

Douglas Rodrigues dos Reis

**EMULSIFICAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE MENTA
(*MENTHA SPICATA*) UTILIZANDO MEMBRANAS
CERÂMICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coorientadores: Prof^a. Dr^a. Elenara Lemos Senna
Dr. Guilherme Zin

Florianópolis

2019

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

Reis, Douglas Rodrigues
EMULSIFICAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE MENTA (MENTHA
SPICATA) UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS / Douglas
Rodrigues Reis ; orientador, Marco Di Luccio,
coorientadora, Elenara M. T. Lemos Senna,
coorientador, Guilherme Zin, 2019.
107 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Engenharia de
Alimentos. 3. Emulsificação por membranas. 4. óleo
de menta . 5. Premix. I. Di Luccio, Marco. II.
Lemos Senna, Elenara M. T.. III. Zin, Guilherme IV.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V. Título.

**“EMULSIFICAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE MENTA
(*Mentha spicata*) UTILIZANDO MEMBRANAS
CERÂMICAS”**

Por

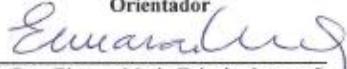
Douglas Rodrigues dos Reis

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Marco Di Luccio

Orientador



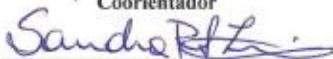
Prof. Dra. Elenara Maria Teixeira Lemos Serina

Coorientadora



Dr. Guilherme Zin

Coorientador



Prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira

Coordenadora

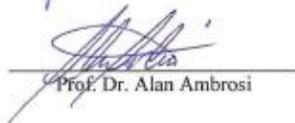
Banca Examinadora:



Dr. Guilherme Zin



Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes
Araújo



Prof. Dr. Alan Ambrosi

Florianópolis, 13 de março de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda a força e coragem a mim concedida.

Aos meus pais, Margarida e Leônidas, por todo amor e incentivo, pois sem eles eu nada seria.

A minha irmã, Vanessa, por todo companheirismo, apoio e compreensão.

A minha avó Maria e Tia Marília, por toda a preocupação e amor que sempre têm comigo.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Marco Di Luccio, por toda a amizade, confiança, incentivo e oportunidades que me possibilitou.

A minha Co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Elenara Lemos Senna, por toda atenção e confiança no decorrer do projeto.

Ao meu Co-orientador Dr. Guilherme Zin, que além de toda a ajuda, confiança e paciência que teve comigo, agradeço também por sua amizade e companheirismo que me proporcionou, acreditando em meu potencial, me guiando nos momentos difíceis.

Aos todos meus amigos Labsem pelo total apoio e auxílio nas horas em que mais precisei.

À Universidade Federal de Santa Catarina que proporcionou a oportunidade de realizar esta pós-graduação.

Por fim, a todos os professores e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

A utilização da tecnologia de emulsificação por membranas tem recebido grande esforço de pesquisa nos últimos anos devido ao controle no tamanho das gotas, reprodutibilidade, pressões de operação baixas a moderadas e baixo gasto energético quando comparado à métodos tradicionais de emulsificação como misturadores e sistemas rotor/estator. Com isso, o objetivo deste trabalho foi estudar a produção de emulsões óleo/água por meio de membranas cerâmicas utilizando o método *premix*. Neste estudo, o *premix*, formado pela leve agitação de 10% do óleo de menta (*Mentha spicata*), 89% de água deionizada e 1% de surfactantes, submetido a membranas cerâmicas com diferentes tamanhos de poro e diferenças de pressão entre os dois lados da membrana por meio de duas abordagens. A primeira abordagem foi o método *premix* convencional (PCV), no qual o *premix* é forçado a atravessar a membrana devido à diferença de pressão aplicada. Já a segunda abordagem foi uma modificação do método PCV, a qual foi nomeada de método *premix* ar forçado (PAF). Neste método uma corrente de ar flui no canal interno da membrana fazendo com que ocorra o cisalhamento precoce das gotas que permeiam a membrana. Os dois métodos de emulsificação, PCV e PAF, foram avaliados por meio do tamanho ($D_{4,3}$) e da dispersão de tamanho das gotas (*span*), bem como pela estabilidade das emulsões geradas. A influência do tamanho de poro das membranas (0,1, 0,2 e 0,8 μm) e a variação das condições operacionais como a diferença de pressão (2, 4, 6 e 8 bar) e vazão de ar forçada utilizada (0,011; 0,028; 0,039 m^3/s) foram estudados. Os resultados mostraram que ambos os métodos de emulsificação por membrana produziram emulsões de óleo de menta em água estáveis durante os 28 dias de análise, porém com características diferentes no que diz respeito ao tamanho e a dispersão das gotas. O aumento da pressão de operação (ΔP 8 bar) resultou na redução dos valores de *span* e no tamanho médio das gotas para todas as membranas e métodos avaliados. A variação da vazão de ar forçado não apresentou diferenças significativas nos valores de $D_{4,3}$ e *span*. O método PCV apresentou uma cremeação mais aparente com o passar do tempo devido ao acúmulo de gotas de maior tamanho na superfície da emulsão. Para emulsões obtidas com o método PAF a cremeação não foi tão visível devido à maior dispersão do tamanho das gotas. Todas as membranas apresentaram bons resultados, com destaque para a membrana de 0.2 μm que forneceu os menores valores de $D_{4,3}$ (1,8 e 1,1 μm) e *span* (1,0 e

1,5) para os métodos PCV e PAF, respectivamente. Por fim, ambos os métodos mostraram ser eficazes na produção de emulsões óleo de menta em água com todas as membranas utilizadas.

Palavras-chave: Emulsificação por membranas, óleo de menta, emulsões, *premix*, cerâmica, microfiltração

ABSTRACT

Membrane emulsification technology has received great research attention in the last years due to the control of the droplet size, reproducibility, use of low to moderate operational pressures and low energy demand compared to traditional methods such as mixers and rotor/stator systems. Thus, the aim of this work was to study the production of oil/water emulsions through ceramic membranes using the premix membrane emulsification. In this study, the premix, formed by coarse agitation of 10% mint oil (*Mentha spicata*), 89% deionized water and 1% surfactants, was submitted to ceramic membranes with different pore sizes and transmembrane pressures by using two approaches. The first approach was the conventional premix (CVP), in which the premix is forced through the membrane due to the pressure applied. The second approach was a modification of the CVP method, which was named as forced air premix method (FAP). In this method, an air stream is flowed through the inner channel of the ceramic membrane causing the shear of the oil droplets. The two emulsification methods, CVP and FAP, were evaluated by mean droplet size ($D_{4,3}$) and dispersion (span) and by emulsion stability. The influence of membrane pore size (0.1, 0.2 and 0.8 μm) and the variation of the operating conditions as transmembrane pressure (2, 4, 6, and 8 bar) and forced air flow rate (0.011, 0.028, 0.039 m^3/s) were evaluated. The results showed that both methods of membrane emulsification produced stable oil emulsions during the 28 days of analysis, but different sizes and dispersions of the droplets were observed. The increase in the operating pressure (ΔP 8 bar) resulted in the reduction of span values and droplet size for all membranes and methods evaluated. However, the variation of forced air flow did not present significant differences in the values of $D_{4,3}$ and span. The CVP method showed a more apparent creaming over time due to the accumulation of larger droplets on the surface of the emulsion. For emulsions obtained with the FAP method, the creaming was not too visible due to the greater dispersion of droplet size. All membranes presented good results, especially the 0.2 μm membrane that presented lower values of $D_{4,3}$ (1.8 and 1.1 μm) and span (1.0 and 1.5) for the CVP and FAP methods, respectively. Finally, both methods proved to be effective in the production of mint oil emulsions with all the tested membranes.

Keywords: Membrane emulsification, mint oil, emulsions, premix, ceramic, microfiltration

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCV – *Premix* convencional

PAF – *Premix* ar forçado

EM – Emulsificação por membrana

OE – Óleo essencial

EHL – Equilíbrio hidrofílico-lipofílico

CVP – *Conventional premix*

FAP – *Forced air premix*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura molecular da carvona.....	31
Figura 2: Representação das moléculas de surfactantes anfifílicas.....	24
Figura 3: Representação da estrutura molecular do Tween® 80	36
Figura 4: Representação da estrutura molecular do Span® 80	37
Figura 5: Representação esquemática dos principais mecanismos de instabilidade das emulsões	38
Figura 6: Proporção dos tipos de membranas utilizadas no processo de EM.....	41
Figura 7: Representação esquemática do processo de emulsificação direta (a) e <i>premix</i> (b).....	42
Figura 8: Representação do aparato experimental do método direto ...	23
Figura 9: Representação do aparato experimental do método <i>premix</i> .	45
Figura 10: Representação do aparato experimental do método PCV...	54
Figura 11: Representação do aparato experimental método PAF	55
Figura 12: Efeito emulsificante do PCV (a) e PAF (b) para membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm . Os sistemas foram operados a uma pressão efetiva de 6 bar e para o método PAF foi utilizada uma vazão de ar de 0,039 m^3/s	59
Figura 13: Representação do processo <i>premix</i> de emulsificação.....	61
Figura 14: Imagens de microscopia óptica e digital do <i>premix</i> (a) e das emulsões obtidas pelo método PCV - 0,1 μm (b), PAF - 0,1 μm (c), PCV - 0,2 μm (d), PAF - 0,2 μm (e), PCV - 0,8 μm (f) e PAF - 0,8 μm (g). Os sistemas foram operados a uma pressão efetiva de 6 bar e para o método PAF foi utilizada uma vazão de ar de 0,0039 m^3/s	63
Figura 15: Distribuição do tamanho de gotas e <i>span</i> em função da pressão aplicada (2, 4, 6, 8 bar) para os métodos PCV - 0,1 μm (a), PAF - 0,1 μm (b), PCV - 0,2 μm (c), PAF - 0,2 μm (d), PCV - 0,8 μm (e) e PAF - 0,8 μm (f). A emulsificação pelo método PAF foi operada com uma vazão de ar de 0,039 m^3/s	65
Figura 16: Distribuição do tamanho de gotas e <i>span</i> das emulsões produzidas pelo método PAF para as membranas com tamanho de poro de 0,1 μm (a), 0,2 μm (b) e 0,8 μm (c). As vazões de ar utilizadas foram de 0,011, 0,028 e 0,039 m^3/s com um ΔP de 8 bar	69
Figura 17: Distribuição do tamanho de gotas e <i>span</i> ao longo do tempo para os métodos PCV - 0,1 μm (a), PAF - 0,1 μm (b), PCV - 0,2 μm (c), PAF - 0,2 μm (d), PCV - 0,8 μm (e) e PAF - 0,8 μm (f). A	

emulsificação pelo método PAF foi operada com uma vazão de ar de 0,039 m ³ /s	72
Figura 18: Distribuição do tamanho de gotas e <i>span</i> ao longo do tempo para o método PAF utilizando a membrana com tamanho de poro 0,2 μm com 1% (a) e 3% (b) de surfactante na mistura óleo/água. O sistema foi operado com uma diferença de pressão de 8 bar e uma vazão de ar de 0,039 m ³ /s	75
Figura 19: Imagens de microscopia óptica, (a) PCV e (b) PAF, e aparência, (c) PCV e (d) PAF, das emulsões obtidas pela membrana de 0,1 μm durante os 28 dias de armazenamento.	79
Figura 20: Imagens de microscopia óptica, (a) PCV e (b) PAF, e aparência, (c) PCV e (d) PAF, das emulsões obtidas pela membrana de 0,2 μm durante os 28 dias de armazenamento.	80
Figura 21: Imagens de microscopia óptica, (a) PCV e (b) PAF, e aparência, (c) PCV e (d) PAF, das emulsões obtidas pela membrana de 0,8 μm durante os 28 dias de armazenamento.	81
Figura 22: Distribuição do tamanho de gotas e <i>span</i> para as diferentes camadas da emulsão para os métodos PCV - 0,1 μm (a), PAF - 0,1 μm (b), PCV - 0,2 μm (c), método PAF - 0,2 μm (d), PCV - 0,8 μm (e) e PAF - 0,8 μm (f).	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição total do óleo essencial de menta (<i>Mentha spicata</i>).....	30
Tabela 2: Trabalhos que abordaram a tecnologia de emulsificação por membrana utilizando o método direto e <i>premix</i>	46
Tabela 3: Valores de $D_{4,3}$ e <i>span</i> antes e depois do teste de degaseificação para pressão aplicada de 8 bar.....	70
Tabela 4: Potencial zeta ao longo do tempo para emulsões produzidas pelos métodos PCV e PAF utilizando as membranas com tamanho de poro 0,1, 0,2 e 0,8 μm com 1% de surfactante na mistura óleo/água. O sistema foi operado com uma diferença de pressão de 8 bar e uma vazão de ar de 0,039 m^3/s	76
Tabela 5: Valores do potencial zeta ao longo do tempo para emulsões produzidas pelos métodos PCV e PAF utilizando a membrana com tamanho de poro 0,2 μm com 1 e 3% de surfactante na mistura óleo/água. O sistema foi operado com uma diferença de pressão de 8 bar e uma vazão de ar de 0,039 m^3/s	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. OBJETIVO GERAL.....	26
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS.....	27
2.1.1. Óleo essencial de menta (<i>Mentha spicata</i>).....	29
2.2. EMULSÕES.....	32
2.2.1. Surfactantes.....	34
2.2.2. Mecanismos de desestabilização das emulsões.....	37
2.3. EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS.....	39
2.3.1. Emulsificação com membranas pelo método direto.....	42
2.3.2. Emulsificação com membranas pelo método <i>premix</i>.....	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1. MATERIAIS.....	52
3.1.1. Preparo do <i>premix</i>.....	53
3.2. PRODUÇÃO DAS EMULSÕES.....	53
3.2.1. Método <i>premix</i> convencional.....	53
3.2.2. Método <i>premix</i> ar forçado.....	54
3.3. LIMPEZA DAS MEMBRANAS.....	55
3.4. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS GOTAS.....	56
3.5. ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	57
3.6. DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. AVALIAÇÃO DA EMULSIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MENTA PELOS MÉTODOS <i>PREMIX</i> CONVENCIONAL E <i>PREMIX</i> AR FORÇADO.....	58
4.1.1. Influência da pressão de operação e da vazão de ar forçado na emulsificação do óleo de menta pelos métodos estudados.....	64
4.2. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES.....	71
5. CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS.....	87

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

EMULSIFICAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE MENTA (*MENTHA SPICATA*) UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS

➤ Por quê?

- Diminuição da demanda energética em processos de emulsificação;
- Menor variação térmica do processo;
- Produção de emulsões com distribuição de tamanho de gota uniforme;
- Alta flexibilidade operacional.

➤ Quem já fez?

- O processo de emulsificação por membranas cerâmicas pelo método *premix* já vem sendo estudado há algum tempo, como citado no item 2.3.2 da revisão bibliográfica;
- Não há na literatura a aplicação de ar forçado como estratégia para a diminuição do tamanho de gota das emulsões formadas pelo método *premix*, nem publicações tratando da emulsificação de óleo de menta por membranas.

➤ Hipóteses

- É possível obter emulsões óleo/água, utilizando óleo essencial de *Mentha spicata*, pelo processo de emulsificação com membranas por meio do método *premix* com ou sem o uso de corrente de ar no interior do canal de uma membrana tubular?
- O uso de uma corrente de ar no canal da membrana tubular resultará em emulsões com menores tamanhos de gotas e valores de *span*?
- Os métodos de emulsificação avaliados produzirão emulsões estáveis?

➤ Métodos experimentais

- Produção de emulsões com membranas por meio dos métodos *premix* convencional e ar forçado;
- Produção de emulsões com membranas de diferentes tamanhos de poro.
- Variação das condições operacionais do processo como a diferença de pressão transmembrana e a vazão de ar forçado;
- Caracterização da emulsão formada por meio da análise do tamanho médio e da dispersão da distribuição de tamanho de gota;
- Avaliação da estabilidade das emulsões de ambos os métodos ao longo do tempo por meio do acompanhamento do tamanho e da distribuição de gota

➤ Respostas

- Obtenção de emulsões óleo de menta (*Menhta spicata*) em água utilizando membranas cerâmicas por meio dos métodos *premix* convencional e *premix* ar forçado;
- Comparativo dos tamanhos médio de gota e dispersão das distribuições de tamanho de gota para emulsões obtidas pelo método *premix* convencional com o método *premix* ar forçado;
- Tempo de estabilidade das emulsões produzidas pelos métodos avaliados.

1. INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas heterogêneos nos quais um líquido imiscível se encontra disperso em outro na forma de gotas, as quais, em sua maioria, apresentam diâmetros superiores a $0,1\ \mu\text{m}$ (BALOCH & HAMEED, 2005; SARATHCHANDRAPRAKASH et al., 2013). As emulsões são extensivamente utilizadas em diversos tipos de indústria, dentre elas a farmacêutica, cosmética, petroquímica e alimentícia (GRUNER et al., 2016).

Na indústria de alimentos as emulsões podem ser encontradas em produtos como maionese, manteiga, sorvetes, molhos e etc. Além de proporcionar a estabilidade de líquidos imiscíveis e conferir características especiais ao produto, nos últimos anos, as emulsões também vêm sendo empregadas na encapsulação de gentes antimicrobianos e antioxidantes, devido a substâncias presentes nos óleos essenciais (MCCLEMENTS, 2005; XUE, 2015). Dentre os óleos essenciais utilizados, o óleo essencial de menta (*Mentha spicata*) tem sido estudado e aplicado na indústria de alimentos como substituinte parcial ou total de conservantes químicos e por apresentar características antivirais, antioxidantes e antifúngicas. Além disso, antimicrobianos naturais são desejáveis visto a alta procura por alimentos menos industrializados (DE LUCA & DRIOLI, 2006; MIMICA-DUKIC & BOZIN, 2008; MOGOSAN et al., 2017; BURT, 2004; DAVIDSON et al., 2005). Por sua natureza hidrofóbica, a incorporação de óleos essenciais em alimentos com baixo teor de gordura é dificultada, e o produto formulado pode apresentar baixa homogeneidade com consequente perda da propriedade desejada. Desta forma, torna-se

vantajoso nestes casos o uso de óleos essenciais previamente emulsionados em água.

Por ser um sistema termodinamicamente instável, as emulsões apresentam a tendência de se desestabilizar ao longo do tempo. A instabilidade física das emulsões pode ocorrer devido à degradação difusional das gotas e pelo rompimento do filme de tensoativo na interface das gotas, conseqüentemente há a desestabilização do sistema (ROSSEAU, 2000; BINKS & DONG, 1998). Os principais mecanismos que causam a instabilidade e a separação de uma emulsão são fenômenos como a cremação, coalescência, floculação e envelhecimento de Ostwald. Estes fenômenos acontecem devido à tendência do sistema em minimizar sua área interfacial (MCCLEMENTS et al., 2007; MONTEIRO, 2016).

A produção convencional de emulsões pode ser realizada por agitação, por meio de misturadores e de sistemas rotor/estator. Os dois últimos métodos, mais utilizados na indústria, funcionam por meio do cisalhamento mecânico das gotículas formadas (CHARCOSSET et al., 2004; MANGA & YORK, 2017). No entanto, algumas limitações são observadas quando se produz emulsões com tais técnicas, entre elas: a dificuldade no controle do tamanho das gotas, o que poder levar à produção de emulsões polidispersas; dificuldade na reprodutibilidade; aumento da deformação térmica devido às médias taxas de cisalhamento utilizadas; e o maior gasto energético quando comparados a outro método de produção de emulsões como a tecnologia com membranas (CHARCOSSET, 2009; NAZIR et al., 2010; MATOS et al., 2013).

Neste contexto, a utilização da tecnologia de emulsificação por membranas tem recebido mais atenção na literatura devido às vantagens

que o método apresenta, dentre elas: fácil controle no tamanho das gotas; alta reprodutibilidade; utilização de pressões baixas a moderadas e baixo gasto energético (CHARCOSSET, 2009; PIACENTINI et al., 2014; ALBERT et al., 2017; GUO et al., 2018).

Os métodos de emulsificação com membranas mais investigados são o método de emulsificação direta com escoamento tangencial (*cross-flow*) ou transversal (*dead-end*), e o método de emulsificação por pré-mistura, mais conhecido como *premix*, que é na maioria dos estudos realizado em sistemas *dead-end*. Na emulsificação direta, a fase orgânica é pressurizada através dos poros da membrana resultando na formação de pequenas gotas, enquanto a fase aquosa circula pelo interior da membrana arrastando consigo as gotas formadas nas saídas dos poros (LAUONINI et al., 2014; ZANATTA et al., 2017). Na emulsificação por *premix*, uma emulsão grosseira é pressurizada através dos poros da membrana fazendo com que ocorra a redução do tamanho das gotas preexistentes. O método *premix* apresenta vantagens como o menor gasto energético, menor tamanho médio das gotas obtidas e maior facilidade operacional (VLADISAVLJEVIC et al., 2006; SURH et al., 2008).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a produção de emulsões óleo/água por meio de membranas cerâmicas pelo método *premix*. Para tal, o *premix* formado pela mistura do óleo (óleo de menta, *Mentha spicata*) e água foi submetido a membranas cerâmicas com diferentes tamanhos de poro (0,1, 0,2 e 0,8 μm) sob diferentes pressões (2, 4, 6 e 8 bar). Além do método *premix* convencional, uma modificação do método foi avaliada, denominada nesse estudo de “método *premix* ar forçado”, o qual consiste no aumento do

cisalhamento das gotas por uma corrente de ar que passa pelo interior do canal da membrana. Com os resultados obtidos foi possível avaliar a influência dos diferentes parâmetros em relação ao tamanho e a dispersão das gotas, a estabilidade da emulsão e a influência da utilização do ar comprimido na emulsificação por membranas cerâmicas pelo método *premix*.

1.1. OBJETIVO GERAL

Produção de emulsões de óleo essencial de menta (*Mentha spicata*) em água, pela técnica de emulsificação de pré-misturas (*premix*) através de membranas cerâmicas.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar as emulsões produzidas pelos métodos *premix* convencional e *premix* ar forçado;
- Avaliar o efeito do tamanho de poro da membrana nas características da emulsão;
- Avaliar a influência da pressão de operação e vazão de ar forçado na emulsão formada;
- Avaliar a estabilidade das emulsões produzidas pelos métodos *premix* convencional e *premix* ar forçado;

- Caracterizar as emulsões produzidas por meio do tamanho e dispersão das gotas, potencial zeta e imagens de microscopia óptica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS

Durante as últimas décadas diversos estudos foram realizados sobre métodos de preservação dos alimentos. Os chamados conservantes alimentares desempenham papéis expressivos, inibindo o crescimento de microrganismos patogênicos e minimizando a deterioração (SMITH-PALMER et al., 1998; HAMMER et al., 1999; DORMAN & DEANS, 2000; ELGAYYAR et al., 2001; DAVIDSON, 2005; XUE, 2015; DONSI & FERRARI, 2016). Os óleos essenciais (OEs) podem ser classificados como antimicrobianos de origem sintética ou de origem natural.

Os óleos essenciais de origem natural receberam atenção especial na preservação de alimentos por sua alta atividade antimicrobiana e alguns potenciais benefícios à saúde, podendo ser extraídos de várias partes de plantas, como folhas, cascas, sementes, frutas e raízes, na maioria das vezes por destilação à vapor (DEANS & RITCHIE, 1987; CARSON et al., 1995; MOUREY & CANILLAC, 2002; BURT, 2004; DAVIDSON, 2005; GUTIERREZ et al. 2008). Estima-se que 3000 OEs sejam conhecidos, dos quais cerca de 300 são comercialmente importantes (VAN DE BRAAK & LEIJTEN, 1999; DIMA & DIMA, 2015). Devido à sua volatilidade e propriedades

aromáticas, têm sido usados como aromas e fragrâncias desde a antiguidade, além de ter mostrado apresentar propriedades antioxidante, antimicrobiana, antifúngica e antiviral (BISHOP, 1995; BAUER et al., 2001; BURT, 2004; VARONA et al., 2009, El ASBAHANI et al., 2015).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2002) uma redução mundial no consumo de sal foi solicitada a fim de reduzir a incidência de doenças cardiovasculares. Em decorrência dessa medida, o nível de sal nos alimentos processados foi reduzido, contribuindo para que outros aditivos sejam necessários para manter a segurança dos alimentos. Abriu-se, portanto, espaço para novos métodos de processamentos de alimentos seguros, dentre eles o uso de óleos essenciais como aditivos (BURT, 2004; SEOW et al., 2014).

Alguns autores afirmaram que muitos óleos essenciais são altamente eficazes contra um amplo espectro de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, além de algumas das principais bactérias patogênicas transmitidas pelos alimentos, como: *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*, *Campylobacter jejuni* e *Staphylococcus aureus* (BURT, 2004; SMITH-PALMER et al., 1998).

Dorman & Deans (2000) trabalhando com OEs de pimenta, gerânio, noz-moscada, tomilho, cravo e orégano obtiveram diferentes efeitos inibitórios contra 25 espécies de bactérias, incluindo patógenos de animais e plantas, intoxicação alimentar e de deterioração. Entre os óleos testados, o óleo de tomilho foi o que apresentou maior espectro de atividade, seguido de orégano, cravo, e os outros três óleos.

Gupta et al. (2008) analisaram a eficácia de alguns óleos essenciais contra bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e patógenos de origem alimentar, como *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*. Os autores observaram que os óleos essenciais de canela e cravo-da-índia foram eficientes no combate aos agentes. Além disso, o óleo de hortelã-pimenta e o óleo de limão mostraram-se mais eficientes na atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas, como o *Bacillus cereus* em comparação com bactérias Gram-negativas.

2.1.1. Óleo essencial de menta (*Mentha spicata*)

O óleo essencial de menta apresenta um odor característico de hortelã e por suas propriedades antifúngica, antioxidante, antimicrobiana e alergênica são amplamente exploradas pelo setor alimentício, cosmético e farmacêutico (JIROVETZ et al., 2002; LAWRENCE, 2006; CHOUDHURY et al., 2006).

Segundo Chauhan (2009), o óleo de menta (*Mentha spicata*) possui em sua composição um total de 20 compostos que constituem 96,24% do óleo total, tendo como principal componente a carvona com cerca de 76,65% da massa total.

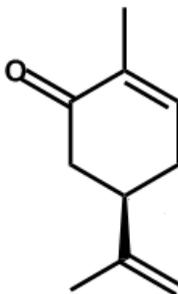
Tabela 1: Composição total do óleo essencial de menta (*Mentha spicata*)

Composto	Porcentagem (% m/m)
Benzeno	0,6
D-Limoneno	21,7
Eucaliptol	2,6
Ciclohexeno	0,7
Ciclohexanona	1
D-Carvona	73,4

Fonte: Autor.

As propriedades medicinais do seu óleo como atividade estimulante, carminativas e antiespasmódica são semelhantes às da hortelã-pimenta (*Mentha piperita*). Porém, ao contrário da *M. piperita*, que é rica em mentol, o constituinte majoritário da *M. spicata* é a carvona (Figura 1). Devido a essa semelhança, a indústria cosmética e farmacêutica tem utilizado a mistura dos dois óleos com intuito de suavizar os efeitos dos sabores de seus produtos. O óleo de *Mentha spicata* também é reportado como auxiliar no tratamento de reumatismo, dores musculares e das articulações (CARVALHO & FONSECA, 2006).

Figura 1: Representação da estrutura molecular da carvona



Fonte: Adaptado Almeida (2006).

O óleo de menta, além de propriedades antifúngicas, também pode apresentar um efeito antibacteriano, controlando o desenvolvimento da *Salmonella sp.* e *Staphylococcus sp.* (SINGH et al., 1992), quando aplicado em grãos e alimentos armazenados.

Rasooli et al. (2007) avaliaram as atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de *Mentha spicata*. Foi analisado o crescimento de *Bacillus cereus*, *E. coli* e *S. aureus*. Os autores afirmaram que o óleo essencial de *Mentha spicata* possuem excelente atividade antimicrobiana contra todos os microrganismos testados e recomendam a aplicação deste óleo nas indústrias alimentícias.

Salvia-Trujillo et al. (2015) realizaram a caracterização físico-química e atividade antimicrobiana de alimentos incorporados com emulsões de óleos essenciais, dentre eles o óleo essencial de *Mentha spicata*. Os autores indicaram vantagens no uso dos óleos essenciais em sistemas emulsionados como conservantes de alimentos.

Chauhan & Agarwal (2013) analisaram os potenciais antimicrobianos do óleo essencial de *Mentha spicata* e concluíram que o

óleo essencial de *Mentha spicata* pode ser uma boa fonte de agente antibacteriano natural.

Mishra et al. (2016) trabalharam com emulsificação de óleo essencial de *Mentha spicata* para encapsulação juntamente com quitosana utilizando a técnica de coacervação simples. Como resultado, o óleo de menta apresentou-se como um potente antifúngico.

É importante ressaltar que a incorporação de óleos essenciais antimicrobianos aos alimentos ainda necessita maior esforço de pesquisa devido à baixa solubilidade dos óleos em água, bem como avaliações toxicológicas e econômicas (BURT, 2004; SANCHEZ-GONZALES et al., 2011). Além desses aspectos, o aroma e sabor forte tornam difícil a incorporação em altas doses em certos tipos de produtos alimentares, devido a possíveis características sensoriais indesejadas pelo consumidor. A investigação de sistemas de entrega para aplicação e liberação dos óleos essenciais em produtos alimentícios, como óleos emulsionados, é de grande interesse na área de desenvolvimento de novos produtos.

2.2. EMULSÕES

Emulsões são dispersões coloidais nas quais um líquido imiscível se encontra disperso em outro na forma de gotas esféricas (SARATHCHANDRAPRAKASH et al., 2013; CHEONG et al., 2017). Existem dois tipos de emulsão: óleo em água, na qual a solução que compõe as gotas é chamada de fase dispersa ou oleosa e a solução que compõe o meio é chamada de fase contínua ou aquosa, e a água em óleo, onde a solução que compõe as gotas é aquosa e a solução que compõe o

meio é oleosa. A distinção entre estes tipos de emulsão é basicamente devida às soluções que compõe a fase contínua e a fase a dispersa (ZANATTA et al., 2017).

As emulsões possuem grande diversidade de características sensoriais e físico-químicas, que são resultantes dos diferentes tipos de processos de fabricação e ingredientes utilizados em sua obtenção. São amplamente utilizadas em diversos segmentos industriais, como a indústria farmacêutica, cosmética e petroquímica. Além destas, a indústria alimentícia também tem utilizado o processo de emulsificação em suas aplicações como iogurte, molhos, sorvetes e como ingredientes funcionais em alimentos e embalagens (DURANGO et al., 2005; CHARCOSSET, 2009; PIACENTINI et al., 2014; WU et al., 2017).

As emulsões são classificadas de acordo com o diâmetro de suas gotas dispersas no meio, podendo ser microemulsões ou nanoemulsões, miniemulsões e macroemulsões (WINDHAB et al., 2005; MASON et al., 2006). Um parâmetro importante e bastante avaliado é a sua estabilidade, ou seja, a capacidade de resistir a separação de fases ao longo do tempo (MONTEIRO, 2016). Teoricamente, emulsões de gotas pequenas com estreita distribuição tendem a ser mais estáveis que emulsões com gotas maiores e com uma faixa de distribuição de tamanho mais larga.

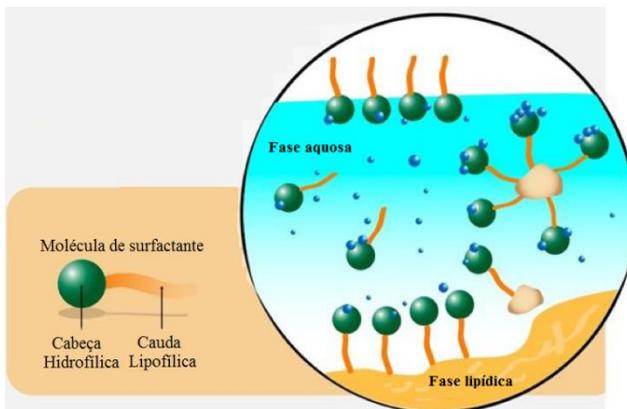
Por serem considerados sistemas altamente instáveis, faz-se necessário a adição de alguns componentes durante sua produção para minimizar o problema da separação de fases (PERRENCHIL, 2005; FRANZOL & REZENDE, 2015). Estes componentes são conhecidos como agentes tensoativos ou surfactantes e atuam nas superfícies das gotas reduzindo a tensão interfacial entre as fases hidrofílicas e

hidrofóbicas da emulsão (BERENDSEN et al., 2015). No item a seguir serão abordadas algumas características destes agentes.

2.2.1. Surfactantes

Surfactantes são caracterizados como um composto de moléculas adsorvidas nas superfícies das gotas formadas durante o processo de emulsificação. Essas moléculas formam um filme envoltório que impede a agregação da fase dispersa na fase contínua e reduzem a tensão interfacial (MCCLEMENTS & JAFARI, 2018). Todos os surfactantes apresentam uma particularidade em comum, são moléculas anfifílicas (Figura 2), dessa forma, a mesma molécula possui uma porção polar, solúvel em água (hidrofílica) e uma porção apolar, insolúvel em água (lipofílica ou hidrofóbica).

Figura 2: Representação das moléculas de surfactantes anfifílicas.



Fonte: Adaptado McClements & Jafari (2018).

Devido as suas propriedades, os surfactantes estão incluídos em formulações de emulsões com objetivo de melhorar a estabilidade destas em longo prazo (MCCLEMENTS, 2011). Além de sua capacidade de estabilização, os surfactantes também determinam a facilidade de formação da emulsão e seus atributos funcionais. Dessa forma, a escolha do surfactante apropriado é um ponto chave na formulação de produtos emulsionados (KRALOVA & SJÖBLOM, 2009).

Em algumas formulações específicas, as emulsões podem ser compostas de apenas um surfactante. Contudo, na maioria das aplicações os aspectos funcionais e a estabilidade das emulsões podem ser aprimorados utilizando combinações de um ou mais surfactantes no processo de emulsificação (FORGIARINI et al., 2001; GUZEY & MCCLEMENTS, 2006; DICKINSON, 2011).

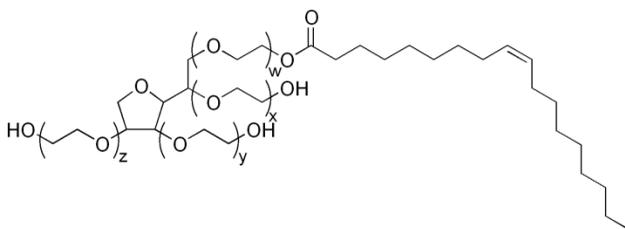
Em 1949, Griffin deduziu um método nomeado de balanço hidrofílico-lipofílico (EHL) que está diretamente relacionado com a escolha do surfactante adequado e o uso das devidas proporções no preparo da emulsão desejada. Dessa forma, uma escala numérica adimensional de valores entre 1 e 20 é usada para descrever a natureza do agente surfactante, sendo a sua solubilidade caracterizada de acordo com seu balanço hidrofílico-lipofílico (EHL). Este valor, baseia-se nas considerações semi-empíricas, permitindo calcular a hidrofilicidade do surfactante, a partir de suas proporções hidrofílicas e lipofílicas (MONTEIRO, 2016).

Dois surfactantes bastante utilizados em diversos processos de emulsificação são o Tween® 80 e o Span® 80. O polietilenoglicol monooleato de sorbitano, chamado comercialmente de Tween® 80 ou polisorbato 80 (Figura 3), é um surfactante não iônico que tem sido

largamente usado em tecnologias de alimentos, soluções de limpeza e produtos farmacêuticos atuando como estabilizador de superfícies (AZHARI et al., 2016).

Em consequência de seu baixo custo, fácil disponibilidade, baixa toxicidade em comparação aos outros surfactantes não iônicos e por ser biodegradável, o Tween® 80 ganhou interesse particular dentre os demais surfactantes (BAUTISTA, 2009; LIU et al., 2010).

Figura 3: Representação da estrutura molecular do Tween® 80

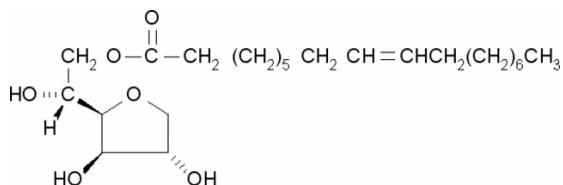


Fonte: Adaptado Souza et al. (2012).

Por sua vez, o Oleato de Sorbinato 80 ou Span® 80 (Figura 4) é um surfactante não iônico extremamente leve e especialmente recomendado para uso com componentes lipídicos insaturados com álcool e óleos vegetais (HAYASHI et al., 2011).

Faz parte de uma ampla gama de materiais ésteres, incluindo o éster de sorbitano, ésteres de mono e diglicerídeos e os ésteres de sorbitol polioxietileno que por contribuírem para a estabilidade das emulsões são utilizados industrialmente (KREUTER et al., 2003).

Figura 4: Representação da estrutura molecular do Span® 80

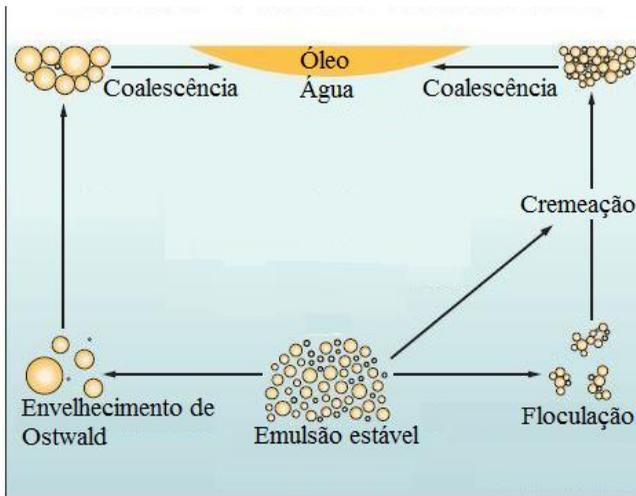


Fonte: Adaptado Valenzuela et al. (2003).

2.2.2. Mecanismos de desestabilização das emulsões

Por serem sistemas termodinamicamente instáveis, as emulsões possuem a tendência natural de se desestabilizarem por meio de mecanismos físico-químicos, tais como: cremeação, floculação, coalescência das gotas, separação de fases ou quebra, entre outros (GARTI & LESER, 2001; MCCLEMENTS & JAFARI, 2018). A representação esquemática dos principais mecanismos de instabilidade das emulsões é apresentada na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática dos principais mecanismos de instabilidade das emulsões



Fonte: Adaptado McClements et al. (2007).

A flotação ou cremação é um fenômeno de migração das gotas. Neste caso, a fase dispersa é menos densa que a fase contínua, e as gotas tendem a subir para o topo da emulsão. Na sedimentação acontece o processo inverso, no qual as gotas são mais densas que a fase contínua e decantam. Em emulsões O/A a cremação acontece mais frequentemente, pois a densidade do óleo é menor que a densidade da água (MCCLEMENTS, 2005; COMAS et al., 2006; MCCLEMENTS, 2015).

A flocculação é um processo no qual as gotas emulsionadas se associam em flocos mantendo a integridade individual (HILL, 1996; MCCLEMENTS et al., 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 da

camada superficial das gotas, sendo reversível em alguns casos. (MYERS, 1999).

A coalescência é um processo irreversível na qual duas ou mais gotas se unem resultando na formação de uma única gota de maior tamanho, e acontece devido à redução da área interfacial total no sistema (MCCLEMENTS et al., 2007). Tal mecanismo é consequência do enfraquecimento e posterior ruptura do filme superficial que envolve as gotas, com a distorção das interfaces e conseqüentemente a fusão de uma gota na outra, acontece à separação visual do óleo (TADROS, 2004). Porém, embora a coalescência resulte em mudanças na distribuição e no tamanho médio das gotas, esta pode não resultar em uma imediata separação de fases ou quebra da emulsão. Para que ocorra a separação de fases da emulsão é necessária a completa perda da identidade individual da gota, assim como as propriedades físicas e químicas da emulsão (MYERS, 1999).

O envelhecimento ou amadurecimento de Ostwald é um mecanismo em que as gotas pequenas são incorporadas nas gotas maiores devido à maior pressão de Laplace que ocorre no interior de gotículas menores. Assim, a quantidade de gotas menores de uma emulsão diminui e as gotas maiores crescem, até que a emulsão seja formada basicamente por uma grande gota, com a mínima área superficial possível que pode conter um volume de líquido (MCCLEMENTS et al., 2007; TADROS, 2004; MONTEIRO, 2016).

2.3. EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS

Nos últimos anos se observa um crescente interesse na área de tecnologias envolvendo membranas em diversos setores da indústria

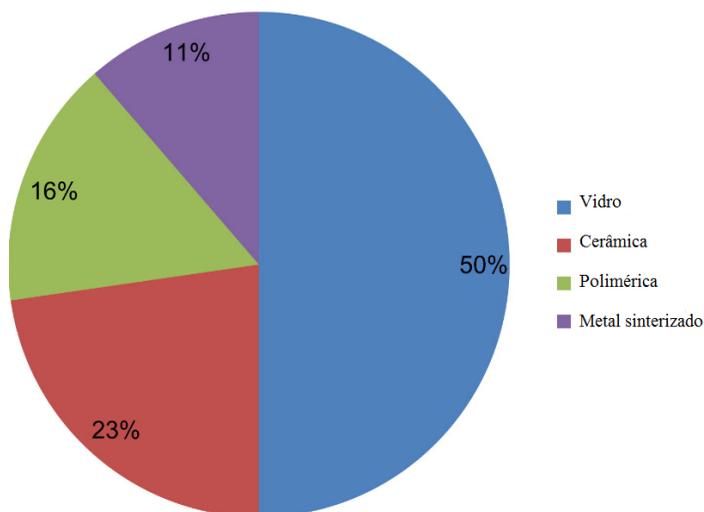
(SPYROPOULOS et al., 2014; PU et al., 2019; ZIN et al., 2019). A tecnologia de emulsificação por membranas (EM) também vem sendo cada vez mais abordada na literatura (VAN DER GRAAF et al., 2005; MONTEIRO, 2016; ILIĆ et al., 2017; ALLIOD et al., 2018; NIKOLOVSKI et al., 2018; MEDINA-LAMAS & MATTIA, 2019). A emulsificação por membranas destaca-se quando comparada aos métodos tradicionais como rotor-estrator, dispersão ultrassônica e homogeneizadores em alta pressão, os quais requerem uma elevada demanda energética, geram alto cisalhamento, apresentam uma considerável elevação térmica, pouco controle sobre a distribuição do tamanho das gotas (WU et al., 2017; MANGA & YORK, 2017; CHARCOSSET et al., 2004; De LUCA et al., 2007; VLADISAVLJEVIĆ & WILLIAMS, 2006). Por sua vez, a emulsificação com membranas apresenta como vantagens o baixo consumo energético, pequenas taxas de cisalhamento, maior controle no tamanho de gotas, baixa alteração térmica e facilidade no aumento de escala (VLADISAVLJEVIC et al., 2002; VAN DER GRAAF et al., 2004; HANCOCKS et al., 2016). No entanto, sua principal desvantagem está associada a fenômenos de incrustações na superfície e poros da membrana, além de sua vida útil relativamente baixa e a maior resistência à transferência de massa criada pela membrana (DRIOLI et al., 2005; PIACENTINI et al., 2014).

Basicamente, a formação da emulsão pela técnica com membranas é controlada por meio da relação de fatores como o tamanho de poro e sua distribuição, a pressão de operação e a vazão da fase contínua, além da composição da fase contínua e da fase dispersa. Assim, a EM diferencia-se dos tradicionais métodos que promovem uma

alta turbulência para a dispersão da fase dispersa na fase contínua em formas de gotas (JOSCELYNE, 2000; EGIDI et al., 2008; NAZIR et al., 2010; PIACENTINI et al., 2014).

Para a emulsificação por membranas, além dos parâmetros citados acima, o tipo de material da membrana também deve ser levado em consideração. Dentre os materiais utilizados têm-se as membranas microporosas de vidro, cerâmicas, metal sinterizado e poliméricas. A Figura 6 apresenta a proporção dos tipos de membranas usadas no processo de EM.

Figura 6: Proporção dos tipos de membranas utilizadas no processo de EM

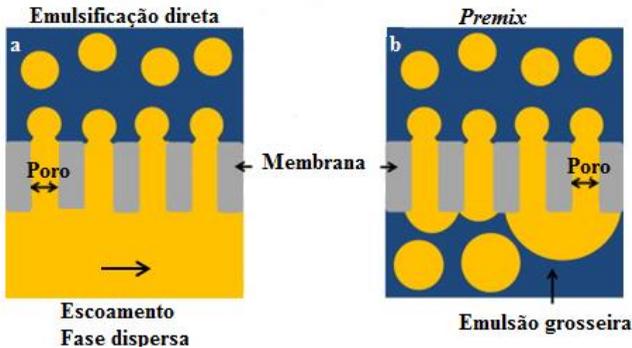


Fonte: Adaptado Piacentini et al. (2014).

Dentro dos processos de EM dois métodos são comumente descritos: emulsificação direta e por *premix* (serão detalhados nos itens 2.3.1 e 2.3.2) (ZHOU et al., 2009; NAZIR et al., 2010; GEHRMANN &

BUNJES, 2018). A Figura 7 apresenta uma representação esquemática do processo de emulsificação por esses dois métodos.

Figura 7: Representação esquemática do processo de emulsificação direta (a) e *premix* (b)



Fonte: Adaptado Piacentini et al. (2014).

Dentro do processo de emulsificação com membranas, o diâmetro médio da gota pode variar aproximadamente de 2 até 10 vezes maior do que o tamanho dos poros, sendo esta variação relacionada com as condições do processo de emulsificação, principalmente pela pressão aplicada e pelo desprendimento da gota da superfície da membrana (Peng & Willians 1998).

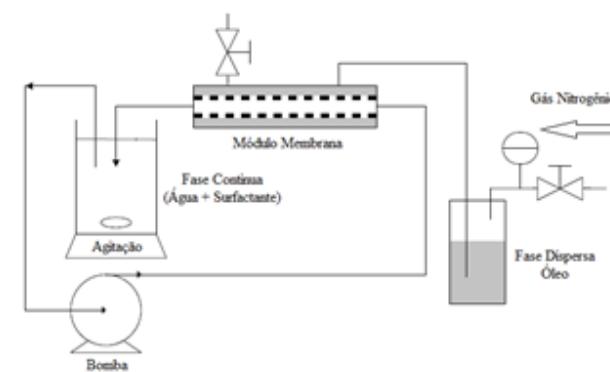
2.3.1. Emulsificação com membranas pelo método direto

No processo de emulsificação pelo método direto, com escoamento da solução de surfactante tangencialmente à superfície seletiva da membrana, a emulsão é obtida ao se pressurizar a fase

dispersa forçando-a passar pelos poros da membrana, enquanto a fase contínua flui paralelamente ao seu eixo, por meio de bombeamento ou agitação, em um tanque no qual a membrana se encontra imersa (KUKIZAKI & GOTO, 2009; TIMGREN et al., 2009; DARVISHZADEH et al., 2013; MUGABI et al., 2018). Neste método, a formação das gotas se dá quando a fase dispersa é arrastada da superfície da membrana pela fase contínua após atingir um tamanho específico (DE LUCA et al., 2008).

Este método requer menos energia em comparação com as técnicas rotativas, devido à menor força de cisalhamento, permitindo um maior controle sobre o tamanho das gotas formadas e melhor reprodutibilidade (JOSEPH & BUNJES, 2014; SPYROPOULOS et al., 2014; COOMBS OBRIEN et al., 2017; ALLIOD et al., 2018). A Figura 8 apresenta um esquema de um possível aparato experimental para o método de emulsificação direta.

Figura 8: Representação do aparato experimental do método direto



Fonte: Adaptado Zanatta et al. (2017).

Segundo Agner et al. (2017) apesar dos bons resultados obtidos com a emulsificação pelo método direto, existe um alto poder de emulsificação por parte das bombas utilizadas neste método, pois a recirculação da emulsão através da bomba durante o processo ocasiona altas taxas de cisalhamento. Devido a isso, outro processo de EM é abordado, o método *premix*.

2.3.2. Emulsificação com membranas pelo método *premix*

No processo de emulsificação *premix* uma pré-emulsão ou emulsão grosseira é permeada através dos poros da membrana para reduzir o tamanho das gotas dispersas (CHARCOSSET et al., 2004; PIACENTINI et al., 2014; SPYROPOULOS et al., 2014; AGNER et al., 2017).

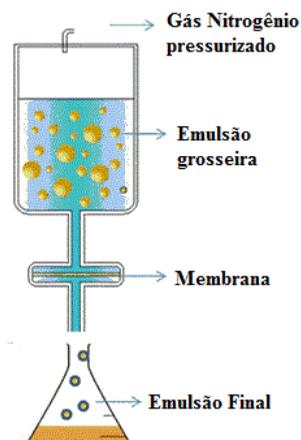
Diferentemente do método de emulsificação direta, o método *premix* pode ser usado na produção de emulsões com alta concentração de fase dispersa. Aparentemente, este método é uma modificação dos sistemas tradicionais de emulsificação, no qual a pré-mistura é refinada após a passagem pelos poros da membrana (SUZUKI et al., 1998; NAZIR et al., 2010).

Os gastos de energia para a emulsificação *premix* são relativamente baixos, uma vez que, não é necessário o uso de escoamento tangencial. Em consequência disso, ao se comparar a energia utilizada por unidade de volume, o método *premix* se sobressai sobre os homogeneizadores e emulsificação direta (VLADISAVLJEVIC et al., 2004; VAN DER ZWAN et al., 2008).

Além da eficiência energética, vários outros aspectos, como a estreita distribuição de tamanho de gotas, alta produtividade e robustez

tornam o método *premix* adequado tanto para obtenção de emulsões sensíveis ao cisalhamento quanto para emulsões em geral (VAN DER ZWAN et al., 2008; NAZIR et al., 2010). A Figura 9 mostra o esquema de um possível aparato experimental para o método *premix*.

Figura 9: Representação do aparato experimental do método *premix*



Fonte: Adaptado Ramakrishnan et al. (2013).

A Tabela 2 apresenta uma compilação de alguns autores que abordaram a tecnologia de emulsificação por membrana utilizando o método direto e *premix*.

Tabela 2:Trabalhos que abordaram a tecnologia de emulsificação por membrana utilizando o método direto e *premix*

Tipo de membrana	Materiais	Método	Objetivo	Resultados	Referência
Cerâmica	Dodecil sulfato de sódio, caseína e globulina de soja. Óleo de girassol como fase dispersa.	Direto	Examinar a influência de fatores chave (tamanho de poro, taxa cisalhante e concentração de óleo) no processo de emulsificação.	Emulsões mais finas e mais estáveis utilizando a EM comparadas as emulsões produzidas pelo sistema rotor/estator.	Berot et al. (2003)
SPG	Tween 80 e alginato de sódio. Polirricinoleato de poliglicerol e óleo de soja na fase dispersa.	<i>Premix</i>	Investigar o processo de EM pelo método <i>premix</i> em emulsões múltiplas.	Emulsões múltiplas com distribuição de tamanhos muito estreitos em altas taxas de produção e tamanhos médios de gotas pequenos usando várias passagens pela membrana.	Vladislavljevic et al. (2004)
SPG e polimérica	Agarose e ester de glicerina. Parafina e éter de petróleo na fase dispersa	<i>Premix</i>	Investigar os efeitos da EM no tamanho e uniformidade das gotas nas emulsões contendo agarose	Emulsões com tamanhos de gotas e distribuição relativamente pequenos, assegurando a utilização do método.	Zhou et al. (2009)

SPG	Dodecil sulfato de sódio e laurato de metila na fase dispersa	Direto	Avaliar o método de EM com uma variação de alimentação do fluxo da fase dispersa.	Alta eficiência de emulsificação da fase dispersa na fase contínua e gotas com tamanhos controlados.	Shimoda et al.(2010)
SPG	Tween 80 e óleo de soja.	Direto	Utilizar de promotores de turbulência e avaliar a variação da tensão cisalhante imposta na membrana.	Produção de emulsões estáveis ao longo do tempo e baixo diâmetro médio das gotas.	Koris et al. (2011)
SPG	Tween 20, 60 e 80. Grupo de ésteres como fase dispersa.	Direto	Avaliar a influência de parâmetros operacionais (pressão aplicada e fluxo da fase contínua) sobre as características de emulsões carregadas com vitamina E.	Encapsulamento da vitamina E com alta caracterizando a técnica de EM como robusta, rápida, simples e confiável.	Laouini et al. (2012)

SPG	WPI, carboximetilcelulose de sódio e azida de sódio e ácido acético. Óleo de girassol como fase dispersa.	<i>Premix</i>	Determinar a estabilidade e oxidação das emulsões obtidas pelo método <i>premix</i> .	Emulsões parcialmente estáveis e com baixa oxidação, sendo o método <i>premix</i> uma técnica adequada para tal processo.	Berendsen et al. (2014)
SPG	Tween 80 e óleo de soja.	Direto	Avaliar o processo de emulsificação com membranas assimétricas.	Emulsões monodispersas e baixo diâmetro médio de gotas. A possível modificação das membranas pode conferir propriedades especiais para produção de emulsões, sendo um processo promissor para diferentes indústrias.	Piacentini et al. (2014)
SPG	Tween 20, polietilenoglicol, Dodecil sulfato de sódio e Brometo de cetrinônio e n-hexadecano.	<i>Premix</i>	Estudar os efeitos das propriedades da viscosidade das fases e concentração do surfactante na quebra das gotas e verificar o processo de EM.	Emulsões com tamanho médio de gotas muito pequeno. Estabeleceram-se relações de escala levando relacionando a taxa de viscosidade com o tamanho final da gota emulsionada.	Nazir et al. (2015)

SPG	WPI, suco de beterraba e óleo de girassol.	<i>Premix</i>	Avaliar o processo de EM utilizando o método <i>premix</i> em pressões variadas de 200 e 500 kPa.	Alta eficiência no processo de encapsulação (> 95%) na produção de emulsões estáveis com uso do método.	Eisinaite et al. (2015)
Metal	Levenol C-201 e antiespumante Corning, N, N-dimetil decanamida e d-limoneno como fase dispersa.	<i>Premix</i>	Avaliar a produção de emulsões ecológicas usando membranas projetadas com poros circulares otimizando o processo.	Emulsões ecologicamente corretas com baixo diâmetro de gotas. O tamanho médio das gotículas diminuiu com o aumento da velocidade de agitação.	Santos et al. (2015)
Polimérica	Tween 80, dodecil sulfato de sódio e poloxâmero 188. Miglyol 812 e óleo de amendoim na fase dispersa.	<i>Premix</i>	Estudar as inter-relações entre a vazão, pressão aplicada, área efetiva da membrana, taxa de fluxo, ciclos e tamanho de poro no processo.	Nanoemulsões com método <i>premix</i> apresentou ser uma solução aplicável para de substâncias termosensíveis e ao cisalhamento e ajustes com precisão de diferentes parâmetros de processo..	Gehrmann & Bunjes (2016)

Cerâmica	Tween 80 e óleo de girassol	Direto	Avaliar a estabilidade das emulsões produzidas pelo processo de EM.	O processo melhorou consideravelmente a estabilidade das emulsões em comparação com o processo de emulsificação convencional, oferecendo ganhos substanciais para aplicação industrial.	Zanatta et al. (2017)
Metal	Tween 20, dodecil sulfato de sódio e carbopol 2050. Parafina como fase dispersa.	Direto	Estudar o desempenho dos parâmetros (tamanho médio de gota e distribuição) do processo com uma adaptação de membrana rotativa.	O diâmetro médio das gotas emulsionadas diminuiu com o aumento da velocidade de rotação da membrana, o método de EM apresentou resultados significativos.	Aryanti & Williams (2017)
Cerâmica	Lauril éter sulfato de sódio. Metacrilato de metila e hexadecano como fase dispersa.	Direto e <i>premix</i>	Avaliar a técnica de EM no processo de polimerização.	A tecnologia de EM foi eficiente na obtenção de emulsões poliméricas estáveis sendo considerada uma técnica promissora.	Agner et al. (2017)

Metal	Isolados proteicos de legumes (ervilha, grão de bico e lentilha) e óleo de girassol.	<i>Premix</i>	Avaliar o uso de isolados proteicos vegetais no processo de EM utilizando o método <i>premix</i>	Emulsões estáveis com baixo diâmetro médio de gotas e um alto rendimento.	Ettoumi et al. (2017)
SPG	Tween 20 e dodecil sulfato de sódio. Parafina como fase dispersa.	Direto	Analisar os efeitos da concentração de surfactante, fluxo da fase dispersa, tamanho do poro, pressão aplicada e vazão do fluxo no processo EM.	Emulsões altamente monodispersas produzidas em altos fluxos, demonstrando um grande potencial da tecnologia de EM na produção industrial e de larga escala.	Mugabi et al. (2018)
SPG	Tween 20 e <i>Span</i> 80 e palmitato de etilexila	<i>Premix</i>	Avaliar os parâmetros do processo (volume de preparo, vazão, tamanho de poro e ciclos) e formulações das emulsões (concentrações de óleo e surfactante).	O método de emulsificação foi eficiente no preparo de nanoemulsões e afirmam que a técnica é escalável para volumes maiores.	Alliod et al. (2018)

Frente ao que foi exposto, evidencia-se a importância deste estudo na utilização do método *premix* de emulsificação por meio de membranas cerâmicas, utilizando como variação a aplicação do ar forçado, para obtenção de emulsões estáveis contendo óleo essencial de menta (*Mentha spicata*).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Óleo essencial de menta (*Mentha spicata*; viscosidade de 2,73 mPa·s e densidade de 925 kg·m⁻³), adquirido da empresa Ferquima Indústria e Comércio Ltda, foi utilizado como fase oleosa da emulsão óleo em água.

Tween® 80 (polietilenoglicol monooleato de sorbitano) e Span® 80 (oleato de sorbinato), ambos não iônicos, adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, foram utilizados como surfactantes.

Três membranas cerâmicas hidrofílicas monocanal à base de alumina e com diferentes tamanhos médios de poro (0,1, 0,2 e 0,8 µm), adquiridas da Pall do Brasil Ltda, foram utilizadas para a produção das emulsões. Cada membrana possui uma área filtrante útil de 50 cm², com comprimento 250 mm e diâmetros externo e interno de 10 e 8 mm, respectivamente.

3.1.1. Preparo do *premix*

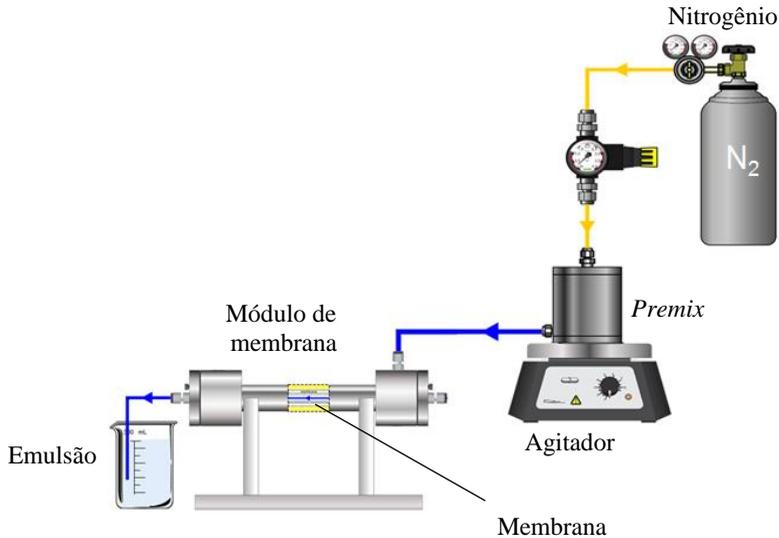
Para cada produção das emulsões óleo/água foi utilizado 100 ml do *premix* (emulsão grosseira). O *premix* foi preparado pela agitação magnética da mistura de 10% de óleo essencial de menta, 89% de água deionizada e 1% de surfactantes (90% de Tween® 80 e 10% de Span® 80) a 1500 rpm por 20 min.

A concentração de cada surfactante utilizada nos experimentos foi determinada pelo método de Griffin (1949), conhecido como Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL). Este método se baseia no balanço entre as porções moleculares com características hidrofílicas e lipofílicas dos surfactantes. Neste estudo utilizou-se o valor de EHL 14.

3.2. PRODUÇÃO DAS EMULSÕES

3.2.1. Método *premix* convencional

Neste método, o *premix*, mantido sobre leve agitação na célula de alimentação em temperatura ambiente ($\pm 26^{\circ}\text{C}$), é pressurizado por meio de um sistema de nitrogênio gasoso para a célula de permeação onde encontra-se a membrana. Chegando à célula de permeação, o *premix*, devido à pressão aplicada, atravessa a membrana no sentido contrário ao utilizado para filtração, produzindo assim as emulsões. Após a passagem pela membrana, a emulsão era recolhida e armazenada para a realização das análises complementares. As pressões utilizadas para a produção das emulsões foram de 2, 4, 6 e 8 bar. A Figura 10 apresenta o diagrama da unidade experimental do método PCV.

Figura 10: Representação do aparato experimental do método PCV

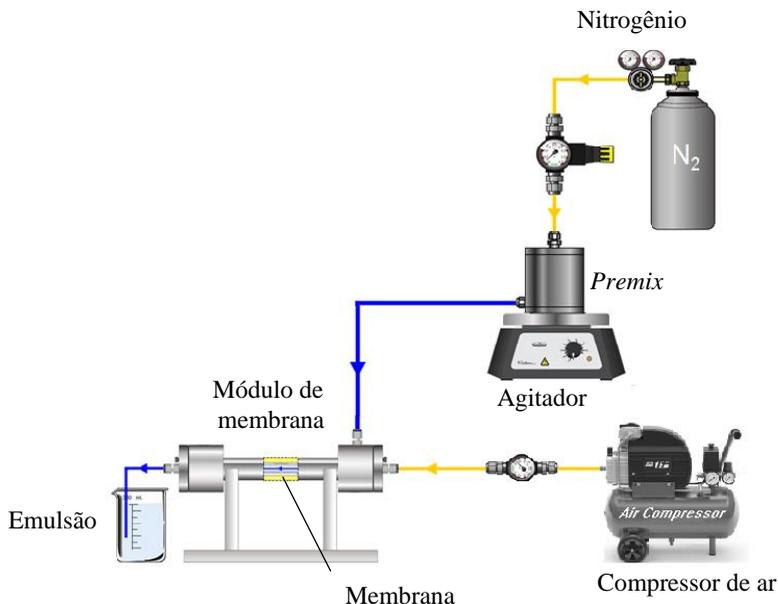
Fonte: Adaptado Di Luccio et al. (2018).

3.2.2. Método *premix* ar forçado

Este método é similar ao método PCV descrito no item 3.2.1, sendo que a diferença entre os métodos encontra-se na corrente de ar que flui pelo canal interno da membrana. Este ar forçado tem como finalidade forçar o cisalhamento precoce das gotas de óleo emulsionadas que se formam na superfície interna da membrana e assim diminuir o tamanho de gota. As pressões utilizadas para a produção das emulsões foram de 2, 4, 6 e 8 bar e as vazões de ar de 0,011; 0,028 e 0,039 m^3/s (velocidades de 294; 735 e 1029 m/s respectivamente). O ar utilizado foi

obtido a partir de um compressor de ar. A Figura 11 apresenta o diagrama da unidade experimental do método *premix* ar forçado.

Figura 11: Representação do aparato experimental método PAF



Fonte: Adaptado Di Luccio et al. (2018).

3.3. LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Entre experimentos consecutivos foi realizado o procedimento de limpeza das membranas. Para as membranas com tamanho de poro de 0,1 e 0,2 μm o procedimento foi realizado em duas etapas. A primeira etapa foi realizada pelo enxague com álcool absoluto seguido de banho ultrassônico também em álcool absoluto por 1 hora a 160 watts de

potência. A segunda etapa foi realizada pela queima da membrana na mufla (Quimis) a 500 °C por 1 hora, com isso garantindo a completa limpeza da membrana e o retorno das condições iniciais de uso (condição aferida pela total recuperação da permeabilidade hidráulica inicial das membranas).

Para a membrana com tamanho de poro de 0,8 µm, devido ao selante presente em suas extremidades, o que impossibilitava o uso da mufla, o procedimento foi realizado por meio do enxague seguido da imersão da membrana em álcool absoluto por 12 horas com posterior banho ultrassônico por 1 hora a 160 watts de potência, como descrito anteriormente.

3.4. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS GOTAS

A determinação da distribuição do tamanho das gotas foi realizada pelo método de difração a laser utilizando o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltda, UK). Os parâmetros obtidos das análises por difração a laser para caracterizar a distribuição do tamanho de gota foram o diâmetro médio de Brouckere ($D_{4,3}$) e o fator *span*.

O diâmetro médio de Brouckere é calculado conforme a Equação 1.

$$D_{4,3} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad (1)$$

sendo: d_i o diâmetro das gotas (µm) e n_i o número de gotas.

Os dados de distribuição de tamanho de gotas (*span*) são usados para expressar a uniformidade das gotas, conforme a Equação 2. Quanto mais estreita é a distribuição, menor será o intervalo do tamanho de gotas, e menor o valor de *span*.

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (2)$$

sendo: D_{10} , D_{50} e D_{90} os diâmetros máximos que correspondem a 10%, 50% e 90% do volume total de gotas da emulsão, ou seja, 10% das gotas da emulsão possuem diâmetro menor que D_{10} , e assim sucessivamente.

3.5. ANÁLISES COMPLEMENTARES

O potencial zeta das emulsões foi determinado no analisador Zetasizer Nanosizer (Malvern Instruments Ltda, UK). O pH foi determinado por um pHmetro de bancada (Q-400MT, Quimis).

O teste de desgaseificação foi realizado por meio da imersão da emulsão em banho de ultrassom SSBU (Prolab) durante 40 minutos a uma potência de 160 watts.

As fotos de microscopia óptica foram realizadas pela captura de imagem por campo claro em Microscópio Olympus BX41 e as fotos digitais pela Câmera Digital Nikon D3400.

3.6. DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

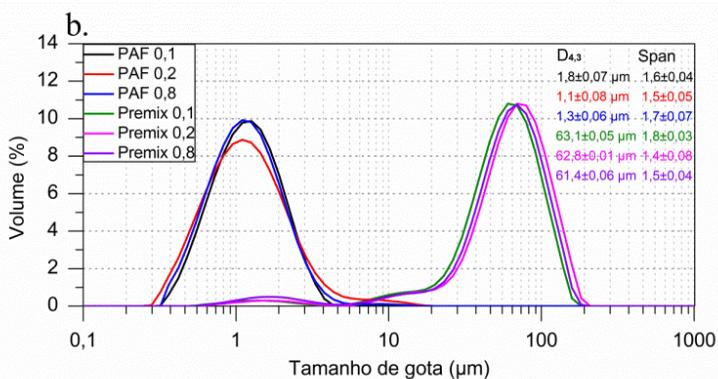
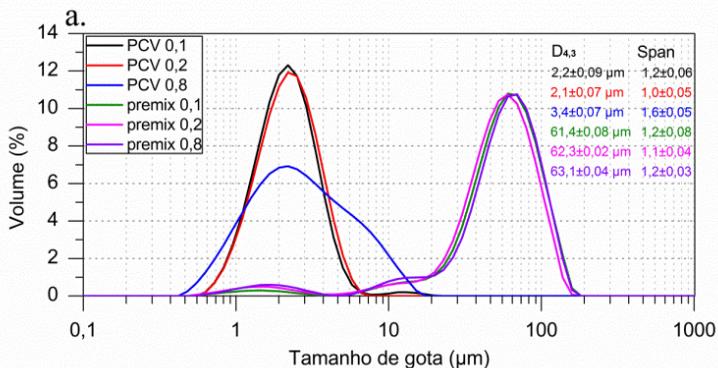
Para a determinação da estabilidade das emulsões ao longo do tempo, as emulsões foram armazenadas em tubos cônicos tipo Falcon de 50 mL a uma temperatura de 20 ± 5 °C e analisadas quanto ao tamanho de gota a cada 7 dias até um total de 28 dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DA EMULSIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MENTA PELOS MÉTODOS *PREMIX* CONVENCIONAL E *PREMIX* AR FORÇADO

O efeito emulsionante dos métodos PCV e PAF foi avaliado por meio da emulsificação do óleo de menta em água utilizando membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm . Para a realização deste estudo a pressão efetiva do sistema, em ambos os métodos, foi de 6 bar e para o método PAF uma vazão de ar de 0,039 m^3/s foi utilizada. A Figura 12 apresenta os resultados do tamanho de gota ($D_{4,3}$) e da distribuição do tamanho de gota (*span*) para os diferentes métodos de emulsificação avaliados.

Figura 12: Efeito emulsificante do PCV (a) e PAF (b) para membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm . Os sistemas foram operados a uma pressão efetiva de 6 bar e para o método PAF foi utilizada uma vazão de ar de 0,039 m^3/s .



É possível observar que todos os *premixes* utilizados para os experimentos apresentaram valores similares de tamanho e distribuição de gotas, variando de 61,4 a 63,1 μm e 1,1 a 1,8 respectivamente. Para ambos os métodos (PVC e PAF) e com todas as membranas avaliadas (0,1, 0,2 e 0,8 μm) houve uma grande redução do $D_{4,3}$ após a passagem do *premix* pelas membranas, e a curvas de distribuição de tamanho de

gotas (*span*) foram predominantemente monomodais, o que é de grande interesse na produção de emulsões, pois a estabilidade das emulsões está relacionada com menores tamanhos de gotas e uma estreita distribuição. Por sua vez, entre os métodos avaliados, os valores do *span* apresentaram comportamentos distintos.

Nos experimentos realizados com o método PCV (Figura 12a), observa-se uma similaridade nos resultados encontrados com as membranas com tamanho de poro de 0,1 e 0,2 μm . Com estas membranas, os valores de $D_{4,3}$ e *span* foram respectivamente de 2,2 e 2,1 μm e 1,2 e 1,0. No entanto, a membrana com o maior tamanho de poro, 0,8 μm , apresentou valores de $D_{4,3}$ e *span* de 3,4 μm e 1,6.

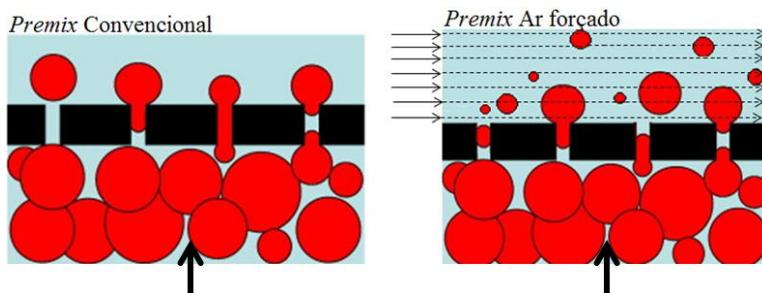
A diferença no valor do $D_{4,3}$ da membrana de 0,8 μm quando comparado com os valores encontrados para as membranas de 0,1 e 0,2 μm pode ser explicado devido ao maior tamanho dos poros. Para que se forme a emulsão utilizando a membrana com o maior tamanho de poro (0,8 μm) é necessário um maior acúmulo de volume permeado sobre a superfície da membrana, assim, quando este volume é obtido, a gota se desprende da sua superfície e forma a emulsão. No entanto, devido ao maior volume necessário, as gotas produzidas são maiores. Esse comportamento também interfere no intervalo de distribuição dos tamanhos das gotas, uma vez que o valor do *span* foi maior quando comparado às membranas com tamanho de poro de 0,1 e 0,2 μm .

Nos experimentos realizados utilizando o método PAF (Figura 12b) os valores encontrados para o $D_{4,3}$ e *span* para as membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm foram de 1,8; 1,1 e 1,3 μm e 1,6, 1,5 e 1,7, respectivamente. Nota-se que ocorreu um comportamento

diferente do apresentado pelo método PCV, no qual o tamanho das gotas obtidas foi maior e com distribuição mais estreita.

Esta diferença de resultados entre os métodos é devido a corrente de ar que atravessa o canal interior da membrana. Este ar provoca o desprendimento/arraste das gotas da superfície da membrana antes delas alcançarem o volume permeado necessário para o desprendimento normal. Com isso, as gotas formadas apresentam um menor tamanho. No entanto, devido ao arraste precoce e não uniforme das gotas durante toda a extensão da membrana, a distribuição do tamanho de gotas foi mais larga, como representado na Figura 13.

Figura 13: Representação do processo *premix* de emulsificação.



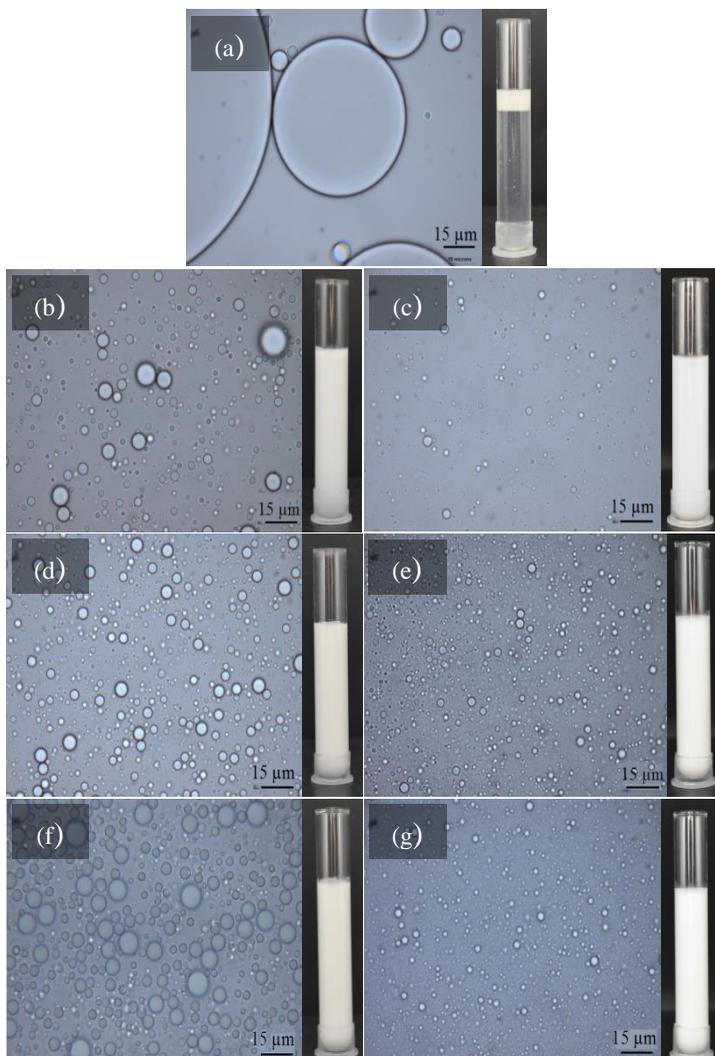
Fonte: Adaptado Vladislavljovic (2015).

Vale salientar a diferença das emulsões obtidas entre os métodos PCV e PAF principalmente para os experimentos realizados com a membrana com tamanho de poro de $0,8 \mu\text{m}$. Observa-se que a aplicação do ar teve grande influência nos resultados, uma vez que a emulsão obtida pelo método PAF apresentou uma diminuição no tamanho de gota de 2,6 vezes quando comparado ao método PCV, ou seja, de $3,4 \mu\text{m}$ para $1,3 \mu\text{m}$. Estes resultados indicam que a utilização

do ar forçado foi eficiente na redução do tamanho da gota para as membranas testadas.

A Figura 14 apresenta imagens de microscopia óptica e digitais do *premix* e das emulsões obtidas aproximadamente 2 horas após o processo de emulsificação com as diferentes membranas pelos métodos PCV e PAF.

Figura 14: Imagens de microscopia óptica e digital do premix (a) e das emulsões obtidas pelo método PCV - 0,1 μm (b), PAF - 0,1 μm (c), PCV - 0,2 μm (d), PAF - 0,2 μm (e), PCV - 0,8 μm (f) e PAF - 0,8 μm (g). Os sistemas foram operados a uma pressão efetiva de 6 bar e para o método PAF foi utilizada uma vazão de ar de 0,0039 m^3/s



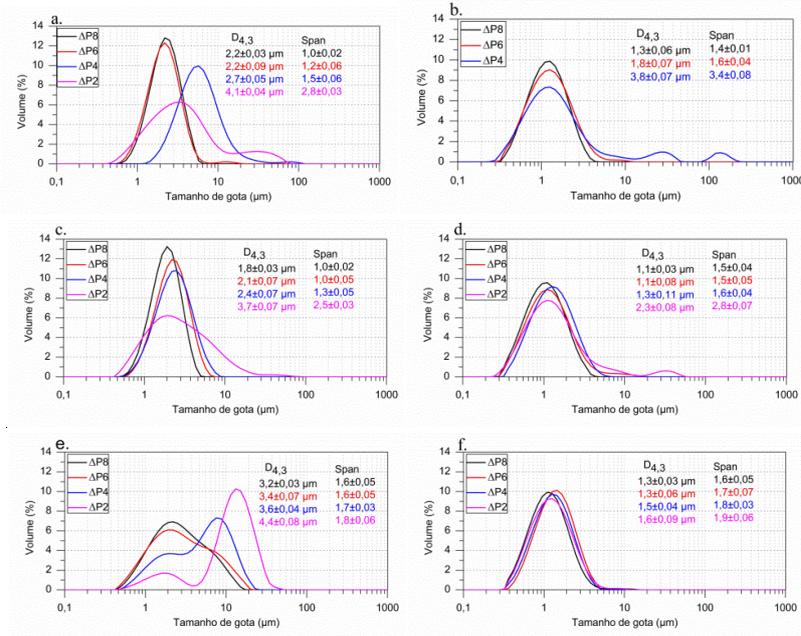
É evidente a separação de fases do *premix* após seu preparo (Figura 14a). Apesar das imagens terem sido obtidas aproximadamente 2 h após a sua produção, a separação do *premix* já era visual após 5 minutos sem agitação. Tal comportamento evidencia que o *premix* (formado pela agitação magnética) não apresenta nenhuma estabilidade. Todas as emulsões formadas pelos métodos PCV e PAF apresentaram um aspecto leitoso, característico de emulsões óleo em água.

De maneira geral, ambos os métodos foram eficazes na produção da emulsão de óleo de menta em água. O método PCV apresentou maiores gotas com distribuição mais estreita. Por sua vez, o método PAF forneceu menores gotas e uma distribuição mais larga. No item 4.1.1 é apresentada a influência da variação de pressão de operação do sistema.

4.1.1. Influência da pressão de operação e da vazão de ar forçado na emulsificação do óleo de menta pelos métodos estudados

Os valores de diâmetro de gota e *span* obtidos nos testes realizados com as diferentes membranas para os métodos de emulsificação PCV e PAF, variando-se a pressão aplicada (ΔP) em 2, 4, 6 e 8 bar, são apresentados na Figura 15.

Figura 15: Distribuição do tamanho de gotas e *span* em função da pressão aplicada (2, 4, 6, 8 bar) para os métodos PCV - 0,1 μm (a), PAF - 0,1 μm (b), PCV - 0,2 μm (c), PAF - 0,2 μm (d), PCV - 0,8 μm (e) e PAF - 0,8 μm (f). A emulsificação pelo método PAF foi operada com uma vazão de ar de 0,039 m^3/s



De maneira geral, observa-se que o aumento da pressão aplicada à membrana resultou na redução dos valores de *span* e no tamanho das gotas para todas as membranas testadas em ambos os métodos, PCV e PAF. Outro fator que deve ser observado é a maior tendência da formação de curvas no formato bimodal e multimodal quando se utiliza menores pressões de operação (Figura 15a, b, d, e).

Para o método PCV, a diminuição da pressão influencia de maneira bastante expressiva no tamanho da gota formada, principalmente para as membranas com tamanho de poro de 0,1 e 0,2 μm . Por possuírem um menor tamanho de poro, estas membranas apresentam uma maior resistência à permeação quando comparadas com a membrana com tamanho de poro de 0,8 μm , o que leva a uma maior dificuldade de desprendimento das gotículas da superfície da membrana. Essa hipótese pode ser comprovada comparando-se os resultados das Figuras 15a, 15c, e 15e. A emulsão formada com a membrana de 0,8 μm e 2 bar apresenta um tamanho de gota médio aproximadamente 37% maior do que a emulsão formada com mesma membrana porém com 8 bar de pressão. No entanto, as emulsões formadas com as membranas com tamanho de poro de 0,1 e 0,2 μm e 2 bar apresentam um tamanho de gota em torno de 90 e 106% maior do que a tamanho de gota apresentado pela emulsão produzida a 8 bar.

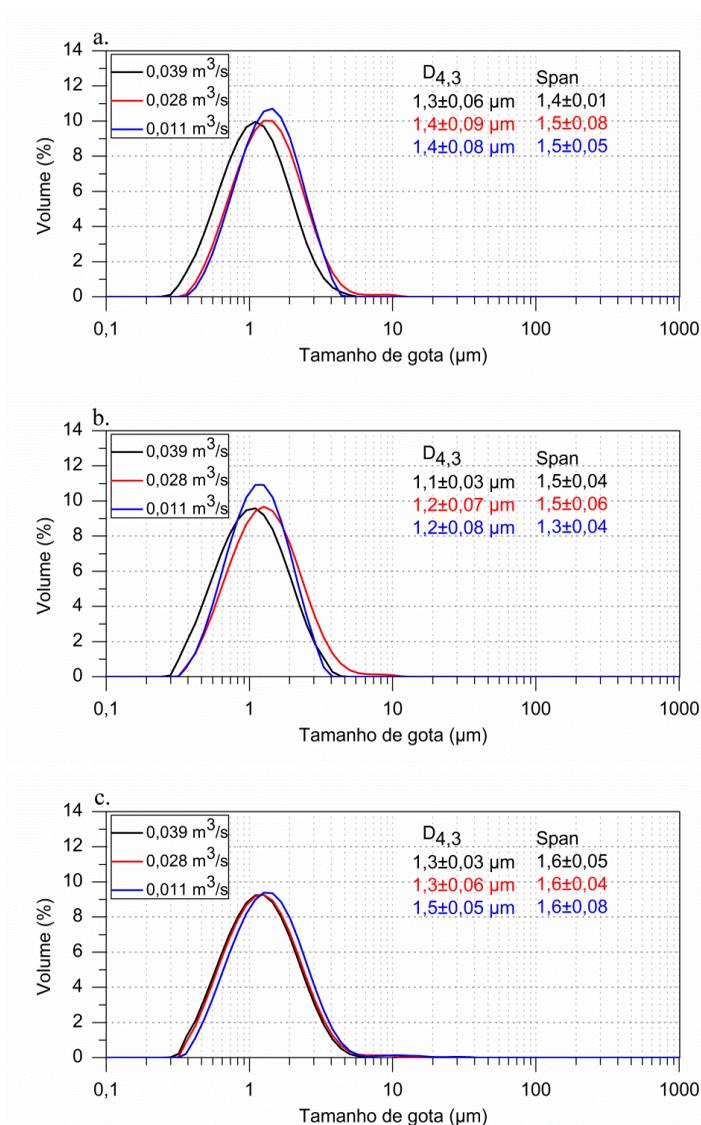
Como já discutido no item 4.1, as emulsões produzidas pelo método PAF apresentaram em geral menor tamanho de gota e maiores valores de *span* quando comparado às emulsões produzidas pelo método PCV. Os resultados que apresentaram um comportamento diferente ao descrito acima foram obtidos com a membrana de tamanho de poro de 0,1 μm utilizando 2 e 4 bar (Figura 15b). Quando se compara as

emulsões produzidas por ambos os métodos, observa-se que o método PAF operado a 4 bar produziu um tamanho médio de gota 24% maior do que o produzido pelo método PCV e que a 2 bar o método PAF não produziu emulsão ao final do processo. Estes resultados podem estar associados à maior resistência à permeação que as membranas com menores tamanho de poro apresentam. Devido a este fato e à baixa estabilidade do *premix* (separação de fases facilitada) a menor pressão aplicada faz com que a fase aquosa presente na pré-emulsão permeie a membrana de maneira mais fácil e seja arrastada pelo ar forçado sem a presença da fase oleosa, com isso não ocorrendo a formação das gotas nos experimentos conduzidos a 2 bar. Para os experimentos realizados a 4 bar, uma certa quantidade de óleo consegue permear a membrana. No entanto, devido ao maior arraste inicial da fase aquosa proporcionada pelo ar forçado sem a presença do óleo, a formação da emulsão fica prejudicada quando comparada ao experimento conduzido a 4 bar pelo método PCV, isto é, o óleo que permeia a membrana fica mais concentrado, com isso aumentando a sua viscosidade e conseqüentemente dificultando o seu desprendimento da superfície da membrana. Assim, forma-se uma emulsão com maior tamanho de gotas e *span*.

Corroborando a discussão apresentada neste item, para ambos os métodos de emulsificação, após a realização dos experimentos com as membranas de tamanho de poro de 0,1 e 0,2 μm utilizando as menores pressões de operação, foi observado uma maior quantidade de óleo na sua superfície externa, com isso, indicando que uma menor quantidade de óleo permeou pela membrana.

A Figura 16 apresenta os resultados do estudo da influência da vazão de ar forçado na emulsificação do óleo de menta por meio do método PAF. As emulsões foram produzidas com as três membranas estudadas, utilizando um ΔP de 8 bar e variando as vazões de alimentação de ar forçado entre 0,011, 0,028 e 0,039 m³/s.

Figura 16: Distribuição do tamanho de gotas e *span* das emulsões produzidas pelo método PAF para as membranas com tamanho de poro de 0,1 μm (a), 0,2 μm (b) e 0,8 μm (c). As vazões de ar utilizadas foram de 0,011, 0,028 e 0,039 m^3/s com um ΔP de 8 bar



Os resultados apresentados na Figura 16 mostram que o aumento da vazão do ar comprimido não proporcionou mudanças expressivas nos valores de $D_{4,3}$ e *span* das emulsões produzidas dentro da faixa avaliada.

Para as emulsões produzidas com método PAF foi realizado o teste de desgaseificação a fim de avaliar a possível incorporação de bolhas de ar na emulsão.

A Tabela 3 apresenta os valores de $D_{4,3}$ e *span* antes e após o teste de desgaseificação para as emulsões produzidas com as membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm utilizando ΔP de 8 bar e vazão de ar forçado de 0,039m³/s.

Tabela 3: Valores de $D_{4,3}$ e *span* antes e depois do teste de desgaseificação para pressão aplicada de 8 bar

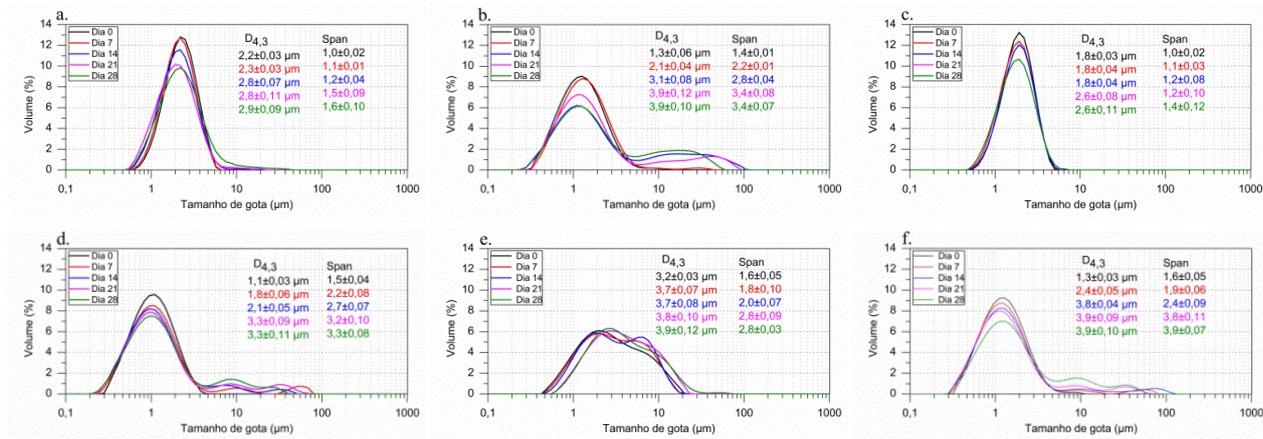
Diâmetro de poro (μm)	$D_{4,3}$ (μm)		<i>span</i>	
	Antes	Depois	Antes	Depois
0,1	1,39	1,39	1,40	1,40
0,2	1,09	1,10	1,60	1,50
0,8	1,32	1,30	1,60	1,60

Analisando a Tabela 3, verifica-se que os valores de $D_{4,3}$ e *span* não sofreram alterações, com isso pode ser descartada a hipótese da incorporação de ar nas emulsões produzidas pelo método PAF.

4.2. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

O estudo da estabilidade das emulsões produzida pelos métodos PCV e PAF foi realizado durante 28 dias por meio do monitoramento do diâmetro médio de Brouckere ($D_{4,3}$) e da distribuição do tamanho das gotas (*span*). As emulsões foram produzidas com as membranas de tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm , diferença de pressão de 8 bar e, para as emulsões produzidas pelo método PAF, ar forçado a uma vazão de 0,039 m^3/s . A Figura 17 apresenta a cinética de evolução destes parâmetros durante 28 dias com leituras a cada 7 dias.

Figura 17: Distribuição do tamanho de gotas e *span* ao longo do tempo para os métodos PCV - 0,1 μm (a), PAF - 0,1 μm (b), PCV - 0,2 μm (c), PAF - 0,2 μm (d), PCV - 0,8 μm (e) e PAF - 0,8 μm (f). A emulsificação pelo método PAF foi operada com uma vazão de ar de 0,039 m^3/s



A Figura 17 mostra que para ambos os métodos, PCV e PAF, os valores de tamanho de gota e *span* aumentaram com o tempo de armazenamento. Esse aumento pode estar relacionado com o amadurecimento de Ostwald (MCCLEMENTS, 2017). Neste fenômeno as gotas maiores crescem de tamanho em detrimento das gotas menores, e, conseqüentemente, alteram os valores de *span*.

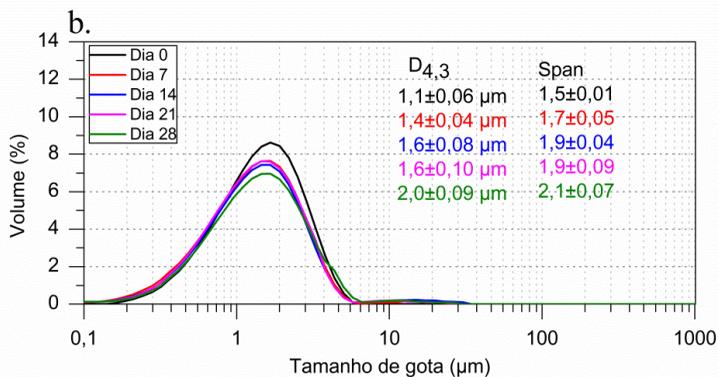
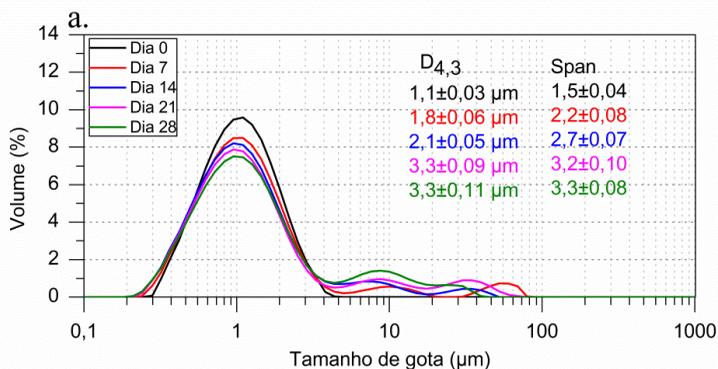
Comparando-se os tamanhos médios de gota das emulsões produzidas pelo método PCV (Figura 17(a, c, e)) determinados no dia 0 e após 28 dias de estocagem, observa-se que o tamanho de gota das emulsões produzidas com as membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm aumentaram respectivamente em 32, 44 e 21%. No entanto, de modo geral, as distribuições se mantiveram monomodais ao longo do armazenamento. Por sua vez, as emulsões produzidas pelo método PAF (Figura 17(b, d, f)) apresentaram distribuições multimodais logo após 7 dias de armazenamento e um aumento de 200% no tamanho das gotas após os 28 dias. Esse comportamento pode ser quantificado pelo parâmetro *span*. Para as emulsões pelo método PCV, o aumento médio do *span* foi em torno de 35%, enquanto para as emulsões produzidas pelo método PAF o aumento médio foi em torno de 125%.

A menor estabilidade das emulsões produzidas pelo método PAF ao longo dos 28 dias de armazenamento pode estar relacionada ao método de produção da emulsão. Como já discutido no item 4.1, o ar que atravessa o orifício interno da membrana provoca de maneira forçada o desprendimento/arraste das gotas da superfície da membrana e, com isso, possivelmente, uma menor quantidade de surfactante é disponibilizada para envolver a gota formada. Assim, a emulsão fica

mais vulnerável à fenômenos indesejáveis como o amadurecimento de Ostwald e a coalescência.

Para avaliar a influência da quantidade de surfactante na estabilidade da emulsão produzida pelo método PAF foi preparada uma emulsão utilizando a membrana com tamanho de poro de $0,2 \mu\text{m}$, diferença de pressão de 8 bar, vazão de ar de $0,039 \text{ m}^3/\text{s}$ e com 3% em massa de surfactante. A Figura 18 apresenta os valores de distribuição de tamanho de gota e *span* das emulsões obtidas com 1% e com 3% de surfactante.

Figura 18: Distribuição do tamanho de gotas e *span* ao longo do tempo para o método PAF utilizando a membrana com tamanho de poro 0,2 μm com 1% (a) e 3% (b) de surfactante na mistura óleo/água. O sistema foi operado com uma diferença de pressão de 8 bar e uma vazão de ar de 0,039 m^3/s



A partir dos resultados apresentados na Figura 18 observa-se que após 28 dias de armazenamento a emulsão pelo método PAF produzida com 3% de surfactante apresentou um aumento de 81% no tamanho da gota. Como apresentado na emulsão com 1% de surfactante (Figura 17a) esse aumento foi de 200%. Houve também um menor aumento dos valores de *span* da emulsão após 28 dias (de 120% para

apenas 40% de aumento) na maior concentração de surfactante. É importante ressaltar que na emulsão com 3% de surfactante não se observa o surgimento de uma nova moda na distribuição, ao contrário do que ocorreu com a emulsão com 1% de surfactante.

A partir dos resultados de potencial zeta apresentados nas Tabelas 4 e 5 também é possível visualizar que quando a emulsão é produzida pelo método PAF possivelmente ocorre a diminuição da quantidade de surfactante presente a gota formada.

Tabela 4: Potencial zeta ao longo do tempo para emulsões produzidas pelos métodos PCV e PAF utilizando as membranas com tamanho de poro 0,1, 0,2 e 0,8 μm com 1% de surfactante na mistura óleo/água. O sistema foi operado com uma diferença de pressão de 8 bar e uma vazão de ar de 0,039 m^3/s

Dias	Potencial zeta (mV)					
	0,1 PCV	0,1 PAF	0,2 PCV	0,2 PAF	0,8 PCV	0,8 PAF
0	-23,4	-13,6	-23,8	-20,0	-20,2	-15,2
7	-22,8	-12,9	-21,9	-19,1	-19,1	-14,8
14	-21,5	-11,7	-20,7	-18,6	-18,4	-14,1
21	-19,6	-10,9	-19,3	-17,2	-18,0	-13,3
28	-19,0	-10,5	-18,5	-16,7	-17,4	-12,7

Tabela 5: Valores do potencial zeta ao longo do tempo para emulsões produzidas pelos métodos PCV e PAF utilizando a membrana com tamanho de poro 0,2 μm com 1 e 3% de surfactante na mistura óleo/água. O sistema foi operado com uma diferença de pressão de 8 bar e uma vazão de ar de 0,039 m^3/s

Dias	Potencial zeta (mV)		
	0,2 (PAF) 1%	0,2 (PAF) 3%	0,2 (PCV) 1%
0	-20,0	-23,1	-23,8
7	-19,1	-21,2	-21,9
14	-18,6	-19,8	-20,7
21	-17,2	-18,6	-19,3
28	-16,7	-18,2	-18,5

Analisando a Tabela 4 percebe-se que os valores do potencial zeta para os experimentos PAF foram menores do que os valores obtidos com o método PCV. No entanto, na Tabela 5 pode ser observado que com o aumento da concentração de surfactante de 1% para 3%, para os experimentos PAF, os valores de potencial zeta se aproximam aos valores encontrados com o método PCV com 1% de surfactante. Tal comportamento sugere que com o aumento da concentração de surfactante no método PAF ocorra uma menor exposição do óleo durante a leitura do potencial zeta devido uma camada de surfactante mais espessa.

Estes resultados corroboram a hipótese de que para o método PAF, devido ao desprendimento precoce das gotas da superfície da membrana, uma menor concentração de surfactante é disponibilizada para a formação das gotas e com isso a emulsão fica mais vulnerável aos fenômenos que causam a sua desestabilização.

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam imagens de microscopia óptica e digitais das emulsões produzidas pelos métodos PCV e PAF utilizando as membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm , respectivamente. As imagens foram obtidas no dia 0 e a cada 7 dias durante um período de 28 dias.

Figura 19: Imagens de microscopia óptica, (a) PCV e (b) PAF, e aparência, (c) PCV e (d) PAF, das emulsões obtidas pela membrana de $0,1\ \mu\text{m}$ durante os 28 dias de armazenamento.

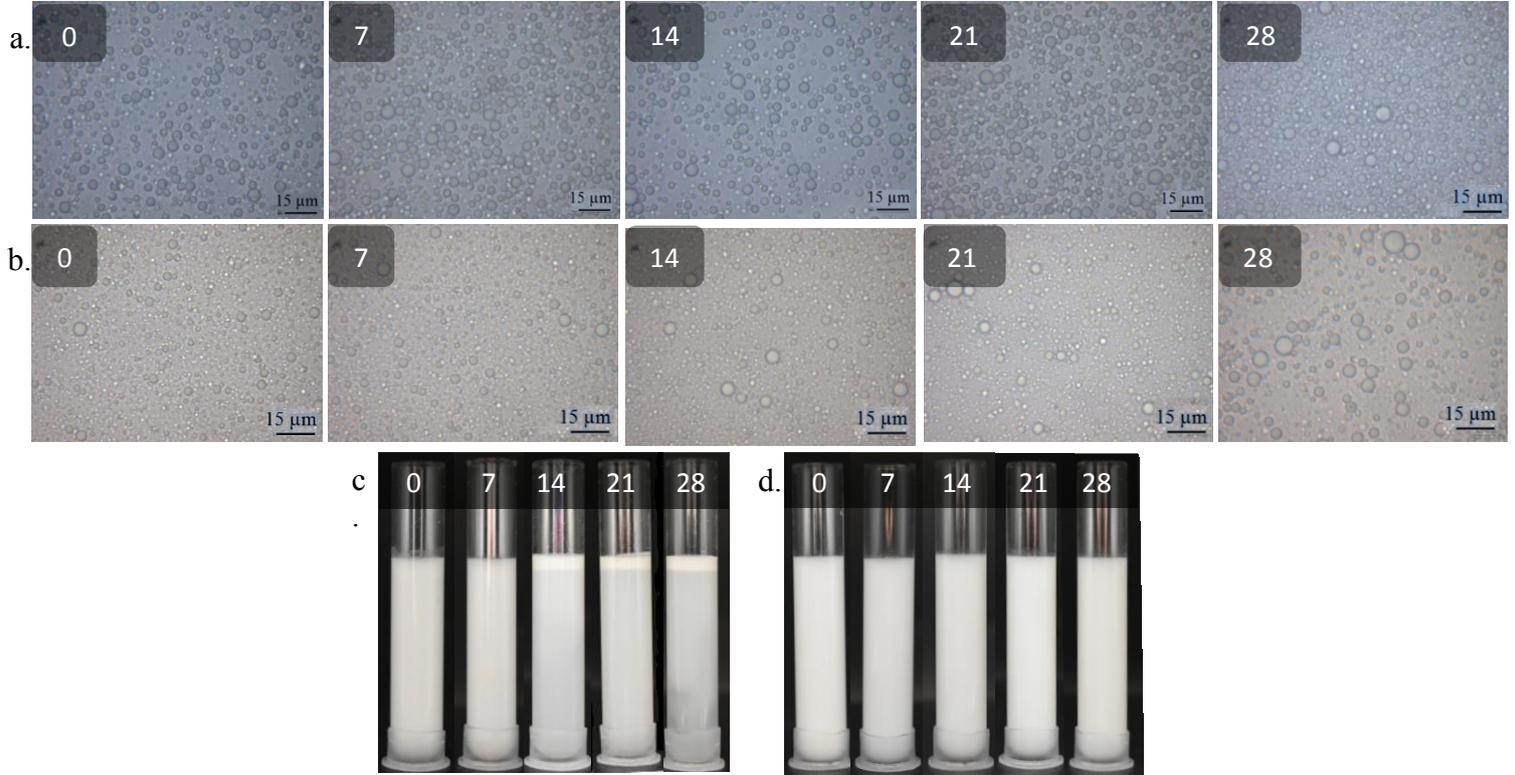


Figura 20: Imagens de microscopia óptica, (a) PCV e (b) PAF, e aparência, (c) PCV e (d) PAF, das emulsões obtidas pela membrana de 0,2 μm durante os 28 dias de armazenamento.

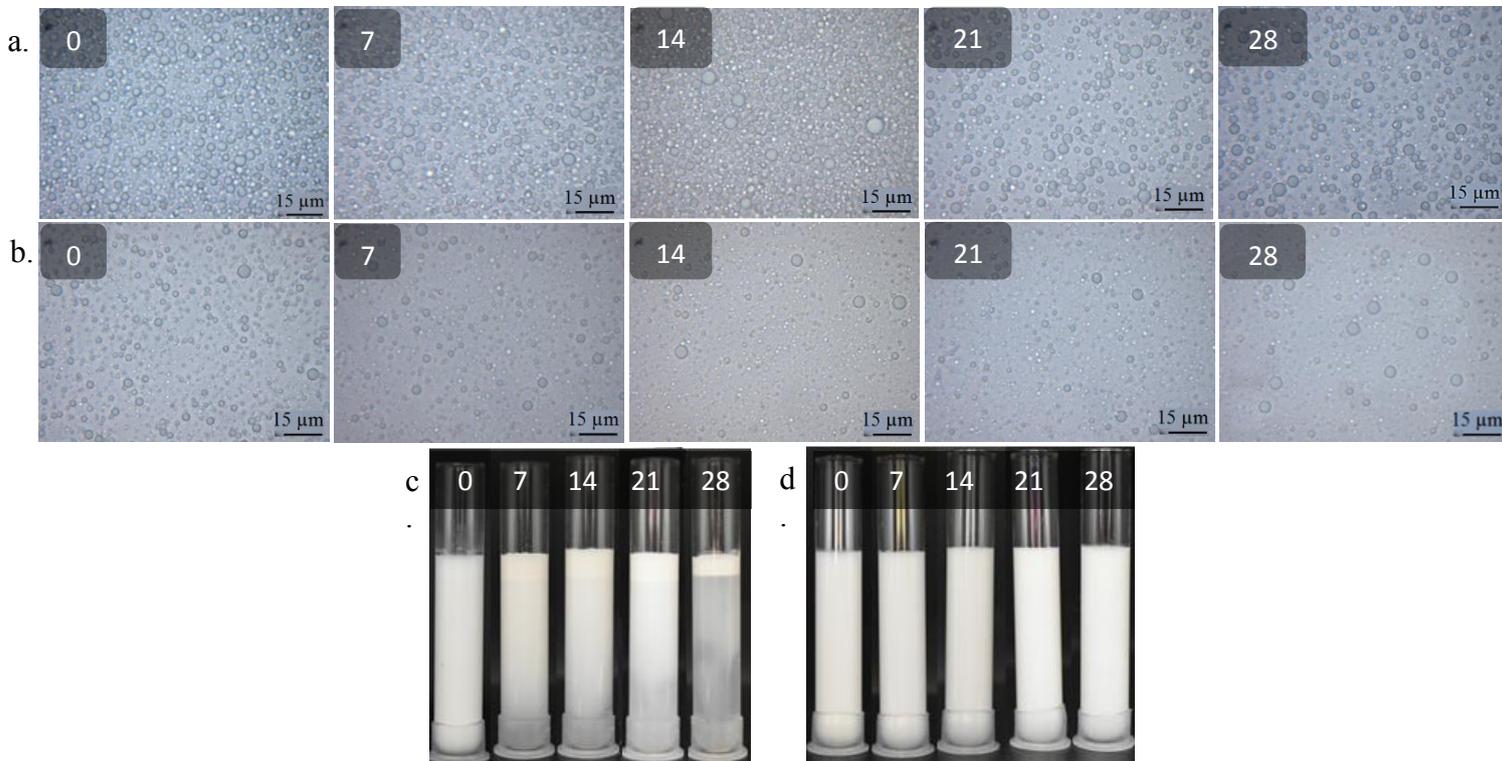
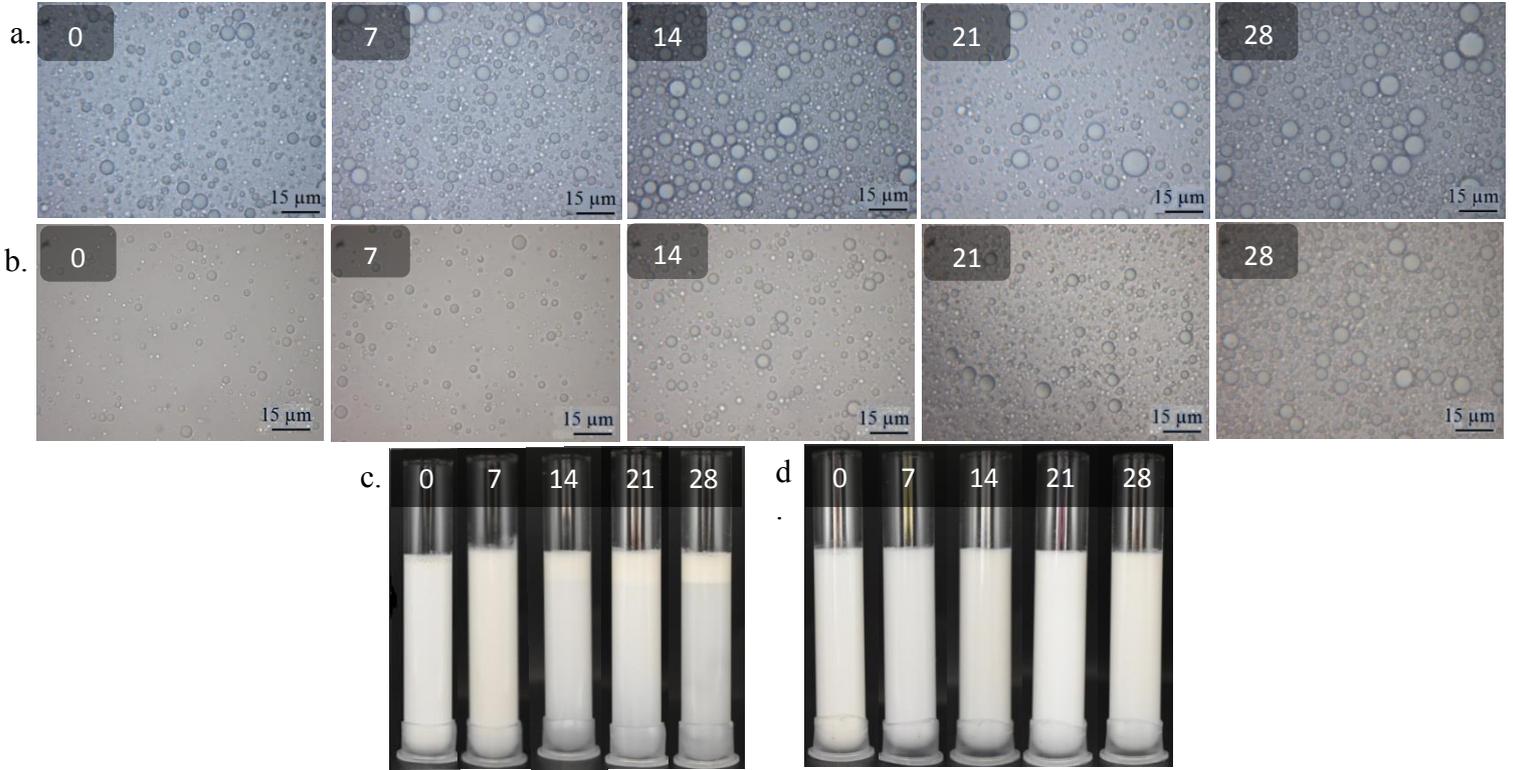


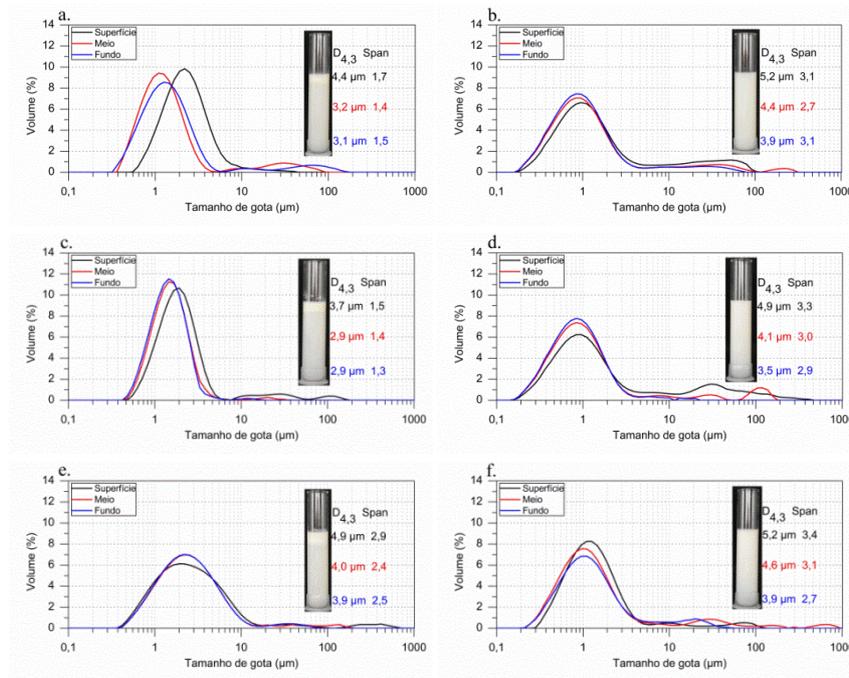
Figura 21: Imagens de microscopia óptica, (a) PCV e (b) PAF, e aparência, (c) PCV e (d) PAF, das emulsões obtidas pela membrana de 0,8 μm durante os 28 dias de armazenamento.



Observando as Figuras 19, 20 e 21 nota-se que as emulsões obtidas pelo método PCV apresentaram cremeação ao passar do tempo, fenômeno que não foi observado pelas emulsões obtidas com o método PAF. Esta distinção entre as emulsões pode ser explicada devido às diferenças na distribuição do tamanho de gotas observado entre os métodos utilizados. No entanto, apesar do aumento do tamanho médio das gotas e da distribuição dos tamanhos pode-se visualizar que as emulsões continuam estáveis após os 28 dias de armazenamento.

A fim de avaliar este comportamento, foram realizadas análises do tamanho de gota e *span* das emulsões contidas nos tubos de ensaio utilizadas para a obtenção das imagens apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21. Para tal, foram analisadas alíquotas da emulsão contida na fase superior, mediana e inferior dos tubos. A Figura 22 apresenta os resultados para as membranas com tamanho de poro de 0,1, 0,2 e 0,8 μm após 110 dias de armazenamento e com uma vazão de ar de 0,039m³/s.

Figura 22: Distribuição do tamanho de gotas e span para as diferentes camadas da emulsão para os métodos PCV - 0,1 μm (a), PAF - 0,1 μm (b), PCV - 0,2 μm (c), método PAF - 0,2 μm (d), PCV - 0,8 μm (e) e PAF - 0,8 μm (f).



Ao observar a Figura 22 nota-se que para o PCV com o passar do tempo as gotas de maior tamanho tendem a se acumular em uma única faixa dentro do tubo de ensaio (superfície), enquanto as demais camadas (intermediária e inferior) permaneceram com gotas de tamanhos similares. Nesse contexto, para membrana de 0,1 μm (Fig. 22a) a camada superior (cremeação) apresentou gotas de tamanho médio de 4,4 μm , por sua vez as camadas intermediária e fundo apresentaram valores muito próximos (3,2 e 3,1 μm). Para as emulsões obtidas com as membranas 0,2 (Fig. 22c) e 0,8 μm (Fig. 22e) o mesmo comportamento foi observado.

No entanto, para o PAF (Figura 22b; d; f) houve diferença entre os tamanhos das gotas presentes em cada camada da emulsão (superior, intermediária e inferior), sendo que as gotas da camada superior possuem tamanhos maiores do que as gotas observadas na camada intermediária que por sua vez são maiores do que as gotas da camada inferior da coluna. Dessa forma, os aglomerados de gotas ficam dispersos em diferentes alturas dentro do tubo e com isso não ocorre a formação de uma cremeação tão aparente. Por exemplo, para membrana de 0,1 μm (Fig. 22b) os valores médios do tamanho de gotas da camada superior, intermediária e inferior foram de 5,2, 4,4 e 3,9 μm , respectivamente.

Por fim, o valor de pH para as emulsões foi de $3,6 \pm 0,2$ se mantendo estável durante os 28 dias de análise. A característica ácida é proveniente do óleo de menta, uma vez que o valor do pH para a solução água + Tween 80 foi de 5,4.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado a produção de emulsões com membranas cerâmica de diferentes tamanhos de poro (0,1, 0,2 e 0,8 μm) utilizando o método de emulsificação *premix* convencional e uma modificação do método nomeada de *premix* ar forçado.

Os resultados mostraram que o aumento da pressão de operação (ΔP 8 bar) resultou na redução dos valores de *span* e no tamanho das gotas para todas as membranas em ambos os métodos avaliados. A variação da vazão de ar forçado não apresentou diferenças expressivas nos valores de $D_{4,3}$ e *span*.

Para as emulsões obtidas pelo método PAF foi observado que não houve incorporação de ar na emulsão e que devido a diversas evidências a quantidade de surfactante em torno da gota emulsionada aparentou ser menor do que quando comparado com a emulsão obtida pelo método PCV. Este comportamento foi atribuído ao arraste precoce das gotas da superfície da membrana proporcionada pelo ar forçado, com consequente diminuição do tamanho médio destas gotas.

Para as emulsões obtidas pelo método PCV ocorreu a formação do fenômeno de cremação bastante aparente devido ao acúmulo das gotas de óleo de mesmo tamanho na superfície do tubo de armazenamento. O mesmo comportamento não foi observado para as emulsões produzidas com o método PAF devido à maior faixa de distribuição de tamanho de gotas ao longo de toda a emulsão.

As emulsões obtidas pelos métodos PCV e PAF permaneceram estáveis durante os 28 dias de análise.

Todas as membranas apresentaram bons resultados no processo de emulsificação utilizando óleo essencial de menta (*Mentha spicata*), com destaque para a membrana de 0,2 μm com menores valores de $D_{4,3}$ (1,8 e 1,1 μm) e *span* (1,0 e 1,5) para os métodos PCV e PAF, respectivamente.

REFERÊNCIAS

Agner T.; Zimmermann, A.; Di Luccio, M.; Araújo, P. H. H.; & Sayer, C. Monomer-in-water miniemulsions by membrane emulsification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 120, p. 251-257, 2017.

Albert, K.; Vatai, G.; Koris, A. Microencapsulation of Vegetable Oil: Alternative Approaches Using Membrane Technology and Spray Drying. **Hungarian Journal of Industry and Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 29-33, 2017.

Almeida, P. P. **Extração de óleo essencial de hortelã (*Mentha spicata* L.) com misturas de solventes a alta pressão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Pós-graduação em Engenharia de Alimentos - EQA, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. 132 f.

Alliod, O.; Valour, J. P.; Urbaniak, S.; Fessi, H.; Dupin, D.; & Charcosset, C. Preparation of oil-in-water nanoemulsions at large-scale using premix membrane emulsification and Shirasu Porous Glass (SPG) membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 557, p. 76-84, 2018.

Aryanti, N.; & Williams, R. A. Analysis of rotating membrane emulsification performance for oil droplet production based on the Taylor vortices approach. **Particulate Science and Technology**, v. 36, n. 8, p. 913-919, 2018.

Azhari, H.; Strauss, M.; Hook, S.; Boyd, B. J.; & Rizwan, S. B. Stabilising cubosomes with Tween 80 as a step towards targeting lipid nanocarriers to the blood–brain barrier. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 104, p. 148-155, 2016.

Baloch, M. K.; & Hameed, G. Emulsification of oil in water as affected by different parameters. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 285, n. 2, p. 804-813, 2005.

Bauer, K.; Garbe, D.;& Surburg, H. Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses. **John Wiley & Sons**, 2008.

Bautista, L. F.; Sanz, R.; Molina, M. C.; González, N.; & Sánchez, D. Effect of different non-ionic surfactants on the biodegradation of PAHs by diverse aerobic bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 7, p. 913-922, 2009.

Berendsen, R.; Guell, R.; Ferrando, M. A procyanidin-rich extract encapsulated in water-in-oil-in-water emulsions produced by premix membrane emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 636-648, 2015.

Berendsen, R.; Güell, C.; Henry, O.; Ferrando, M. Premix membrane emulsification to produce oil-in-water emulsions stabilized with various interfacial structures of whey protein and carboxymethyl cellulose. **Food Hydrocolloids**, 38, 1-10, 2014.

Berot, S.; Giraudet, S.; Riaublanc, A.; Anton, M.; & Popineau, Y. Key factors in membrane emulsification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 9, p. 1077-1082, 2003.

Binks, B. P.; & Dong, J. Emulsions and equilibrium phase behaviour in silicone oil+ water+ nonionic surfactant mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 132, n. 2-3, p. 289-301, 1998.

Bishop, C. D. Antiviral activity of the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (maiden amp; Betche) Cheel (tea tree) against tobacco mosaic virus. **Journal of Essential Oil Research**, v. 7, n. 6, p. 641-644, 1995.

Burt, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. **International journal of food microbiology**, v. 94, n. 3, p. 223-253, 2004.

Carson, C. F.; Hammer, K. A.; & Riley, T. V. Broth micro-dilution method for determining the susceptibility of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* to the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (tea tree oil). **Microbios**, v. 82, n. 332, p. 181-185, 1995.

Carvalho, C. C.; & Fonseca, M. M. R. Carvone: Why and how should one bother to produce this terpene. **Food Chemistry**, v. 95, n. 3, p. 413-422, 2006.

Charcosset, C. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 241-249, 2009.

Charcosset, C.; Limayem, I.; Fessi, H. The membrane emulsification process – a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.79, n.3, p.209-218, 2004.

Chauhan, R. S.; Kaul, M. K.; Shahi, A. K.; Kumar, A.; Ram, G.; & Tawa, A. Chemical composition of essential oils in *Mentha spicata* L. accession [IIIM (J) 26] from North-West Himalayan region, India. **Industrial crops and products**, v. 29, n. 2-3, p. 654-656, 2009.

Chauhan, S. S.; & Agarwal, R. Evaluation of antibacterial activity of volatile oil from *Mentha spicata* L. **Journal of drug delivery and therapeutics**, v. 3, n. 4, p. 120-121, 2013.

Cheong, K. W.; Mirhosseini, H.; Tabatabaee Amid, B.; Sheikh Abdul Hamid, N.; & Tan, C. P. The influence of main emulsion components on the physicochemical properties of soursop beverage emulsions: A mixture design approach. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 934-942, 2018.

Choudhury, R. P.; Kumar, A.; Garg, A. N. Analysis of Indian mint (*Mentha spicata*) for essential, trace and toxic elements and its antioxidant behaviour. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, n. 3, p. 825-832, 2006.

Comas, D. I.; Wagner, J. R.; Tomás, M. C. Creaming stability of oil in water (O/W) emulsions: Influence of pH on soybean protein–lecithin interaction. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 7, p. 990-996, 2006.

Coombs OBrien, J.; Torrente-Murciano, L.; Mattia, D.; & Scott, J. L. Continuous production of cellulose microbeads via membrane emulsification. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 7, p. 5931-5939, 2017.

Darvishzadeh, T. V.; Tarabara N. V.; & Priezjev, V. Oil Droplet Behavior at a Pore Entrance in the Presence of Crossflow: Implications for Microfiltration of Oil–Water Dispersions. **J. Membr. Sci.**, v. 447, p. 442–451, 2013.

Davidson, P. Food antimicrobials: Back to nature, **I International Symposium on Natural Preservatives in Food Systems**, v. 709, p. 29-34, 2005.

De Luca, G.; Drioli, E. Force balance conditions for droplet formation in crossflow membrane emulsifications. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 294, p. 436-48, 2006.

De Luca, G.; Di Maio, F.; Di Renzo, A.; Drioli, E. Droplet detachment in cross-flow membrane emulsification: comparison among torque and force-based models. **Chemistri Engineering Process**, v. 47, p. 1150–8, 2008.

De Luca, G.; Di Renzo, A.; Di Maio, F.; Drioli, E. Modelling droplet formation in cross-flow membrane emulsification. **Desalination**, v. 199, p. 177-9, 2007.

Deans, S. G.; & Ritchie, G. Antibacterial properties of plant essential oils. **International journal of food microbiology**, v. 5, n. 2, p. 165-180, 1987.

Di Luccio, M. ; Rego, T. V. ; Nishihora, R. K. ; Lemos-Senna, E. ; Hotza, D. ; Petrus, J. C. C. Ceramic membrane emulsification for production of vegetable oil-in-water emulsions with whey protein as surfactant. **15th International Conference on Inorganic Membranes**. Dresden: Fraunhofer Institut - IKTS, 2018. v. 1. p. 249-249.

Dickinson, E. Mixed biopolymers at interfaces: competitive adsorption and multilayer structures. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1966-1983, 2011.

Dima, C; & Dima, S. Essential oils in foods: extraction, stabilization, and toxicity. **Current Opinion in Food Science**, v. 5, p. 29-35, 2015.

Donsi, F.; & Ferrari, G. Essential oil nanoemulsions as antimicrobial agents in food. **Journal of biotechnology**, v. 233, p. 106-120, 2016.

Dorman, H. J. D.; & Deans, S. G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. **Journal of applied microbiology**, v. 88, n. 2, p. 308-316, 2000.

Drioli, E.; Ali, A.; & Macedonio, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination**, v. 356, p. 56-84, 2015.

Durango V. A. M.; Ferreira S. N. D. F.; Andrade, N. J.; Puschmann, R.; Rodrigues M. V. P.; & Cruz, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, n. 300, 2005.

Egidi, E.; Gasparini, G.; Holdich, R. G.; Vladisavljević, G. T.; & Kosvintsev, S. R. Membrane emulsification using membranes of regular pore spacing: Droplet size and uniformity in the presence of surface shear. **Journal of Membrane Science**, v. 323, n. 2, p. 414-420, 2008.

Eisinaite, V.; Juraite, D.; Schroën, K.; & Leskauskaite, D. Preparation of stable food-grade double emulsions with a hybrid premix membrane emulsification system. **Food chemistry**, v. 206, p. 59-66, 2016.

El Asbahani, A.; Miladi, K.; Badri, W.; Sala, M.; Addi, E. A.; Casabianca, H.;... & Elaissari, A. Essential oils: from extraction to encapsulation. **International journal of pharmaceutics**, v. 483, n. 1-2, p. 220-243, 2015.

Elgayyar, M.; Draughon, F. A.; Golden, D. A.; & Mount, J. R. Antimicrobial activity of essential oils from plants against selected pathogenic and saprophytic microorganisms. **Journal of food protection**, v. 64, n. 7, p. 1019-1024, 2001.

Ettoumi, Y. L.; Berton-Carabin, C.; Chibane, M.; & Schroën, K. Legume protein isolates for stable acidic emulsions prepared by premix membrane emulsification. **Food biophysics**, v. 12, n. 1, p. 119-128, 2017.

Forgiarini, A.; Esquena, J.; González, C.; & Solans, C. Formation and stability of nano-emulsions in mixed nonionic surfactant systems. In: **Trends in colloid and interface science XV**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001. p. 184-189.

Franzol, A.; Rezende, M. C. Emulsion stability: a case study involving anionic, cationic and nonionic emulsifiers. **Polímeros**, v. 25, n. SPE, p. 1-9, 2015.

Garti, N.; Leser, M. E. Emulsification properties of hydrocolloids. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 12, n. 1-2, p. 123-135, 2001.

Gehrmann, S.; Bunjes, H. Influence of membrane material on the production of colloidal emulsions by premix membrane emulsification. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 126, p. 140-148, 2018.

Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by HLB. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, v. 1, p. 311-326, 1949.

Gruner, P.; Riechers, B.; Semin, B.; Lim, J.; Johnston, A.; Short, K.; & Baret, J. C. Controlling molecular transport in minimal emulsions. **Nature communications**, v. 7, p. 10392, 2016.

Guo, P.; Huang, J.; Zhao, Y.; Martin, C. R.; Zare, R. N.; & Moses, M. A. Nanomaterial Preparation by Extrusion through Nanoporous Membranes. **Small**, v. 14, n. 18, p. 1703493, 2018.

Gupta, C.; Garg, A. P.; Uniyal, R. C.; & Kumari, A. Antimicrobial activity of some herbal oils against common food-borne pathogens. **African Journal of Microbiology Research**, v. 2, n. 10, p. 258-261, 2008.

Gutierrez, J.; Barry-Ryan, C.; & Bourke, P. The antimicrobial efficacy of plant essential oil combinations and interactions with food ingredients. **International journal of food microbiology**, v. 124, n. 1, p. 91-97, 2008.

Guzey, D.; McClements, D. J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. **Advances in colloid and interface science**, v. 128, p. 227-248, 2006.

Hammer, K. A.; Carson, C. F.; & Riley, T. V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of applied microbiology**, v. 86, n. 6, p. 985-990, 1999.

Hancocks, R.D.; Spyropoulos, F.; Norton, I.T. The Effects of membrane composition and morphology on the rotating membrane emulsification technique for food grade Emulsions. **Journal of Membrane Science**, 497, p. 29-35, 2016.

Hayashi, K.; Shimanouchi, T.; Kato, K.; Miyazaki, T.; Nakamura, A.; & Umakoshi, H. Span 80 vesicles have a more fluid, flexible and “wet” surface than phospholipid liposomes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 87, n. 1, p. 28-35, 2011.

Hill, S. E. Emulsions. In G.M.Hall, **Methods of testing protein functionality**, New York: Blackie, 1996.

Jirovetz, L.; Buchbauer, G.; ShahabI, M.; & Ngassoum, M. B. Comparative investigations of the essential oil and volatiles of spearmint. **Perfumer & flavorist**, v. 27, n. 6, p. 16-22, 2002.

Joscelyne, S. M. & G. Trägårdh. Membrane Emulsification—A Literature Review. **J. Membr. Sci.**, v. 169, p. 107–117, 2000.

Joseph, S.; & Bunjes, H. Evaluation of Shirasu Porous Glass (SPG) membrane emulsification for the preparation of colloidal lipid drug carrier dispersions. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 87, n. 1, p. 178-186, 2014.

Koris, A.; Piacentini, E.; Vatai, G.; Bekassy-Molnar, E.; Drioli, E.; & Giorno, L. Investigation on the effects of a mechanical shear-stress modification method during cross-flow membrane emulsification. **Journal of membrane science**, v. 371, n. 1-2, p. 28-36, 2011.

Kralova, I.; & Sjöblom, J. Surfactants used in food industry: a review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 9, p. 1363-1383, 2009.

Kreuter, J.; Range, P.; Petrov, V.; Hamm, S.; Gelperina, S. E.; Engelhardt, B.; ... & Begley, D. J. Direct evidence that polysorbate-80-coated poly (butylcyanoacrylate) nanoparticles deliver drugs to the CNS via specific mechanisms requiring prior binding of drug to the nanoparticles. **Pharmaceutical research**, v. 20, n. 3, p. 409-416, 2003.

Kukizaki, M. M. A. Comparative Study of SPG Membrane Emulsification in the Presence and Absence of Continuous-Phase Flow. **J. Chem. Eng. Japan**, 42, p. 520–530, 2009.

Laouini, A.; Fessi, H.; & Charcosset, C. Membrane emulsification: A promising alternative for vitamin E encapsulation within nano-emulsion. **Journal of membrane science**, v. 423, p. 85-96, 2012.

Lawrence, Brian M. **Mint: the genus Mentha**. CRC Press, 2006.

Liu, Z. F.; Zeng, G. M.; Wang, J.; Zhong, H.; Ding, Y.; & Yuan, X. Z. Effects of monorhamnolipid and Tween 80 on the degradation of phenol by *Candida tropicalis*. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 5, p. 805-809, 2010.

Ilić, J. D.; Nikolovski, B. G.; Petrović, L. B.; Kojić, P. S.; Lončarević, I. S.; & Petrović, J. S. The garlic (*A. sativum* L.) extracts food grade W1/O/W2 emulsions prepared by homogenization and stirred cell membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v. 205, p. 1-11, 2017.

Manga, M. S.; & York, D. W. Production of Concentrated Pickering Emulsions with Narrow Size Distributions Using Stirred Cell Membrane Emulsification. **Langmuir**, v. 33, n. 36, p. 9050-9056, 2017.

Mason, T. G.; Wilking, J. N.; Meleson, K.; Chang, C. B.; Graves, S. M. Nanoemulsions: Formation, structure, and physical properties. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 41, p. R635-R666, 2006.

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**, v. 444, p. 345-358, 2013.

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. Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. **Soft Matter**, v. 7, n. 6, p. 2297-2316, 2011.

Mcclements, D. J. **Food emulsions: principles, practices, and techniques**. CRC press, 2015.

Mcclements, D. J. Food emulsions: Principles, practice, and techniques. 2nd ed. Boca Raton, FL: **CRC Press**, 2005.

Mcclements, D. J.; Jafari, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 251, p. 55-79, 2018.

Medina-Lamas, M.; Mattia, D. Semi-continuous production of iron oxide nanoparticles via membrane emulsification. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 504-512, 2019.

Mimica-Dukic, N.; Bozin, B. *Mentha L. species (Lamiaceae)* as promising sources of bioactive secondary metabolites. **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, n. 29, p. 3141-3150, 2008.

Mishra, N.; Rai, V. K.; Yadav, K. S.; Sinha, P.; Kanaujia, A.; Chanda, D., ... & Yadav, N. P. Encapsulation of mentha oil in chitosan polymer matrix alleviates skin irritation. **AAPS PharmSciTech**, v. 17, n. 2, p. 482-492, 2016.

Mogosan, C.; Vostinaru, O.; Oprean, R.; Heghes, C.; Filip, L.; Balica, G.; Moldovan, R. I. A comparative analysis of the chemical composition, anti-inflammatory, and antinociceptive effects of the essential oils from three species of *Mentha* cultivated in Romania. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 263, 2017.

Monteiro, F. S. **Fatores críticos na emulsificação por membranas: caracterização e avaliação do processo**. Tese PhD, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2016.

Mourey, A.; & Canillac, N. Anti-*Listeria monocytogenes* activity of essential oils components of conifers. **Food Control**, v. 13, n. 4-5, p. 289-292, 2002.

Mugabi, J.; Igura, N.; & Shimoda, M. Effect of Process Parameters on Oil-in-Water Emulsion Droplet Size and Distribution in Swirl Flow Membrane Emulsification. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 51, n. 3, p. 229-236, 2018.

Myers, D. **Surfaces, interfaces, and colloids**. New York etc.: Wiley-Vch, 1999

Nazir, A.; Boom, R. M.; & Schroën, K. Influence of the emulsion formulation in premix emulsification using packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 116, p. 547-557, 2014.

Nazir, A.; Schroën, K.; & Boom, R. Premix emulsification: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 362, n. 1-2, p. 1-11, 2010.

Nikolovski, B. G.; Bajac, J. D.; Martinovic, F. L.; & Bogunović, N. Optimizing stirred cell membrane emulsification process for making a food-grade multiple emulsion. **Chemical Papers**, v. 72, n. 3, p. 533-542, 2018.

Peng, S. J.; & Williams, R. A. Controlled production of emulsions using a crossflow membrane part I: droplet formation from a single pore. **Trans IChemE**, 76, 894-901, 1998.

Perrenchil, F. A. **Avaliação estrutural e reológica de emulsões simples e múltiplas estabilizadas por caseinato de sódio e jataí**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, 2008.

Piacentini, E.; Drioli, E.; Giorno, L. Membrane emulsification technology: Twenty-five years of inventions and research through patent survey. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 410-422, 2014.

Piacentini, E.; Drioli, E.; Giorno, L. Pulsed back-and-forward cross-flow batch membrane emulsification with high productivity to obtain highly uniform and concentrate emulsions. **Journal of membrane science**, v. 453, p. 119-125, 2014.

Pu, X.; Wolf, B.; Dragosavac, M. Generation of magnesium enriched water-in-oil-in-water food emulsions by stirred cell membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v. 247, p. 178-187, 2019.

Ramakrishnan, S.; Ferrando, M.; Aceña-Muñoz, L.; De Lamo-Castellví, S.; & Güell, C. Fish oil microcapsules from O/W emulsions produced by premix membrane emulsification. **Food and bioprocess technology**, v. 6, n. 11, p. 3088-3101, 2013.

Rasooli, I.; Gachkar, L.; Yadegarinia, D.; Bagher Rezaei, M.; & Alipoor Astaneh, S. Antibacterial and antioxidative characterisation of essential oils from *Mentha piperita* and *Mentha spicata* grown in Iran. **Acta alimentaria**, v. 37, n. 1, p. 41-52, 2007.

Rousseau, D. Fat crystals and emulsion stability - a review. **Food Research International**, v. 33, n. 1, p. 3-14, 2000.

Salvia-Trujillo, L.; Rojas-Graü, A.; Soliva-Fortuny, R.; & Martín-Belloso, O.. Physicochemical characterization and antimicrobial activity of food-grade emulsions and nanoemulsions incorporating essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 547-556, 2015.

Sánchez-González, L.; Vargas, M.; González-Martínez, C.; Chiralt, A.; & Cháfer, M. Use of essential oils in bioactive edible coatings: a review. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2011.

Santos, J.; Vladisavljević, G. T.; Holdich, R. G.; Dragosavac, M. M.; & Muñoz, J. Controlled production of eco-friendly emulsions using direct and premix membrane emulsification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 98, p. 59-69, 2015.

Sarathchandraprakash, N. K.; Mahendrachandrikprashanth, S. J.; Manralkrishanbabu U.V.; & Gowda, D.V.S. Emulsions and emulsifiers. **Asian J. Exp. Chem.**, v. 8, n. 1-2, p.30-45, 2013.

Seow, Y. X.; Yeo, C. R.; Chung, H. L.; & Yuk, H. G. Plant essential oils as active antimicrobial agents. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 54, n. 5, p. 625-644, 2014.

Shimoda, M.; Miyamae, H.; Nishiyama, K.; Yuasa, T.; Noma, S.; & Igura, N. Swirl-flow membrane emulsification for high throughput of dispersed phase flux through Shirasu porous glass (SPG) membrane. **Journal of chemical engineering of Japan**, p. 1009280085, 2010

Singh, S. P.; Chand, L.; Negri, S.; Singh, A. K. Antibacterial and antifungal activities of *Mentha arvensis* essential oil. *Fitoterapia*, [S.l.], v. 63, n. 1, p. 76-78, 1992.

Smith-Palmer, A.; Stewart, J.; & Fyfe, L. Antimicrobial properties of plant essential oils and essences against five important food-borne pathogens. **Letters in applied microbiology**, v. 26, n. 2, p. 118-122, 1998.

Souza, P. M. S.; Lobo, F. A.; Rosa, A. H.; & Fraceto, L. F. Development of nanocapsules of poly- ϵ -caprolactone containing herbicide atrazine. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 132-137, 2012.

Spyropoulos, F.; Lloyd, D. M.; Hancocks, R. D.; & Pawlik, A. K. Advances in membrane emulsification. Part A: recent developments in processing aspects and microstructural design approaches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 4, p. 613-627, 2014.

Surh, J.; Jeong, Y. G.; & Vladisavljevic, G. T. On the preparation of lecithin-stabilized oil-in-water emulsions by multi-stage premix membrane emulsification. **Journal of food engineering**, v. 89, n. 2, p. 164-170, 2008.

Suzuki, K.; Fujiki, I.; & Hagura, Y. Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes, **Food Sci. Technol. Int.** v. 4, p. 164–167, 1998.

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

Timgren, A.; Tragardh, G.; & Tragardh, C. Effects of Cross-Flow Velocity, Capillary Pressure and Oil Viscosity on Oil-in-Water Drop Formation from a Capillary. **Chem. Eng. Sci.**, v. 64, p. 1111–1118, 2009.

Valenzuela, F.; Salinas, C.; Basualto, C.; Sapag-Hagar, J.; & Tapia, C. Influence of nonionic surfactant compound on coupled transport of copper (ii) through a liquid membrane. **J. Chil. Chem. Soc.** v. 48, n. 1, p. 79-84, 2003.

Van der Braak, S. A. A. J.; & Leijten, G. C. J. J. Essential oils and oleoresins: a survey in the Netherlands and other major markets in the European Union. **CBI, Centre for the Promotion of Imports from Developing Countries, Rotterdam**, v. 116, 1999.

Van der Graaf, S.; Schroën, C. G. P. H.; Boom, R. M. Preparation of double emulsions by membrane emulsification-a review. **Journal of Membrane Science**, v. 251, n. 1-2, p. 7-15, 2005.

Van der Graaf, S.; Schroën, C. G. P. H.; Van der Sman, R. G. M.; Boom, R. M. Influence of dynamic interfacial tension on droplet formation during membrane emulsification, **J. Colloid Interface Sci.** v. 277, p. 456–463, 2004.

Van der Zwan, E. A.; Schroën, C. G. P. H.; & Boom, R. M. Premix membrane emulsification by using a packed layer of glass beads. **AIChE journal**, v. 54, n. 8, p. 2190-2197, 2008.

Varona, S.; Martín, Á.; & Cocero, M. J. Formulation of a natural biocide based on lavandin essential oil by emulsification using modified starches. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 6, p. 1121-1128, 2009.

Vladisavljević, G.T. Structured microparticles with tailored properties produced by membrane emulsification. **Advances in colloid and interface science**, v. 225, p. 53-87, 2015.

Vladisavljevic, G. T.; Shimizu, M.; & Nakashima, T. Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, v. 244, n. 1-2, p. 97-106, 2004.

Vladisavljevic, G. T.; Tesch, S.; & Schubert, H. Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibers: influence of some operating parameters on droplet size distribution. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 41, n. 3, p. 231-238, 2002.

Vladisavljevic, G.T.; Williams, R.A. Manufacture of large uniform droplets using rotating membrane emulsification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 396-402, 2006.

Windhab, E. J.; Dressler, M.; Feigl, K.; Fischer, P.; Megias-Alguacil, D.
Emulsion processing - From single-drop deformation to design of

Zhou, Q. Z.; Ma, G. H.; & Su, Z. G. Effect of membrane parameters on the size and uniformity in preparing agarose beads by premix membrane emulsification. **Journal of membrane science**, v. 326, n. 2, p. 694-700, 2009.