variar. Assim, este requisito será testado através de uma simulação com protótipo.

Resistência à água (Embalagem exterior)

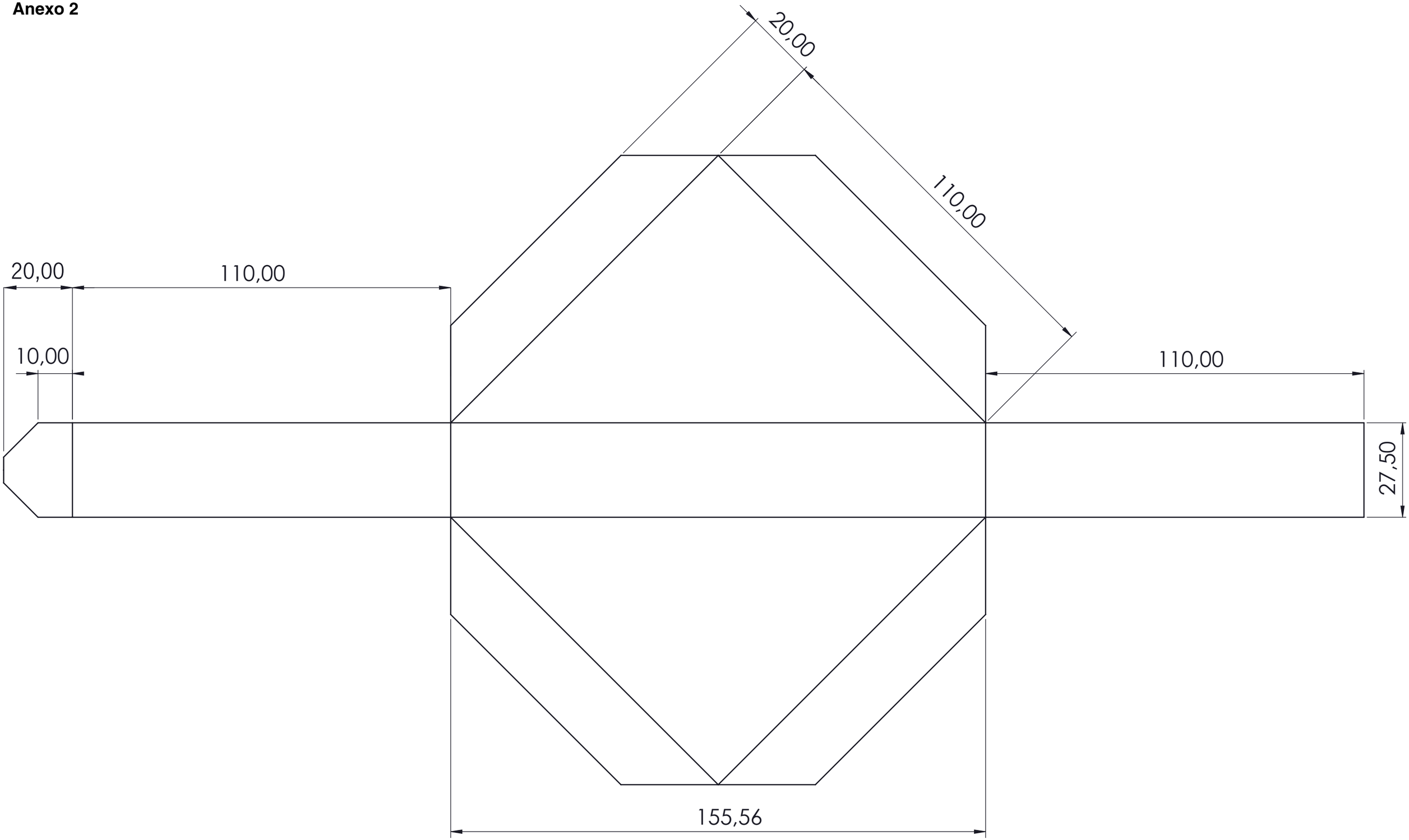
Insolubilidade. E ser mecanicamente resistente para proteção dos conteúdos interiores após total hidratação.

Compreende-se que um filme tem de ter condições para ser testado quando totalmente hidratado.
Também deverá manter a sua integridade estética e geométrica quando totalmente hidratado.

Valor da permeabilidade de oxigénio.

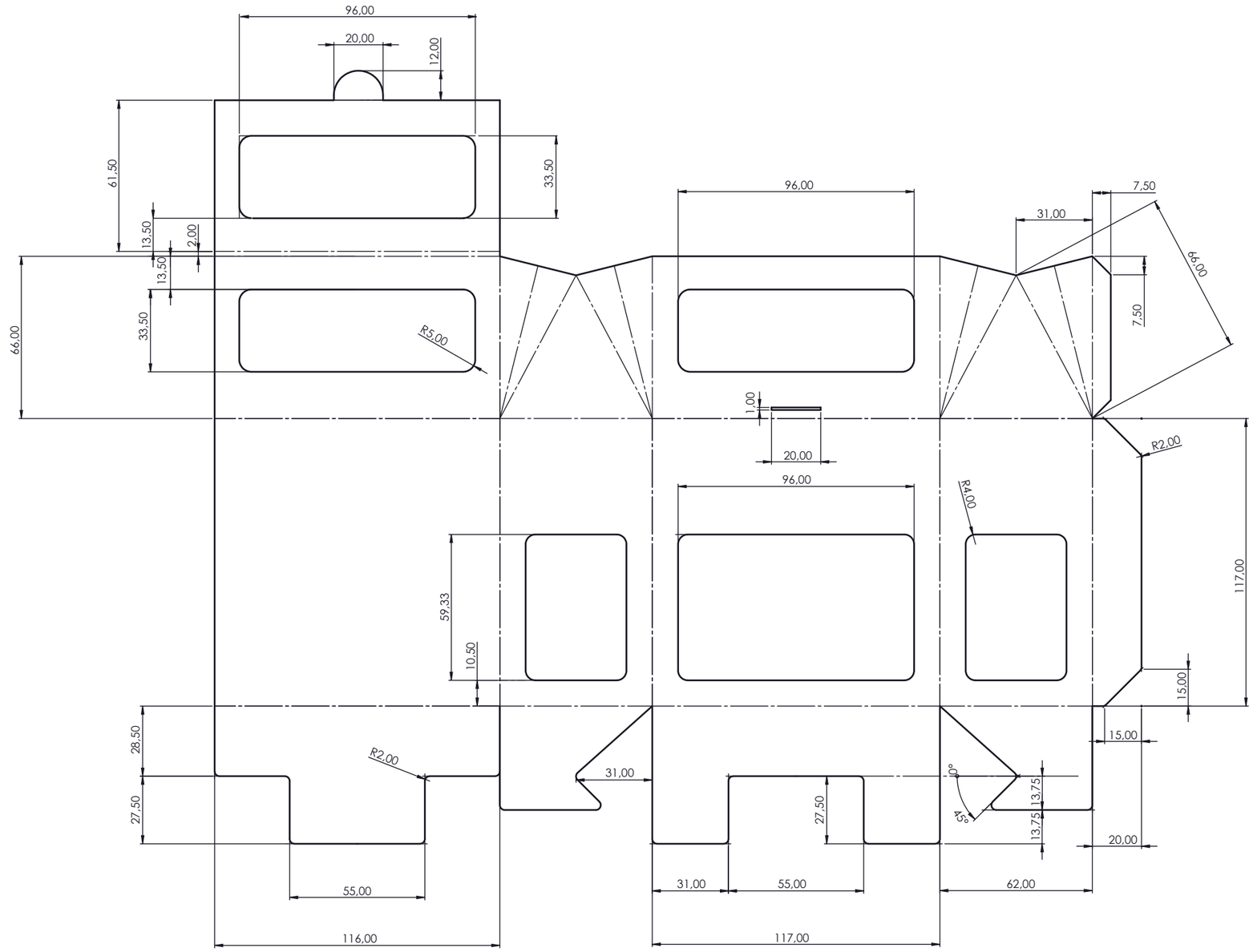
Grande parte das saladas (inclusivamente de alface) é embalada em filmes de PP. Assim, tendo em conta que as atmosferas modificadas para conservação de alface (e de grande parte dos vegetais) tem uma percentagem menor de oxigénio que a atmosfera, então para a criação desta embalagem supõe-se que o material utilizado não possa ser mais permeável ao oxigénio do que o atualmente utilizado PP.

Anexo 2



DRAWN BY: Marcos Vaz Silva	TITLE: Planificaçao embalagem edível	
UNIT: mm	DWG NO. 1	SHEET SIZE: A3
MATERIAL: Alginate film	SCALE: 1:1	SHEET 1 OF 1

Anexo 3



DRAWN BY: Marcos Vaz Silva	TITLE: Planificaçao embalagem de cartão	
UNIT: mm	DWG NO. 1	SHEET SIZE: A3
MATERIAL: Kraft paperboard	SCALE: 1:2	SHEET 1 OF 1