



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**USO DE MEMBRANAS CERÂMICAS MICROPOROSAS NA
PRODUÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO DE GIRASSOL EM ÁGUA**

Vanessa Zanatta

**Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coorientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus**

**Florianópolis – SC
2014**

Vanessa Zanatta

**USO DE MEMBRANAS CERÂMICAS MICROPOROSAS NA
PRODUÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO DE GIRASSOL EM ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio.

Coorientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus.

Florianópolis – SC
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da
UFSC.

Zanatta, Vanessa

Uso de Membranas Cerâmicas Microporosas na Produção de Emulsões Óleo de Girassol em Água / Vanessa Zanatta / Orientador, Marco Di Luccio – Florianópolis, SC, 2014.

98p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. emulsões O/A. 3. emulsificação. 4. membranas cerâmicas. 5. diâmetro médio de Sauter. Di Luccio, Marco, I. Universidade Federal de Santa Catarina. II. Programa de Pós-Graduação Engenharia de Alimentos. III. Título.

VANESSA ZANATTA

**USO DE MEMBRANAS CERÂMICAS MICROPOROSAS NA
PRODUÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO DE GIRASSOL EM ÁGUA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia de Alimentos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 14 de março, de 2014.

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Orientador

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. xxxx, Dr.
Universidade xxxxxx

Prof. xxxx, Dr.
Universidade xxxxxx

Prof. xxxx, Dr.
Universidade xxxxxx

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder uma vida tão repleta de bênçãos e realizações.

Aos meus pais, Itacir e Eliane, meus irmãos Evandro e Andressa, por tanta força, carinho, dedicação e esforço e por sempre terem feito da nossa família a razão de suas existências.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Di Luccio pela orientação, incentivo, confiança e contribuições para este trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus pelas sugestões, apoio e incentivo.

Meus tios, padrinhos e minha nona, pelo incentivo, apoio, em todos os momentos.

Ao Igor, que foi essencial para a conclusão deste trabalho. Obrigada pelo amor, compreensão, incentivo e paciência.

Aos companheiros de laboratório Guilherme, Frederico, Silvia, Katia, pelo apoio nos experimentos, pela amizade e companhia, contribuições com ideias e ajuda, pela boa convivência que me permitiu desenvolver o trabalho com maior dedicação...

Aos colegas da pós-graduação que nos tornamos grandes amigos, pelos momentos ótimos vividos, principalmente nos churrascos e eventos noturnos!

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições indispensáveis a este trabalho.

A todos aqueles que realmente torceram e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Muito Obrigada!

“Quando desejamos alguma coisa e sabemos aonde queremos chegar, o Universo conspira a nosso favor.”

(Autor Desconhecido)

RESUMO

Emulsificação com membrana é um método simples quando comparado aos métodos convencionais, que tem recebido atenção crescente ao longo dos últimos anos, com aplicações potenciais em muitas áreas. Este trabalho teve como objetivo avaliar o preparo e a estabilidade de emulsões do tipo O/A (óleo em água) utilizando o processo de emulsificação com membranas cerâmicas. Membranas cerâmicas microporosas de tamanho médio de poros 0,2 μm e 0,8 μm foram utilizadas com sucesso para a produção de emulsões de óleo de girassol em água com tamanho médios de gotas variando de 2,9 μm a 11,6 μm , para a membrana de 0,2 μm ; e de 4,8 a 16,2 μm para a membrana de 0,8 μm . O presente estudo demonstrou que o tamanho das gotas é largamente dependente do tamanho dos poros da membrana, da pressão, da concentração de óleo, do surfactante e da velocidade tangencial. Quanto à estabilidade das emulsões, pode-se dizer que as emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm são mais estáveis que aquelas obtidas com a membrana de 0,8 μm . Por um planejamento experimental do tipo Plackett & Burman, foram variadas a concentração de óleo (10% a 20%), concentração de surfactante (1% a 4%), velocidade tangencial (0,12 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a 0,24 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e pressão (1 bar a 3 bar), mostrou-se que todos estes parâmetros apresentaram influências significativas no processo de emulsificação. Foram realizadas análises do tamanho da distribuição (*span*) e do tamanho das gotas ($D_{3,2}$). Os tamanhos médios das gotas variaram entre 10 e 36 vezes o diâmetro nominal dos poros, enquanto a largura da distribuição (*span*) mostrou que algumas emulsões são monodispersas e outras polidispersas. A membrana de 0,2 μm mostrou ser mais eficiente quando comparada com a membrana de 0,8 μm , pois resultou em um estreito tamanho de distribuição e menores tamanhos de gotas. Desta forma, as emulsões produzidas com essa membrana mantiveram-se estáveis por até 100 dias. A estabilidade possibilita garantir a segurança e qualidade do produto, que pode ser determinada pela sua microestrutura. As emulsões obtidas pelo processo com membrana foram comparáveis às obtidas com um método convencional, baseado em sistema de homogeneização (Ultra-Turrax®). A aplicação de campo magnético no processo de emulsificação com membrana resultou em emulsão mais estável que as emulsões obtidas na ausência do campo.

Palavras-chave: emulsões O/A, emulsificação, membranas cerâmicas, diâmetro médio de Sauter, óleo vegetal.

ABSTRACT

Membrane emulsification is a simple method, which has been received growing attention recently, due to the possibility of different applications. This study aimed to assess the preparation and stability of O/W (oil in water) emulsions by membrane emulsification. Microporous ceramic membranes with mean pore size 0.2 μm and 0.8 μm were successfully used for producing sunflower oil in water emulsions, with mean droplet size between 2.9 and 11.6 μm , for 0.2 μm membrane; and from 4.8 to 16.2 μm , for the 0.8 μm membrane. The results showed that the droplet size is largely dependent on the membrane pore size, pressure, oil and surfactant concentration, and tangential velocity of water stream. The emulsions obtained with the 0.2 μm membrane were more stable than those obtained with the 0.8 μm membrane. The effect of oil concentration (10% to 20%), surfactant concentration (1% to 4%), tangential velocity (0.12 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ to 0.24 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) and pressure (1 bar to 3 bar) on the process performance was tested using a Plackett & Burman experimental design. All the parameters significantly influenced mean droplet size, span and stability. Mean droplet size varied from 10 to 36-fold the membrane mean pore size, and monodisperse and polydisperse emulsions were obtained. Membrane with 0.2 μm mean pore size yielded better results than 0.8 μm membrane, since they yielded smaller droplet size and span. The emulsions prepared by this membrane were stable up to 100 days. The stability is an important issue for product quality and safety. The membrane emulsions were comparable to those obtained by common homogenization process (*Ultra-Turrax*[®]). The use of a magnetic field in the emulsification process resulted in a more stable emulsion than those obtained in the process without application of the field.

Keywords: emulsions O/W, emulsification, ceramic membranes, Sauter mean diameter, vegetable oil.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

O/A – Óleo em água

A/O – Água em óleo

EM – Emulsificação com membranas

A/O/A – Água em óleo em água

O/A/O – Óleo em água em óleo

$D_{3,2}$ – Diâmetro de Sauter

span – Tamanho da distribuição

CM – Campo magnético

CMC – Concentração micelar crítica

μm - Micrômetros

SPG – Shirasu Porous Glass

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Coeficiente de dispersão

S_d – Desvio padrão dos diâmetros das gotas

D_d – Diâmetro médio das gotas

ρ - Massa específica da fase

v - Velocidade do escoamento

D - Diâmetro interno da membrana cilíndrica

μ - Viscosidade dinâmica do fluido

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emulsões simples O/A e A/O.....	33
Figura 2: Representação esquemática dos dois tipos de emulsões múltiplas, (a) água em óleo em água (A/O/A) e (b) óleo em água em óleo (O/A/O).....	34
Figura 3: Representações da distribuição de tamanho de gotas de uma emulsão por um histograma, uma função de distribuição $F(d)$ ou uma função cumulativa $C(d)$, respectivamente.....	38
Figura 4: Forças atrativas entre as moléculas na superfície e no interior do líquido.	42
Figura 5: Representação esquemática dos processos de desestabilização de emulsões.....	44
Figura 6: Diagrama esquemático do processo de emulsificação com membranas.....	53
Figura 7: Parâmetros que influenciam no processo de emulsificação...	55
Figura 8: Aparato experimental: foto do sistema (a) e diagrama esquemático do aparato experimental (b).	58
Figura 9: Sistema utilizado para produzir emulsões com campo magnético.....	63
Figura 10: Viscosidade para a fase contínua (água + surfactante) contendo 1% de Tween 80 a 25 °C.	65
Figura 11: Viscosidade do óleo de girassol a 25 °C.....	66
Figura 12: Comportamento das emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm , (a) tempo zero e (b) após 60 dias de armazenamento.	70
Figura 13: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o D_{32} medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm ($p < 0,05$).....	72
Figura 14: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o $D_{3,2}$ medido aos 60 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm ($p < 0,05$).	73

Figura 15: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o <i>span</i> medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm ($p < 0,05$).	74
Figura 16: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o <i>span</i> medido aos 60 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm ($p < 0,05$).	75
Figura 17: Emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm e Tween 20.....	76
Figura 18: Comportamento das emulsões produzidas com membrana de 0,8 μm , (a) tempo zero (b) após 100 dias de armazenamento.	77
Figura 19: Aparência das emulsões obtidas nas condições dos ensaios 4 (a) e 5 (b) com membrana de 0,8 μm	79
Figura 20: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados para o $D_{3,2}$ medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de 0,8 μm ($p < 0,05$).	80
Figura 21: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados para o $D_{3,2}$ medido aos 100 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de 0,8 μm ($p < 0,05$).	81
Figura 22: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados sobre o <i>span</i> medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de 0,8 μm ($p < 0,05$).	82
Figura 23: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o <i>span</i> medido aos 100 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de 0,8 μm ($p < 0,05$).	83
Figura 24: Emulsões produzidas com membrana de 0,8 μm e com Tween 20.....	84
Figura 25: Evolução do <i>span</i> com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membranas cerâmica de 0,2 μm e empregando Tween 80 como surfactante.....	85
Figura 26: Evolução de D_{32} com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membrana cerâmica de 0,2 μm e empregando Tween 80 como surfactante.	86
Figura 27: Aparência da emulsão obtidas com as condições do ensaio 5 e membrana de 0,2 μm	87

Figura 28: Evolução <i>span</i> com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membranas cerâmica de 0,8 μm e empregando Tween 80 como surfactante.	89
Figura 29: Evolução de D_{32} com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membranas cerâmica de 0,8 μm e empregando Tween 80 como surfactante.	89
Figura 30: Resultados para o <i>span</i> das emulsões produzidas pelo método convencional.	92
Figura 31: Resultados para o D_{32} das emulsões produzidas pelo método convencional.	92
Figura 32: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões preparadas na ausência e na presença de campo magnético no tempo zero (a), e após 83 dias (b).	94
Figura 33: <i>Span</i> para as emulsões preparadas na presença e na ausência de campo magnético para membrana de 0,8 μm	95
Figura 34: $D_{3,2}$ para as emulsões preparadas na presença e na ausência de campo magnético com a membrana de 0,8 μm	96
Figura 35: Emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas: (a) sem campo magnético no tempo zero, (b) sem campo magnético após 83 dias, (c) com campo magnético no tempo zero, (d) com campo magnético após 83 dias, utilizando lentes objetivas com aumento de 5X.	97
Figura 36: Emulsão com campo e sem campo magnético, após 83 dias de armazenamento.	98
Figura 37: Imagens em 3D das emulsões O/A após 83 dias de armazenamento: (a) sem campo magnético, (b) com campo magnético, utilizando lentes objetivas com aumento de 10X.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações industriais de emulsões.....	36
Tabela 2: Métodos típicos de emulsificação.	49
Tabela 3: Vantagens e desvantagens da emulsificação com membrana em comparação com métodos convencionais.	51
Tabela 4: Resultados de outras pesquisas.	54
Tabela 5: Planejamento experimental para membrana de 0,2 μm	59
Tabela 6: Planejamento experimental para membrana de 0,8 μm	59
Tabela 7: Ensaio para o método convencional.	62
Tabela 8: Viscosidades das soluções utilizadas na emulsificação.	67
Tabela 9: Propriedades físicas para as soluções de Tween 80 a 1%, 2,5% e 4% (massa) em água ultrapura.	68
Tabela 10: Variação de D_{32} e <i>span</i> das emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm em função da pressão, velocidade tangencial e das concentrações de surfactante e de óleo. D_{32} apresentado em μm . T_0 se refere a emulsões analisadas logo após o preparo, e T_1 a emulsões analisadas 60 dias após o preparo.	69
Tabela 11: Variação de D_{32} e <i>span</i> das emulsões obtidas com a membrana de 0,8 μm em função da pressão, velocidade tangencial e das concentrações de surfactante e de óleo. $D_{3,2}$ apresentado em μm , T_0 se refere a emulsões analisadas logo após o preparo e T_1 a emulsões analisadas 60 dias após o preparo.	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	29
1.1. OBJETIVOS	30
1.1.1. Objetivo geral.....	30
1.1.2. Objetivos específicos.....	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
2.1. Emulsões	32
2.1.1. Emulsões simples	32
2.1.2. Emulsões múltiplas	33
2.2. Óleo de girassol	34
2.3. Aplicações das emulsões	35
2.4. Características das emulsões.....	36
2.4.1. Tamanho das gotas.....	36
2.4.2. Estabilidade.....	39
2.4.3. Tensão superficial e interfacial	41
2.5. Mecanismos de desestabilização	43
2.5.1. Flotação e sedimentação	44
2.5.2. Flocculação	45
2.5.3. Coalescência	45
2.5.4. Envelhecimento de ostwald	45
2.6. Estabilizantes	46
2.7. Produção das emulsões	47
2.7.1 Método convencional	47
2.8. Método de emulsificação com membranas	49
2.8.1. Parâmetros que influenciam no processo de emulsificação	54
2.9. Influência do campo magnético em soluções aquosas	55
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	57
3.1 Materiais.....	57
3.2. Procedimento experimental	57
3.3. Limpeza das membranas	60
3.4. Determinação da distribuição do tamanho das gotas	60
3.5. Emulsificação convencional	61

3.6. Ensaios preliminares para a produção de emulsão sob a ação do campo magnético permanente	62
3.7. Tensão interfacial e densidade	63
3.8. Viscosidade.....	64
3.9. Microscopia de fluorescência	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. Propriedades físicas das fases utilizadas no processo de emulsificação	65
4.2. Emulsões produzidas com membrana de 0,2 µm.....	68
4.3. Emulsões produzidas com membrana de 0,8 µm.....	76
4.4. Estabilidade das emulsões	84
4.4.1. Emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas	84
4.4.2. Emulsões produzidas pelo método convencional.....	91
4.4.3. Emulsões produzidas com e sem campo magnético.....	93
5. CONCLUSÕES	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE.....	110
APÊNDICE A.....	110
APÊNDICE B	111

1. INTRODUÇÃO

Emulsões são comumente utilizadas em diversas indústrias, como a de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e de tintas. De interesse para a tecnologia de alimentos podem-se considerar as emulsões de óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). As primeiras, de maior interesse, são constituídas de gotas de óleo suspensas em uma fase aquosa contínua, enquanto as emulsões A/O são constituídas de gotas de água suspensas em uma fase oleosa contínua.

As propriedades das emulsões dependem de sua composição e, especialmente, o tipo e a concentração de surfactantes ou emulsificantes utilizados. Tradicionalmente, as emulsões O/A são produzidas pela homogeneização do produto, na presença de um ou mais emulsificantes, que desempenham um papel duplo. Primeiro agem para reduzir a tensão interfacial e, segundo, melhoram a estabilidade da emulsão evitando coalescência das gotas. O emulsificante deve estar em uma concentração mínima que permita o revestimento de toda a superfície interfacial, de forma que seja eficaz para prevenir a coalescência das gotas.

A estabilidade das emulsões formuladas é importante, para aumentar a vida útil do produto no qual esta é aplicada. A estabilidade da emulsão está intimamente relacionada com a distribuição do tamanho de gota, uma vez que as distribuições mais largas de tamanho de gota podem aumentar o efeito de amadurecimento de Ostwald, com o aumento do tamanho das gotas maiores, que por sua vez, favorece a coalescência e a separação de fases.

Nos últimos anos, a emulsificação com membranas (EM) tem recebido um crescente destaque por tratar-se de um processo simples e com aplicações potenciais em diversas áreas. O método utilizado para a preparação de emulsões tem uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas do produto final. O tamanho da gota e a distribuição de tamanho estão entre as mais importantes propriedades que devem ser consideradas ao preparar um determinado tipo de emulsão. É justamente nesta etapa que as membranas podem ser úteis, pois podem produzir microgotas com pouca dispersão.

Apesar de considerável quantidade de trabalhos sobre emulsificação com membrana, a influência dos parâmetros de processo sobre o tamanho da distribuição, o diâmetro das gotas e a estabilidade das emulsões não foram investigados com profundidade. Outro fator importante a ser estudado é a quantidade e o tipo de óleo utilizado na

produção de emulsões. O óleo de girassol vem ganhando destaque devido a suas propriedades.

Entre os óleos vegetais, o óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas e nutricionais. Possui alta relação de ácidos graxos poli-insaturados/saturados (65,3%/11,6%, em média), sendo que o teor de poli-insaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoleico (65%, em média) (EMBRAPA, 2013). Desta forma, este óleo foi escolhido como sistema modelo para o estudo do preparo de emulsões simples O/A utilizando-se a técnica de emulsificação com membranas cerâmicas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivo avaliar o preparo e a estabilidade de emulsões do tipo O/A (óleo em água) utilizando o processo de emulsificação com membranas cerâmicas.

1.1.2. Objetivos específicos

- Avaliar a viabilidade do uso de membranas cerâmicas com diferentes tamanhos de poros no processo de emulsificação de óleo de girassol em água.
- Investigar o efeito da concentração de óleo, surfactante, pressão de operação e velocidade tangencial da fase contínua nas características da emulsão.
- Analisar a estabilidade das emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas cerâmicas, relacionando-a com os parâmetros de preparo da emulsão.
- Comparar as emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas, com as emulsões obtidas por homogeneização em rotor extrator (*Ultra-Turrax*[®]).
- Avaliar o efeito da aplicação de um campo magnético no processo de emulsificação com membranas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Emulsões

A palavra emulsão vem do latim *emulgeo*, que significa ordenhar, e pode se referir a todas as preparações de aspecto leitoso com as características de um sistema disperso de duas fases líquidas (BONTORIM, 2009).

As emulsões são geralmente sistemas dispersos de dois (ou mais) líquidos imiscíveis nos quais a primeira fase (fase dispersa) é distribuída em forma de gota em outra fase (fase contínua). A fase dispersa destes sistemas é conhecida como a fase interna e o meio de dispersão como fase externa (LUCA, 2008).

A fase que está presente na forma de gotas, finamente divididas, denomina-se fase dispersa ou interna e a que forma a matriz onde as gotas estão suspensas, fase contínua ou externa. A distinção entre os tipos diferentes de emulsão consiste em notar qual meio é o contínuo e qual é a fase dispersa. A nomenclatura das emulsões inicia-se sempre com a fase dispersa e depois com a fase contínua, portanto, elas podem ser denominadas simples, como óleo/água (O/A), água/óleo (A/O), ou ainda emulsões múltiplas do tipo A/O/A ou O/A/O (CALDERON et al., 2007).

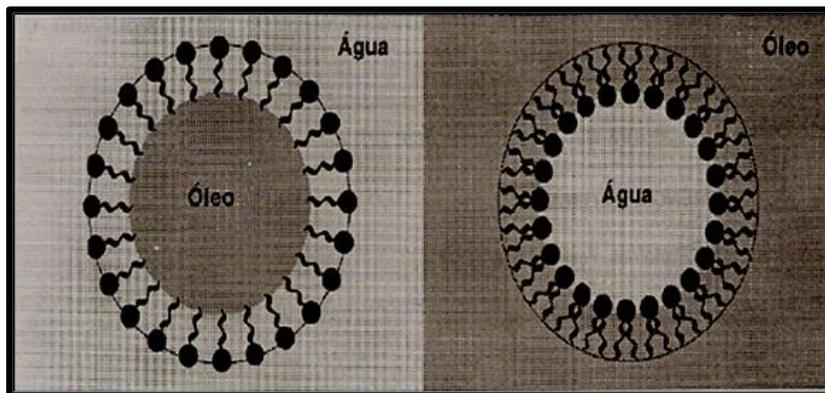
2.1.1. Emulsões simples

Dentro das emulsões simples, existem dois tipos principais de emulsões para aplicações alimentícias como pode ser visualizado na Figura 1. Emulsões de óleo em água (O/A), que são compostas por gotas de óleo suspensas em uma fase aquosa contínua são as mais versáteis, e as que levam a um maior número de aplicações. Tradicionalmente, as emulsões (O/A) são produzidas pela homogeneização das fases dispersa e aquosa, com a presença de um ou mais emulsificantes. O segundo tipo de emulsões simples, são constituída de água em óleo (A/O), sendo a manteiga e a margarina dois exemplos comuns no âmbito dos alimentos (NAZIR, 2010).

A utilização de óleos vegetais em formulações para uso dermatológico e cosmético tem sido cada vez mais notória, pois repõe as frações lipídicas, bem como promovem a hidratação (TADROS;

KESSELL, 2004). Os óleos vegetais são comumente incorporados em formulações cosméticas emulsionados, ou seja, como dispersões de duas fases líquidas imiscíveis entre si, que com um tensoativo tornam-se estáveis (FERNANDEZ et al., 2004).

Figura 1: Emulsões simples O/A e A/O.

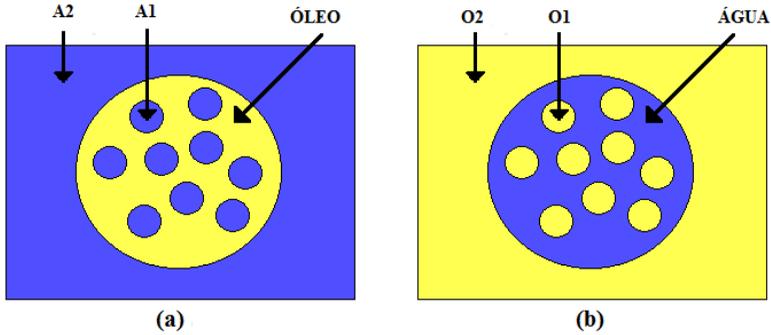


Fonte: Adaptado CHARCOSSET, 2004.

2.1.2. Emulsões múltiplas

Emulsões múltiplas (ou emulsões duplas) são sistemas de dispersão complexos que são caracterizados por uma baixa estabilidade termodinâmica (MUSCHIOLIK, 2007). São emulsões de emulsões, por exemplo, gotas de água em óleo em gotas de água (A/O/A) ou gotas de óleo em água em gotas de óleo (O/A/O), sendo que, a quantidade de gordura ou óleo nas gotas da emulsão é reduzida, mantendo o tamanho da gota e propriedades funcionais. Emulsões múltiplas podem oferecer importantes propriedades estruturais, mas têm sido ainda pouco utilizadas em alimentos (DALGLEISH, 2006), por diversas razões. Em primeiro lugar, são mais complicadas para produzir quando comparadas às emulsões simples, uma vez que precisam ser produzidas por duas etapas sucessivas de homogeneização, e precisam ser rigorosamente controladas quando comparadas a uma única homogeneização. Além disso, as emulsões duplas são suscetíveis à degradação (tornar-se emulsões simples) durante o processamento. As emulsões múltiplas mais comuns são A/O/A, mas em algumas aplicações específicas emulsões O/A/O também podem ser preparadas, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2: Representação esquemática dos dois tipos de emulsões múltiplas, (a) água em óleo em água (A/O/A) e (b) óleo em água em óleo (O/A/O).



Fonte: Adaptado VLADISAVLJEVIC, 2005.

2.2. Óleo de girassol

O girassol (*Helianthus annus L.*), planta da família Compositae, é nativo da América do Norte e, até o século XVII, foi cultivado como planta ornamental e medicinal. No século XVIII foi selecionada na Rússia, como planta produtora de óleo, mas só ganhou importância econômica após a Segunda Guerra Mundial (AGUIAR, 2001).

Segundo Tadros (2004), o girassol é uma das quatro maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível em utilização no mundo. O óleo de girassol é considerado como o de melhores características nutricionais e organolépticas em relação aos outros óleos vegetais comestíveis, principalmente devido a seu elevado conteúdo de ácido linoleico. Ele é recomendado na prevenção de enfermidades cardiovasculares produzidas pelo excesso de colesterol e no tratamento da esclerose múltipla.

Devido às propriedades descritas acima, o óleo de girassol pode ser utilizado de diferentes maneiras pela indústria de alimentos, além de ser usado in natura como óleo comestível.

2.3. Aplicações das emulsões

As emulsões têm aplicações em diversas indústrias como alimentos, produtos farmacêuticos, agricultura, cosméticos, produtos petroquímicos e outras indústrias químicas. A indústria de alimentos é uma das muitas indústrias que dependem fortemente do uso de emulsões e emulsificantes. Produtos como leite, creme, molhos de salada, maionese, sopas, manteiga e margarina, são exemplos de emulsões (FRIBERG, LARSSON, SJOBLÖM; MCCLEMENTS, 2004) .

As indústrias de bebidas vêm se destacando nos últimos anos, com aplicações das emulsões em bebidas. Emulsões em bebidas são do tipo óleo em água (O/A) e devem ser estáveis tanto na forma concentrada quanto na forma diluída, e no caso de refrigerantes, também na forma carbonatada. A manifestação mais comum da deterioração de uma emulsão em bebida é a formação de um anel opaco e/ou oleoso em torno do gargalo do recipiente. Ambos os defeitos são o resultado de uma variedade de mecanismos físico-químicos que ocorrem na emulsão em bebida, incluindo sedimentação, floculação e coalescência (MIRHOSSEIN et al., 2008). Com o tempo, essas emulsões tendem a retornar para o estado termodinamicamente mais estável, ocasionando uma separação total de fases (MYERS, 1999).

Na área farmacêutica, as emulsões já são bastante conceituadas para as vias de administração tópica e parenteral. No entanto, aquelas destinadas a via oral aparecem em número muito menor. Geralmente são do tipo óleo/água e tem como objetivo disfarçar o sabor e a textura desagradáveis de um fármaco ou em alternativa às soluções oleosas. Uma importante consideração é que alguns compostos solúveis em óleo, como as vitaminas, são melhor absorvidos quando administrados em sistemas emulsionados do que quando administrados sob forma de solução oleosa, por exemplo (MCCLEMENTS, 2007).

É importante ressaltar que existem várias aplicações industriais de emulsões, não só na área de alimentos (Tabela 1).

Tabela 1: Aplicações industriais de emulsões.

	APLICAÇÕES
Indústria de Alimentos	Maionese, sorvete, bebidas, molhos, encapsulamento de corantes, aromas.
Indústria de Cosméticos	Creme hidratante, spray para cabelos, protetor solar.
Farmacêuticos	Preparo de microcápsulas, associação de fármacos incompatíveis, imobilização de enzimas.
Tintas	Emulsões de resinas e emulsão látex.
Dispersantes para Manchas de Óleo	Controle da poluição.

Fonte: Adaptado de TADROS, 2009.

A vasta utilização de emulsões nos processos industriais justifica a necessidade de pesquisas referentes ao entendimento da estabilidade das emulsões e no desenvolvimento e métodos para prevenir a sua desestabilização (TADROS, 2009).

Apesar de emulsões serem usadas há muito tempo, não existe teoria abrangente sobre formação e estabilização de emulsões que descreva e preveja adequadamente as características de várias formulações complexas encontradas na prática. Uma predição de aspectos tecnológicos da emulsão como tamanho da gota, distribuição de tamanho e estabilidade, continuam como uma tarefa mais experimental (MYERS, 1999).

2.4. Características das emulsões

2.4.1. Tamanho das gotas

O tamanho das gotas em uma emulsão tem um forte impacto na sua estabilidade (separação gravitacional, floculação e coalescência), suas propriedades ópticas (transparência e cor), sua reologia (viscosidade ou módulos viscoelásticos), e seus atributos sensoriais (cremosidade). É de extrema importância, portanto, que se possa medir e especificar de forma

precisa e confiável o tamanho das gotas presentes na emulsão (MCCLEMENTS, 1999; MCCLEMENTS, 2007).

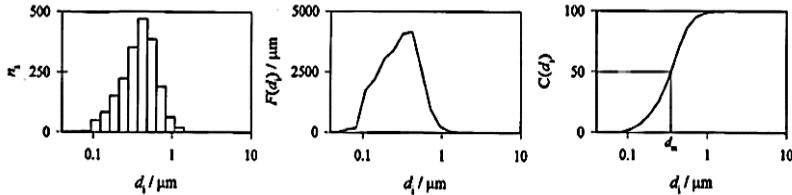
Segundo McClements (1999), quando se tratam de emulsões para alimentos, deve-se dar especial notoriedade ao impacto que o tamanho das gotas de uma determinada emulsão pode ter nos seus atributos sensoriais, como a liberação do sabor e a sensação na boca. Grandes gotas podem levar à liberação de um sabor ruim, uma sensação de boca gordurosa e pouca estabilidade devido à flotação/sedimentação. Já um tamanho menor de gota tende a reduzir a flotação/sedimentação e melhorar o sabor de um produto. No entanto, diminuir o tamanho das gotas aumenta a superfície disponível, que por sua vez pode levar à floculação se a concentração de emulsificante não for controlada e suficiente.

Quando todas as gotículas em uma emulsão têm o mesmo tamanho, diz-se que ela é monodispersa, e o raio ou diâmetro da gota pode ser usado para caracterizar a emulsão. Na prática, emulsões para alimentos contêm diferentes tamanhos de gotas e são referidas como sendo polidispersas (MCCLEMENTS, 1999; MCCLEMENTS, 2007).

Uma emulsão polidispersa é caracterizada pela sua distribuição de tamanho que define a concentração de gotas em diferentes classes de tamanhos. Emulsões polidispersas podem ser caracterizadas também como sendo monomodais, bimodais ou multimodais dependendo da quantidade de picos na distribuição do tamanho de gotas (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

O grande número de gotículas na maioria das emulsões para alimentos mostra que a distribuição do tamanho de gotas pode ser considerada contínua. No entanto, geralmente é mais conveniente apresentar uma distribuição de tamanho de gotas como um histograma (Figura 3) ou uma tabela dividindo-se a distribuição em um número de classes e colocando a concentração das gotas em cada classe de tamanho (MCCLEMENTS, 1999; WALSTRA, 2003).

Figura 3: Representações da distribuição de tamanho de gotas de uma emulsão por um histograma, uma função de distribuição $F(d)$ ou uma função cumulativa $C(d)$, respectivamente.



Fonte: MCCLEMENTS, 1999.

Na prática, é importante ter conhecimento da distribuição completa de tamanho de gotas, uma vez que esta contém informações sobre as características de todas as gotas presentes, e sobre a possível origem e natureza de qualquer instabilidade no sistema. No caso, de uma possível separação por ação da gravidade ou floculação, não há perda da identidade individual de cada gota, porém no caso de uma possível coalescência ou envelhecimento de Ostwald, há um aumento no tamanho médio das gotas. No entanto, em algumas situações, é mais conveniente usar uma medida de tendência central e uma medida da dispersão da distribuição, para representar esta distribuição de tamanho de gota. A média, mediana ou tamanho de partícula modal são muitas vezes utilizados como medidas de tendência central, enquanto que o desvio padrão relativo é frequentemente utilizado como uma medida da dispersão da distribuição (WALSTRA, 2003).

Diferentes instrumentos analíticos estão disponíveis comercialmente para medir a distribuição de tamanho de partícula de emulsões. Muitos destes instrumentos são totalmente automatizados, e fornecem medições rápidas e precisas da distribuição completa de tamanho de gota. Esses instrumentos diferem consideravelmente de acordo com os princípios físicos em que operam, por exemplo, espalhamento de luz (Mastersizer), velocidade de gotas em um campo, dispersão ou absorção de ondas ultrassônicas, contagem de gotas, medição da difusão molecular restrita, entre outros. Consequentemente, cada tecnologia de medição do tamanho de partícula será adequada para a análise de emulsões com tamanhos de gota e concentrações diferentes (WALSTRA, 2003).

2.4.2. Estabilidade

Por serem sistemas termodinamicamente instáveis, emulsões não se formam espontaneamente, sendo necessário fornecer energia para formá-las por agitação, por homogeneizadores, ou ultrassom. Para manter um alto grau de dispersão, é necessário introduzir barreiras à agregação e à consequente separação de fases. Nesse caso, costuma-se dizer que o sistema apresenta estabilidade cinética (MIRHOSSEIN et al., 2007).

A estabilidade de uma emulsão é governada pela magnitude relativa das forças atrativas de van der Waals e das interações repulsivas (eletrostáticas, estéricas e camada de hidratação) entre as gotículas. Emulsões óleo em água podem ser estabilizadas, por exemplo, por repulsão eletrostática entre gotículas de óleo similarmente carregadas, pelo uso de surfactantes iônicos e não iônicos (MIRHOSSEIN et al., 2008).

A preparação de emulsões que se tornem cineticamente estáveis durante um período de tempo que seja de uso prático para a indústria de alimentos (sejam alguns dias, semanas, meses ou anos, dependendo do uso ao qual se destina o produto), requer a incorporação de substâncias conhecidas como estabilizantes (carragena, caseína, goma guar, goma xantana, lecitina, entre outros).

2.4.2.1. Fatores que afetam a estabilidade

A estabilidade física de uma emulsão pode ser influenciada por diversos fatores, tais como (MIRHOSSEIN et al., 2007):

- 1) *Tamanho das gotas geradas*: O tamanho de partícula está diretamente relacionado à intensidade de cisalhamento a qual a emulsão foi submetida. Como dito anteriormente, a elevada área gerada pelo grande número de pequenas gotas torna o sistema bastante instável devido à sua elevada energia, favorecendo a coalescência. À medida que as gotas aumentam de tamanho, maior será sua velocidade de sedimentação ou flotação (dependendo da densidade entre as fases dispersa e contínua e da ação da gravidade). Por outro lado, se a distribuição de tamanhos das gotas é larga, há uma maior probabilidade de haver envelhecimento de Ostwald, no qual as gotas maiores crescem à custa das menores por difusão da fase oleosa. Assim, para manter

o sistema disperso por um maior período, é necessária a presença de surfactantes, para reduzir a energia total do sistema, e é desejável a produção de gotas pequenas e de tamanho uniforme.

- 2) *Volume de fase dispersa*: a densidade populacional de gotas presentes na fase contínua também tem efeito sobre a estabilidade das emulsões. Assim, à medida que se aumenta o teor de óleo na emulsão, aumenta a população de gotas de óleo existentes na emulsão, aumentando-se a probabilidade de colisão e a coalescência entre elas; por conseguinte, pode haver um aumento do tamanho das gotas e, em casos mais extremos, a diminuição da estabilidade da emulsão.
- 3) *Presença de aditivos (estabilizantes, emulsificantes, agentes de peso)*: dependendo da natureza e da quantidade de emulsificantes, mais estável será a emulsão. Quanto maiores forem as quantidades desses emulsificantes, mais eles irão se concentrar na superfície das gotas, e mais eficaz será o seu papel de impedir a agregação entre as gotas. Consequentemente, mais difícil será sua remoção da interface. Além disso, a adsorção de surfactantes nas interfaces óleo/água diminui a energia interfacial, facilitando o cisalhamento das gotas e aumentando a estabilidade das grandes áreas interfaciais associadas com as emulsões.
- 4) *Presença de sólidos*: a presença de sólidos finos na interface também torna mais rígido o filme interfacial e, portanto, dificulta seu rompimento e por consequência, a coalescência das gotas.
- 5) *Filme interfacial mecanicamente forte e elástico*: a estabilidade das emulsões é favorecida pela proteção mecânica dada pelo filme adsorvido ao redor da gota. A elasticidade do filme também é importante para permitir a recuperação após perturbações locais.
- 6) *Carga das gotículas*: a repulsão entre as gotas diminui os choques evitando a floculação. Quando agentes emulsificantes iônicos são usados, a repulsão da camada elétrica dupla pode

prevenir que as gotas coalesçam uma vez que elas se repelem por conta da repulsão eletrostática.

- 7) *Viscosidade alta da fase contínua*: diminui a frequência de colisões, retardando a floculação e sedimentação.

2.4.3. Tensão superficial e interfacial

Não existe distinção fundamental entre os termos superfície e interface, embora seja comum descrever a fronteira entre duas fases onde pelo menos uma é gasosa, como superfície, e a fronteira entre duas fases condensadas como interface. Na interface entre dois líquidos também existe um desequilíbrio de forças entre as moléculas, mas em menor magnitude. O valor da tensão interfacial está normalmente entre os valores das tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão (SHAW, 1980).

Embora as interfaces/superfícies geralmente podem ser representadas como uma região estática, deve se ressaltar que a nível molecular existe grande turbulência, como resultado do tráfego entre as moléculas que vão do seio das fases para a interface e vice-versa. O tempo de vida médio de uma molécula na superfície de um líquido é de aproximadamente 10^{-6} s (SHAW, 1980).

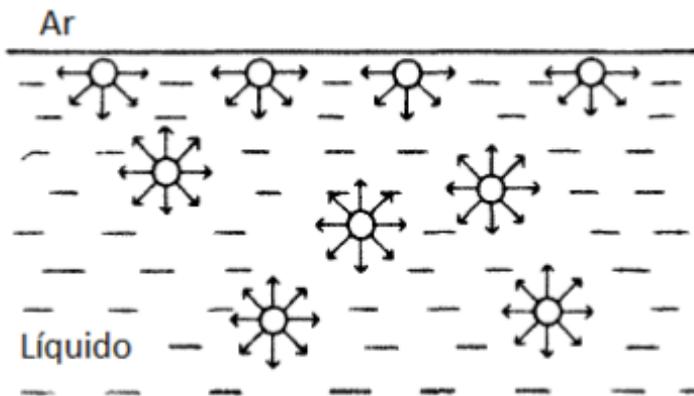
Segundo Shaw (1980), as moléculas em um líquido interagem umas com as outras e o grau desta atração vai depender das propriedades de cada substância. As interações de uma molécula no interior de um líquido são equilibradas por forças igualmente atrativas em todas as direções (que se cancelam fazendo com que a força resultante seja nula), enquanto as moléculas na interface do líquido estão em um desequilíbrio de forças, ou seja, uma molécula na superfície líquido-gás tem uma maior atração em direção ao seio da fase líquida.

Devido a esse desequilíbrio de forças, as moléculas na superfície estão em um estado energético mais elevado do que as moléculas no interior do líquido, e a resultante dessas forças, cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta), atua de maneira que a interface líquida seja a menor possível (ADAMSON, 1976).

A maior quantidade possível de moléculas vai deixar a superfície para ir ao interior do líquido, e por isso a superfície tende a contrair espontaneamente. Por esta razão, gotas de líquido e bolhas de gás tendem a ter um formato esférico. A tensão superficial é, portanto, uma medida

da energia de coesão presente numa interface (Figura 4) (SHAW, 1980; ADAMSON, 1976).

Figura 4: Forças atrativas entre as moléculas na superfície e no interior do líquido.



Fonte: SHAW, 1980.

Em líquidos, a tensão superficial ou a energia livre de superfície, também pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície isotermicamente e reversivelmente em uma unidade. A área superficial deve ser minimizada para que se possa reduzir a energia livre total do sistema. Assim, a resistência ao aumento da área de superfície traduz-se na tensão superficial característica de cada material. A tensão superficial pode ser quantificada em unidades de energia por área (mN/m^2) ou em unidades de força por comprimento (dina/cm) (BORGES et al., 2005).

Os líquidos polares, como água, têm fortes interações intermoleculares, e consequentemente, elevadas tensões superficiais. Qualquer fator que diminua a força desta interação diminuirá a tensão superficial. A adição de surfactantes, por exemplo, é feita com o intuito de reduzir a tensão na interface, uma vez que moléculas com caráter anfifílico têm a tendência de se dispor na interface ou na superfície, favorecendo uma diminuição da energia livre do sistema e a formação de emulsão, por isso é de extrema importância que se meça a tensão superficial e interfacial entre a água e o óleo (BORGES et al., 2005).

2.5. Mecanismos de desestabilização

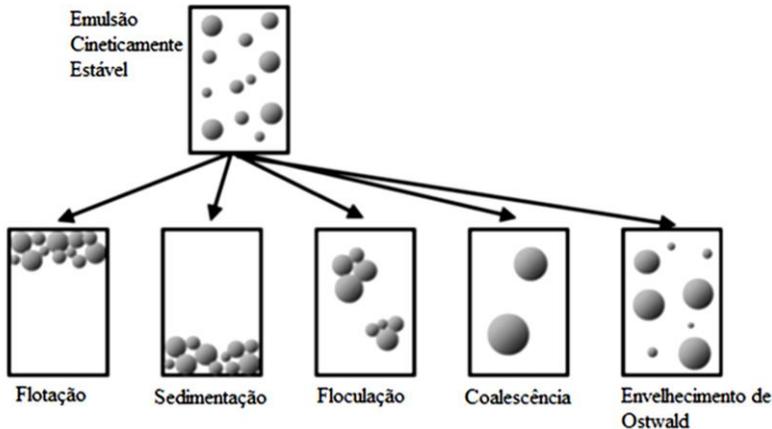
Comumente, o termo “estabilidade da emulsão” se refere à capacidade de uma emulsão resistir a mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo (MCCLEMENTS, 1999). É importante poder identificar claramente qual o mecanismo físico ou químico dominante é responsável pela instabilidade de uma determinada emulsão, uma vez que essa visão poderá ajudar a determinar uma estratégia efetiva para melhorar a sua estabilidade.

Vale ressaltar que esses mecanismos de desestabilização estão normalmente correlacionados; por exemplo, a um aumento no tamanho de partícula devido à agregação por floculação, à coalescência ou ao envelhecimento de Ostwald, que normalmente leva à um aumento na instabilidade das gotas, e, enfim, a uma separação gravitacional (flotação/sedimentação). Além disso, esses processos podem acontecer simultaneamente e não só consecutivamente (TADROS, 2004; MCCLEMENTS, 1999; FRIBERG et al., 2004; DICKINSON, 1992).

Segundo McClements (2007), se as gotas ficam em contato próximo e prolongado devido à flotação/sedimentação ou à floculação, elas são mais susceptíveis à coalescência. Sendo assim, o mecanismo de desestabilização responsável pela manifestação visível da separação das fases da emulsão pode não ser necessariamente a razão primária pela qual a emulsão se tornou instável. Outro caso que exemplifica essa questão, é que se pode observar que ocorre uma flotação rápida em uma emulsão, mas que pode na verdade ser o resultado da agregação das gotas, ou seja, de uma floculação. Por isso, em um caso como esse, pode ser mais importante adotar uma estratégia que previna a floculação ao invés de adotar uma estratégia que previna a flotação.

O perfeito entendimento dos processos de desestabilização em nível molecular ainda está longe de ser alcançado. É necessário desenvolver métodos de avaliação de cada processo que tentem prever a estabilidade física das emulsões a longo prazo (TADROS, 2004). Uma representação esquemática dos processos de desestabilização está apresentada na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática dos processos de desestabilização de emulsões.



Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 2007.

2.5.1. Flotação e Sedimentação

Separação gravitacional é o processo onde as gotas se movem para “cima” (flotação) quando elas têm uma densidade menor do que a da fase contínua, ou para “baixo” (sedimentação) quando elas têm uma densidade maior do que a da fase contínua (MCCLEMENTS, 2007). A separação gravitacional ocorre sem a perda da identidade individual da gota. Ela ocorre, com o tempo, em quase todos os sistemas de emulsão onde há uma diferença na densidade das duas fases. A taxa de flotação/sedimentação vai depender das características físicas do sistema, especialmente da viscosidade da fase contínua. Esse processo não representa necessariamente uma mudança no estado disperso do sistema e pode, em muitos casos, ser revertido com o fornecimento de pouca energia (MYERS, 1999).

No caso de emulsões óleo/água, a flotação/sedimentação devido à ação da gravidade vai ocorrer quando a densidade do óleo for menor/maior do que a densidade da água. Na maioria dos casos, como o óleo possui uma densidade menor do que a da água vai haver flotação

(TADROS, 2004). Contudo, esta pode ser prevenida com a adição de agentes de peso que vão aumentar a densidade do óleo, igualando a densidade das fases contínuas e dispersa diminuindo os efeitos dos mecanismos de desestabilização por ação da gravidade.

2.5.2. Flocculação

Flocculação é o processo no qual duas ou mais gotas se aproximam para formar um agregado em que cada uma das gotas iniciais mantém sua integridade individual (MCCLEMENTS, 2007). Esse mecanismo ocorre quando as forças atrativas de van der Waals excedem as forças repulsivas do sistema (TADROS, 2004). A flocculação antecede a coalescência e a ruptura do sistema. A flocculação pode ser em vários casos um processo reversível com o fornecimento de energia ao sistema, porém em quantidades inferiores à requerida no processo original de emulsificação (MYERS, 1999).

2.5.3. Coalescência

Coalescência é o processo pelo qual duas ou mais gotas se unem para formar uma única gota maior, com redução da área interfacial total (MCCLEMENTS, 2007). Esse mecanismo resulta do enfraquecimento e ruptura do filme líquido entre as gotas, com a perda da identidade de cada gota e por fim com a separação visual do óleo (TADROS, 2004). Embora a coalescência resulte de mudanças microscópicas significativas na condição da fase dispersa (ex.: mudanças na distribuição e no tamanho médio das gotas), esta pode não resultar imediatamente em uma alteração macroscópica aparente do sistema. A separação de fases, por outro lado, é macroscopicamente aparente, e é uma consequência do processo microscópico de coalescência da gota. Nesse evento, a identidade individual da gota é perdida, assim como as propriedades físicas e químicas da emulsão (MYERS, 1999).

2.5.4. Envelhecimento de Ostwald

O envelhecimento de Ostwald é o processo em que as gotas maiores crescem às custas das menores por difusão, ou seja, devido à transferência de massa, da fase dispersa através da fase contínua

(MCCLEMENTS, 2007). Esse mecanismo, que também pode ser denominado “desproporcionamento”, pode ocorrer quando a solubilidade do óleo é significativa. Nesse caso, as gotas menores, que possuem uma solubilidade bem maior do que as gotas maiores (MYERS, 1999; MCCLEMENTS, 2007), tendem a se dissolver durante o armazenamento e a se depositarem nas gotas maiores, que crescem continuamente (TADROS, 2004).

2.6. Estabilizantes

Os estabilizantes podem ser classificados de acordo com o modo como operam, como emulsificantes ou espessantes (modificadores de textura). Um emulsificante é uma substância tensoativa que adsorve na superfície das gotas formando uma camada protetora que vai impedir essas mesmas gotas de se agregarem e por fim coalescerem. Como exemplos de emulsificantes podemos citar certas proteínas, polissacarídeos, fosfolipídios, pequenas moléculas de surfactantes e partículas sólidas (STAUFFER, 1999; WHITEHURST, 2004).

Um emulsificante também tem o papel importante de reduzir a tensão interfacial, que vai favorecer a quebra e formação das gotas no processo de formação da emulsão durante a homogeneização do sistema. Esse fato vai auxiliar na distribuição de gotas menores e mais estreita (WALSTRA, 2003).

Um espessante pode aumentar a viscosidade da fase contínua ou formar uma rede de gel na fase contínua, fazendo com que a velocidade de movimento da fase dispersa devido à gravidade ou ao movimento browniano seja diminuída, reduzindo, assim, a probabilidade de choques entre as gotas, evitando a coalescência, e fornecendo textura ao produto, o que é um importante atributo do ponto de vista do consumidor (CUI, 2005; MCCLEMENTS, 2007).

Vários tipos de polissacarídeos e proteínas podem ser usados como espessantes em emulsões para alimentos, como: amido, amido modificado, celulose, celulose modificada, pectina, alginato, carragena, gelatina, proteína do soro do leite, caseinato, proteína de soja e proteína de ovo (CUI, 2005; MCCLEMENTS, 1999).

O Tween 80, por exemplo é um tensoativo não iônico, com uma porção de hidrocarboneto. Tais surfactantes são geralmente

biodegradáveis e, portanto, podem ser usados em vários cosméticos, de lavagem de louça, produtos farmacêuticos e indústrias de alimentos.

Apesar de emulsões serem usadas há muito tempo, não existe teoria abrangente sobre formação e estabilização de emulsões que descreva e preveja adequadamente as características de várias formulações complexas encontradas na prática. Uma predição de aspectos tecnológicos da emulsão como tamanho da gota, distribuição de tamanho e estabilidade, continuam como uma tarefa mais experimental (MYERS, 1999).

2.7. Produção das emulsões

Três características de uma emulsão devem ser consideradas quando se deseja produzir e empregar uma emulsão (MYERS, 1999):

1. Qual das duas fases líquidas será a fase contínua e qual será a dispersa quando a emulsão for formada, e quais fatores podem ser usados para controlar esse resultado;

2. Quais fatores controlam a estabilidade do sistema, isto é, quais fatores afetam a cremosidade ou sedimentação da fase dispersa, coalescência da gota, floculação, entre outros;

3. Quais fatores controlam a reologia de sistemas emulsificados, e como eles podem ser controlados efetivamente.

As emulsões podem ser produzidas pelos métodos convencionais ou pela técnica conhecida de emulsificação com membranas, como veremos nos próximos itens.

2.7.1 Método convencional

Tecnologias convencionais utilizada em escala industrial para produzir emulsões incluem moinhos coloidais, sistemas de agitação e homogeneizadores de alta pressão. No entanto, estes métodos de produzir emulsões polidispersas com alto consumo de energia, podem levar a coalescência da fase dispersa. Em emulsões preparada desta maneira, é difícil controlar o tamanho das gotas que tem um impacto significativo em muitas propriedades físicas e químicas da emulsão, dependendo da distribuição de tamanho (NAZIR, 2010).

Os métodos convencionais de preparação de emulsões dependem de equipamentos como agitadores, moinhos coloidais,

homogeneizadores, ultrassom ou microfluidizadores (SOTOYAMA, et al., 1999). No entanto, estes métodos utilizam uma tensão de ruptura forte, que pode resultar em coalescência da fase dispersa. Emulsões preparadas desta forma podem ser polidispersas, e o tamanho das gotas é de difícil controle. A distribuição de tamanho de gota afeta muitas das propriedades físico-químicas da emulsão.

A escolha de um homogeneizador para uma dada aplicação depende de um número de fatores, incluindo o volume de amostra, o consumo de energia, as propriedades físico-químicas dos componentes das fases, a distribuição do tamanho de partícula que se deseja atingir, o equipamento disponível, custos iniciais e custos de funcionamento. Depois de escolher o tipo mais adequado, deve-se selecionar as condições de operação ótimas para o dispositivo em particular, tais como taxa de escoamento, pressão, temperatura, tempo de homogeneização e velocidade de rotação (MCCLEMENTS, 1999).

Tecnologias convencionais utilizadas em escala industrial para produzir emulsões incluem moinhos coloidais, sistemas de agitação e homogeneizadores de alta pressão. No entanto, estes métodos de produzir emulsões polidispersas com alto consumo de energia, podem levar à coalescência da fase dispersa. Em emulsões preparadas desta maneira, é difícil controlar o tamanho das gotas que tem um impacto significativo em muitas propriedades físicas e químicas da emulsão, dependendo da distribuição de tamanho (NAZIR, 2010).

Existem três métodos principais para preparar uma emulsão, e que são os mais empregados: (1) emulsificação física por ruptura da gota, (2) emulsificação por inversão de fase, e (3) emulsificação “espontânea”. Os métodos (2) e (3) podem ser descritos como processos “quimicamente” baseados, nos quais a natureza da emulsão final será controlada primeiramente pela natureza química dos aditivos, as relações (razões) entre as duas fases, e temperatura. O método (1) vai depender mais da natureza mecânica do processo (ex: quantidade e forma de energia na entrada), assim como das propriedades reológicas e químicas dos componentes. Existem outras possibilidades (Tabela 2), porém, a maioria tem importância prática limitada (MYERS, 1999).

Tabela 2: Métodos típicos de emulsificação.

Método	Energia Aplicada ¹	Processo ²	Formação da Gota ³
Agitação	B	B	T
Mistura			
Simples	B	B,C	T,F
Vibrador	B	B,C	T,F
Desincrustador	B-M	B,C	F
Escoamento por um tubo			
Laminar	B-M	C	F
Turbulento	B-M	C	T
Laminador de colóide	M-A	C	F
Moinho de esfera e rolo	M	B,C	F
Homogeneizador	A	B,C	T,F,C
Ultrassom	M-A	B,C	C,T
Injeção	B	B,C	T,F
Elétrico	M	B,C	-
Condensação	B-M	B,C	-

¹B=baixo, M=médio, A=alto

²B=batelada, C=contínuo

³T=turbulento, F=forças viscosas no fluxo laminar, C=cavitação

Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2012.

Uma aplicação relativamente recente da tecnologia de membranas é a emulsificação com membrana (EM). Trata-se de um processo energeticamente eficiente porque tem uma demanda de densidade de energia (conteúdo de energia por metro cúbico de emulsão produzida) baixa comparada com outras técnicas de emulsificação convencionais. A seguir, será abordada com mais ênfase a técnica de emulsificação com membranas.

2.8. Método de emulsificação com membranas

Emulsificação com membranas é uma técnica relativamente nova para a produção de gotas de maneira controlada. Vários estudos têm sido realizados sobre a preparação de emulsões óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O), utilizando as propriedades físico-químicas de tensoativos

como emulsificantes, ou seja, utilizando a técnica de emulsificação com surfactantes (CHARCOSSET, 2009). A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens da aplicação de membranas no processo de emulsificação.

Uma vantagem valiosa da emulsificação com membranas é que as distribuições do tamanho de gotas podem ser cuidadosamente e facilmente controladas, pois o tamanho das gotas está diretamente relacionado com a distribuição de tamanho dos poros da membrana. Portanto, as propriedades do produto podem ser ajustadas simplesmente escolhendo-se membranas adequadas e adaptando-se os parâmetros do processo. A emulsificação com membranas também é um processo eficiente, uma vez que a densidade energética exigida (quantidade de energia por metro cúbico de emulsão produzida) é baixa em relação a outras técnicas convencionais (GIJSBERTSEN, 2004).

Tabela 3: Vantagens e desvantagens da emulsificação com membrana em comparação com métodos convencionais.

Vantagens	Desvantagens
<i>Membranas em Geral</i>	
Elevada e constante área interfacial (Drioli et. al.; 2005).	Resistência à transferência de massa adicional criado pela membrana.
Independência das fases fluidas em contato.	Vida útil da membrana relativamente baixa, os custos de substituição são elevados.
Sem partes móveis, o uso de equipamentos de plástico (ausência de corrosão).	
Alta modularidade e compatibilidade, direto <i>scale-up</i> de controle, fácil.	
<i>Membranas Emulsificantes</i>	
Entrada de energia mais baixa em relação aos convencionais (Altenbach-Rehm et. al., 2002).	As baixas taxas de permeação associados à distribuição estreita de tamanho de gota e uma reduzida produtividade.
Não espumante, reduz o fenômeno de coalescência (Drioli et. al., 2005).	Fenômenos de incrustação na superfície da membrana e/ou nos poros.
Estreito tamanho das distribuições das gotas.	
Várias configurações: pré-mistura de emulsão, os dispositivos rotativos para reduzir a incrustação e para aumentar a produtividade.	

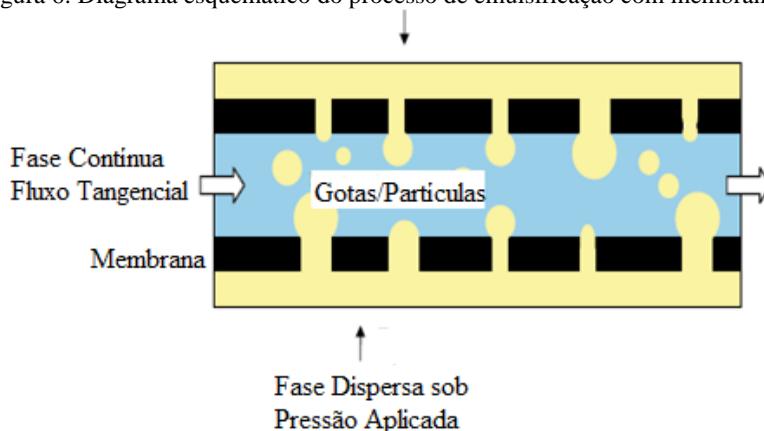
Fonte: Adaptado CHARCOSSET, 2009.

Segundo Joscelyne (2000), a emulsificação com membranas é uma tecnologia adequada para a produção de emulsões. A fase dispersa é pressionada através dos poros de uma membrana para a fase contínua que flui ao longo da superfície da membrana onde se formam gotículas. A técnica é altamente atraente dada a sua simplicidade, potencialmente menor demanda de energia, necessidade de menos surfactante e resulta em estreitas distribuições do tamanho das gotas. A Figura 6 apresenta um diagrama esquemático do processo.

Na emulsificação em escoamento cruzado (“cross-flow”), a emulsão é formada ao se forçar a fase dispersa através de uma membrana na fase contínua. Idealmente, o tamanho da gota pode ser controlado principalmente pela escolha da membrana, de velocidade e pressão transmembrana. Para este método, o tamanho médio das gotas produzidas podem variar entre um fator 2 e 10 vezes maior do que o diâmetro dos poros da membrana (JOSCELYNE, 2000).

Como observado anteriormente, um parâmetro de operação importante são as propriedades da membrana. Isso inclui tanto a distribuição e tamanho dos poros desta, como sua hidrofobicidade. A este respeito, deve-se notar que para a preparação de emulsões O/A, membranas hidrófilas devem ser usadas, o que minimiza a adesão da fase dispersa à superfície da membrana, assegurando a sua difusão até o extremo do poro e facilita a formação da gota. Com o desenvolvimento da tecnologia de membranas, novas membranas vêm sendo desenvolvidas, mais seletivas, mais permeáveis, e economicamente mais competitivas (JOSCELYNE, 2000).

Figura 6: Diagrama esquemático do processo de emulsificação com membranas.



Fonte: Adaptado CHARCOSSET, 2008.

Segundo Nakashima (1991), a preparação das emulsões A/O é difícil em comparação com a preparação de emulsões O/A, já que as gotículas de fase aquosa são difíceis de se estabilizar por uma força de repulsão elétrica de dupla camada na fase de óleo, com uma constante dielétrica baixa. Além disso, a difusão de moléculas de tensoativo, através da fase de óleo é mais lenta do que na fase de água, pois o óleo tem uma viscosidade mais elevada. Portanto, a estabilização de gotas recém-formadas em água é mais lenta e a coalescência não pode ser evitada. O baixo fluxo da fase dispersa através de membranas e a possibilidade de coalescência de gotas podem ser limitantes para aplicações em larga escala. Schröder e colaboradores (1998), relataram que a pré-embebição das membranas em soluções contendo agentes tensoativos ou emulsificantes pode melhorar o fluxo da fase dispersa.

Pela escolha cuidadosa desses parâmetros, emulsões com tamanho de gota e estreita distribuições foram produzidas, com média do tamanhos de gotas variando entre 2 e 10 vezes o diâmetro nominal do poro da membrana. Os efeitos dos parâmetros individuais são razoavelmente bem entendidos, especialmente em nível qualitativo. Os resultados podem ser explicados por uma influência direta do tamanho dos poros da membrana (diâmetro e distribuição) (JOSCELYNE, 2000).

A tensão interfacial e as medidas de tensão de cisalhamento na parede são igualmente importantes. Em comparação com os métodos convencionais baseados em turbulência, como os sistemas de

homogeneização e rotor-estator, menos energia é necessária para produzir gotas de um determinado tamanho usando emulsificação membrana. No entanto, um dos principais fatores limitantes da aplicação em escala industrial pode ser o baixo fluxo da fase dispersa através da membrana, especialmente para as pequenas gotículas. Como um índice de monodispersão, um coeficiente de dispersão (α) foi adaptado, conforme Equação (3).

$$\alpha = \frac{S_d}{D_d} \quad (3)$$

Sendo S_d um desvio padrão do diâmetro das gotas, e D_d o diâmetro médio das gotículas de emulsão. Quanto menor o valor α , mais estreita a distribuição de tamanho das gotículas e mais monodispersa a emulsão. Geralmente, a emulsão monodispersa poderia ser definida como aquela que apresenta $\alpha = 0.35$ (NAKASHIMA, 1991). A Tabela 4 apresenta outros resultados obtidos por diferentes autores utilizando o método de emulsificação com membranas.

Tabela 4: Resultados de outras pesquisas.

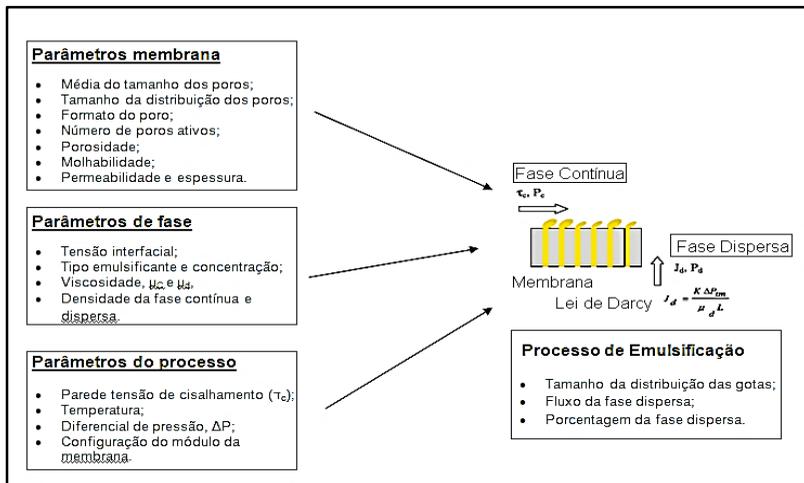
Emulsão	Surfactante	Membrana	Tamanho médio de poros (μm)	$D_{3,2}$ (μm)	Autores
A/O	Span 80	Cerâmica	0,16	1 - 2	JING et al., 2006.
O/A	Tween 20	SPG	0,8	2,1 - 2,9	MATOS et al., 2013.
O/A	Tween 20	Cerâmica	0,8	3,9 - 4,7	MATOS et al., 2013.
O/A	Tween 80	SPG	0,4-6,6	0,91 - 2,7	VLADISAVJEVIC 2002.

2.8.1. Parâmetros que influenciam no processo de emulsificação

Os tamanhos de gotas das emulsões dependem de parâmetros operacionais, tais como velocidade de agitação, a pressão transmembrana, concentração de surfactante, entre outros. As gotas são formadas na superfície da membrana e, em seguida, são retiradas da superfície sob a influência da fase contínua de fluxo tangencial.

A vazão da fase dispersa, a porcentagem da fase dispersa e o tamanho da distribuição das gotas são os principais parâmetros a serem avaliados em um processo de emulsificação com membranas, que estão diretamente correlacionados com a influência dos parâmetros da membrana, de fase e do processo, que são mostrados na Figura 7.

Figura 7: Parâmetros que influenciam no processo de emulsificação.



Fonte: Adaptado JUN WU, 2005.

2.9. Influência do campo magnético em soluções aquosas

Processos envolvendo campos magnéticos têm atraído grande atenção devido a vantagens como baixo custo e baixo consumo de energia, simples operação e ao fato de não prejudicam o meio ambiente (NEVEDROV; USHAKOV, 2003; WANG et al., 1997; GABRIELLI et al., 2001; VEDAVYASAN, 2001).

Estudos demonstram que o campo magnético influencia a camada hidratada dos íons da solução (HOLYSZ; SZCZES; CHIBOWSKI, 2007), diminuindo a condutividade da água, o que é inversamente proporcional a vazão (SZCZES et al., 2011). Faz com que ocorra o enfraquecimento dos aglomerados das pontes de hidrogênio, formando conjuntos menores e com maior força de ligação (TOLEDO;

RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008), aumenta o grau de imersão e hidrofobicidade da água para com os materiais, diminui a força da tensão superficial e sua viscosidade, eleva o fluxo de água em superfícies poliméricas e aumenta o índice de refração, constante dielétrica e condutividade da água (XIAO-FENG; BO, 2008; AMIRI; DADKHAH, 2006).

O tratamento magnético da água é uma abordagem atraente, na qual a água flui através de um campo magnético, que conseqüentemente modifica algumas das suas propriedades. Em 1953, Vermeiren patenteou a técnica que apontou a possibilidade de mudanças nas propriedades da água quando exposta a um campo magnético (CM), prevenindo as incrustações e facilitando a remoção de depósitos acumulados em tubos (GEHR et al., 1995). As evidências de que a água tratada magneticamente possui propriedades diferentes da água não tratada são demonstradas por mudanças na característica hidrofílica da água, tensão superficial, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica (PANG; DENG, 2007). As mudanças causadas pelo CM dependem de fatores como a intensidade e direção da aplicação do campo, tempo de exposição, vazão da solução, aditivos presentes no sistema e pH (HOLYSZ; SZCZES; CHIBOWSKI, 2007).

Oesterle (1976), patenteou um método para a dessalinização da água, no qual, a aplicação de um campo elétrico alternado que envolve as membranas semipermeáveis em contato com a solução, faz com que as moléculas vibrem e ocorra o relaxamento do soluto, diminuindo a incrustação da membrana, melhorando o fluxo do processo.

Devido aos benefícios que o campo magnético apresenta torna-se interessante o estudo de novas aplicações deste, como por exemplo na produção de emulsões por membranas. Até o momento não foram encontrados trabalhos que envolvessem esta abordagem.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação com Membranas (LABSEM) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, EQA/UFSC. Experimentos complementares foram realizados no Laboratório de Central de Microscopia Eletrônica (LCME), Laboratório de Farmacotécnica e Cosmetologia (LFC), Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR), Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) e no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos Compósitos (CERMAT), todos localizados na Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade.

3.1 Materiais

Na preparação das emulsões utilizou-se óleo de girassol (SINHÁ) adquirido em um mercado local com uma viscosidade de $55,62 \pm 1,69$ mPa·s e uma densidade de $910 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. A fase contínua era constituída pelos surfactantes Tween® 80 (polietilenoglicol monooleato de sorbitano) ou Tween® 20 (polietilenoglicol monolaurato de sorbitano). Ambos são surfactantes não iônicos, com massa molar $1310 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $1228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente; e concentração micelar crítica (CMC) de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Dois membranas (0,2 e 0,8 μm) cerâmicas monocanal hidrofílicas foram utilizadas preparadas à base de alumina (Ceraver, França) com área filtrante útil de aproximadamente 50 cm^2 , com diâmetro externo de 10 mm, diâmetro interno de 8 mm e 250 mm de comprimento. Segundo o fabricante, esta membrana apresenta uma elevada dispersão de tamanhos de poros e alta porosidade da ordem de 55%.

3.2. Procedimento experimental

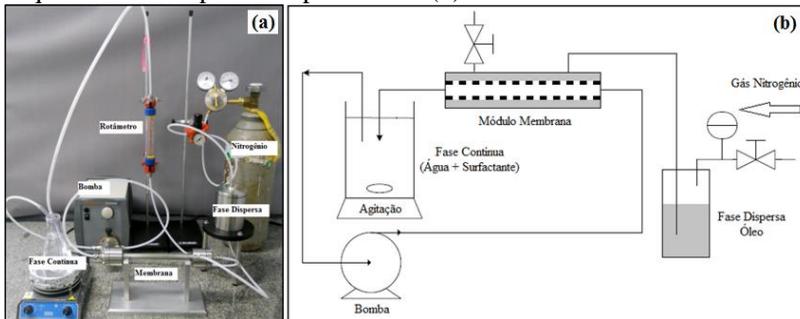
Para a produção das emulsões utilizou-se um sistema de filtração operando em escoamento tangencial. Ao passar pelos poros da membrana, o óleo é fracionado em pequenas gotículas, resultando em uma emulsão de óleo em água. Foram utilizadas duas membranas com

tamanhos médios de poros de 0,2 e 0,8 μm . A Figura 8 apresenta um esquema do aparato experimental.

A fase contínua era constituída de 250 g de água ultrapura (Milli-Q®) contendo 1%, 2,5% ou 4% de massa de Tween 80 e foi mantida sob agitação magnética em um erlenmeyer de 250 mL, durante todo o experimento a uma agitação de 700 rpm.

A fase dispersa (óleo de girassol) foi mantida em um tanque de aço inox de aproximadamente 300 mL, o qual foi pressurizado com nitrogênio gasoso. Com a aplicação de uma pressão adequada de gás nitrogênio, a fase oleosa permeava através dos poros da membrana, formando as gotículas que foram emulsionadas na fase aquosa. Os experimentos foram todos realizados à temperatura ambiente.

Figura 8: Aparato experimental: foto do sistema (a) e diagrama esquemático do aparato experimental (b).



Para avaliação das variáveis relevantes no processo foi utilizado um planejamento experimental do tipo Plackett & Burman, constituído por oito ensaios lineares nos níveis - 1 e + 1, e três ensaios no ponto central. Quatro variáveis independentes foram selecionadas: pressão (bar), velocidade tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), concentração de óleo e de surfactante. Como resposta foram monitorados o span e o $D_{3,2}$. Os ensaios foram realizados com ambas membranas. Salienta-se que para a membrana de 0,8 μm , a pressão utilizada foi menor, devido ao maior tamanho médio dos poros da membrana. As Tabelas 5 e 6 apresentam as matrizes dos planejamentos utilizados para cada membrana.

Tabela 5: Planejamento experimental para membrana de 0,2 μm .

Ensaio	Pressão (bar)	Surfactante (%)	Óleo (%)	Velocidade Tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	3 (+1)	1 (-1)	10 (-1)	0,24 (+1)
2	3 (+1)	4 (+1)	10 (-1)	0,12 (-1)
3	3 (+1)	4 (+1)	20 (+1)	0,12 (-1)
4	1,5 (-1)	4 (+1)	20 (+1)	0,24 (+1)
5	3 (+1)	1 (-1)	20 (+1)	0,24 (+1)
6	1,5 (-1)	4 (+1)	10 (-1)	0,24 (+1)
7	1,5 (-1)	1 (-1)	20 (+1)	0,12 (-1)
8	1,5 (-1)	1 (-1)	10 (-1)	0,12 (-1)
9	2,25 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)
10	2,25 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)
11	2,25 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)

Tabela 6: Planejamento experimental para membrana de 0,8 μm .

Ensaio	Pressão (bar)	Surfactante (%)	Óleo (%)	Velocidade Tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	2 (+1)	1 (-1)	10 (-1)	0,24 (+1)
2	2 (+1)	4 (+1)	10 (-1)	0,12 (-1)
3	2 (+1)	4 (+1)	20 (+)	0,12 (-1)
4	1 (-1)	4 (+1)	20 (+)	0,24 (+1)
5	2 (+1)	1 (-1)	20 (+)	0,24 (+1)
6	1 (-1)	4 (+1)	10 (-)	0,24 (+1)
7	1 (-1)	1 (-1)	20 (+)	0,12 (-1)
8	1 (-1)	1 (-1)	10 (-)	0,12 (-1)
9	1,5 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)
10	1,5 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)
11	1,5 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)

Após ficarem prontas, as emulsões produzidas foram levadas até o Laboratório de Farmacotécnica e Cosmetologia (LFC) para as análises

do *Span* (tamanho da distribuição de gotas) e do tamanho médio das gotículas ($D_{3,2}$). Para não haver crescimento de microorganismos nas emulsões produzidas, uma gota de azida sódica (0,01%) foi adicionada em cada amostra mantendo-as armazenadas na geladeira a temperatura ± 6 °C. Essa temperatura é ideal, pois retarda o crescimento de microorganismos.

3.3. Limpeza das membranas

Ao final de cada experimento foi realizada a limpeza das membranas, com uma solução de água destilada e detergente alcalino, (pH 10,5) da marca Vetec Química Fina, para evitar a aderência do óleo na parede interna da membrana e facilitar a limpeza posterior com ácido/base.

Após a lavagem, as membranas cerâmicas foram imersas em solução de hidróxido de sódio, 0,1 M, pH 12, durante 20 minutos. Na sequência, estas foram imersas por mais 20 minutos em solução ácida (ácido fosfórico) 0,01%, pH 2. Após o enxague, as membranas foram mantidas em água destilada até o uso. Antes de serem utilizadas para produção das emulsões, as membranas foram submetidas a um tratamento com ultrassom, durante 30 minutos para eliminação de possíveis bolhas de ar presente nos poros das mesmas.

3.4. Determinação da distribuição do tamanho das gotas

As determinações da distribuição do tamanho das gotículas foram realizadas pelo método de difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern InstrumentsLtd, Worcestershire, Inglaterra). Os parâmetros obtidos das análises por difração a laser para caracterizar a distribuição do tamanho de gota foram o diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) e o fator *span*. O diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) é uma média do tamanho das gotículas. É definido como o diâmetro de uma esfera que possui o mesmo volume/relação de área de superfície do que uma gotícula de interesse. O diâmetro de Sauter é calculado conforme a Equação (2) (JOSCELYNE, 2000).

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2)$$

Sendo n_i é o número de gotas de diâmetro d_i .

Os dados de distribuição de tamanho podem ser usados para calcular os coeficientes de variação (*spans*), conforme a Equação 3, medindo-se dessa forma, a largura da distribuição. Quanto mais estreita é a distribuição, menor será o intervalo (JOSCELYNE, 2000).

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (3)$$

Sendo d_{10} , d_{50} e d_{90} os diâmetros máximos que correspondem 10%, 50% e 90% do volume total de gotas da emulsão, ou seja, 10% das gotas da emulsão têm diâmetro menor que d_{10} , e assim sucessivamente.

3.5. Emulsificação convencional

Neste estudo selecionou-se o homogeneizador *Ultra-Turrax® T 25 digital (IKA®)* para produção de emulsões convencionais e posterior comparação com as emulsões produzidas com membranas. O procedimento consistiu em pesar a fase contínua (água/surfactante), deixando está sob agitação durante 15 min para homogeneizar a solução. Em seguida, adicionou-se a quantidade requerida de óleo de girassol e procedeu-se a agitação a uma velocidade de 15.000 rpm por 2 minutos. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Propriedade Físicas de Alimentos (PROFI).

A Tabela 7 apresenta os ensaios realizados para produção das emulsões pelo método convencional. A partir do planejamento experimental, foram selecionadas quatro combinações levando em consideração a concentração do surfactante e do óleo, para posterior comparação dos resultados com os obtidos pelo método de emulsificação com membranas.

Tabela 7: Ensaios para o método convencional.

Ensaios	Tween 80 (%)	Óleo (%)
1	1 (-1)	10 (-1)
2	4 (+1)	10 (-1)
3	4 (+1)	20 (+1)
4	1 (-1)	20 (+1)

3.6. Ensaios preliminares para a produção de emulsão sob a ação do campo magnético permanente

A Figura 9 apresenta o sistema utilizado para produzir as emulsões sob ação de um campo magnético. Para tanto, a fase aquosa foi circulada por 2 h a uma vazão de 43,2 L/h entre dois ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) de dimensões de 50x50x25 mm colocados perpendicularmente a um módulo de acrílico. O campo magnético na parte central do módulo foi de 0,41 T.

Após a magnetização da fase aquosa, o mesmo procedimento citado no item 3.2 foi o utilizado para o preparo das emulsões.

Escolheu-se aleatoriamente o ensaio 5 para o teste com a aplicação de campo magnético. A emulsão produzida com 1% de Tween 80, 20% de óleo, pressão de 2 bar e $0,24 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, utilizando a membrana de $0,8 \mu\text{m}$. As emulsões com e sem campo magnético foram visualizadas no microscópio de fluorescência e, também analisadas no Mastersizer 2000, para o monitoramento da estabilidade e do tamanho das gotas.

Figura 9: Sistema utilizado para produzir emulsões com campo magnético.



3.7. Tensão interfacial e densidade

Mediu-se a tensão interfacial da água/óleo no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR), utilizando-se um tensiômetro do modelo *Sigma 702-KSV*, que se baseia no método do anel de Du Nouy. A correlação de Huh-Mason foi utilizada para analisar os valores da tensão interfacial, obtendo-se um resultado médio de $20,89 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A tensão interfacial da água/óleo foi medida com o intuito de avaliar as interações intermoleculares e como uma medida indireta da energia livre do sistema, que influencia diretamente a estabilidade do sistema (MYERS, 1999; WALSTRA, 2003).

A densidade do óleo de girassol e das soluções também foi determinada utilizando este equipamento, alterando-se o acessório. A foto deste equipamento encontra-se no Apêndice A.

3.8. Viscosidade

As medidas reológicas da fase contínua (água/surfactante) foram realizadas em viscosímetro rotacional Thermo Haake DC 10 (modelo VT 550, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemanha), com cilindros concêntricos (NV ST 807-0713 CE e NV 807-0702). Os dados foram coletados pelo software Pro Rheowin® (versão 2.93). As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de deformação de 0 a 1800 s⁻¹ (curva ascendente) e de 1800 a 0 s⁻¹ (curva descendente), com um tempo de 5 minutos para cada curva. As leituras foram feitas em duplicata, sendo que em cada medida foi usada uma nova amostra. As análises foram realizadas no Laboratório CERMAT, na Engenharia dos Materiais, na Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

3.9. Microscopia de fluorescência

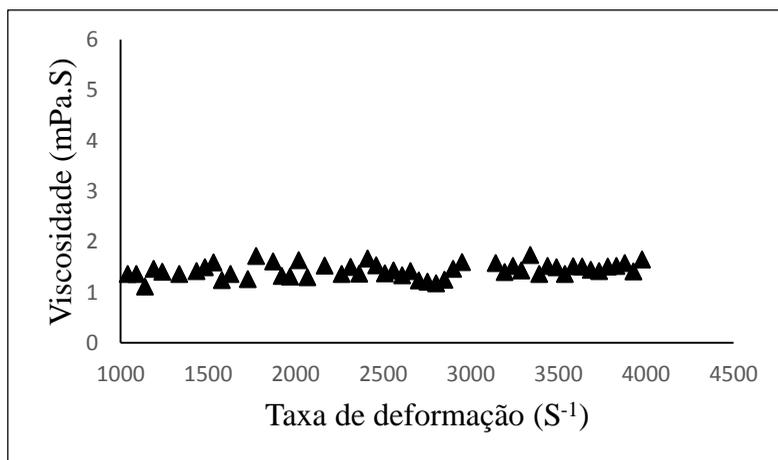
Com a finalidade de visualizar a microestrutura das emulsões obtidas foi utilizado um microscópio de fluorescência, marca *Leica DMI6000 B*, em modo fluorescente e campo claro. As lâminas foram preparadas para a visualização no microscópio coletando-se as amostras com um tubo capilar de vidro e pingando-se três gotas na lâmina. Para diferenciar as duas fases da emulsão usou-se azul de metileno para tingir a fase do óleo. Lentes objetivas de 5X, 10X, 20X e 100X de aumento foram usadas. A foto deste equipamento encontra-se no Apêndice A.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades físicas das fases utilizadas no processo de emulsificação

Realizou-se o estudo das características reológicas da fase contínua (água/surfactante) e do óleo para determinar as viscosidades destas soluções para cálculo do número de Reynolds. As densidades das soluções foram determinadas conforme item 3.7. A Figura 10 apresenta os valores da viscosidade para a fase contínua com concentração de 1% de Tween 80 em massa. As viscosidades obtidas em taxas de cisalhamento acima de 1000 s^{-1} e até de 4000 s^{-1} foram levadas em consideração, pois os valores de torque obtidos fora desta faixa estavam abaixo do limite de detecção do equipamento. Os gráficos de tensão de cisalhamento por taxa de deformação para todos os ensaios e os gráficos de viscosidade para as demais concentrações se encontram no Apêndice B.

Figura 10: Viscosidade para a fase contínua (água + surfactante) contendo 1% de Tween 80 a 25°C .



Observa-se que a viscosidade se mantém constante com o aumento da taxa de deformação, indicando o comportamento de um fluido newtoniano para a amostra. O mesmo comportamento foi obtido para as amostras com 2,5% e 4% de Tween 80. Segundo Sharma,

Mulvaney e Rizvi (2000), líquidos simples (como a água), soluções de solutos de baixa massa molar, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento newtoniano. A viscosidade para as ambas soluções é semelhante à viscosidade da água ultrapura (1,46 mPa·s) à mesma temperatura. Este comportamento é esperado, já que a concentração de surfactante na fase contínua é baixa.

A Figura 11 apresenta a variação da viscosidade com a taxa de deformação para o óleo de girassol, a 25 °C. Observa-se que o comportamento do óleo também foi newtoniano. As viscosidades obtidas a taxas de cisalhamento acima de 100 s⁻¹ e até de 1500 s⁻¹ foram levadas em consideração, pois os valores de torque obtidos fora desta faixa estavam abaixo do limite de detecção do equipamento. A variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação para o óleo de girassol encontra-se no Apêndice 2.

Os valores da viscosidade média das fases dispersa e contínua nas diferentes concentrações de surfactante e para água ultrapura, obtidos a 25 °C são apresentados na Tabela 8.

Figura 11: Viscosidade do óleo de girassol a 25 °C.

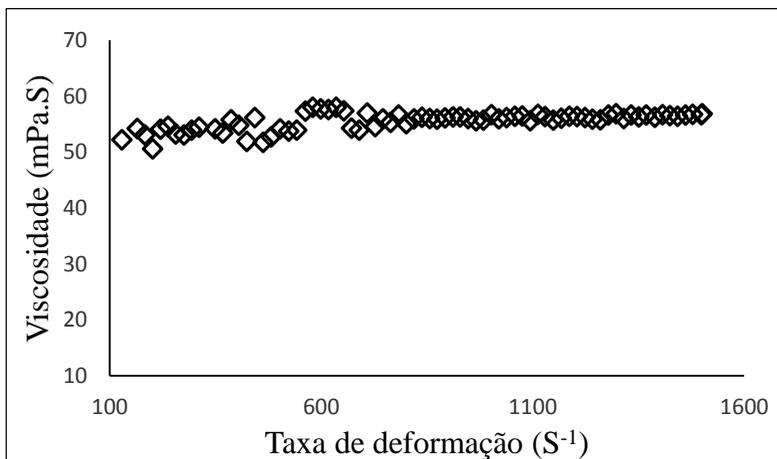


Tabela 8: Viscosidades das soluções utilizadas na emulsificação.

Soluções	Viscosidade (mPa·s)	Coefficiente de variação (%)
1% Tween 80	1,44 ± 0,12	8,38
2,5% Tween 80	1,47 ± 0,13	8,70
4% Tween 80	1,49 ± 0,13	8,92
Água ultrapura	1,46 ± 0,14	9,30
Óleo de girassol	55,62 ± 1,69	3,04

A viscosidade do óleo de girassol a temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C, foi de 55, 62 ± 1,69 mPa·s, com uma densidade de 910 kg·m⁻³. Vladisavljevic et al., (2004) mostraram que o óleo de colza (Floreal GmbH) apresenta uma viscosidade de 58 mPa·s e uma densidade de 920 kg·m⁻³. A viscosidade da fase contínua a 25 °C, foi de 1,42 ± 0,01 mPa·s, determinada em reômetro de tensão controlada (Carri-Med, CSL-100). Portanto, o comportamento newtoniano e os valores obtidos neste trabalho foram condizentes com os valores encontrados na literatura.

A viscosidade da fase dispersa (óleo de girassol), tem um importante efeito sobre o desempenho do processo de emulsificação com membrana. Segundo a lei de Darcy, a dispersão do fluxo é inversamente proporcional à viscosidade da fase dispersa. Se a viscosidade da fase dispersa for maior, então o fluxo de dispersão será menor, e como consequência o diâmetro da gota será grande em relação ao diâmetro médio de poros, pois o tempo de formação pode influenciar no tamanho resultante da gota.

Para o cálculo do número de Reynolds utilizou-se a Equação 4. Para tubos cilíndricos considera-se escoamento laminar em sistemas com $Re < 2300$.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad (4)$$

Sendo:

ρ = massa específica da fase (kg·m⁻³),

v = velocidade do escoamento (m·s⁻¹),

D = diâmetro interno da membrana cilíndrica (0,008 m),

μ = viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s).

A Tabela 9 apresenta as propriedades físicas e o número de Reynolds para o escoamento das fases contínuas. Os valores obtidos para Reynolds mostram que o escoamento das soluções tem um comportamento laminar.

Tabela 9: Propriedades físicas para as soluções de Tween 80 a 1%, 2,5% e 4% (massa) em água ultrapura.

Solução (%)	Vazão (L·min⁻¹)	Velocidade (m·s⁻¹)	Densidade (kg·m⁻³)	Viscosidade (mPa·s)	Reynolds
1			994,8	1,44	665
2,5	0,35	0,12	997,5	1,46	653
4			997,9	1,49	643
1			994,8	1,44	1108
2,5	0,59	0,2	997,5	1,46	1088
4			997,9	1,49	1071
1			994,8	1,44	1330
2,5	0,72	0,24	997,5	1,46	1306
4			997,9	1,49	1285

4.2. Emulsões produzidas com membrana de 0,2 μm

A Figura 12(a) mostra a distribuição de tamanho de gotas das emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm , analisadas logo após o preparo. Pode-se observar que a maioria das condições experimentais resultou em emulsões com distribuição de tamanho de gotas bimodal. Por outro lado, os pontos centrais e o ensaio 8 apresentaram uma distribuição multimodal e os ensaios 1, 2 e 3 apresentaram uma tendência ao comportamento monomodal. As respostas do tamanho do *span* e o diâmetro das gotas ($D_{3,2}$) foram analisadas no tempo zero (t_0) e após 60 dias de armazenamento (t_1) para a membrana de 0,2 μm .

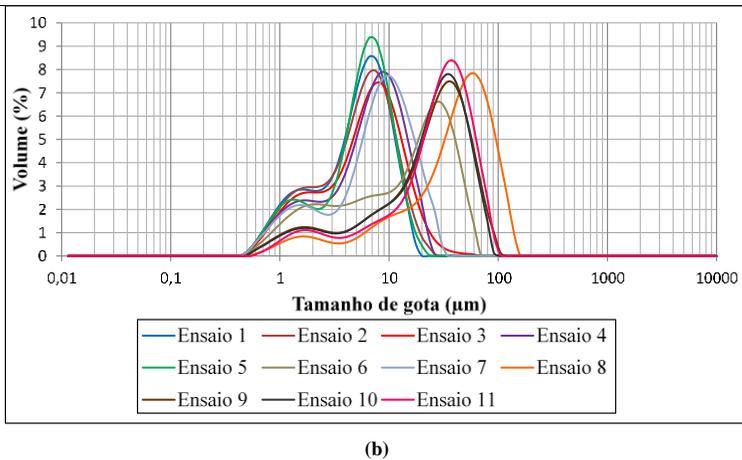
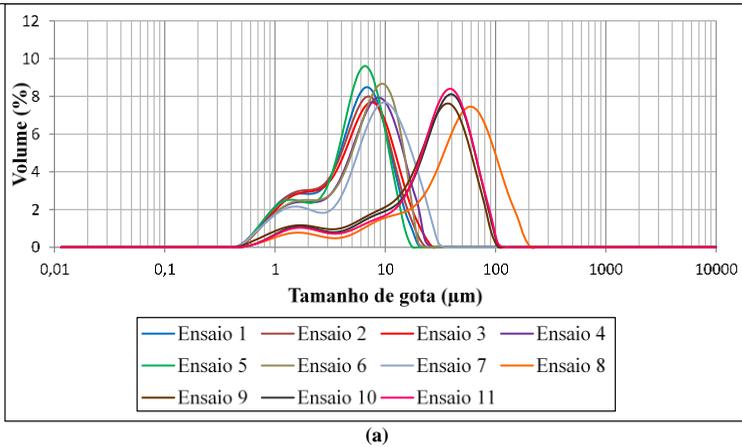
Os dados de tamanho médio de gotas e *span* para cada condição experimental são apresentados na Tabela 10. Observa-se que os pontos centrais e o ensaio 8 apresentam tamanhos médios de gotículas maiores quando comparados aos demais ensaios. O ensaio 8 apresenta tamanho médio de poro de aproximadamente 3 vezes maior que aos demais ensaios. Os ensaios 6 e 8 apresentam uma larga distribuição no tamanho das gotas, quando comparados aos demais. No entanto, os ensaios 1 e 5 apresentaram tamanhos de gotas menores e um estreito tamanho da distribuição das gotas.

Após 60 dias de armazenamento, os ensaios centrais e os ensaios 6 e 8 apresentam um aumento na distribuição do tamanho das gotas. Esse comportamento é nítido e pode ser visualizado na Figura 12(b). A grande diferença entre esses ensaios, está nos parâmetros utilizados. Por exemplo, para o ensaio 8 todas as variáveis utilizadas, pressão, concentração de surfactante, concentração de óleo e velocidade tangencial, foram ajustadas nos menores níveis.

Tabela 10: Variação de D_{32} e *span* das emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm em função da pressão, velocidade tangencial e das concentrações de surfactante e de óleo. D_{32} apresentado em μm . T_0 se refere a emulsões analisadas logo após o preparo, e T_1 a emulsões analisadas 60 dias após o preparo.

Ensaio	Pressão	Surfactante	Óleo	Velocidade	$D_{[3,2]}$		Span	
	(bar)	(%)	(%)	Tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	T_0	T_1	T_0	T_1
1	3 (+1)	1 (-1)	10 (-1)	0,24 (+1)	2,91	2,95	1,79	1,82
2	3 (+1)	4 (+1)	10 (-1)	0,12 (-1)	2,94	3,60	1,92	2,43
3	3 (+1)	4 (+1)	20 (+1)	0,12 (-1)	3,08	3,16	1,95	2,01
4	1,5 (-1)	4 (+1)	20 (+1)	0,24 (+1)	3,25	3,95	1,86	2,34
5	3 (+1)	1 (-1)	20 (+1)	0,24 (+1)	2,92	3,09	1,59	1,68
6	1,5 (-1)	4 (+1)	10 (-1)	0,24 (+1)	4,04	4,76	2,52	2,98
7	1,5 (-1)	1 (-1)	20 (+1)	0,12 (-1)	3,64	3,92	1,97	2,57
8	1,5 (-1)	1 (-1)	10 (-1)	0,12 (-1)	11,56	13,84	2,16	2,96
9	2,25 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)	7,11	7,24	1,97	2,17
10	2,25 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)	7,02	7,21	1,97	2,06
11	2,25 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)	7,09	7,16	1,99	2,36

Figura 12: Comportamento das emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm , (a) tempo zero e (b) após 60 dias de armazenamento.



Os dados da Tabela 10 foram analisados estatisticamente. O resultado desta análise sobre o $D_{3,2}$ analisado logo após o preparo da emulsão pode ser visualizado na forma do gráfico de Pareto apresentado na Figura 13. Os efeitos estimados indicam o quanto cada fator influenciou na

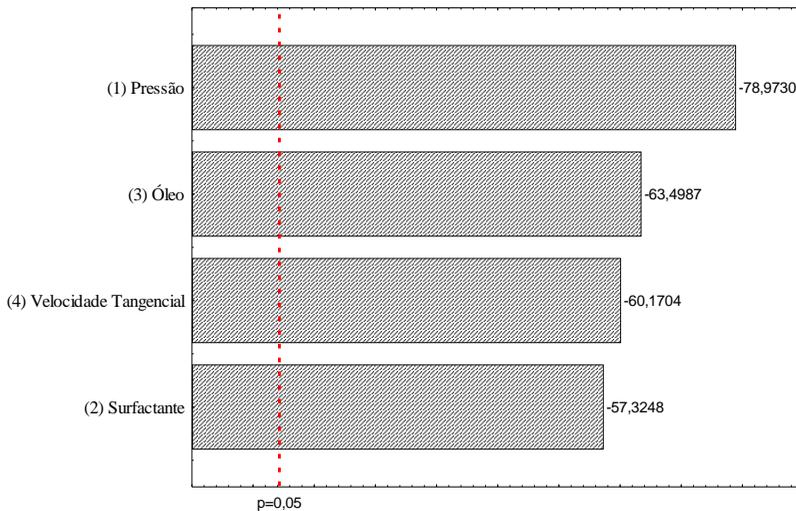
resposta estudada, e quanto maior o seu valor, maior é a sua influência. Verifica-se que todas as variáveis estudadas apresentam efeito significativo ($p < 0,05$) negativo para o $D_{3,2}$ no tempo zero (t_0), ou seja, os menores níveis nos parâmetros levaram a um maior $D_{3,2}$.

O parâmetro que apresentou o maior efeito foi a pressão, enquanto a concentração de óleo, velocidade tangencial e concentração de surfactante apresentaram efeitos com magnitude semelhantes, exceto nos experimentos 7 e 8. A variável pressão tem um efeito maior na obtenção de emulsões mais estáveis, pois está diretamente relacionada com o tempo da formação da gota e pode influenciar no formato da gota.

Segundo Vladisavljevic et al. (2004), o fluxo da fase dispersa aumenta com o aumento do tamanho médio dos poros e da pressão. É possível produzir gotas menores do que os poros das membranas, mas o tamanho médio das gotículas é mais influenciado pela pressão, o que pode ser explicado pelos resultados obtidos no presente estudo, pois se a pressão for baixa, compromete a formação da gota. Logo, a gota não se desprende da parede da membrana e contribui para a formação de gotas maiores.

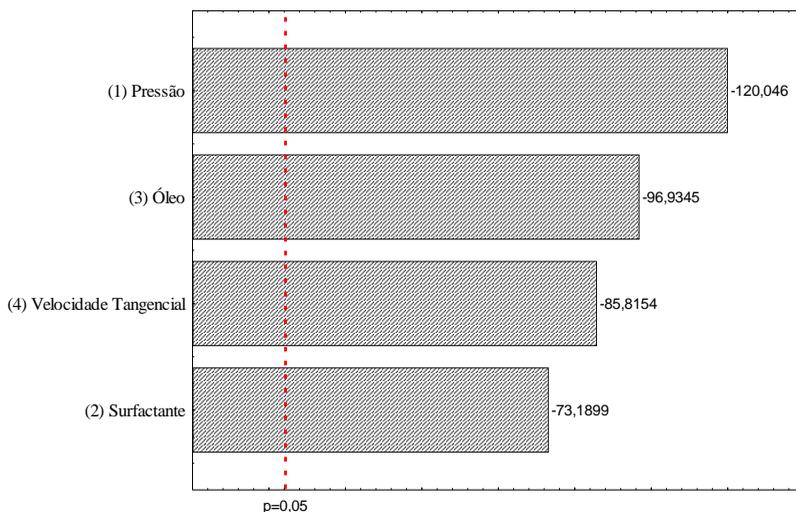
No processo de emulsificação, a pressão controla o fluxo da fase dispersa através da membrana. Altas pressões são necessárias para as membranas de menor tamanho nominal de poros, por causa das pressões capilares maiores. Os valores típicos da pressão transmembrana para produção de emulsões O/A, utilizando membranas com tamanhos de poros de 0,2; 0,5 e 0,8 μm , são entre 20 e 500 kPa. Ao se aumentar a pressão transmembrana, aumenta o fluxo da fase dispersa através da membrana, de acordo com a lei de Darcy (SCRÖDER, 1998). É difícil prever pressões de emulsificação. Pressões altas levam a jatos de óleo e formam gotas muito grandes, pressões muito baixas, levam um tempo maior para finalizar o processo de emulsificação e podem aumentar a taxa de coalescência. Para que isso não ocorra, deve-se utilizar a pressão ideal para cada processo.

Figura 13: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o D_{32} medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de $0,2 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



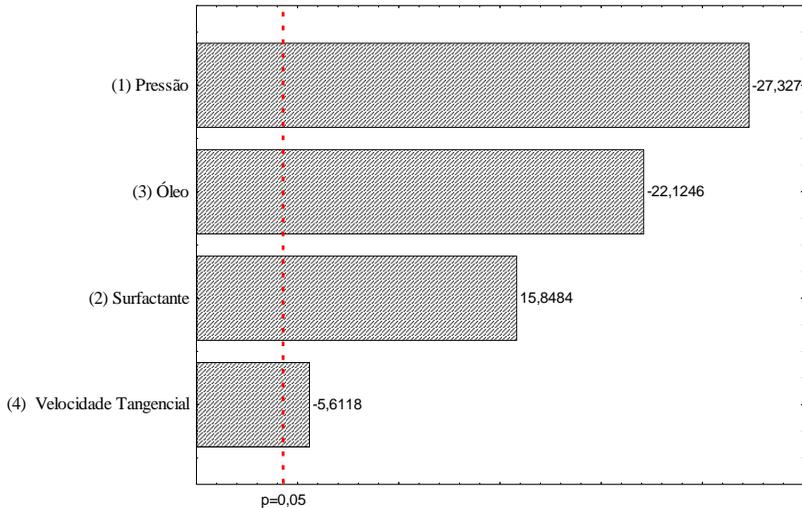
Na Figura 14 observa-se que todos os parâmetros estudados também apresentaram efeito negativo sobre o $D_{3,2}$, após 60 dias de armazenamento. A ordem dos efeitos ainda é a mesma obtida para as emulsões em $t = 0$, embora a magnitude dos efeitos das concentrações de óleo e surfactante e da velocidade tangencial tenha sido maior.

Figura 14: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o $D_{3,2}$ medido aos 60 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de $0,2 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



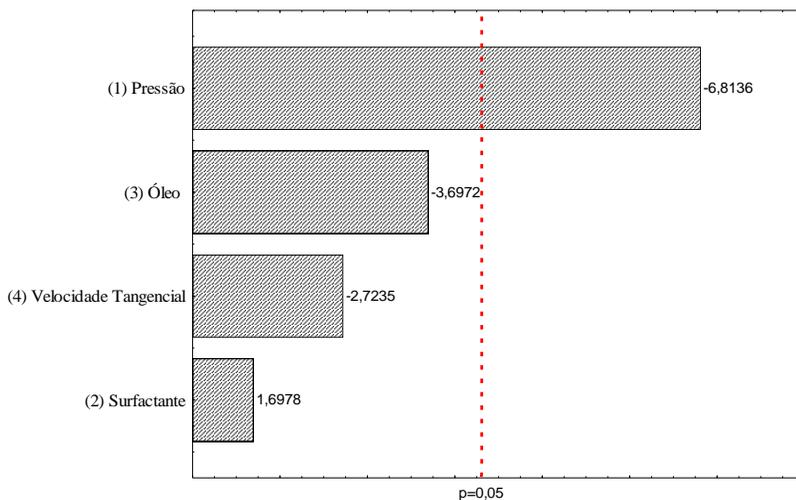
A Figura 15 apresenta os efeitos padronizados dos parâmetros estudados sobre o *span*, das emulsões logo após seu preparo. Pode-se observar que todos os parâmetros apresentaram efeito negativo, à exceção da concentração de surfactante. Assim, ao se aumentar a pressão, concentração de óleo ou velocidade tangencial, diminui-se a dispersão de tamanho de gotas. Por outro lado, um aumento na concentração de surfactante leva à maior dispersão.

Figura 15: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o *span* medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de $0,2 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



A Figura 16 apresenta os efeitos padronizados dos parâmetros estudados sobre o *span*, das emulsões, analisadas após 60 dias de armazenamento. Novamente, observa-se um destacado efeito negativo da variável pressão sobre a dispersão de tamanho de gotas, enquanto as demais variáveis não apresentaram efeitos significativos. Esta discrepância em comparação às análises de *span* das emulsões logo após o preparo, mostra que, embora o D_{32} tenha variado pouco com o tempo de armazenamento (Tabela 10), a dispersão das emulsões (*span*) aumenta de forma significativa com a estocagem. É possível visualizar na Tabela 10 que os *spans* nos diferentes tratamentos tendem a se aproximar, por isso os efeitos dos parâmetros deixam de ser significativos sobre essa resposta. Esse comportamento pode estar ligado aos fenômenos de destabilização de emulsões, apresentado no item 2.4, resumidos na Figura 5 (McClements, 2007).

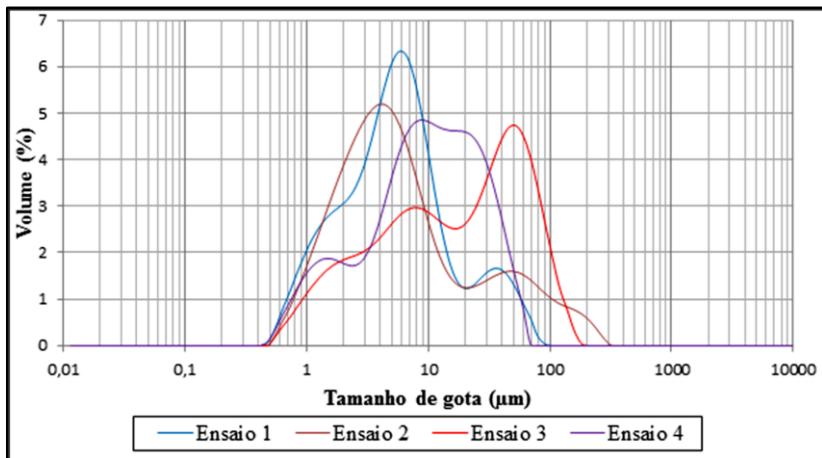
Figura 16: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o *span* medido aos 60 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de $0,2 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



Para fins de comparação, a Figura 17 apresenta quatro ensaios preliminares realizados utilizando o Tween 20 como surfactante. O Tween 20 havia sido escolhido como surfactante, no entanto, como muitos resultados obtidos não foram satisfatórios, optou-se por se utilizar o Tween 80, que possui uma cadeia hidrofóbica maior, com o intuito de melhorar a estabilidade das emulsões obtidas.

Observa-se que o $D_{3,2}$ e *span* das emulsões obtidas foram maiores do que aqueles obtidos nas emulsões produzidas com as mesmas condições, utilizando Tween 80. Niraula e colaboradores (2004) mostraram em seus estudos, utilizando surfactante na fase dispersa, que o tamanho de gota da fase dispersa diminuiu com o aumento na concentração do surfactante e com o comprimento da cadeia alquílica do surfactante. Além disso, tanto a microestrutura da emulsão quanto a estabilidade no armazenamento melhoraram com a diminuição do tamanho das gotículas, o que foi observado no presente trabalho. Desta forma, os estudos com Tween 20 foram abandonados, focando-se apenas no surfactante de maior cadeia apolar.

Figura 17: Emulsões produzidas com a membrana de 0,2 μm e Tween 20.



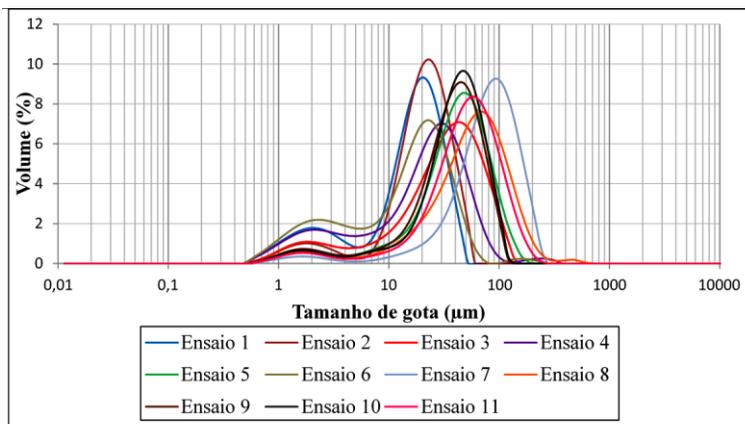
4.3. Emulsões produzidas com membrana de 0,8 μm

A Figura 18(a) apresenta a distribuição de tamanho de gotas das emulsões obtidas com a membrana de 0,8 μm , analisadas logo após o preparo. Pode-se observar que as emulsões resultantes apresentam distribuição de tamanho de gotas bimodal, embora a fração de gotas pequenas dos ensaios 2, 3, 5 e de 7 a 11 seja menor que 1% do volume total de gotas, mostrando uma tendência ao comportamento monomodal.

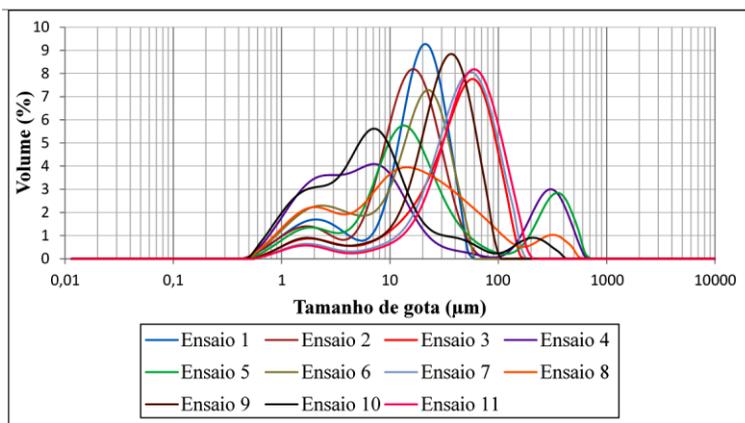
Na Figura 18(b) é nítido o comportamento dessas emulsões instáveis. A grande diferença entre esses ensaios pode ser explicada devido aos valores dos parâmetros utilizado em cada experimento. Para o ensaio 8, todas as condições de operação utilizadas no processo foram os valores menores (-1) e esse comportamento já era esperado, pois esses parâmetros estudados afetam diretamente os resultados finais, como já comprovado em outros estudos.

As respostas em termos do diâmetro médio de gotas ($D_{3,2}$) e dispersão da distribuição de tamanho de gotas (*span*) foram analisadas no tempo zero (t_0) e após 100 dias de armazenamento (t_1) para a membrana de 0,8 μm . Os dados de tamanho médio de gotas e *span* para cada condição experimental são apresentados na Tabela 11.

Figura 18: Comportamento das emulsões produzidas com membrana de 0,8 μm , (a) tempo zero (b) após 100 dias de armazenamento.



(a)



(b)

Tabela 11: Variação de $D_{3,2}$ e *span* das emulsões obtidas com a membrana de 0,8 μm em função da pressão, velocidade tangencial e das concentrações de surfactante e de óleo. $D_{3,2}$ apresentado em μm , T_0 se refere a emulsões analisadas logo após o preparo e T_1 a emulsões analisadas 60 dias após o preparo.

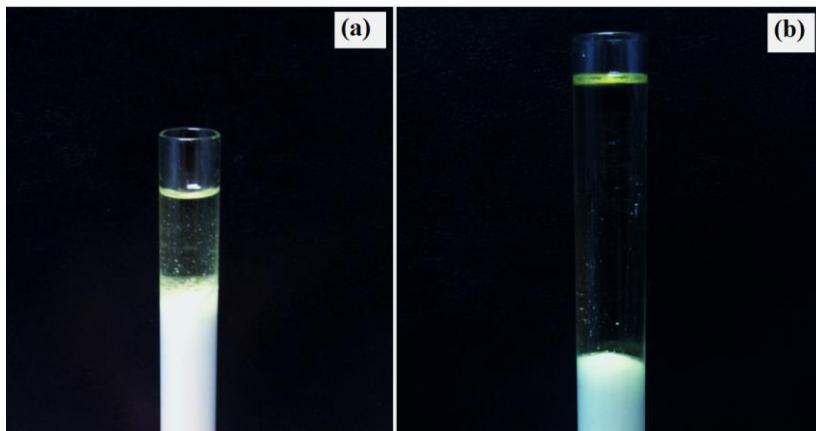
Ensaio	Pressão	Surfactante	Óleo	Velocidade	$D_{[3,2]}$		Span	
	(bar)	(%)	(%)	Tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	T_0	T_1	T_0	T_1
1	2 (+1)	1 (-1)	10 (-1)	0,24 (+1)	5,62	5,86	1,80	1,81
2	2 (+1)	4 (+1)	10 (-1)	0,12 (-1)	8,50	5,79	1,61	2,07
3	2 (+1)	4 (+1)	20 (+)	0,12 (-1)	8,86	11,05	2,22	2,03
4	1 (-1)	4 (+1)	20 (+)	0,24 (+1)	6,01	3,69	2,27	46,45
5	2 (+1)	1 (-1)	20 (+)	0,24 (+1)	5,33	13,33	1,96	6,79
6	1 (-1)	4 (+1)	10 (-)	0,24 (+1)	4,76	12,42	2,27	3,90
7	1 (-1)	1 (-1)	20 (+)	0,12 (-1)	14,25	24,22	1,59	1,88
8	1 (-1)	1 (-1)	10 (-)	0,12 (-1)	15,43	9,79	2,13	2,55
9	1,5 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)	10,23	15,72	1,74	1,81
10	1,5 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)	13,36	15,96	1,64	1,87
11	1,5 (0)	2,5 (0)	15 (0)	0,18 (0)	16,17	16,21	1,82	1,91

Observa-se que os tamanhos médios de gota foram maiores aos obtidos com a membrana de 0,2 μm . Esse resultado é esperado, uma vez que um tamanho médio de poros menor leva à formação de gotículas menores. No entanto, é interessante notar que apesar do tamanho médio de poros ser 4 vezes maior, o tamanho das gotas aumentou em média 2 vezes. Esse comportamento mostra claramente que o tamanho médio de poros influencia positivamente o tamanho das gotas, mas essa influência é dependente de outros parâmetros, como aqueles investigados no planejamento experimental. Por exemplo, com a membrana de 0,8 μm nas condições dos ensaios 6 e 7 foram obtidos tamanhos médios de gota 1,2 e 3,9 vezes maiores do que com a membrana de 0,2 μm . Ambos ensaios 6 e 7 utilizaram a mesma pressão de operação (1,5 bar para a membrana de 0,2 μm e 1,0 bar para a membrana de 0,8 μm). No entanto, o ensaio 6 utilizou mais surfactante, menos óleo e maior velocidade tangencial do que o ensaio 7. Para a membrana de 0,2 essas diferenças nos parâmetros parecem ser desprezíveis, já que o tamanho médio de gotas obtidos são semelhantes (4,04 μm e 3,64 μm , respectivamente). Porém, para a membrana de 0,8 μm , a diferença é bastante elevada (4,76 μm e 14,25 μm , respectivamente). Assim, pode-se inferir que o aumento do tamanho de poros da membrana aumenta a importância destes parâmetros frente ao processo de emulsificação.

A dispersão das distribuições de tamanho de gotas (*span*) apresentou a mesma faixa de variação (1,59 a 2,27) do que a obtida com a membrana de 0,2 μm . No t_0 os ensaios 7 e 2 apresentam uma estreita distribuição de gotas (menor *span*), quando comparados aos demais experimentos. Observa que, após 100 dias de armazenamento o comportamento foi bastante diferente do que ocorreu com as emulsões preparadas com a membrana de 0,2 μm . Enquanto para a membrana de menor tamanho médio de poros o aumento no *span* com o tempo de armazenamento foi pequeno, em algumas condições (4, 5 e 6) o aumento do *span* com o tempo de armazenamento foi expressivo, indicando a instabilidade destas emulsões.

A larga distribuição do tamanho das gotas dos ensaios 4 e 5, ocorreu devido à separação de fases, que pode ser visualizada na Figura 19. A instabilidade das emulsões com maior tamanho de gotas é comum, e explicada pelos mecanismos de desestabilização descritos no item 2.4.

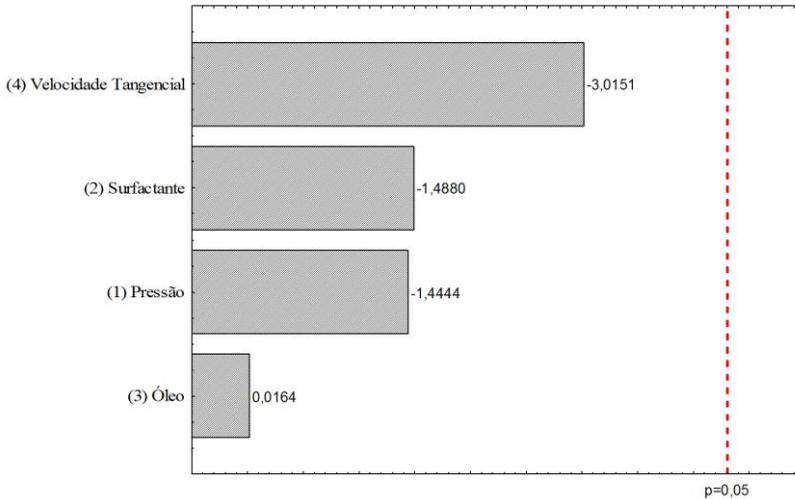
Figura 19: Aparência das emulsões obtidas nas condições dos ensaios 4 (a) e 5 (b) com membrana de 0,8 μm .



As Figuras 20 e 21 apresentam os gráficos de Pareto, resultantes da análise estatística das respostas obtidas para $D_{3,2}$ em função dos parâmetros investigados, avaliando-se logo após o preparo da emulsão e após 100 dias de estocagem, respectivamente. Pode-se observar que os parâmetros do processo não afetaram o $D_{3,2}$ quando as emulsões foram analisadas logo após o preparo. Este fato está diretamente relacionado ao

elevado erro experimental obtido, que pode ser visualizado nas repetições do ponto central (ensaios 9, 10 e 11).

Figura 20: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados para o $D_{3,2}$ medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de $0,8 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



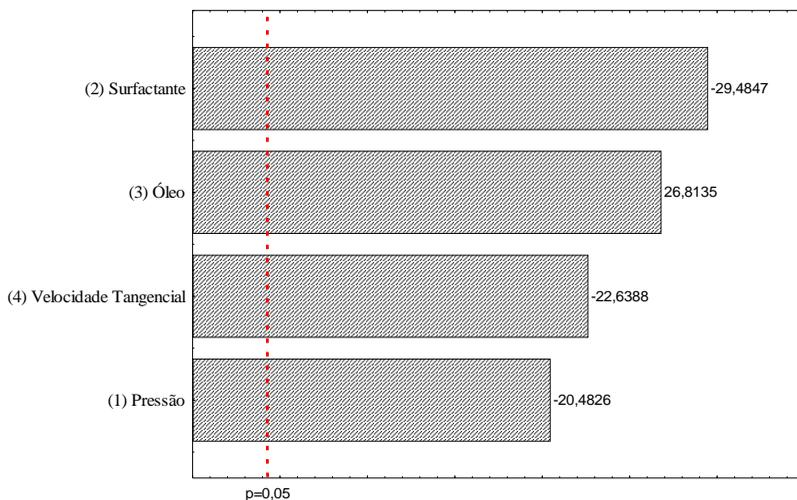
Todos os parâmetros avaliados apresentaram influência significativa no $D_{3,2}$ avaliado aos 100 dias de estocagem das emulsões t_1 , conforme mostra a Figura 21. Nota-se que o erro experimental neste caso foi menor do que ao se analisar as amostras logo após o preparo, o que pode ser devido à coalescência de gotas.

Observa-se que a variável que mais influenciou o $D_{3,2}$ foi a concentração de surfactante, seguida da concentração de óleo, velocidade tangencial e pressão de operação, sendo que todas apresentaram efeitos negativos, com exceção da concentração de óleo. Conforme discutido anteriormente, com o aumento do tamanho de poros da membrana, a variável associada com o escoamento através dos poros (pressão de operação) deixa de ser a mais relevante e os demais parâmetros passam a exercer maior controle no processo.

Com as gotas maiores devido ao maior tamanho de poros da membrana, a concentração de surfactante exerce um efeito mais

expressivo, pois haverá necessidade de maior quantidade deste para manter as gotas de menor tamanho estabilizadas (MATOS et al., 2013).

Figura 21: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados para o $D_{3,2}$ medido aos 100 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de $0,8 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



As Figuras 22 e 23 apresentam a influência dos parâmetros avaliados sobre a dispersão das emulsões obtidas para a membrana de $0,8 \mu\text{m}$, logo após o preparo e após 100 dias de estocagem, respectivamente. Como ocorreu para o $D_{3,2}$, nenhum efeito influenciou significativamente o *span* quando se analisou as emulsões logo após o preparo, pela mesma razão descrita anteriormente.

Contudo, quando se analisou as emulsões após 100 dias de preparo, todas as variáveis se mostraram estatisticamente significativas para a dispersão da distribuição das gotas (*span*). A velocidade tangencial foi o parâmetro que apresentou maior efeito, seguido da concentração de óleo, pressão e concentração de surfactante, sendo que a pressão foi o único parâmetro a apresentar efeito negativo. Assim, o aumento da concentração de surfactante e de óleo e da velocidade tangencial levam a um aumento na dispersão do tamanho de gotas da emulsão. Esses resultados mostram a complexidade dos fenômenos interfaciais envolvidos no processo de emulsificação com membranas.

Na emulsificação com membrana, a velocidade de escoamento da fase contínua e a cinética de adsorção do surfactante, que é adicionado

na fase contínua, têm um efeito significativo sobre a distribuição do tamanho e o tamanho médio das gotas (BAKAK et al., 2007; VLADISAVLJEVIC; WILLIAMS, 2005). Durante o processo de formação da gota, as moléculas adsorvem o surfactante para a interface óleo/água recém formada e reduzem a tensão interfacial e, conseqüentemente, facilita a formação de gotículas. Por isso, é importante analisar o tipo de surfactante e a concentração que será utilizada, pois esses fatores, influenciam de forma significativa na estabilidade das emulsões.

Figura 22: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados sobre o *span* medido logo após o preparo (t_0) das emulsões produzidas com a membrana de 0,8 μm ($p < 0,05$).

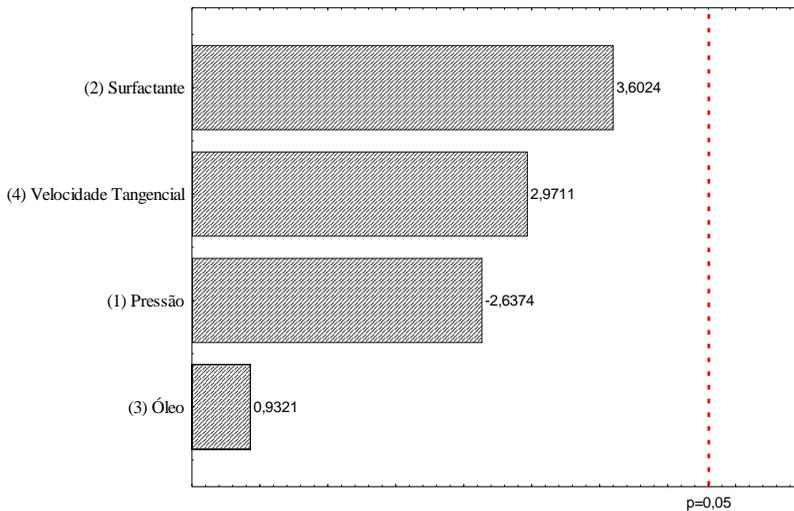
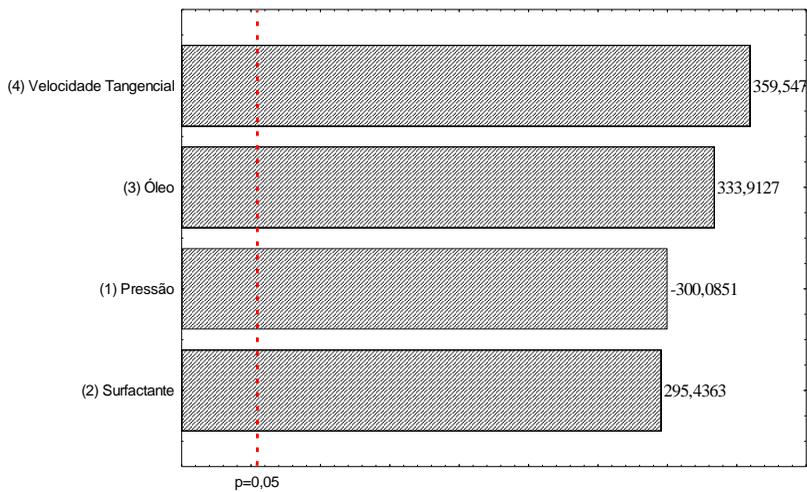
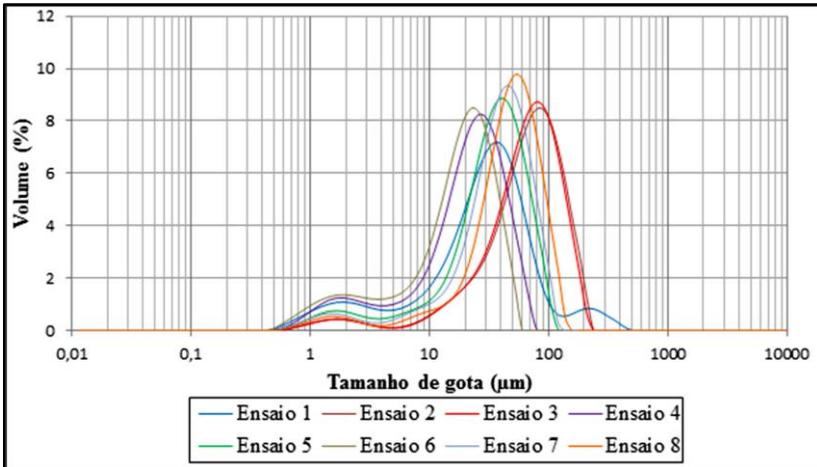


Figura 23: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados para o *span* medido aos 100 dias de armazenamento (t_1) das emulsões produzidas com a membrana de $0,8 \mu\text{m}$ ($p < 0,05$).



A Figura 24 apresenta a distribuição de tamanho das gotas para as emulsões produzidas com membrana de $0,8 \mu\text{m}$ e com Tween 20. Percebe-se que estas também apresentam um comportamento bimodal, com exceção do ensaio 1, que apresenta um comportamento multimodal. De forma geral, a distribuição de tamanho de gotas é deslocada para a direita, quando comparada com as distribuições obtidas com Tween 80. Conforme comentado anteriormente, o Tween 20 tem menor tamanho de cadeia alifática (equivalente ao ácido láurico) e consequentemente seu poder de emulsificação é menor, causando o efeito observado.

Figura 24: Emulsões produzidas com membrana de 0,8 μm e com Tween 20.

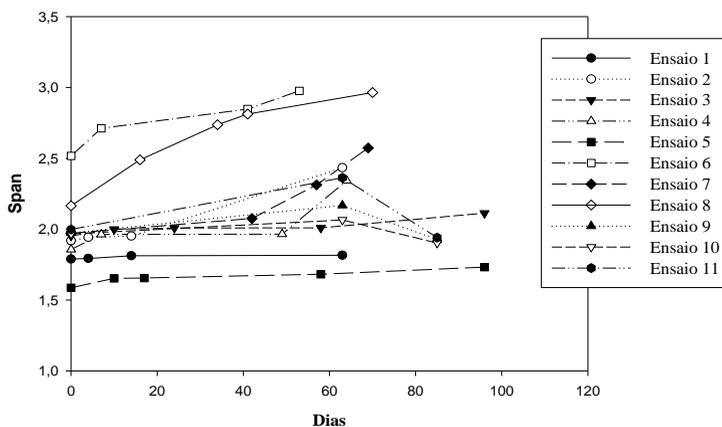


4.4. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

4.4.1. Emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas

A estabilidade das emulsões foi determinada pelo monitoramento da distribuição do tamanho das gotas (*span*) e o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) durante um período de até 100 dias. As Figuras 25 e 26 apresentam a evolução destes parâmetros ao longo do tempo de estocagem das emulsões. Os valores de *span*, para todos os ensaios, ficaram entre 1,5 e 3, sendo que, os ensaios 1 e 5 resultaram nos menores valores para essa resposta. Esse fato é importante porque uma distribuição de tamanho de gota mais estreita tende a reduzir a possibilidade de haver algum mecanismo de desestabilização e melhora as características organolépticas do produto. Além disso, uma distribuição estreita também reduz a possibilidade de haver coalescência e envelhecimento de Ostwald (MCCLEMENTS, 2007, JOSCELYNE, 2000, CHARCOSSET, 2009).

Figura 25: Evolução do *span* com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membranas cerâmica de 0,2 μm e empregando Tween 80 como surfactante.



O tamanho médio das gotas e a curva de distribuição de tamanho fornecem um indicativo dos possíveis mecanismos de desestabilização da emulsão, por isso a importância desta determinação. Gotas grandes tendem a sofrer flotação/sedimentação. Gotas muito pequenas tornam o sistema instável por causa da sua elevada área, que se traduz em elevada energia do sistema, aumentando a probabilidade de haver coalescência. Por último, gotas de tamanhos dispersos favorecem a ocorrência de envelhecimento de Ostwald (MCCLEMENTS, 2007).

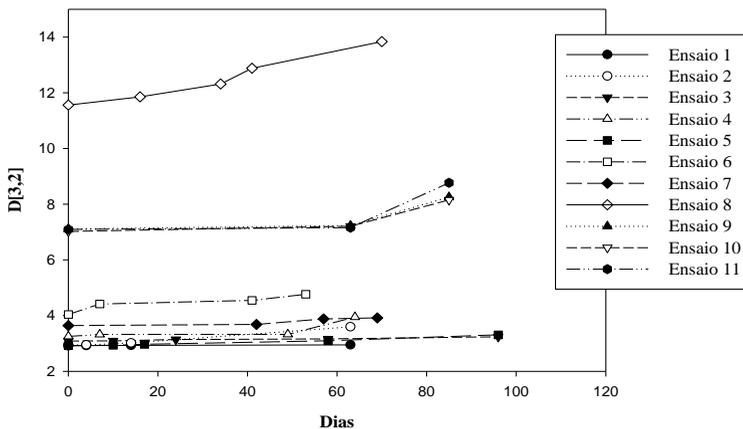
Segundo Almeida (2012), a previsão da estabilidade antes de produzir uma emulsão seria um ganho à indústria, já que esta seria determinada pela sua microestrutura, monitorada através das propriedades físico-químicas, garantindo a segurança e qualidade do produto.

Simon (1999) produziu emulsões óleo/água com membranas cerâmicas, utilizando como fase contínua leite e fase dispersa óleo vegetal. Experiências preliminares mostraram que as amostras de emulsão eram estáveis no que diz respeito à agregação e/ou a coalescência durante um período de pelo menos quatro dias.

A Figura 26, apresenta os valores para o $D_{3,2}$ para os 11 ensaios. Observa-se que todas as condições fornecem emulsões com boa estabilidade à exceção do ensaio 8, no qual todos os parâmetros estavam

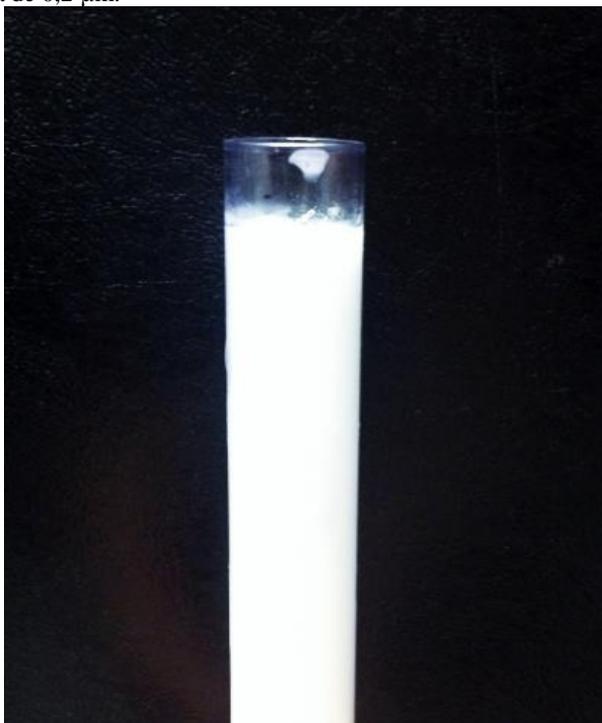
no nível inferior (Tabela 10). Neste ensaio se observa o aumento gradual do $D_{3,2}$ e do *span* com o tempo. Vladislavljevic et al., (2004) comentaram que apenas emulsões polidispersas podem ser obtidas utilizando uma membrana cerâmica.

Figura 26: Evolução de $D_{3,2}$ com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membrana cerâmica de $0,2 \mu\text{m}$ e empregando Tween 80 como surfactante.



Para os pontos centrais, sendo eles, os ensaios 9, 10 e 11, os resultados obtidos ficaram próximos a $7 \mu\text{m}$ para o $D_{3,2}$, com uma tendência à desestabilização (separação de fases) a partir de 60 dias. É importante destacar os ensaios 3 e 5, nos quais não ocorreu separação de fases até 96 dias de acompanhamento da emulsão. Vale salientar que a emulsão obtida com as condições do ensaio 5, mesmo após 240 dias, ainda se manteve estável visualmente, não se observando a separação de fases. Esta mesma emulsão foi a que apresentou o menor valor para o *span* e foi a mais estável de todas as emulsões obtidas com a membrana com menor tamanho de poros ($0,2 \mu\text{m}$) e Tween 80 (Figura 27).

Figura 27: Aparência da emulsão obtidas com as condições do ensaio 5 e membrana de 0,2 μm .



As micro-emulsões são sistemas bastante diferentes, nos quais não há de fato formação de uma fase oleosa, já que o óleo se localiza entre as moléculas de surfactante nas micelas, e, por isso, são ditas termodinamicamente estáveis (ALMEIDA, 2012).

As Figuras 28 e 29 apresentam a variação do *span* e $D_{3,2}$ com o tempo de estocagem das emulsões produzidas com a membrana de 0,8 μm , respectivamente. Observa-se que a amplitude de distribuição das gotas (*span*) ficou entre 1,5 e 7, sendo que esses valores foram maiores do que os obtidos para a membrana de 0,2 μm (1,5-3). Tamanhos médio de gotas (para o $D_{3,2}$) entre 4 e 15 μm foram obtidos, o que já era esperado devido ao tamanho de poros da membrana, conforme comentado anteriormente. Verifica-se que é evidente a menor estabilidade destas emulsões, quando comparadas àquelas obtidas com a membrana de menor tamanho de poros. Alguns ensaios apresentaram grandes variações com o passar dos dias, resultado da menor estabilidade das emulsões.

Novamente chama a atenção a emulsão obtida com as condições do ensaio 8 (todos os parâmetros no nível inferior) que apresentou um destacado aumento do *span*. Neste caso, a condição 5 também apresentou acentuada instabilidade, provando novamente que o tamanho de poros é uma variável significativa na emulsificação com membranas e apresenta interação com os demais parâmetros estudados.

A relação do tamanho de gotas e tamanho de poro é um parâmetro que já foi citado por outros autores. No presente trabalho se obteve altas razões entre o tamanho de gota e tamanho de poro para a membrana de 0,2 μm (14,5 a 57,8), e relações mais baixas para a membrana de 0,8 μm (6,7 a 30,2), mostrando que há uma maior coalescência no sistema com menor tamanho de poros.

Vladisavjevic et al. (2002), mostraram que os valores encontrados para o tamanho médio das gotas foram 3,5 vezes maiores que os tamanhos dos poros, utilizando emulsificação por membranas Shirasu Porous Glass (SPG) com tamanho de poros na faixa de 0,4-6,6 μm , e utilizando como fase dispersa o óleo de colza e Tween 80 como emulsificante. Vários autores demonstraram que o diâmetro médio das gotículas, d_d , aumenta com o diâmetro dos poros médio da membrana, d_p , por uma relação linear, em determinadas condições de ensaio:

$$d_d = c \cdot d_p \quad (7)$$

Sendo c uma constante.

Figura 28: Evolução *span* com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membranas cerâmica de 0,8 μm e empregando Tween 80 como surfactante.

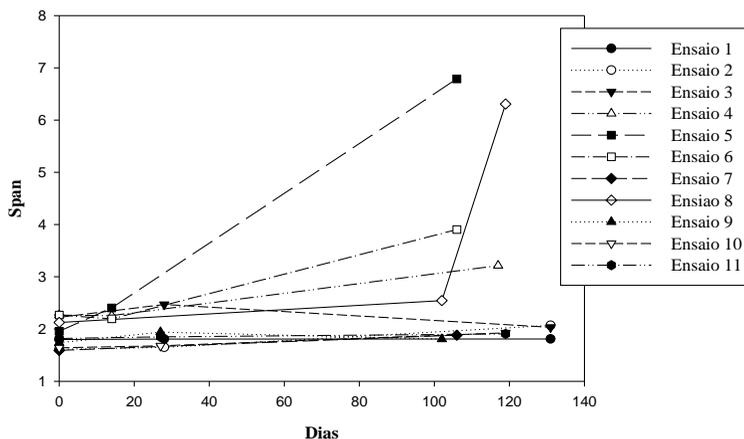
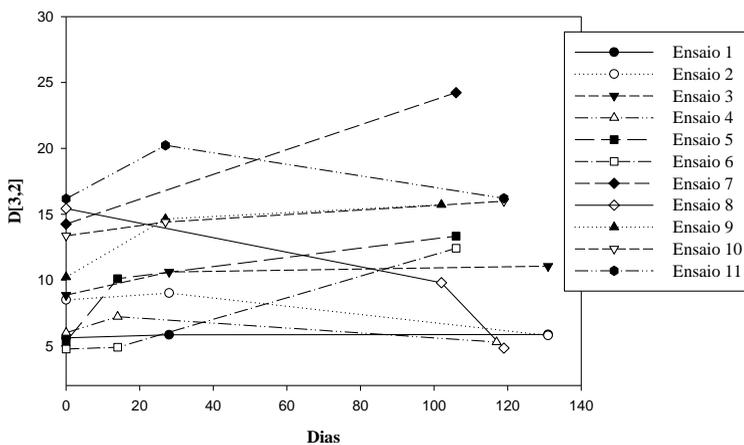


Figura 29: Evolução de $D_{3,2}$ com o tempo de estocagem para emulsões produzidas com membranas cerâmica de 0,8 μm e empregando Tween 80 como surfactante.



Entre os diferentes tipos de membranas de microfiltração que têm sido empregados em emulsificação com membrana destaca-se a membrana de vidro poroso Shirasu Porous Glass (SPG). Segundo

Charcosset (2004), para membranas SPG os valores de c variam tipicamente de 2 a 10. Este intervalo foi explicado por diferenças nas condições de operação, e pelo tipo de membrana utilizada SPG (OMI, 1996). Esta membrana tem uma distribuição de tamanho de poros estreita e uma alta resistência mecânica que lhe confere propriedades adequadas para emulsificação com membranas (CHARCOSSET, 2004). Para as membranas que não de SPG, os valores relatados para c são mais elevados, normalmente entre 3 e 50. Dessa forma, pode-se dizer que os resultados obtidos no presente estudo estão dentro da faixa relatada pela literatura, sendo que o valor de c para a membrana de 0,2 μm foi de aproximadamente 36, e 18 para a membrana de 0,8 μm .

Outros autores utilizando emulsificação direta e diferentes tamanhos de poros obtiveram resultados distintos. De acordo com Vladislavjevic (2002), a extensão da distribuição de tamanho de gotas (*span*) de 0,26-0,45 foi muito menor para membranas SPG que o relatado para as membranas cerâmicas. Para este caso, as emulsões O/A foram preparadas com óleo vegetal (fase dispersa) e 2% de Tween 80 dissolvidos em água desmineralizada (fase contínua).

Vladislavjevic et al. (2004) compararam a distribuição de tamanho de gotas obtidas com membranas SPG e membranas cerâmicas com uma camada de revestimento. A distribuição de tamanho de gotas foi influenciada negativamente pela estrutura da camada de revestimento. Membranas cerâmicas sem uma segunda camada ativa de filtro foram utilizadas para a preparação de emulsões, o tamanho da gota foi então, influenciado pelo tamanho dos poros da membrana cerâmica (SCHERZE et al., 2005).

Membranas SPG foram utilizadas com sucesso para a produção de emulsões O/A, com o intervalo do tamanho da distribuição de gotas (*span* 0,26-0,59). Para o mesmo tamanho de poro (0,8 μm) e sob as mesmas condições experimentais, utilizando como fase dispersa óleo de colza, a distribuição do tamanho das gotas foi mais estreita nas emulsões preparadas usando a SPG do que membrana $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A proporção real de poros ativos também foi maior para esta membrana, devido à menor espessura da camada ativa (VLADISAVLJEVIC et al., 2004).

4.4.2. Emulsões produzidas pelo método convencional

Segundo Gijsbertsen (2004), tanto a média do tamanho da gota e a distribuição do tamanho são propriedades muito importantes, uma vez que determinam a estabilidade da emulsão e suas propriedades para as utilizações pretendidas. Para produção em grande escala de emulsão os métodos mais comumente empregados são baseados em técnicas destinadas a estabelecer um regime turbulento (vórtices turbulentos) em misturas de líquidos. De acordo com as técnicas conhecidas, o tamanho das gotas, para um dos líquidos imiscíveis, é determinado principalmente pelo tamanho dos vórtices turbulentos e os tempos de exposição. No entanto, estes fluxos turbulentos não podem ser controlados ou gerados de modo uniforme na mistura.

As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados para as quatro emulsões produzidas pelo método convencional, rotor extrator *Ultra-Turrax*[®]. Quatro ensaios foram preparados, sendo que, para os ensaios 1 e 2 utilizou-se 10 % de óleo e 1% e 4% de Tween 80, respectivamente. Para os ensaios 3 e 4, a concentração de óleo foi de 20% e a concentração de Tween 80 foi de 4% e 1%. Pode-se observar que os valores obtidos para o *span* situaram-se entre 1,8 e 3. Quando comparados os ensaios realizados com as mesmas variáveis, observa que não houve uma grande diferença nos valores obtidos para o *span* (1,7-2,7) para as emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas. Dowding et al., (2001) em sua pesquisa descobriram que a distribuição do tamanho de gotas obtida por emulsificação com membrana foi menor do que a obtida por meio de agitação.

Os tamanhos médios das gotas ($D_{3,2}$) situou-se entre 3,5 μm e 5,5 μm . Segundo Almeida (2012), a homogeneização é eficaz quando os perfis de escoamento horizontal e vertical distribuírem os líquidos uniformemente por todo o vaso, o que pode ser facilitado pela fixação de chicanas nas paredes internas do vaso. O design do agitador também determina a eficiência do processo de homogeneização; um número de diferentes tipos está disponível para diferentes situações (por exemplo, lâminas, hélices e turbinas). Normalmente, as gotas produzidas por um homogeneizador de alta velocidade atingem um diâmetro de aproximadamente 2 μm a 10 μm . No caso da emulsificação com membrana, somente a membrana de 0,2 μm produziu emulsões com tamanho médio de gotas menores que os das emulsões obtidas em *Ultra-Turrax*[®], comprovando a eficiência do processo de emulsificação com membranas.

Figura 30: Resultados para o *span* das emulsões produzidas pelo método convencional.

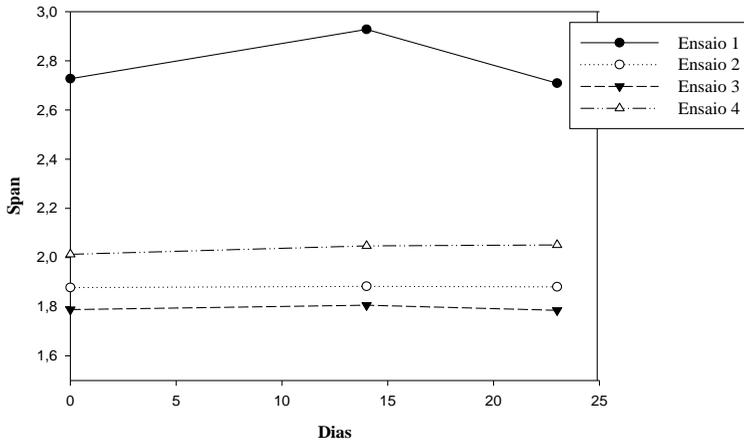
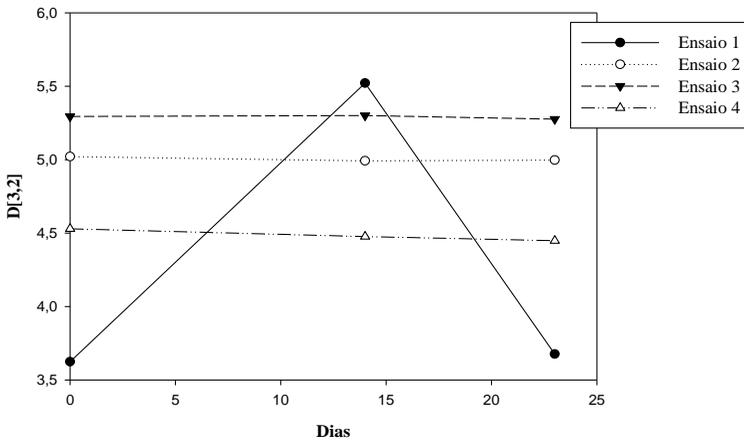


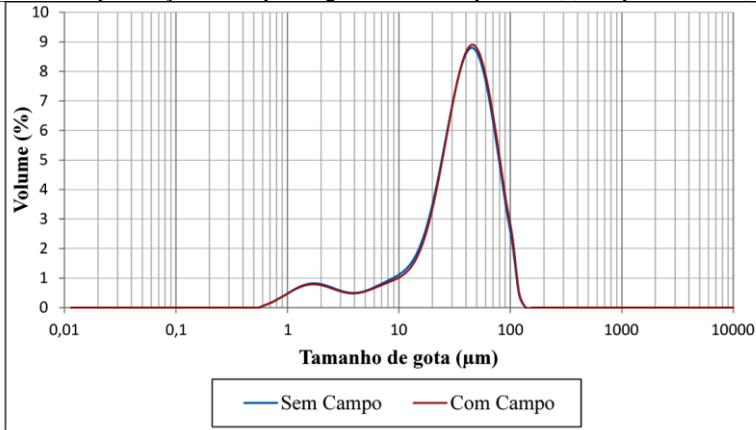
Figura 31: Resultados para o D_{32} das emulsões produzidas pelo método convencional.



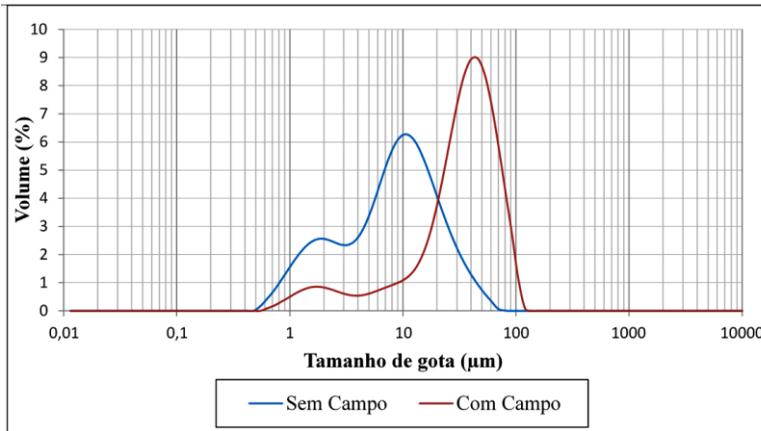
4.4.3. Emulsões produzidas com e sem campo magnético

Na Figura 32 se observam as curvas de distribuição para as emulsões produzidas sem e com campo magnético, utilizando as condições do ensaio 5 para a membrana de $0,8 \mu\text{m}$, ou seja, pressão (2 bar), concentração de surfactante (1%), concentração de óleo (20%) de óleo e velocidade tangencial de $0,24 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. No tempo zero, as curvas apresentam semelhanças, conforme Figura 30(a). Entretanto, após 83 dias de armazenamento (Figura 30(b)) as emulsões apresentaram comportamentos diferentes, a curva em azul representa a curva da distribuição das gotas para a emulsão sem campo magnético. A curva em vermelho mostra a distribuição de tamanho de gotas para a emulsão produzida com campo magnético, na qual se percebe claramente que após 83 dias de armazenamento, a emulsão apresenta o mesmo comportamento do que no tempo zero. Pode-se dizer que o processo com campo magnético contribuiu de forma positiva para o aumento da estabilidade da emulsão, mantendo o tamanho das gotas e a amplitude da distribuição constante.

Figura 32: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões preparadas na ausência e na presença de campo magnético no tempo zero (a), e após 83 dias (b).



(a)



(b)

As Figuras 33 e 34 apresentaram as variações para o *span* e para o $D_{3,2}$ com o tempo, para as emulsões preparadas na ausência e na presença de campo magnético. É nítido o resultado obtido para a emulsão preparada na presença do campo magnético. Os valores tanto para o *span* quanto para o $D_{3,2}$ permaneceram constantes quando comparados com a

emulsão preparada na ausência de campo magnético. Esta última já se mostra instável após 60 dias, já apresentando separação de fases, enquanto a emulsão magnetizada continua estável no período investigado.

Figura 33: *Span* para as emulsões preparadas na presença e na ausência de campo magnético para membrana de 0,8 μm .

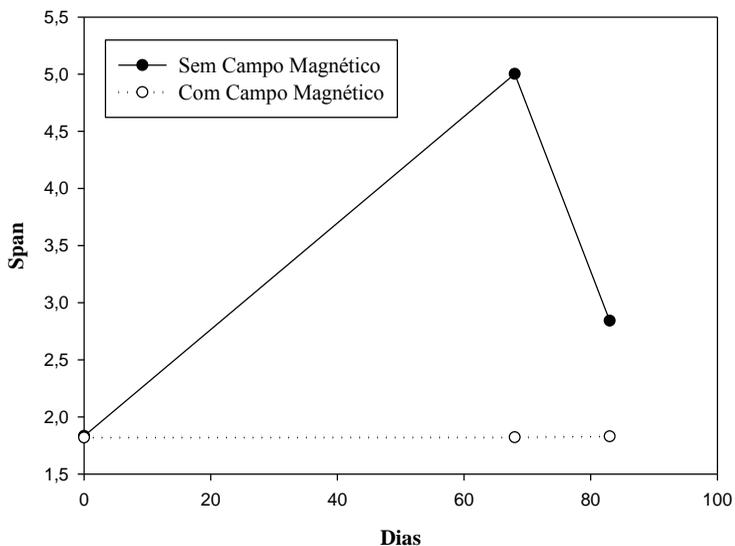
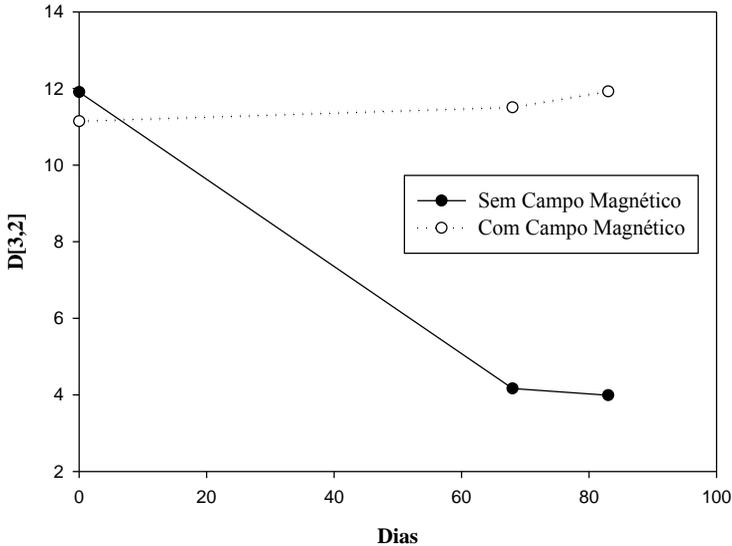


Figura 34: $D_{3,2}$ para as emulsões preparadas na presença e na ausência de campo magnético com a membrana de 0,8 μm .



A Figura 35 mostra as fotomicrografias das emulsões apresentadas na Figura 33. Nas imagens pode-se observar a estrutura e a formação das gotas na emulsão com aumento de 5X. Observa-se que as emulsões preparadas sem e com campo magnético apresentaram gotas no formato de esferas logo após o preparo, sendo ideal para manter a estabilidade durante um tempo maior. É possível constatar a maior estabilidade da emulsão, cuja fase contínua foi exposta ao campo magnético, já que esta mantém a mesma aparência após o tempo de estocagem, enquanto a emulsão preparada sem o campo se desestabiliza após a estocagem, apresentando gotas grandes e em formato não esférico.

A Figura 36 mostra a diferença visual entre as emulsões e a separação de fase, já visível na emulsão preparada com solução não magnetizada.

Para melhor visualizar as microestruturas das emulsões produzidas sem e com campo magnético, optou-se em utilizar uma lente objetiva com aumento de 10X em 3D. A Figura 37(a) apresenta a emulsão sem campo magnético, na qual pode-se visualizar gotas polidispersas e separação de fase. A Figura 37(b) apresenta a emulsão produzida após

ação do campo magnético, com gotas uniformes e uma única fase. Ambas imagens foram feitas após 83 dias de armazenamento.

Figura 35: Emulsões produzidas pelo método de emulsificação com membranas: (a) sem campo magnético no tempo zero, (b) sem campo magnético após 83 dias, (c) com campo magnético no tempo zero, (d) com campo magnético após 83 dias, utilizando lentes objetivas com aumento de 5X.

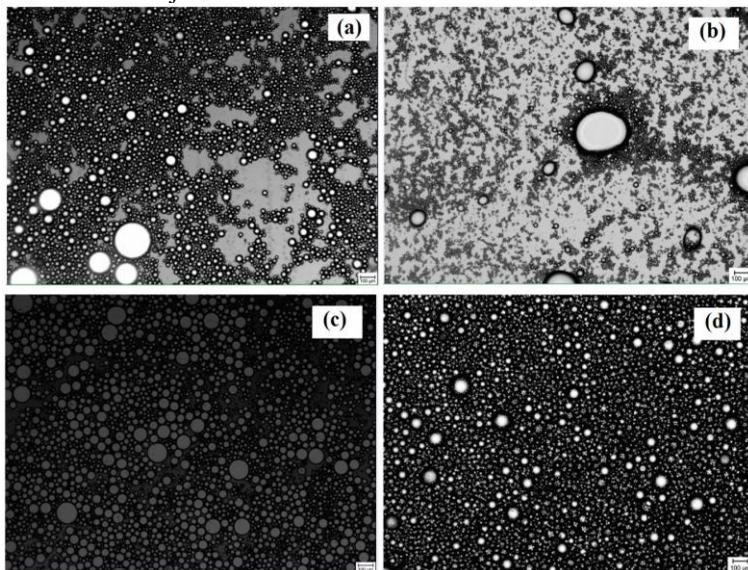


Figura 36: Emulsão com campo e sem campo magnético, após 83 dias de armazenamento.

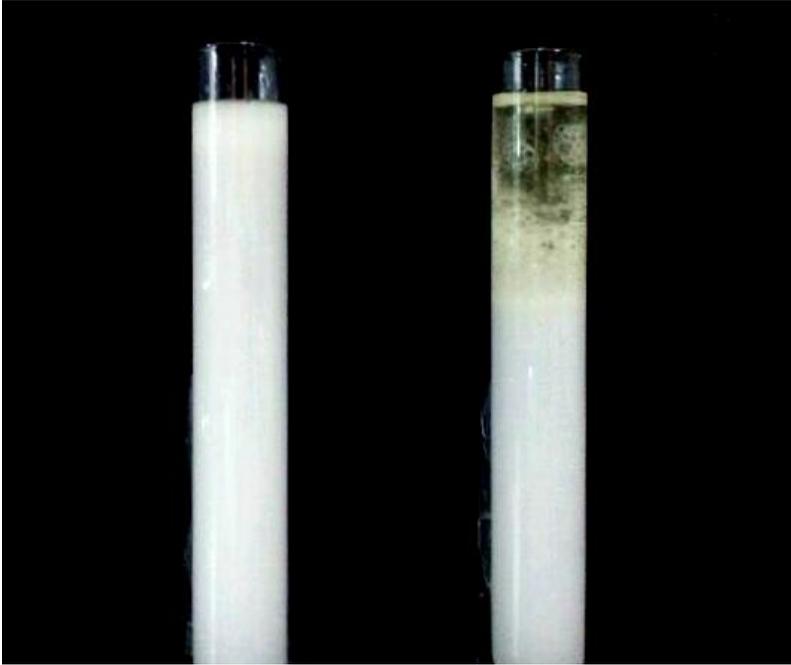
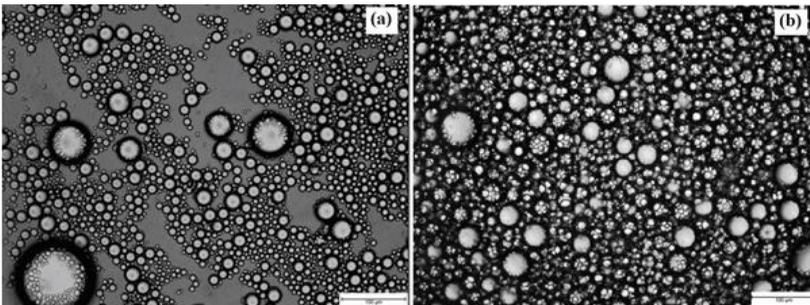


Figura 37: Imagens em 3D das emulsões O/A após 83 dias de armazenamento: (a) sem campo magnético, (b) com campo magnético, utilizando lentes objetivas com aumento de 10X.



5. CONCLUSÕES

Membranas cerâmicas micro-porosas de tamanho médio de poros 0,2 μm e 0,8 μm foram utilizadas com sucesso para a produção de emulsões de óleo de girassol em água com tamanho médios de gotas variando de 2,9 μm a 11,6 μm , para a membrana de 0,2 μm ; e de 4,8 a 16,2 μm para a membrana de 0,8 μm . As amplitudes das distribuições (*span*) variaram de 1,59 a 2,52 para a membrana de 0,2 μm , e de 1,59 a 2,27 para a membrana de 0,8.

O presente estudo demonstrou que o tamanho das gotas é muito dependente do tamanho dos poros da membrana, da pressão, da concentração de óleo, do surfactante e da velocidade tangencial. No entanto, o efeito dos parâmetros de preparo da emulsão apresenta interação com o tamanho de poros da membrana. Quando o tamanho de poros aumenta, a importância desses parâmetros também aumenta.

Quanto à estabilidade das emulsões, pode-se dizer que as emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm são mais estáveis que aquelas obtidas com a membrana de 0,8 μm .

A comparação da emulsificação com membranas com a emulsificação por homogeneização em *Ultra-turrax* mostrou que o processo de emulsificação com membranas resulta em emulsões com características semelhantes e, dependendo das condições de preparo, com menor tamanho médio de gotas.

O processo de emulsificação com membranas utilizando campo magnético mostrou ser promissor, levando ao aumento da estabilidade da emulsão durante a estocagem. Vale ressaltar, que estudos mais aprofundados devem ser feitos para melhores elucidação deste efeito.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento da adição de antioxidantes nas emulsões;
- Adição de conservantes;
- Determinar os parâmetros físico-químicos (pH, acidez) das emulsões;
- Realizar o estudo da indução magnética utilizando campo magnético invertido;
- Testar o preparo de emulsões sem surfactantes utilizando somente indução magnética;
- Utilizar o processo de produção de emulsões em modo contínuo;
- Testar membranas com diferentes tamanhos de poro e materiais;

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley & Sons. 1976.

AGUIAR, R. H. *Avaliação de girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou extração de óleo*. 2001. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)- Faculdade de Engenharia Agrícola, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campina, Campinas.

ALMEIDA, T. C. A. *Avaliação da estabilidade de emulsões concentradas em bebidas*. 2012. 121f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6234: **Determinação da tensão interfacial de óleo água**, ABNT, 1965.

BONTORIM, G. (2009). *Estudo de Estabilidade de Emulsão Cosmética Utilizando Reologia e Técnicas Convencionais de Análise*. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Química. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

CHARCOSSET, C.; LIMAYEM, I.; FESSI, H. The membrane emulsification process—A review. **Journal Chem Tech Biotech** 79:209–218, 2004.

CHENG, C.J.; CHU, L.Y.; ZHANG, J.; ZHOU, M.Y. Preparation of monodisperse poly (N-isopropylacrylamide) microspheres and microcapsules via Shirasu-porous-glass membrane emulsification. **Desalination** 234:184–194, 2008.

DALGLEISH, D.G.; SRINIVASAN, M.; SINGH, H. Surface properties of oil-in-water emulsion droplets containing casein and tween 60. **Journal Agric Food Chem** 43:2351–2355, 1995.

DICKINSON, E.; HUNT, J. A.; DALGLEISH, D. G. Competitive adsorption of phosvitin with milk proteins in oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, 4, 403–414, 1991.

DICKINSON, E.; SEMENOVA, M.; ANTIPOVA, A.S.; PELAN, E.G. Effect of high-methoxy pectin on properties of casein stabilized emulsions. **Food Hydrocolloids** 12:425–432. 1997.

DICKINSON, E. Structure and composition of adsorbed protein layers and the relationship to emulsion stability. **Journal Chem Soc Faraday Trans** 88:2973–2983, 1992.

Dowding, P.J., Goodwin, J.W., Vincent, B., 2001. Production of porous suspension polymer beads with a narrow size distribution using a cross-flow membrane and a continuous tubular reactor. **Coll. Surf. A** 180, 301–309.

EMBRAPA. Tecnologias da produção de girassol. Disponível em: http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=54. Acesso em: 20 de janeiro de 2014.

FERNANDEZ, P. et al.; Nanoemulsions formation by emulsions phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 251, p. 53-58, 2004.

FRIBERG, S.; LARSSON, K.; SJOBLM, J. **Food emulsions**. 4 ed. New York: Marcel Dekker; 2004.

GABRIELLI, C., JAOUHARI, R., MAURIN, G., KEDDAM, M. Magnetic water treatment for scale prevention. **Water Res.** 35 (13), 3249–3259, 2001.

GUZEY, D.; MCCLEMENTS, D.J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. **Advances in Colloid and Interface Science**, 128:227, 248, 2006.

GUTIERREZ, G.; RAYNER, M.; DEJMEK, P. Production of vegetable oil in milk emulsions using membrane emulsification. **Desalination**, 245(1-3):631{638, SEP 15 2009. Engineering with Membranes 2008 Conference, Algarve, PORTUGAL, MAY 25-28, 2008.

GIJSBERTSEN, A.J.; PADT, A. VAN DER.; BOOM, R.M. Status of crossflow membrane emulsification and outlook for industrial application, **Journal Membrane Science**. 230 (2004) 149–159.

JING, W.; WU, J.; JIN, W.; XING, W., XU, N. Monodispersed W/O emulsion prepared by hydrophilic ceramic membrane emulsification. **Desalination**. 191:219–222. 2006.

JOSCELYNE, S.M.; TRAGARDH, G. Membrane emulsification—A literature review. **Journal Membrane Science**. 169:107–117. 2000.

JOSCELYNE, S.; TRAGARDH, M. G. Food emulsions using membrane emulsification: Conditions for producing small droplets. **Journal Food Eng** 39:59–64, 1999.

LUCA de G.; SINDONA, A.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. Quantitative analysis of coupling effects in cross-flow membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 229(1-2):199 {209, 2004}.

LUCA de G, FRANCESCO P. Di M.; RENZO, Di A. Droplet detachment in cross-flow membrane emulsification: Comparison among torque- and force-based models. **Journal of Membrane Science**, 2008.

KATOH, R.; ASANO, Y.; FURUYA, A.; SOTOYAMA, K.; TOMITA, M.; OKONOGI, S. Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system 2. Conditions for preparation of W/O food emulsions using a membrane emulsification system, *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi* 44 (1997) 44–49.

KATOH, R.; ASANO, Y.; FURUYA, A.; SOTOYAMA, K.; TOMITA, M.; OKONOGI, S. Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system 3. A method of preventing dispersed droplets from crushing using a membrane emulsification system, *Nippon*.

KATOH, R.; ASANO, Y.; FURUYA, A.; SOTOYAMA, K., M. Tomita, Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system, **Journal Membrane Science**. 113 (1996) 131–135.

KIM, H. C.; BURGESS, D. J. "Prediction of interfacial tension between oil mixtures and water". **Journal of Colloid and Interface Science**, 2001, 241, 509.

MATOS, M.; SUÁREZ, M.A.; GUTIÉRREZ, G.; COCA, J.; PAZOS, C. Emulsification with microfiltration ceramic membranes: A different approach to droplet formation mechanism. **Journal of Membrane Science**. 444 (2013) 345–358.

MCCLEMENTS, D.J., DECKER, E.A. WEISS, J. Emulsion-Based Delivery Systems for Lipophilic Bioactive Components. **Journal of Food Science**, v. 72, n.8, p.R109-R124. 2007.

MCCLEMENTS, D.J. Food emulsions: principles, practice, and techniques. **CRC series in contemporary food science**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2004.

MULVIHILL, D. M. Production, functional properties and utilization of milk protein products. In P. F. Fox (Ed.), **Advanced Dairy Chemistry – 1. Proteins** (pp. 369–405). London: Elsevier Applied Science, 1992.

MUSCHIOLIK, G.; DRÄGER, S. Emulsions bildung mittels mikro poros en Glas, **Deutsche Milchwirtschaft**. 46 (19) (1995) 1041–1048.

MUCSIOLIK, G.; DRÄGER, S.; SCHERZE, I.; RAWEL, H.M.; STANG, M. Protein-stabilized emulsions prepared by the micro-porous glass method, in: E. Dickinson (Ed.), **Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, pp. 393–400.

NEVEDROV, A.V., USHAKOV, G.V. A comparative analysis of physical methods for water treatment to reduce scale formation. **Therm. Eng.** 50, 944–947, 2003.

NAKASHIMA, T.; SHIMIZU M.; KUKIZAKI, M. Membrane emulsification by microporous glass. **Key Eng Mater** 61/ 62:513–516, 1991.

NAKASHIMA, T.; SHIMIZU, M.; KUKIZAKI, M. Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications, *Drug Delivery* 45 (2000) 47–56. U. Lambrich, H. Schubert, Emulsification using microporous systems, **Journal Membrane Science**. 257 (2005) 76–84.

NAZIR, K. SCHOREN; BOOM, R. Premix emulsification: A review. **Journal of Membrane Science**, 362(1-2):1{11, 2010.

OKONOGI, S.; KATO, R.; ASANO, Y.; YUGUCHI, H.; KUMAZAWA, R.; SOTOYAMA, K.; TAKAHASHI, K.; FUJOMOTO, M.. Morinaga Milk Industry Co Ltd., Methods for producing emulsions, low-fat spread and oil in water in oil type spread, US Patent 5,279,847 (1994).

OMI, S., 1996. Preparation of monodisperse microspheres using the Shirasu porous glass emulsification technique. **Coll. Surf. A** 109, 97–107.

OMI, S., Ma, G.H., Nagai, M., 2000. Membrane emulsification – a versatile tool for the synthesis of polymeric microspheres. **Macromol. Symp.** 151, 319–330.

PENG, S. J.; WILLIAMS, R.A. Controlled production of emulsions using a crossflow membrane: Part I: Droplet formation from a single pore. **Trans Inst Chem Eng** 76:894–90, 1998.

JOSCELYNE, S. M.; GUN, T. Membrane emulsification: a literature review. **Journal of Membrane Science**, 169(1):107} 117, 2000.

SCHRÖDER, O.; BEHREND, V.; SCHUBERT, H.. Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous ceramic membranes, **Journal Colloid Interface Science**. 202 (1998) 334–340.

RAYNER, M.; TRÄGARDH, G.; TRÄGARDH, C.; DEJMEK, P. Using the surface evolver to model droplet formation processes in membrane emulsification, **Journal Colloid Interface Science**. 279 (2004) 175–185.

SHAW, D. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London: Butterworth & Co. 1980.

SOTOYAMA, K.; ASANO, Y.; ILHARA, K.; TAKAHASHI, K.; DOI, K. Preparation of W/O food product emulsions by the membrane emulsification method and assessment of stability, *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 45 (4) (1998) 253–260.

SCHUBERT, H. Advances in the production of food emulsions, in: *Proceedings of Engineering and Food at ICEF 7, ICEF-Conference*, Academic Press, Brighton, 1997, AA82–AA87.

SCHUBERT, H.; SCHRÖDER, V. Mechanical processes with minimum energy input 1. Emulsions, in: *Proceedings of 4th EFFast-Conference*, Köln, Germany, 6–9 November 1996

SCHUBERT, H.; ARMBRUSTER, H. Principals of formation and stability of emulsions, *Int. Chem. Eng.* 32 (1992) 14.

SCHRÖDER, V.; SCHUBERT, H. Production of emulsions using microporous ceramic membranes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 152 (1999) 103–109.

SCHRÖDER, V.; SCHUBERT, H. Emulsification using microporous, ceramic membranes, in: *Proceedings of the First European Congress on Chemical Engineering (ECCE 1)*, Florence, Italy, 4–7 May 1997, pp. 2491–2494.

SCHRÖDER, V.; BEHREND, O.; SCHUBERT, H. Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous ceramic membranes, *Journal Colloid Interface Science*. 202 (1998) 334–340.

Sotoyama, K., Asano, Y., Ihara, K., Takahashi, K., Doi, 1999. Water/oil emulsions prepared by the membrane emulsification method and their stability. *J. Food Sci.* 64, 211–215

TADROS, T.; KESSELL, L. Stabilizing nanodispersions in personal care and cosmetic applications. **Cosmetics and Toiletries**, n. 119, p. 41-46, 2004.

VEDAVYASAN, C.V. Potential use of magnetic fields—a perspective. **Desalination**. 2001, 134, 105–108.

VLADISAVLJEVIC, G. T.; WILLIAMS, R. A. Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. **AD- VANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, 113(1):1 {20, 2005.

VLADISAVLJEVIC, G. T.; SCHUBERT, H. Preparation and analysis of oil in water emulsions with a narrow droplet size distribution using shirasu porous- glass (spg) membranes, (vol. 144, pg 167, 2002). 150(2):207 - 207, 2002.

VLADISAVLJEVIC, G.T.; WILLIAMS, R. A. Manufacture of large uniform droplets using rotating membrane emulsification. **Journal Colloid Interface Science** 299:396–402, 2006.

VLADISAVLJEVIC, G.T.; SHIMIZU, M.; NAKASHIMA, T. Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification, **Journal Membrane Science**. 244 (2004) 97–106.

WANG, Y., BABCHIN, A.J., CHERNYI, L.T.; CHOW, R. S.; SAWATZKY, R. P. Rapid onset of calcium carbonate crystallization under the influence of a magnetic field. **Elsevier Science**. 1997, 31 (2), 346–350.

WALSTRA, P.; SMULDERS, I. Making emulsions and foams: An overview. In E. Dickinson & B. Bergenstahl (Eds.), *Food colloids: Proteins, lipids and polysaccharides* (pp. 367–381). London: **The Royal Society of Chemistry**, 1997.

WILLIAMS, R.A.; PENG, S.J.; WHEELER, D.A.; MORLEY, N.C.; TAYLOR, D.; WHALLEY, M.; HOULDWORTH, D.W. Controlled

production of emulsions using a crossflow membrane Part II. Industrial scale manufacture, **Chem. Eng. Res. Des.** 76 A (8) (1998) 902–910.

YASUNO, M.; NAKAJIMA, M.; IWAMOTO, S.; MARUYAMA, T.; SUGIURA, S.; KOBAYASHI, I.; SHONO, A.; SATOH, K.

Visualization and characterization of SPG membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 210:29–37. 2002.

YE, A.; SINGH, H. Influence of calcium chloride addition on the properties of emulsions stabilized by whey protein concentrate. **Food Hydrocolloids**, 2000.

ZHOU; QJNG-ZHU; UANG-HUI MA; ZHI-GUO SU. Effect of membrane parameters on the size and uniformity in preparing agarose beads by premix membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 326(2):694 {700, JAN 20 2009.

ZHOU, Q. Z.; WANG, L. Y.; MA, G. H.; SU, Z. G. Multi-stage premix membrane emulsification for preparation of agarose micro beads with uniform size, **Journal of Membrane Science**. 322 (2008) 98–104.

ZHOU, Q. Z.; WANG, L. Y.; MA, G. H.; SU, Z. G. Preparation of Uniform-sized agarose beads by microporous membrane emulsification technique, **Journal Colloid Interface Science**. 311 (2007) 118–127.

APÊNDICE

Apêndice A

Figura 1: Foto do equipamento utilizado para medir a densidade das soluções aquosas e do óleo.

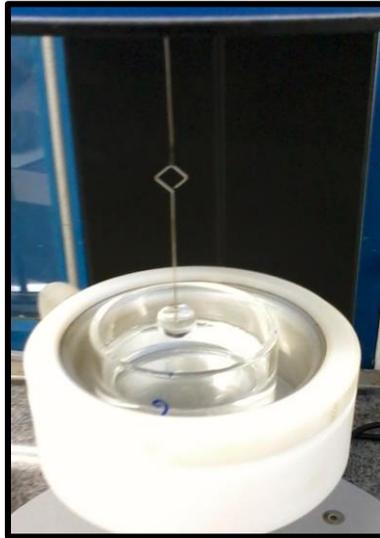
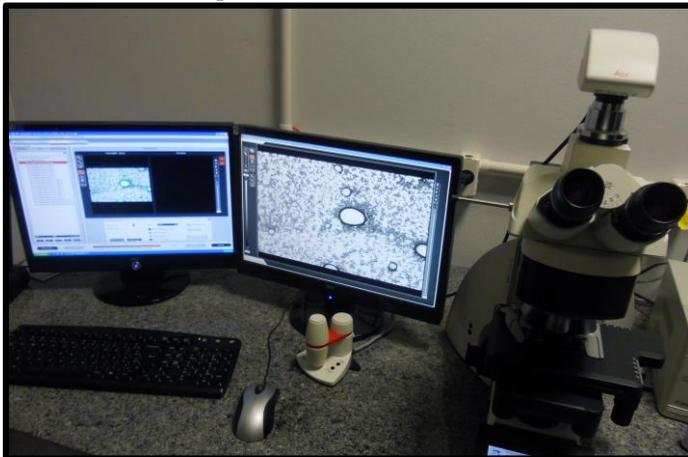


Figura 2: Foto do microscópio de fluorescência.



Apêndice B

Figura 3: Viscosidade para a fase contínua contendo 2,5% de Tween 80.

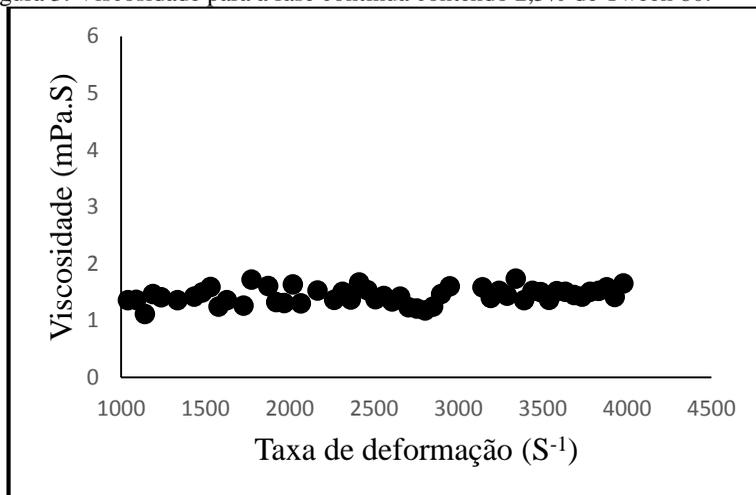


Figura 4: Viscosidade para a fase contínua contendo 4% de Tween 80.

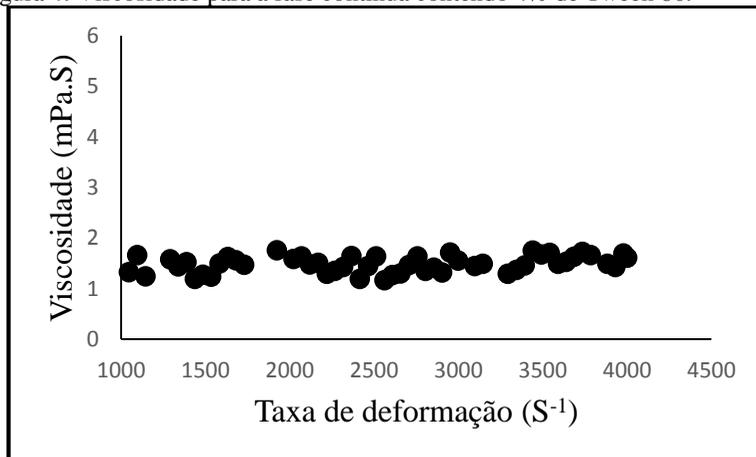


Figura 5: Comportamento Newtoniano para a fase contínua com 1% de Tween 80. As demais soluções analisadas também apresentaram o mesmo comportamento.

