



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

**EMULSIFICAÇÃO ÓLEO/ÁGUA POR MEMBRANAS
UTILIZANDO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE QUEIJO
COMO SURFACTANTE**

**Tatiane Vieira Rêgo
Engenheira de Alimentos
M.Sc. Engenharia e Ciência de Alimentos**

**Florianópolis
2019**

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

**Tatiane Vieira Rêgo
Engenheira de Alimentos
M.Sc. Engenharia e Ciência de Alimentos**

**EMULSIFICAÇÃO ÓLEO/ÁGUA POR MEMBRANAS
UTILIZANDO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE QUEIJO
COMO SURFACTANTE**

Defesa de tese submetido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos na área de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos

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

**Florianópolis
2019**

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

Rêgo, Tatiane Vieira

Emulsificação Óleo/Água por Membranas Utilizando Isolado Proteico de Soro de Queijo como Surfactante / Tatiane Vieira Rêgo ; orientador, Marco Di Luccio ; coorientador, José Carlos da Cunha Petrus. 2019.

122 p.

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

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Emulsão. 3. Membrana cerâmica. 4. Isolado proteico de soro. 5. Óleo vegetal. I. Di Luccio, Marco. II. Petrus, José Carlos Cunha. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**EMULSIFICAÇÃO ÓLEO/ÁGUA POR MEMBRANAS
UTILIZANDO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE QUEIJO
COMO SURFACTANTE**

Por

Tatiane Vieira Rêgo

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia de Alimentos**, na área 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. Dr. José Carlos da Cunha Petrus
Coorientador

Prof^ª. Dr^ª. Sandra Regina Salvador Ferreira
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Carlos da Cunha Petrus

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
(Videoconferência)

Prof^ª. Dr^ª. Elenara Maria Teixeira Lemos Senna

Prof^ª. Dr^ª. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Florianópolis, 25 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

A Deus

Que eu jamais esqueça de que Deus me ama infinitamente, que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois, vida é constituída nos sonhos e concretizada no amor. Chico Xavier

Aos mestres

Marco, obrigada pela oportunidade de realizar meu sonho, amizade, dedicação, respeito e ensinamentos durante todos esses anos. Ao meu coorientador Petrus, por sempre estar disponível e disposto a ajudar. As professoras Rosiane e Elenara que me ajudaram durante essa caminhada.

Aos meus Pais Airton e Jurema

Foram e são meus primeiros professores e mestres. Deram-me a vida e ensinaram-me educação, valores morais, responsabilidade, humildade, honestidade e respeito ao próximo. Obrigada pelo apoio, carinho, atenção e ajuda financeira, se não fosse vocês jamais estaria aqui, realizando esse meu sonho. Amo Vocês.

Ao meu irmão Rômulo

Obrigada pelo apoio, mesmo a distância sempre torcendo por mim. Te amo.

Aos meus familiares

Obrigada por entenderem, apoiarem e me amarem apesar da distância.

Aos meus amigos Delma, Clara, Bernardo e Victor

Obrigada pelo apoio e ajuda para que eu pudesse vir a Florianópolis e realizar meu sonho, se não fosse vocês eu jamais teria conseguido. Agradeço por me receberem de braços abertos e me deixar fazer parte da sua família.

A família LABSEM.

Henrique, Giordana (e família), Cristiana, Wantiê, Paloma, Lídia, Guilherme, Angélica, Fabiana, Rafaela, Mariane, Nely e Ingrid. Obrigada pela ajuda, amizade, companheirismo, paciência e os momentos divertidos durante nossos almoços, confraternizações. Em especial a Kátia, por toda a ajuda e amizade durante esses anos.

Aos meus amados alunos

Agradeço aos meus amados alunos de iniciação científica que fizeram parte desta minha caminhada, obrigada por sua disposição em me ajudar, não importando a hora nem o dia da semana, Henric, Gabriel, Matheus, Vinícius, Jádina e Jéssica que trabalharam comigo durante o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por todo aprendizado e trocas de conhecimento. Contem comigo para o que precisar, amo vocês.

Aos Professores e funcionários da UFSC e UNICAMP

Aos laboratórios de: Farmacotécnica e Cosmetologia (LFC), Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos Compostos (CERMAT), Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR), Central de Análises, obrigada por darem liberdade de utilizar a estrutura dos seus laboratórios e confiando a mim a utilização dos seus equipamentos. Obrigada aos funcionários: Leandro, Fernando e Jeovana da UFSC; Vanessa, Zildene e Márcia da UNICAMP.

A CAPES e CNPQ

Obrigada pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado Casadinho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e a Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, sem esse auxílio jamais teria conseguido realizar esse sonho.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas a formação de emulsões óleo-em-água (O/A) pela técnica de emulsificação direta por membrana (EM) cerâmica, empregando como surfactante o isolado proteico de soro de leite (WPI), composto por numa mistura de proteínas obtidas do soro de leite bovino, este foi comparado a surfactantes não-iônicos tradicionalmente empregados em trabalhos com emulsificação (Tween® 20 e Span® 80). Membranas cerâmicas de alumina com dois tamanhos médios de poros foram testadas (0,1 µm e 0,2 µm). A fase contínua foi preparada dissolvendo diferentes concentrações de WPI (1 a 10%) e Tween® 80 (1%); óleo de girassol e Span® 80 (1, 2, 3 %) foram usados na fase dispersa. Nos ensaios foram avaliados: o efeito de campos magnéticos (CM), pressão, % de óleo de girassol, WPI e Span® 80 a fim de obter a melhor condição para produção de emulsão pelo método de EM e posterior comparação com o método convencional e analisada a estabilidade das emulsões produzidas. As densidades de fluxo de campo magnético foram de 0,3, 0,6 e 1,34 T. A permeabilidade do óleo através das membranas foi determinada assim como a influência da bomba de recirculação da fase contínua, testando-se dois tipos de bombas de engrenagem e uma bomba de diafragma, com vazão fixa de $1,2 \pm 0,2$ L.min⁻¹, com ambos surfactantes (WPI e Tween® 80). A influência do CM sobre a solução contendo o WPI foi avaliada para de determinação do potencial zeta e da concentração micelar crítica (CMC) das soluções, com e sem indução magnética. Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre o potencial zeta e CMC das amostras de WPI expostas ou não ao CM. Observou-se que as bombas não levam à formação de emulsão estável no sistema estudado. Entre os fatores avaliados, a concentração de WPI e a pressão foram os que influenciaram significativamente no processo. Com o Tween® 80 e a combinação de WPI e Span® 80 foi possível produzir emulsões com menores índices de dispersão (span) e diâmetro de Sauter ($D_{3/2}$), sendo que a estabilidade máxima obtida foi de 40 dias. O Processo de EM foi mais eficiente do que as emulsões produzidas por método de rotor-estator. A melhor condição para produção de emulsões utilizando o processo de EM foi pressão 2 bar, vazão da bomba (de engrenagem Micropump®) 1,2 L.min⁻¹ e 20 % óleo. É possível realizar o processo que possui dentre suas vantagens um menor gasto energético e empregando WPI como substituto aos surfactantes tradicionais.

Palavras-chave: Emulsão, membrana cerâmica, isolado proteico de soro, óleo vegetal

ABSTRACT

In this work, the formation of oil-in-water (O/W) emulsions by membrane emulsification technique (EM) was studied. Whey Protein Isolate (WPI), a mixture of proteins derivated from bovine serum, was tested as a surfactant in combination with other two tradicional non-ionic surfactants, Tween® 20 and Span® 80. Ceramic alumina membranes with two pore sizes (0.1 µm and 0.2 µm) were tested. The continuous phase was prepared testing different concentrations of WPI (1 to 10%) combined with Tween® 80 (1%) and the dispersed phase was prepared using sunflower oil and Span® 80 (1, 2 and 3%). The follow parameters: Effect of magnetic field, (CM), pressure, % of sunflower oil, WPI and Span® 80 were evaluated in order to obtain the optimal conditions for the emulsification using the MS technique, comparing the results with emulsions produced by the conventional rotor-stator method. The magnetic field flux densities evaluated were 0.3, 0.6 and 1.34 T. The oil permeability through the membranes was determinated, as well as the influence of two diferent pumps (recirculation and diaphragm) with a fixed flow rate of $1.2 \pm 0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, with both surfactants (WPI and Tween® 80). Also, the influence of CM on the solution containing WPI was evaluated in order to determinate the zeta potential and the critical micellar concentration (CMC) of the solutions, with and without magnetic induction. The results showed that there was no significant difference between the zeta potentials and the CMC's of the WPI samples exposed or not to the magnetic field. It was observed that the pumps didn't lead to a stable formation in the studied system. Among the evaluated parameters, the WPI concentration and the pressure were the most significant ones. Using Tween® 80 and combining WPI with Span® 80 it was possible to produce emulsions with the lower dispersion índices (span) and Sauter's diameter ($D_{3/2}$). The maximum stability period reached was 40 days. The MS technique turned out more efficient than the rotor-stator technique. The best conditions finded for the emulsification process by MS technique were: 2 bar pressure, pump flow (Micropump® gear) $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and 20% sunflower oil. It's possible to perform the emulsification by a method that has among its advantages a lower energy expenditure, using WPI as a substitute for tradicional surfactants.

Key words: Emulsion, membrane, protein isolate.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

A/O – água em óleo

A/O/A – água em óleo em água

CM – campo magnético

CMC – concentração micelar crítica

$D_{3/2}$ – diâmetro médio de Sauter (μm)

$D_{4/3}$ – diâmetro médio de Brouckere (μm)

EHL – equilíbrio hidrofílico-lipofílico

EM – emulsificação com membranas

MC01A – Membrana cerâmica de 0,1 μm nova

MC02A – Membrana cerâmica de 0,2 μm nova

MC02B – Membrana cerâmica de 0,2 μm usada em outros projetos

MM – massa molecular

O/A – óleo em água

O/A/O – óleo em água em óleo

pH – potencial hidrogeniônico

PI – ponto isoeletrico

span – medida do espalhamento do tamanho da distribuição

SPG – Shirasu Porous Glass

T – Tesla

WPI – isolado proteico de soro de queijo (Whey protein)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das duas principais microestruturas (ME) das emulsões mais empregada (a) óleo em água (O/A) e (b) água em óleo (A/O).....	35
Figura 2: Esquema dos mecanismos de instabilidade das emulsões: Sedimentação/Cremagem (a), Floculação (b), Inversão de fase (c), Coalescência (d) e Amadurecimento de Ostwald (e).	37
Figura 3: Modelo estrutural da molécula de surfactante.	39
Figura 4: Representação de micelas direta (a) e inversa (b)......	40
Figura 5: Estrutura molecular do Tween® 80.	41
Figura 6: Estrutura terciária da β -lactoglobulina.	42
Figura 7: Escala de EHL.	43
Figura 8: Ultra-Turrax® T 25 digital (IKA®) (a) turbina (b).	44
Figura 9: Pás: (a) Pás Inclínadas e (b) Pás Planas.	46
Figura 10 : Exemplo do processo de emulsificação por membrana do tipo O/A.....	47
Figura 11 : Parâmetros que influenciam na emulsificação por membrana.	48
Figura 12 : Disposição dos polos magnéticos em (a) sentidos opostos (b) mesmo sentido.....	50
Figura 13: Diagrama esquemático do aparato experimental de EM.....	69
Figura 14: Sistema experimental utilizando campo magnético permanente.	70
Figura 15: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba MicroPump em sistemas com Tween® 80 e 20 % de óleo de girassol.	74
Figura 16: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba SHURflo em sistemas com Tween® 80 e 20 % de óleo de girassol.	74
Figura 17: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de engrenagem (Micropump) em sistemas com WPI e 10 % de óleo de girassol.	75
Figura 18: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de diafragma (SHURFlo) em sistemas emulsificados com WPI e 10 % de óleo de girassol.....	75
Figura 19: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de engrenagem (Micropump) em sistemas com WPI e 30 % de óleo de girassol.	76

Figura 20: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de diafragma (SHURFlo) em sistemas emulsificados com WPI e 30 % de óleo de girassol.	76
Figura 21: Fluxo de óleo de girassol para membranas cerâmicas de 0,1 e 0,2 μm	78
Figura 22: Tensão superficial para soluções de WPI, obtidas com tensiômetro de placa em diluições seriadas, sem CM e sem circulação, com e sem CM com circulação.	79
Figura 23: Potencial zeta de solução de WPI 1 % exposta a um campo de 0,3 T.	80
Figura 24: Potencial zeta de solução de WPI 3 % exposta a um campo de 0,3 T.	80
Figura 25: Efeito do campo magnético de 1,34 T no potencial zeta da solução de WPI 3 %	81
Figura 26: Resultado do potencial zeta das solução de WPI 1,75 % nos tempos de 0, 4 e 24 h expostas ou não ao campo magnético de 1,34 T.	82
Figura 27: Efeito do campo magnético de 1,34 T no potencial zeta de solução de WPI 3% em sistema estático.	82
Figura 28: Efeito do campo magnético no potencial zeta de solução de WPI 5%.	84
Figura 29: Imagens obtidas nos ensaios de EM controle (a) e cuja solução de surfactante foi exposta campo magnético de 0,6 T WPI 5% por 24 h (b).	84
Figura 30: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões O/A produzidas por processo de EM analisadas após a sua preparação e as variáveis analisadas foram: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	103
Figura 31: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros sobre o $D_{3/2}$ das emulsões produzidas por membrana analisadas logo após o preparo e as variáveis analisadas foram: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	104
Figura 32 : Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por emulsificação por cisalhamento mecânico (rotor-estator) analisadas após a sua preparação obtidas com: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	108
Figura 33: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros sobre o $D_{3/2}$ das emulsões produzidas por cisalhamento mecânico (rotor-estator) analisadas logo após o preparo obtidas com: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	109

Figura 34: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas após a sua preparação obtidas com: óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min ⁻¹	111
Figura 35: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas 40 dias após a sua preparação obtidas com: óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min ⁻¹ ...	111
Figura 36: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros sobre o D _{3/2} das emulsões produzidas por membrana analisadas logo após o preparo e obtidas com: óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min ⁻¹	112
Figura 37: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas após a sua preparação obtidas com: 1% de Tween® 80, óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min ⁻¹	114
Figura 38: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas 40 dias após a sua preparação obtidas com: 1% de Tween® 80, óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min ⁻¹	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correlações entre trabalhos anteriores no diâmetros da gota e do poro da membrana para processos de EM.....	53
Tabela 2: Diâmetro médio e distribuição da dispersão das gotas obtidas na emulsificação pelas bomba utilizando Tween® 80 e WPI como emulsificantes.....	72
Tabela 3: Diâmetro médio e distribuição da dispersão das gotas obtidas na EM com e sem CM utilizando WPI Wpi 5% e 20% óleo de girassol.	83
Tabela 4: Condições fixas de operação para produção de emulsões por ambos os métodos.	91
Tabela 5: Variáveis independentes e seus níveis referentes aos ensaios de EM do 1º Planejamento fatorial 2 ³ para produção de emulsões.....	93
Tabela 6: Condições fixas de operação para produção de emulsões pelo método de EM.	93
Tabela 7: Variáveis independentes e seus níveis referentes aos ensaios de EM do 2º Planejamento fatorial 2 ³ para produção de emulsões.....	93
Tabela 8: Condições fixas de operação para produção de emulsões pelo método de EM.	94
Tabela 9: Tamanho de gota (μm) e largura da distribuição de tamanho de gota (span) das emulsões O/A obtidas com 1% de Tween® 80 para diferentes membranas (MC02A e MC02B), sistemas de circulação e tempo de armazenamento.	95
Tabela 10: Valores de EHL dos surfactantes WPI , Tween® 80 e Span® 80.....	96
Tabela 11: Tamanho de gota (μm) e largura da distribuição de tamanho de gota (span) das emulsões O/A obtidas com, 6,5% de WPI, 1% de Span® 80 e diferentes membranas (MC01, MC02A e MC02B) sistemas de circulação e tempo de armazenamento.	98
Tabela 12: Tamanho de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 21 dias das emulsões O/A obtidas por EM pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min ⁻¹	101
Tabela 13: Tamanho médio de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 7 dias das emulsões O/A obtidas com pressão de 3 bar e vazão de 1,2 L.min ⁻¹ em rotor-estator.	106
Tabela 14: Tamanho de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 40 dias das emulsões O/A obtidas com, 20 % de óleo de girassol e vazão de 1,2 L.min ⁻¹ em sistemas de circulação.	110

Tabela 15: Tamanho de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 40 dias de armazenamento das emulsões O/A obtidas com pressão de 3 bar, 20 % de óleo de girassol e vazão de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 113

SUMÁRIO

CONTEÚDO

1 INTRODUÇÃO:	29
2 OBJETIVOS:	31
2.1 Objetivo Geral	31
2.2 Objetivos Específicos	31
2.3 Referências	32
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1 Emulsões	35
3.2 Emulsificantes	38
3.2.1 Tween® 80	40
3.2.2 Proteínas	41
3.3 Equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL)	42
3.4 Processos de emulsificação	44
3.4.1 Agitadores mecânicos (Rotor-estator)	44
3.5 Processos de emulsificação por membrana	46
3.6 Campo magnético	49
3.7 Estado da arte	50
3.8 Referências	55
4 CAPÍTULO – ESTUDO DOS EFEITOS DAS BOMBAS, CAMPO MAGNÉTICO, PERMEABILIDADE DO ÓLEO DE GIRASSOL E ENSAIO DE TENSÃO SUPERFICIAL DOS SURFACTANTES	65
4.1 INTRODUÇÃO	65
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	66
4.2.1 Preparo das fases contínuas	66
4.2.2 Estudo do tipo de bomba no sistema de emulsificação	67
4.2.3 Estudo da permeação do óleo pela membrana cerâmica	67

4.2.4	Determinação da tensão superficial e da concentração micelar crítica (CMC) do WPI.....	67
4.2.5	Emulsificação por membrana cerâmica.....	68
4.2.6	Efeito do campo magnético na emulsificação.....	69
4.2.7	Limpeza dos sistemas de emulsificação.....	70
4.2.8	Determinações Analíticas.....	71
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.3.1	Efeito da do tipo de bomba na emulsificação.....	72
4.3.2	Permeabilidade do óleo de girassol nas membranas cerâmicas.....	77
4.3.3	Tensão superficial das soluções de surfactantes.....	78
4.3.4	Efeito do campo magnético no potencial zeta das soluções de surfactante.....	80
4.3.5	Emulsificação com membrana em sistemas com e sem campo magnético.....	83
4.4	CONCLUSÃO.....	85
4.5	REFERÊNCIAS.....	86
5	CAPÍTULO – PRODUÇÃO DE EMULSÕES O/A COM WPI, TWEEN® 80 E SPAN® 80 E COMPARAÇÃO O SISTEMA DE EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANA COM ROTOR-ESTATOR.....	89
5.1	INTRODUÇÃO.....	89
5.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	90
5.2.1	Preparo das fases contínuas (Tween® 80 e WPI e dispersas (óleo de girassol).....	90
5.2.2	Emulsificação por membrana cerâmica.....	91
5.2.3	Emulsões por método convencional.....	91
5.2.4	Limpeza dos sistemas de emulsificação.....	91
5.2.5	Determinação da distribuição do tamanho das gotas.....	92

5.2.6 Estudos das variáveis de processo de EM (pressão, concentração dos surfactantes, % de óleo de girassol) e comparação com método de rotor-estator.....	92
a- Planejamento experimental 1.....	92
b- Planejamento experimental 2.....	93
5.3 RESULTADOS.....	94
5.3.1 Ensaio de EM com Tween® 80 comparando as bombas e as membranas.....	94
5.3.2 Ensaio de emulsificação por membrana utilizando WPI e Span® 80 como surfactantes comparando as bombas e as membranas.....	97
5.3.3 Estudos das variáveis de processo de EM (pressão, concentração dos surfactantes WPI, Span®80 e Tween®80 , % de óleo de girassol) e comparação com método de rotor-estator.....	99
a- Emulsões produzidas por EM estudando as variáveis: % dos surfactantes WPI e Span® 80, % de óleo de girassol (Planejamento 1)	100
b- Emulsões produzidas pelo método rotor-estator estudando as variáveis: óleo de girassol, concentração de WPI e Span® 80.....	105
c- Emulsões produzidas por EM estudando as variáveis: pressão, % dos surfactantes WPI e Span®80, (Planejamento 2).....	109
d- Emulsões produzidas pelo EM empregando mistura de Tween® 80 e Span® 80.....	113
5.4 CONCLUSÕES.....	115
6 CONCLUSÕES GERAIS.....	117
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

EMULSIFICAÇÃO ÓLEO/ÁGUA POR MEMBRANAS UTILIZANDO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE QUEIJO COMO SURFACTANTE

Por quê?

- Emulsões encontram diversas aplicações em alimentos, bebidas, cosméticos e fármacos.
- A emulsificação convencional muitas vezes necessita de equipamentos custosos e/ou alta demanda energética.
- Emulsificação com membranas é um processo simples, com baixa demanda energética, e apresenta grande potencial para aplicação industrial.
- O isolado proteico de soro de leite (WPI) é um emulsificante natural com excelentes características nutricionais.
- Aplicação do campo magnético mostrou potencial na modificação de propriedades de proteínas e de emulsões.

Quem já fez:

- A falta de trabalhos relacionando emulsões produzidas com WPI, membranas cerâmicas, e campo magnético, despertou interesse a fim de analisar e testar a ação do CM no WPI e posteriormente comparar as emulsões produzidas, pois como mencionado em alguns trabalhos houve melhora considerável na estabilidade da emulsão.
- Kuhn (2013) estudou o encapsulamento de compostos bioativos a partir da linhaça e aplicou diferentes métodos de emulsificação (“Ultra Turrax” e homogeneizador a altas pressões) e o WPI como agente surfactante.
- Lloyd et al. (2014) estudaram a otimização do processo de emulsificação por membranas através do estudo das dispersões e empregou o Tween® 20 (Polietilenoglicol Monolaurato de Sorbitano) e a Fosfatidilcolina (lecitina de soja) como agentes surfactantes.

- Hancocks et al. (2016) compararam diferentes membranas de vidro para emulsificação e empregaram os surfactantes Tween® 20, Tween® 80 (Polietilenoglicol Monooleato de Sorbitano), WPI, lecitina de soja entre outros.
- Zin et al. (2016) estudaram o efeito do campo magnético no desempenho de soluções proteicas usando membranas poliméricas.
- Zanatta et al. (2017) compararam as emulsões produzidas com rotor-estator e com membranas cerâmicas, além disso, também avaliou o efeito da aplicação de campo magnético no surfactante Tween® 80.
- Zin (2014) constatou melhora do desempenho de ultrafiltração de soluções proteicas quando aplicou CM.
- Silva (2015) analisou o efeito do CM sobre as características físico-químicas da albumina de soro bovino.
- Lima (2017) avaliou a estabilidade da lisozima da clara de ovo submetida ao CM.

Hipótese da pesquisa:

- É possível obter emulsões (óleo/água) estáveis pelo processo de emulsificação com membranas e WPI como surfactante?
- O uso de campo magnético permite aumentar a estabilidade da emulsão e utilizar menos surfactante?

Método científico:

- Foram testadas diferentes formulações (proporções óleo:surfactantes) e condições de processo (diâmetro de poro, vazão de alimentação, vazão de recirculação) para obtenção de emulsões estáveis
- Estudos da aplicação do campo magnético em soluções de WPI foram realizados, analisando as características da solução e das emulsões resultantes, contrastando-se com emulsões cuja fase contínua não foi exposta ao campo.

Respostas:

- Melhores condições para produção de emulsões óleo de girassol/água com membrana estáveis e com a menor dispersão possível.

- Comparativo das emulsões produzidas com membrana e com rotor-estator.
- Tempo de estabilidade das emulsões produzidas com membranas.
- Efeito do tempo de exposição ao campo magnético aplicado no potencial zeta e CMC do WPI.
- Definição da estabilidade das emulsões preparadas com e sem campo magnético na solução de WPI.

1 INTRODUÇÃO:

As emulsões são formadas por sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis, nos quais uma fase é dispersa em gotículas dentro de outra fase contínua. Estas emulsões são amplamente empregadas em alimentos, medicamentos e cosméticos; os processos convencionais de emulsificação são baseado em homogeneizadores a alta pressão e os roto-estatores. Nestes, as emulsões se formam pelas forças de cisalhamento que quebram as gotas em tamanhos menores até um tamanho desejado. No entanto, tais processos não são facilmente escalonáveis e o produto final pode variar, alterando as características da emulsão e/ou a funcionalidade desejada (LLOYD et al., 2014; HANCOCKS et al., 2016).

A fim de resolver esse problema, diversos estudos vêm sendo realizados para o aprimoramento das técnicas atuais e o desenvolvimento de novas técnicas de emulsificação, entre as quais citamos a emulsificação por membranas (EM). A EM apresenta diversas vantagens quando comparada às técnicas convencionais, sendo as principais a distribuição de gotas mais uniforme e a baixa demanda energética. Com isso, tem-se uma influência direta na qualidade do produto final (PIACENTINI et al., 2014). Esse controle é essencial para atender os requisitos das formulações, pois o tamanho de gota está diretamente ligado a estabilidade da emulsão.

A EM é uma técnica simples e aplicável a emulsões tanto do tipo óleo-em-água (O/A) ou do tipo água-em-óleo (A/O), na qual a fase dispersa é pressionada através dos poros da membrana microporosa, ao mesmo tempo em que a fase contínua, contendo um agente surfactante, flui ao longo da superfície da membrana. A formação da gota ocorre então pelo cisalhamento da gota permeada através da membrana, pela fase contínua (JOSCELYNE e TRÄGÅRDH, 2000).

Diversos surfactantes vêm sendo utilizados na elaboração de emulsões. Contudo, há uma necessidade da indústria alimentícia por ingredientes naturais para produção de alimentos com 'rótulo limpo' (OZTURK e MCCLEMENTS, 2016). O WPI é um importante subproduto da fabricação do queijo, e possui uma boa atividade superficial devido à presença das proteínas β -lactoglobulina, α -lactalbumina e albumina de soro bovino. Suas propriedades emulsificantes, gelificantes e formadoras de espuma evitam a

coalescência e desnaturação das emulsões (DICKINSON, 2003; McCLEMENTS, 2005; SILVA et al. 2015 e MANTOVANI et al. 2016). Esse surfactante tem o apelo de ser um produto natural, e ainda possuir bom valor nutricional, caracterizando-se assim como um potencial agente surfactante a ser utilizado em formulações para aplicação em alimentos e bebidas.

O uso de CM com ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (Nd₂Fe₁₄B) em processos, vem sendo estudado pelo Laboratório de Processos de Separação com Membranas da Universidade Federal de Santa Catarina ao longo dos últimos 6 anos. Trabalhos publicados pelo grupo mostram que o uso de CM em soluções proteicas facilita a limpeza de membranas poliméricas, afeta a estrutura e atividade enzimática e aumenta a estabilidade de emulsões. (SILVA et al, 2019; PRANDO et al, 2018; ZANATTA et al, 2017; PRANDO et al, 2017; ZIN et al. 2016).

A emulsificação por membranas é ainda uma área em desenvolvimento, e não foram encontrados na literatura relatos da utilização de WPI como agente emulsificante, durante este processo. Além disso, diversos fatores como as concentrações do surfactante e as variáveis de processo podem influenciar no produto final. Deste modo, torna-se interessante o estudo destes fatores e da viabilidade dos processos de separação por membranas para a obtenção de uma emulsão estável.

Neste contexto, este estudo focou na avaliação da eficiência dos processos de emulsificação por membranas para a produção de emulsões com óleo de girassol em água, utilizando-se WPI como agente surfactante.

Para facilitar a leitura e dar uma sequência lógica aos conteúdos abordados, esta tese está dividida em quatro capítulos: no Capítulo 1 está apresentada a introdução geral deste trabalho. Em seguida, no Capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos, seguido, no Capítulo 3, de uma breve revisão bibliográfica sobre os temas principais abordados. Os Capítulos 4 e 5 apresentam a metodologia e os resultados obtidos com a realização de cada etapa do trabalho. No Capítulo 6 são expostas as conclusões gerais do trabalho.

2 OBJETIVOS:

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a emulsificação de óleo de girassol em água obtida por processo de emulsificação com membrana utilizando WPI como surfactante.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

CAPITULO 4

- Avaliar o efeito das bombas no processo de emulsificação.
- Avaliar o efeito do tempo de exposição ao campo magnético aplicado sobre as características da solução do surfactante WPI.
- Avaliar a estabilidade das emulsões preparadas com e sem exposição da solução surfactante ao campo magnético.

CAPITULO 5

- Estudar os efeitos das condições de processo de EM nas características de emulsões óleo de girassol/água utilizando a técnica de emulsificação com membrana
- Avaliar o efeito da combinação de surfactantes sintéticos ao WPI na obtenção de emulsões estáveis pelo processo de EM.
- Avaliar a estabilidade das emulsões com membrana utilizando os surfactantes Span® 80, Tween® 80 e WPI.
- Comparar o tamanho das emulsões produzidas com membrana e com rotor-estator.

2.3 Referências

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocoll**, 17 (1), pp. 25-39, 2003.

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.

JOSCELYNE, S. M.; TRÄGÅRDH, G. Membrane emulsification - A literature review, **Journal Membrane Science**, 169 107-117, 2000.

KUHN, K. R. **Encapsulação de compostos bioativos obtidos a partir da linhaça**. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2013.

LIMA, P. R. Avaliação da atividade e estabilidade da lisozima da clara de ovo submetida ao tratamento com campo magnético. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2017.

LLOYD, D. M.; Norton, I. T.; SPYROPOULOS, F. Processing effects during rotating membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 466, 8-17, 2014.

MANTOVANI, R. A. **Estabilidade e digestibilidade de emulsões contendo lecitina e proteínas do soro**. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2009.

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

OZTURK, Bengu.; MCCLEMENTS, D. J. Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Current Opinion in Food Science*, 7, 1-6, 2016)

PIACENTINI, E.; ENRICO, D.; LIDIETTA, G. Pulsed back-and-forward cross-flow batch membrane emulsification with high productivity to

obtain highly uniform and concentrate emulsions. **Journal of Membrane Science**, 453, 119–125, 2014.

SILVA, F. L. **Efeito de campo magnético sobre as características físico-químicas de uma solução de albumina de soro bovino (BSA) e seu desempenho na ultrafiltração.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SILVA, J. D. F.; SILVA, Y. P.; PIATNICKIC, C. M. S.; BÖCKELD, W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. **Química Nova**, V. 38, n. 9, p.1196-1206, 2015.

ZANNATA, V. **Uso de membranas cerâmicas microporosas na produção de emulsões óleo de girassol em água.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2014.

ZANATTA, V.; REZZADORI, K.; PENHA, F. M.; ZIN, G.; LEMOS-SENNA, E.; PETRUS, J. C. C.; LUCCIO, M. Stability of oil-in-water emulsions produced by membrane emulsification with microporous ceramic membranes. **Journal of Food Engineering**, 195, 73e84, 2017.

ZIN, G. Efeito de campo magnético no desempenho da ultrafiltração de soluções proteicas utilizando membrana polimérica. 2014. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

ZIN, G.; PENHA, F. M.; REZZADORI, K.; SILVA, F. L.; GUIZONI, K.; PETRUS, J. C. C.; JOSE, J. V.; LUCCIO, M. Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, 168, 154–159, 2016.

SILVA, F. L. ; ZIN, G. ; REZZADORI, K. ; LONGO, L. C. ; SOARES, L. S. ; TIGGEMANN, L. ; PETRUS, JOSÉ C.C. ; Oliveira, J. Vladimir ; DI LUCCIO, M. . Changes in the physico-chemical characteristics of a protein solution in the presence of magnetic field and

the consequences on the ultrafiltration performance. **Journal of Food Engineering**, v. 242, p. 84-93, 2019.

PRANDO, L. T.; MELCHIORS, M. S.; TORRES, T. M. S. ; OLIVEIRA, V. A. ; VENERAL, J. G. ; CASTIANI, M. A. ; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Effect of high pressure and magnetic field treatments on stability of *Candida antarctica* lipase B (CALB) and lysozyme from chicken egg. **Catalysis Communications**, v. 116, p. 43-47, 2018.

PRANDO, L. T.; LIMA, P. R. ; REZZADORI, K. ; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Characterization of the performance and catalytic activity of lysozyme from chicken egg submitted to permanent magnetic field. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 9065-9071, 2017.

ZIN, G. ; PENHA, F. M. ; REZZADORI, K. ; SILVA, F. L. ; GUINZONI, K. ; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V. ; DI LUCCIO, M. . Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, v. 168, p. 154-159, 2016.

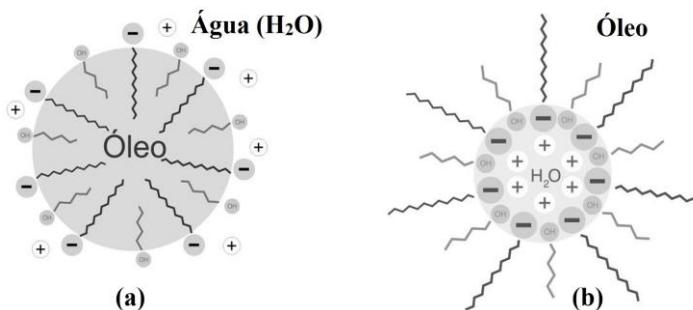
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Emulsões

Emulsões são formadas basicamente por dois líquidos imiscíveis constituídos por gotas esféricas de um líquido disperso em outro, estabilizada por agentes tensoativos (McCLEMENTS, 2005). Os tipos mais comuns de emulsões são o óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O); sendo que ambas apresentam papel fundamental nas indústrias farmacêutica, cosmética, química e alimentícia (JOSCELYNE e TRÄGÅRDH, 2000). Entre os produtos alimentícios destacam-se: maionese, sorvetes, iogurtes, leite, molhos para salada entre outros (McCLEMENTS & DECKER, 2000; WARAHO et al., 2011).

As emulsões chamadas O/A ocorrem quando a fase oleosa está dispersa na fase aquosa e as chamadas A/O ocorrem quando a fase aquosa está dispersa na fase oleosa (Figura 1). No entanto, existem outros casos nos quais podem-se encontrar as emulsões múltiplas água-em-óleo-em-água ($A_1/O/A_2$) ou óleo-em-água-em-óleo ($O_1/A/O_2$) (SCHRAMM, 2005).

Figura 1: Representação das duas principais microestruturas (ME) das emulsões mais empregada (a) óleo em água (O/A) e (b) água em óleo (A/O).



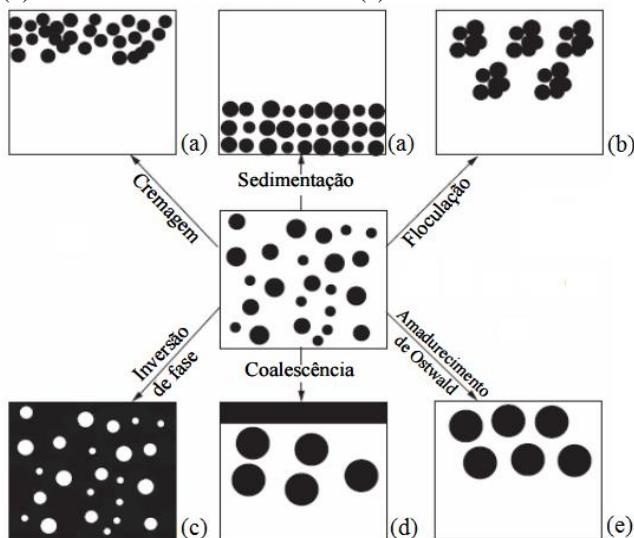
Fonte: Adaptado de Silva et al. (2015).

As emulsões são classificadas quanto ao diâmetro de gotas em microemulsões e nanoemulsões (10-100 nm), miniemulsões (100-1000 nm) e macroemulsões (0,5-100 μ m) (WINDHAB et al., 2005; MASON

et al., 2006), sendo essas duas últimas com maior tendência à desestabilização ao longo do tempo ou de mecanismos físico-químicos como: cremeação, sedimentação, floculação, coalescência das gotas (Figura 2) (GARTI e LESER, 2001; McCLEMENTS et al., 2007).

Embora não existam diferenças fundamentalmente significativas entre nanoemulsões e microemulsões, algumas divergências em suas propriedades físicas podem ser destacadas (MASON et al., 2006; GUPTA et al., 2016). O tamanho das gotículas e a relação área superficial/volume, a pressão de Laplace e o módulo de elasticidade das nanoemulsões são significativamente maiores do que as emulsões comuns; ao contrário das emulsões gerais, a maioria das nanoemulsões parece opticamente transparente, fato que apresenta-se como uma vantagem técnica para aplicações diversas, como a incorporação em bebidas, por exemplo. Entretanto, a formação da nanoemulsão demanda alta quantidade de energia e, conseqüentemente, requer dispositivos especiais capazes de gerar uma tensão de cisalhamento extrema (PRASAD et al., 2017).

Figura 2: Esquema dos mecanismos de instabilidade das emulsões: Sedimentação/Cremagem (a), Floculação (b), Inversão de fase (c), Coalescência (d) e Amadurecimento de Ostwald (e).



Fonte: Adaptado de Tadros (2005).

Os principais mecanismos de desestabilização das emulsões segundo Fontana (2010), são:

a) Cremagem/Sedimentação: ocorrem devido à diferença de densidade das fases. Na cremagem ou cremeação as gotas tendem a migrar para a parte superior do tubo e na sedimentação ocorre o contrário, as gotas tendem a descer para a parte inferior. A maior ocorrência é a cremagem em comparação com a sedimentação, pois a maioria das emulsões são do tipo O/A, e o óleo é menos denso que a água;

b) Floculação: é um processo reversível, é ocasionado quando duas ou mais gotas se agrupam e formam um agregado, mantendo a integridade;

c) Inversão de fase: quando ocorre a inversão da fase contínua e a dispersa. Alguns fatores podem ocasionar tal instabilização, entre eles: temperatura e o aumento do volume da fase dispersa.

d) Coalescência: processo irreversível que ocasiona a separação das fases, devido ao choque entre as gotas, distorção das interfaces e consequente fusão de uma gota na outra, formando gotas

maiores. Entre os problemas da coalescência extensiva tem-se a formação de uma camada de óleo na superfície.

e) **Amadurecimento de Ostwald:** ocorre quando as gotas de diferentes tamanhos se fundem ocasionando o aumento médio das gotículas, ou seja, as pequenas gotas desaparecem e conseqüentemente, as grandes ficam ainda maiores.

Devido à instabilidade das emulsões por diversos fatores os quais foram citados anteriormente, algumas ações são necessárias para aumento da estabilidade, entre eles: a adição de forças mecânicas intensas (roto-extratores, homogeneizadores e emulsificação por membrana) e/ou adição de emulsificantes/estabilizantes (McCLEMENTS et al., 2007).

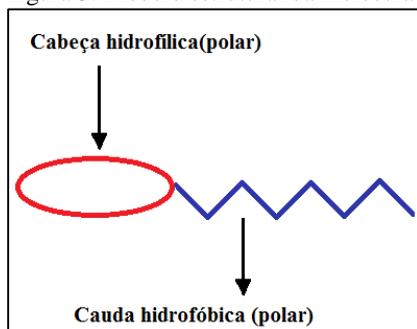
3.2 Emulsificantes

Um dos pontos críticos para a formação bem-sucedida de emulsões está na escolha de um emulsificante apropriado (McCLEMENTS, 2015). Os emulsificantes são substâncias de superfície ativa que desempenham dois papéis fundamentais na criação de emulsões: 1) facilitação de sua formação e (2) promoção de estabilidade. Em geral, existem muitos tipos de emulsificantes sintéticos e naturais que podem ser utilizados na indústria de alimentos, incluindo proteínas, polissacarídeos, fosfolípidios e surfactantes sintéticos (KRALOVA e SJOBLOM, 2009).

A emulsificação, e conseqüente estabilização, ocorrem devido à adsorção destas moléculas na superfície das gotas produzidas durante o processo de homogeneização, formando uma camada protetora que impede a agregação da fase dispersa e reduz a tensão interfacial (McCLEMENTS et al., 2007). Além disso, também são divididos em duas categorias: os de pequenas moléculas (*por exemplo*, Tween-80, monoglicerídeos, e lecitina de soja) e as grande moléculas (*por exemplo*, proteínas e polissacarídeos) (CHAROEN et al, 2011 e OZTURK et al., 2015).

Segundo Kirkwood (1993), os surfactantes são formados por uma porção hidrofílica constituída de grupos polares (cabeça) e de uma porção hidrofóbica apolar, formada de uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos (cauda) (Figura 3).

Figura 3: Modelo estrutural da molécula de surfactante.



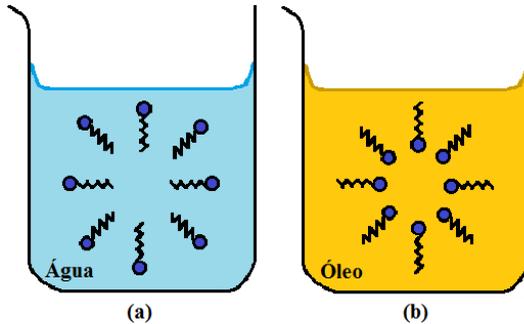
Fonte: Adaptado de Santanna (2003).

De acordo com a presença de carga na porção hidrofílica da molécula, os surfactantes podem ser classificados em: aniônicos (quando são carregados negativamente), catiônicos (quando carregados positivamente), zwitteriônico (quando apresentam tanto cargas negativas quanto positivas na sua estrutura) e os não-iônicos, que não apresentam-se carregados (McCLEMENTS, 2005).

Os emulsificantes em solução aquosa têm a propriedade de formar agregados a partir de uma determinada concentração, chamadas de micelas, resultando em um fenômeno denominado de Concentração Micelar Crítica (CMC). Essas micelas no sistema gera uma mudança severa em suas propriedades físicas e químicas. Sendo assim, o valor da concentração de surfactante adicionado, possuindo grande importância ao se decidir à quantidade correta de surfactante a ser adicionado, influenciando diretamente na ação esperada, evitando possíveis desperdícios (SANTOS, 2014).

Outro fator de extrema importância são os tipos de micelas. Sabe-se que podem ser encontradas micelas diretas e a inversas, configuração diretamente dependente do solvente empregado (RATKIEVICIUS, 2015). As micelas diretas são formadas pela presença de solventes polares, sendo que a cabeça polar fica orientada para o centro polar e a cauda apolar se orienta para o interior da micela, diminuindo o contato com o solvente polar. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, demonstrado na Figura 4 (RATKIEVICIUS, 2015).

Figura 4: Representação de micelas direta (a) e inversa (b).



Fonte: Adaptado de Hallouard et al. (2010).

O processo pelo qual surfactantes anfifílicos tradicionais estabilizam as misturas bifásicas (montagem interfacial e a consequente redução da tensão superficial) é bem entendido. Entretanto, apesar de serem adequados para a estabilização de emulsões, diversos fatores ainda precisam ser considerados na sua seleção, como as características de biocompatibilidade e biodegradabilidade sua estabilidade mediante altas temperaturas ou condições extremas de pH (SCOTT et al., 2015). Tais fatores limitam sua utilização em uma variedade de aplicações.

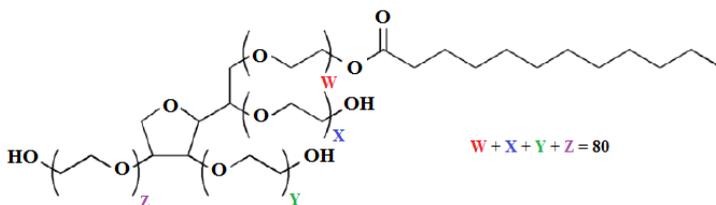
Portanto, é fundamental encontrar uma classe de surfactantes que possa ser ajustada ou adaptada para corresponder a cada aplicação. A maioria dos emulsificantes empregados atualmente é baseada em lipídios extraídos de fontes naturais, porém, existem diversos outros surfactantes que são baseados em polipeptídeos, copolímeros, proteínas, entre outros.

3.2.1 Tween® 80

É um emulsificante não iônico muito empregado para a produção de emulsões nas indústrias (farmacêutica, cosmética e de alimentos) sua baixa massa molecular permite uma adsorção rápida na interface do sistema, formando uma camada protetora estabilizando a emulsão (GOFF, 1997), além de ser atóxico. A classe de “Tweens”, Figura 5, é composta por moléculas que apresentam 20 grupos oxietileno e se diferenciam apenas no tipo de ácido graxo presente Tween® 20 (monolaurato), Tween® 40 (monopalmitato), Tween® 60 (monoestearato) e Tween® 80 (monooleato) (GOMES, 2015).

O Tween é amplamente empregado para formar as emulsões, pois devido à sua baixa massa molar ele adsorve rapidamente na interface das gotas formando uma camada protetora permitindo uma maior estabilidade da emulsão (KRÄGEL et al., 1999; WILDE, 2000).

Figura 5: Estrutura molecular do Tween® 80.



Fonte: Adaptado de Gomes (2015).

3.2.2 Proteínas

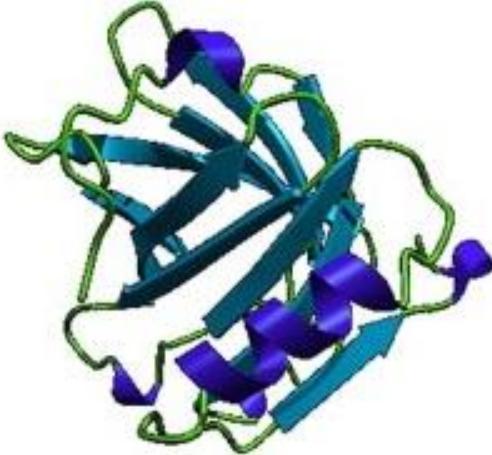
As proteínas de origem animal e vegetal apresentam destaque pois vêm sendo aproveitadas como emulsificantes. Devido à sua natureza anfílica, tamanho macromolecular e alta carga elétrica, adsorvem na superfície das gotas de óleo durante o processo de emulsificação e formam uma camada na superfície da mesma. Pela forte interação repulsiva (*por exemplo*, por efeitos estéricos e de repulsão eletrostática) impedem a coalescência das gotas (DICKINSON, 2003; McCLEMENTS, 2004 ; KHOURYIEH et al., 2015; BURGOS-DÍAZ et al., 2016).

Durante a fabricação de queijos, têm-se como subproduto grandes volumes de soro de leite. Anteriormente considerado um resíduo, hoje é amplamente utilizado em diversos tipos de produto, e encontrado comercialmente com o nome de “whey protein”, amplamente utilizado como suplemento alimentar para atletas. Entres as variações do produto disponíveis comercialmente, destaca-se o concentrado proteico de soro de leite (30 – 70 % de proteína) e o isolado proteico de soro de leite bovino (90 – 95 % de proteínas) (HARAGUCHI, 2011).

As proteínas do soro de leite bovino apresentam um vasto grupo de estruturas diferenciadas, sendo as principais: 50% de β -lactoglobulina (Figura 6, MM=18,362 kDa, PI = 5,35 a 5,49 e 162 resíduos de aminoácidos), 12 % de α -lactoalbumina (MM = 14.175 kDa, PI = 5,4 a

9,0 e 123 resíduos de aminoácidos) e 5 % de albumina de soro bovino (MM = 66.120 kDa, PI = 5,5), entre outros. Essas três principais proteínas têm como característica principal sua estrutura tridimensional, a qual é mantida por ligações de dissulfeto (-S:S-).

Figura 6: Estrutura terciária da β -lactoglobulina.



Fonte: Adaptado de Torcello-Gómez et al., (2011).

Apesar de possuírem uma estrutura molecular robusta, estas proteínas são sensíveis à temperatura acima de 75 °C, podendo então sofrer desnaturação (PICONNI, 2012). A sua estabilidade das proteínas do soro também é reduzida quando o pH está próximo ao PI e/ou a força iônica torna-se elevada, modificando o comportamento da atividade superficial e as interações entre a gota de óleo e a água das emulsões (LIVNEY, 2010; McCLEMENTS, 2005 e COMAS et al., 2006).

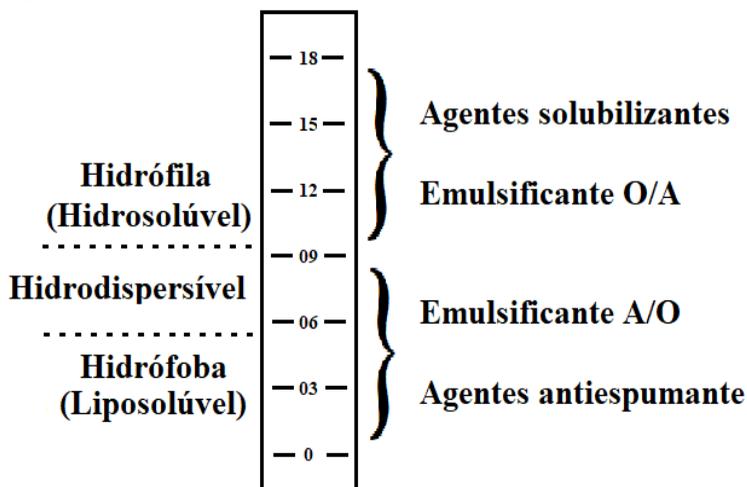
3.3 Equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL)

Lynch e Griffin (1974) definiram que as moléculas que combinam grupos hidrofílico e lipofílico, e recebe um valor numérico, a medida das contribuições relativas destes dois grupos é chamado de EHL, ele é usado principalmente na classificação de tensoativos não iônicos (PASQUALI et al., 2008).

O EHL de um surfactante é calculado de acordo com uma equação empírica, onde, para os tensoativos não iônicos, os valores

variam de 0 a 20 seguindo uma escala arbitrária apresentada em seguida na Figura 7. Na parte superior dessa escala os surfactantes são hidrófilos e atuam como agentes solubilizantes, detergentes e emulsificantes O/A. Na base os emulsificantes lipossolúveis com um baixo EHL agem como emulsificantes A/O (ATWOOD e FLORENCE, 2003).

Figura 7: Escala de EHL.



Fonte: Adaptado de Atwood e Florence (2003).

Esse valor do EHL é verificado através de cálculos referentes à estrutura molecular dos surfactantes. Valores de EHL compreendidos entre 9,6 e 16,7 encontram-se os polissorbatos (Tween® 80 = 15); proteínas variam de acordo com a composição (WPI = 11); os ésteres sorbitanos (Span® 80 = 4,3) apresentam valores entre 1,8 e 8,6. Algumas fórmulas foram propostas para encontrar este índice para mistura de surfactantes, conforme exemplificado nas Equações 1 abaixo:

$$\text{EHL}_{\text{total}} = \frac{(W_a \times \text{EHL}_a) + (W_b \times \text{EHL}_b)}{W_a + W_b} \quad (1)$$

Onde:

W_a = Massa empregada do Surfactante a

W_b = Massa empregada do Surfactante b

EHL= Valor do equilíbrio segundo literatura

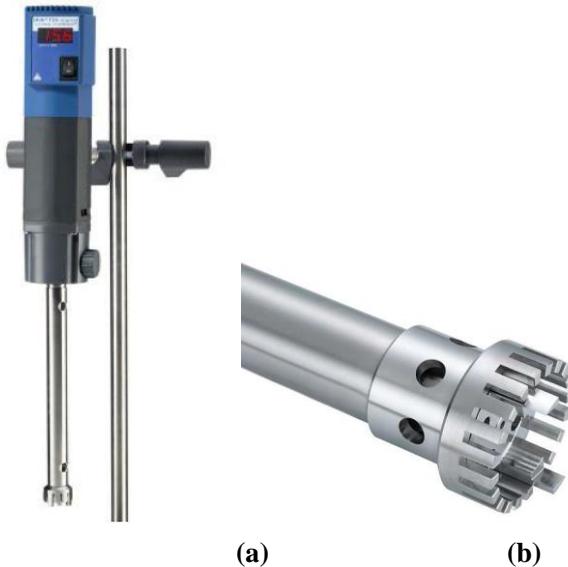
Uma dificuldade na determinação do EHL é o fato dos surfactantes comerciais não serem puros, por isso pode ocorrer variações entre o EHL encontrado através das equações e o índice real. Outro fator é que podem ocorrer interferências nas propriedades do surfactante causadas pela presença de contaminante (ARAUJO, 2004; PASQUALI et al., 2008; LYNCH e GRIFFIN, 1974).

3.4 Processos de emulsificação

3.4.1 Agitadores mecânicos (Rotor-estator)

Existem vários tipos de agitadores mecânicos utilizados para este processo, desde simples pás de agitação – que conseguem produzir gotas de fase dispersa com cerca de $10\ \mu\text{m}$ – até agitadores do tipo rotor-estator (Figura 8), o qual é mais comumente utilizado na produção de emulsões (PARTICLE SCIENCES, 2011).

Figura 8: Ultra-Turrax® T 25 digital (IKA®) (a) turbina (b).



Fonte: IKA T 25 digital Ultra-Turrax, acesso em 2019.

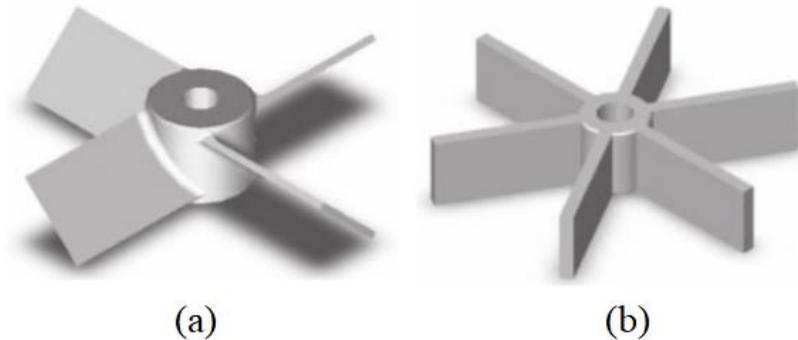
Os agitadores do tipo rotor-estator operam por meio da movimentação das fases da emulsão através de uma abertura estreita entre um cilindro perfurado (o estator) e as lâminas de um agitador rotatório (o rotor), que gira rapidamente de forma a produzir gotas de aproximadamente 1 μm . Porém, caso sejam necessárias gotas menores que 1 μm , é recomendado o uso de dispersores de ultrassom (PARTICLE SCIENCES, 2011).

Existem inúmeras configurações de rotores utilizados em agitadores mecânicos. Para a formação de emulsões, processo que exige a formação de grandes correntes verticais, adéquam-se melhor os do tipo propulsores (hélice marinha) e do tipo turbina (pás planas) (MCKEEN, 2015).

Uhl e Gray (1966) relatam que são os rotores axiais os responsáveis pelo direcionamento do fluido para o fundo do tanque, havendo assim um espalhamento da corrente de forma radial em todas as direções. Após este movimento, a corrente sobe ao longo da parede e retorna à zona de sucção do rotor. Estes rotores fornecem baixa tensão de cisalhamento, e alta velocidade de fluxo axial. São usados geralmente para fluidos de média e baixa viscosidade.

Nos agitadores mecânicos tipo turbina, ou de pás planas (Figura 9), o fluido é dirigido de forma radial até o encontro com a parede do reator, dividindo a corrente. Parte desta se dirige ao fundo e volta ao centro do rotor, enquanto a outra parte sobe até a superfície e volta ao rotor por cima na zona de sucção, gerando um ótimo fluxo radial e bons fluxos verticais. Estes rotores são muito utilizados para suspensões de substâncias sólidas, agitação de fluidos viscosos ou de baixa viscosidade, dispersão de produtos gasosos em líquidos, mistura de fluidos imiscíveis e processos em que há transferência de calor (UHL e GRAY, 1966).

Figura 9: Pás: (a) Pás Inclínadas e (b) Pás Planas.



Fonte: MCKEEN (2015).

3.5 Processos de emulsificação por membrana

Segundo Gijssberten-Abrahamse et al. (2004) e Hancocks et al. (2016) os métodos para a sua elaboração de emulsões não mudaram significativamente nas últimas décadas. Os processos de emulsificação por membranas (EM) vem ganhando destaque dentre as tecnologias atuais devido as suas menores taxas de cisalhamento, menor consumo de energia e maior controle do processo. No entanto sua capacidade ainda não foi plenamente explorada, demonstrando a necessidade de maior estudo e aprofundamento das pesquisas, principalmente devido à baixa produtividade em grande escala.

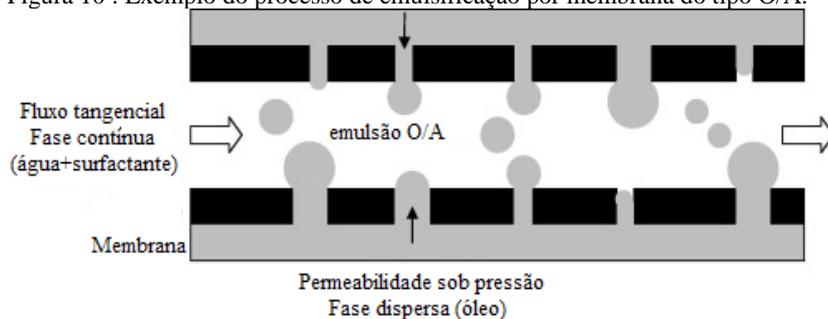
Esta baixa produtividade, está relacionada a diversos fatores, podendo-se destacar a dificuldade de um controle eficiente do processo devido às variáveis tensão de cisalhamento e pressão. Estas dificuldades acabam gerando um produto final com gotas com alta polidispersão e, conseqüentemente, uma emulsão mais sensível aos mecanismos de desestabilização física (MCCLEMENTS, 2005).

Vários materiais têm sido empregados para a fabricação de membranas, sempre influenciados pela sua aplicação e visando um produto final de elevada qualidade. As membranas de vidro Shirasu Porous Glass (SPG), são obtidas a partir de cinza vulcânica e tem apresentado resultados extremamente satisfatórios em relação à estabilidade das gotas. No entanto, estas membranas possuem um custo elevado, tornando a sua utilização bastante onerosa e bastante restrita.

Alternativamente, tem-se as membranas cerâmicas, as quais possuem um custo mais baixo, além de possuírem uma elevada estabilidade mecânica. Outros materiais que também podem ser empregados são a alumina, o óxido de silício, a zircônia e a titânia (KANDORI, 1995; CHAVES et al., 2013; JOSEPH e BUNJES, 2014).

Dentre os processos de EM de óleo em água (O/A) destacam-se os de fluxo cruzado, que consiste em forçar a passagem da fase dispersa (óleo) pelo poro da membrana aplicando um gradiente pressão enquanto que a fase contínua (água) flui tangencialmente à superfície da membrana. As gotas são formadas na abertura do poro da membrana e são arrastadas pelo fluido quando atinge um tamanho específico. Este arraste ocorre quando o equilíbrio entre as forças de tensão interfacial, fluatibilidade e a diferença de pressão entre as fases é alcançado (Figura 10) (DE LUCA e DRIOLI, 2006; DE LUCA et al., 2008).

Figura 10 : Exemplo do processo de emulsificação por membrana do tipo O/A.



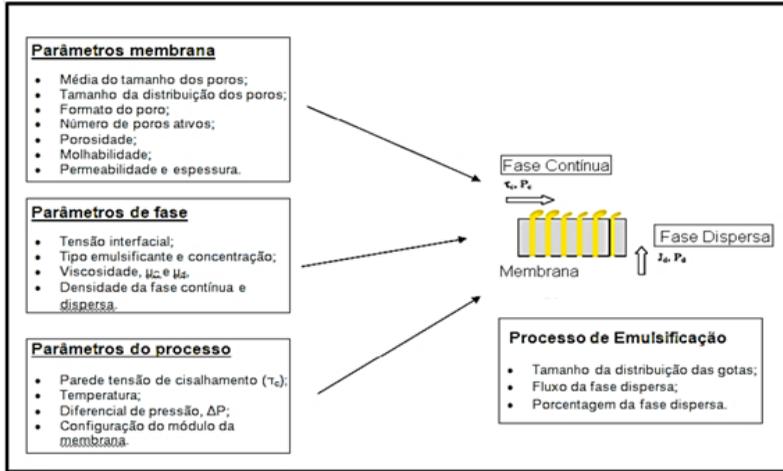
Fonte: Adaptado de Reyes e Charcosset (2010).

Em comparação com processos convencionais de emulsificação, que empregam alto cisalhamento, os sistemas de EM operam sob temperatura constante garantindo a manutenção do calor e os ingredientes sensíveis ao cisalhamento intactos (MONTEIRO, 2016).

Diversos autores afirmam que o processo de EM é o melhor método para a elaboração de uma gota estável e uniforme, porém alguns parâmetros devem ser levados em conta, pois, influenciam diretamente no produto final obtido. O tamanho de gota depende dos fatores operacionais como: velocidade de agitação, pressão aplicada na membrana e concentração de surfactante. Entre os parâmetros da

membrana cabe citar: vazão, número e formato dos poros, entre outros (JOSCELYNE e TRÄGÅRDH, 2000; ZANATTA, 2014).

Figura 11 : Parâmetros que influenciam na emulsificação por membrana.



Fonte: Adaptado de Joscelyne e Trägårdh (2000).

Alguns fenômenos, no entanto, limitam o processo de EM reduzindo o fluxo através da mesma, tais como: concentração por polarização, adsorção, formação de uma camada de gel, entre outros. Todos esses fatores aumentam a resistência do sistema, dificultando o fluxo através da membrana (MULDER, 2000). As incrustações podem ser classificadas de acordo com a ocorrência: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas orgânicas, deposição de partículas e crescimento microbiano (*biofouling*) (BAKER, 2004). O desenvolvimento destas resistências pode afetar diretamente na qualidade final do produto, pois o fluxo é alterado. Além disso, em alguns casos os poros podem ser totalmente ou parcialmente bloqueados, produzindo então um menor número de gotas misturadas, alterando significativamente a estabilidade do sistema óleo/água. Segundo Field, (2010) para minimizar esse problema ações de limpeza física (promotores de turbulência, retrolavagem, campo-pulsado e ultrassom) e químicas (detergentes, soluções ácidas e/ou básicas) são necessárias bem como o correto armazenamento das membranas.

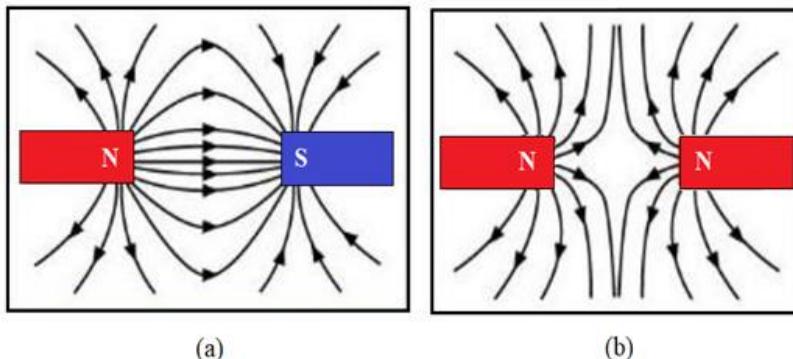
3.6 Campo magnético

O efeito do campo magnético nos últimos anos vem sendo empregado em diferentes aplicações, como por exemplo, o arrefecimento de reatores e de telhas (SHEIKHOLESAMI e GANJI, 2014; SHEIKHOLESAMI e RASHIDI, 2015). Essa tecnologia vem sendo aplicada nas mais diversas áreas, entre elas destaca-se a de alimentos, onde, segundo Mok et al. (2015) o campo magnético pode influenciar diretamente na formação de cristais de gelo, gerando cristais mais uniformes. Outros autores demonstraram que o campo magnético atua na camada hidratada de íons em solução, diminuindo a condutividade da água, sendo essa relação inversamente proporcional à vazão (HOLYSZ et al. (2007); SZCZES et al. (2007)).

O material exposto ao CM tende a alinhar os momentos de dipolo magnético (permanente ou induzido) no interior do material, magnetizando-o. O dipolo magnético é bem similar ao dipolo elétrico; os elétrons de um composto exposto ao CM que se movem em torno do átomo apresentando um aumento da sua força, essa perturbação é um acréscimo na sua velocidade, mudando o seu momento de dipolo magnético orbital (TIPLER; MOSCA, 2009).

As forças presentes no campo são representadas por linhas, visualizando que em qualquer lugar do espaço, a força é tangencial à linha de campo e a intensidade da força é representada pelo número de linhas de campo por unidade de área da seção transversal (FILHO, 2016). O CM é constituído por dois conjuntos de polo simetricamente opostos. Cada conjunto de polo consiste em um norte e um sul, e incorpora um caminho de retorno do fluxo (MCGINLEY et al., 2016) (Figura 12).

Figura 12 : Disposição dos polos magnéticos em (a) sentidos opostos (b) mesmo sentido.



Fonte: Lima, (2017).

A aplicação de um CM a uma emulsão faz com que as gotículas de água dispersas no óleo (meio de baixa constante dielétrica) adquiram uma forma elíptica (THOMAS, 2001), ocasionando uma melhor exposição das cargas presentes na proteína auxiliando a formação da gota com isso, tornando as emulsões formadas mais estáveis. Estudos demonstraram que a aplicação do CM, em emulsificante, aumentou a estabilidade da emulsão resultante quando comparada a uma que não sofreu ação do CM.

3.7 Estado da arte

Na revisão bibliográfica procurou-se apresentar o estado da arte a respeito da aplicação da emulsificação por membrana com os surfactantes WPI, Tween® 80 e Span® 80 e a comparação com as metodologias convencionais (rotor-estator e homogeneizadores a altas pressões). O emprego do campo magnético teve como objetivo nesse trabalho o ganho de estabilidade da emulsão e também foi abordado na revisão.

O processo de emulsificação por membranas é um processo que possui vantagem quando comparados com os convencionais métodos de emulsificação entre elas citamos a baixa demanda energética e a distribuição mais uniforme da gota, tendo um ganho na qualidade no produto final formado, podendo ser amplamente aplicado em processos dentro das indústrias alimentícias, cosmética e farmacêutica.

Na Tabela 1 encontram-se as buscas realizadas dentre os diversos estudos relacionados ao processo de EM dos últimos anos, comparado: tipos de emulsão, tipo de membrana, surfactante, fase dispersa e do diâmetro do poro da membrana, estes resultados, mostram elevada dispersão dos valores; Isso indica que diversos fatores influenciam no processo de EM.

Notamos uma leve tendência à utilização de surfactantes tradicionais tais como o Tween®, mas, vemos também o emprego de surfactantes obtidos de fontes naturais tais como: WPI, lecitina de soja e isolado da proteína da ervilha, reforçando a necessidade de mais estudos com surfactantes naturais.

Observa-se ainda na Tabela 1, que a maioria dos trabalhos utiliza a membrana de SPG (Shirasu Porous Glass). Segundo Piacentini et al, (2014b) 50% dos trabalhos publicados nos últimos 20 anos utilizam a membrana do tipo SPG e apenas 23% utilizam as membranas cerâmicas, demonstrando a necessidade de maiores estudos com esse tipo de membrana, que apresentam resultados promissores de tamanhos de partícula, quando comparamos com as de SPG visto que, essas membranas são bem mais caras que as de cerâmicas.

Outro fator de extrema influencia quando abordamos o tema membrana é o tamanho de poro que está diretamente relacionada ao tamanho de gota formada e consequentemente na sua estabilidade.

O presente trabalho estudou a emulsificação do óleo de girassol e água empregando WPI como surfactante por sistema de emulsificação com membrana cerâmica de alumina com poro de 0,2 e 0,1 μm , e comparação com o método de rotor-estator, os resultados apresentados nos capítulos 4 e 5.

Tabela 1: Correlações entre trabalhos anteriores no diâmetros da gota e do poro da membrana para processos de EM.

Autor	Emulsão	Membrana	Tamanho médio de poro (μm)	Surfactante	Fase dispersa	$D_{3/2}$ (μm)	$D_{4/3}$ (μm)
ARKOUMANIS et al.,(2019)	O/A	Vidro (SPG)	6,1	Tween® 20	Óleo de girassol	-	20-30
VLADISAVLJEVIĆ et al., (2007)	O/A	Vidro (SPG)	10,2 e 16,2	Hidroxipropilmetilcelulose	Óleo de soja	3,02 - 3,43	-
LLOYD et al., (2014)	O/A	Vidro (SPG)	6,1	Tween® 80 e SDS	Óleo de girassol		23,4 e 216,6
				Tween® 20			
PIACENTINI et al., (2014a)	O/A	Vidro (SPG)	3,1	Tween® 80	Óleo de soja	09 a 11	-
JOSEPH e BUNJES (2014)	O/A	Vidro (SPG)	0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,1	Tween® 20, Span® 80	Óleo de soja	0,4-1: 8,2 e 1: 0,4-1: 2,1	-
HANCOCKS et al., (2016)	O/A	Vidro (SPG), TiO ₂	1	Tween® 20; Tween® 80, SDS e lecitina de soja	Óleo de girassol	-	<10
HANCOCKS et al., (2013)	O/A	Vidro (SPG)/Cerâmica	1	Tween® 20, Tween® 80, SDS (dodecil sulfato de sódio), WPI	Óleo de girassol	-	2,6-6,5; 4,6- 8,9
JOSCELYNE e TRÄGÅRDH(1999)	O/A	Alumina (Al ₂ O ₃)	0,5 e 0,2	Dimodan PVP	Óleo vegetal	-	1,9 - 11,9
LEPERCQ-BOST et al., (2008)	O/A	Alumina (α -Al ₂ O ₃),	0,2; 0,5 e 0,8	Tween® 80; SDS	Óleo de soja	6,6 e 1,1	-
LEPERCQ-BOST et al., (2010)	O/A	Alumina (α -Al ₂ O ₃),	0,2; 0,5 e 0,8	SDS	Óleo de soja	0,42-2,5	-
SCHRÖDER, et al., (1998)	O/A	Alumina (Al ₂ O ₃)	0,2 e 0,8	SDS, Tween® 20, WPI	Óleo vegetal	3,5 e 10,2	-
SPYROPOULOS et al., (2011)	O/A	Titânia (TiO ₂)	1	Tween® 20; Tween® 80, SDS e lecitina de soja	Óleo de girassol	-	1,8-2,5
VLADISAVLJEVIĆ et al., (2004)	A/O	Alumina (Al ₂ O ₃)	0,5 – 1,4	Tween® 80	Óleo de colza	0,51-0,59	-
MATOS et al., 2013	A/O	Zircônia (ZrO ₂) suporte (TiO ₂)	0,8	Tween® 20, carboximetilcelulose de sódio	Azeite extra virgem	3,9-4,7	-
CANDÉA et al., (2014)	A/O	Alumina (α -Al ₂ O ₃),	0,2	Tween® 20	Óleo de semente de linhaça	1,03-2,09	-
CHARCOSSE (2009)	A/O	SPG, Zircônia (ZrO ₂) e Al ₂ O /TiO ₂	0,2	Span® 40 e Span® 80	Óleo de soja	0,1-0,3	-
PU et al., (2019)	A/O	Metal microporosa	20	Tween® 20, amido de anidrido octenilsuccínico e isolado de proteína de ervilha	Óleo de girassol	35-320	-

3.8 Referências

ARKOUMANIS PG, NORTON IT, SPYROPOULOS F, Pickering particle and emulsifier co-stabilised emulsions produced via rotating membrane emulsification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2019).

ARAÚJO, J. M. A. *Química de alimentos: teoria e prática*. 3º ed. p.478. Viçosa, 2004.

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Princípios Físico-Químicos em Farmácia*. Vol 4. 2003.

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**. 2. Ed. California: McGraw-Hill, 545p. 2004.

BURGOS-DÍAZ, C.; WANDERSLEBEN, T.; MARQUÉS, A. M.; RUBILAR, M. Multilayer emulsions stabilized by vegetable proteins and polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 25, 51–57, 2016.

CHARCOSSET, C. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for food processing industry. *J.Food.Eng*, 92, 241–249, 2009.

CHAROEN, R.; JANGCHUD, A.; JANGCHUD, K.; HARNSILAWAT, T.; NAIVIKUL, O.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of biopolymer emulsifier type on formation and stability of rice bran oil-in-water emulsions: Whey protein, gum arabic, and modified starch. **Journal of Food Science**, 76 (1), 165–172, 2011.

CHAVES, A. C.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A., SILVA F. A.; LIMA R. C. O.; FRANÇA, K. B. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. *Cerâmica* 59, 192-197, 2013.

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**, 20, 990–996, (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**, 47, 1150–8, 2008.

DE LUCA G, DRIOLI E. Force balance conditions for droplet formation in crossflow membrane emulsifications. **Journal Colloid Interface Science**, 294,436–48, 2006.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocoll**, 17 (1), pp. 25-39, 2003.

FIELD, R.; PEINEMANN, K-V; NUNES, S. P. **Membrane Technology: Volume 4: Membranes for Water Treatment**. 1. ed. Weinheim, GER: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010. vol. 4, p. 1-23.

FILHO, M. S. D. Campo magnético. p. 3, 2005. Disponível em: Acesso em: 18 de dez 2019.

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

GIJSBERTEN-ABRAHAMSE, A.J., VAN DER PADT, A., BOOM, R.M. Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. **Journal of Membrane Science**, 230, 149–159, 2004.

GOFF, H. D. Partial coalescence and structure formation in dairy emulsions. Food Proteins and Lipids, **American Chemical Society**, 1997.

LYNCH, M. J; GRIFFIN, W. C. Emulsions and Emulsions Technology part I, Cap.5, 1974.

HALLOUARD, F.; ANTON, N.; CHOQUET, P.; CONSTANTINESCO, A.; VANDAMM, T. Iodinated blood pool contrast media for preclinical X-ray imaging applications e A review. **Biomaterials**, 31, 6249-6268, 2010.

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.

HANCOCKS, R.D.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I.T. Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v.116, p.382–389, 2013.

HARAGUCHI, F. K. Prevenção da oxidação tecidual e modificações na expressão gênica da mtor e mafbx do músculo de ratos exercitados alimentados com as proteínas do soro do leite. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.

HOLYSZ L., SZCZES A., CHIBOWSKI E. Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions. **J. Colloid Interface Science**. 316:996–1002, 2007.

IKA Equipamentos <https://www.ika.com/pt/Produtos-Lab-Eq/Dispersadores-csp-177/T-25-digital-ULTRA-TURRAX-cpdt-3725000/>.

JOSCELYNE, S. M., & TRÄGÅRDH, G. Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets. **Journal of Food Engineering**, 39, 59-64, 1999.

JOSCELYNE, S. M.; TRÄGÅRDH, G. Membrane emulsification - A literature review, *Journal Membrane Science*, 169 107-117, 2000.

JOSEPH, S.; BUNJES, H. Evaluation of Shirasu Porous Glass (SPG) membrane emulsification for the preparation of colloidal lipid drug carrier dispersions. *V. 87*, 178-186, 2014.

KANDORI, K. Applications of microporous glass membranes: membrane emulsification. **Food Processing: Recent Developments**, cap: 7, 113-142, 1995.

KHOURYIEH, H.; GOUTHAM PULI, G.; WILLIAMS, K.; ARAMOUNI, F.; Effects of xanthan–locust bean gum mixtures on the

physicochemical properties and oxidative stability of whey protein stabilised oil-in-water emulsions. **Food Chemistry**, 167, 340–348, 2015.

KRÄGEL, J.; WÜSTNECK, R.; HUSBAND, F.; WILDE, P. J.; MAKIEVSKI, A. V.; GRIGORIEV, D. O.; LI, J.B. Properties of mixed protein/surfactant adsorption layers. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 12, n. 3–6, p. 399-407, 1/15/ 1999.

KRALOVA I, SJOBLUM J. Surfactants Used in Food Industry: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**. 30, 1363-83, 2009.

LEPERCQ-BOST, E.; GIORGI, M. L.; ISAMBERT, A.; ARNAUD, C. Use of the capillary number for the prediction of droplet size in membrane emulsification, **Journal of Membrane Science**, 314, 76–89, 2008.

LEPERCQ-BOST, E.; GIORGI, M. L.; ISAMBERT, A.; ARNAUD, C. Estimating the risk of coalescence in membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 357, 36–46, 2010.

LIMA, P. R. **Avaliação da atividade e estabilidade da lisozima da clara de ovo submetida ao tratamento com campo magnético**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2017.

LIVNEY, Y.D. Milk proteins as vehicles for bioactives. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 15, 73-83, 2010.

LLOYD, D. M.; Norton, I. T.; SPYROPOULOS, F. Processing effects during rotating membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 466, 8-17, 2014.

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**, 444, 345–358, 2013.

McCLEMENTS D. Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques. 3^o Edition ed. Boca Raton, FL: **CRC Press**; 2015.

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

McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 8, p. 1270-1282, 2000.

McCLEMENTS, D. J.; Protein-stabilized emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 9, 305 – 313, 2004.

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.

MCGINLEY, J. V. M.; RISTIC, M.; YOUNG, I. R. A permanent MRI magnet for magic angle imaging having its field parallel to the poles. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 271, p. 60–67, 2016.

MCKEEN, L. W.; Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide. 2nd Ed., **Elsevier Science**, p.89-155, 2015.

MOK, J. H.; CHOI, W.; PARK, S. H.; LEE, S. H.; JUN, S. Emerging pulsed electric field (PEF) and static magnetic field (SMF) combination technology for food freezing. **International journal of refrigeration**, 50, 137-145, 2015.

MONTEIRO, F. S. Fatores críticos na emulsificação por membranas: caracterização e avaliação do processo. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 564p.

OZTURK, B.; McCLEMENTS, D. J. Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. **Current Opinion in Food Science**, 7, 1–6, 2016.

PARTICLE SCIENCE Inc, Emulsion stability and testing. **Technical Brief**, v. 2, 2011.

PASQUALI, R. C.; TAUROZZI, M. P.; BREGNI, C. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. **The journal of pharmaceutics**. v. 356, n.1 p.44-51, 2008.

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, 2014a.

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, 2014b.

PICONE, C. S. F. **Formação de nanopartículas por associação de biopolímeros e surfactantes**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2012.

PRASAD, R.; BHATTACHARYYA, A.; NGUYEN, Q. D. Nanotechnology in Sustainable Agriculture: Recent Developments, Challenges, and Perspectives. **Frontiers in Microbiology**, A. 1014, 8, 1-13, 2017.

PU, X.; LOBO, B.; DRAGOSAVAC, M. Generation of magnesium enriched water-in-oil-in-water food emulsions by stirred cell membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, Volume 247, 178-187, 2019.

RATKIEVICIUS, L. A. **Avaliação de argila modificada por tensoativo para aplicação em fluido de perfuração à base de óleo vegetal**. Dissertação de Mestrado apresentada ao. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 81 p, 2015.

REYES, J. S.; CHARCOSSET, C. Preparation of water-in-oil and ethanol-in-oil emulsions by membrane emulsification, **Fuel**, 89, 3482–3488, 2010.

SANTANNA, V. C., **Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível**. Curso de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

SANTOS, M. S. Teoria de micelização: propriedades de soluções de surfactantes via minimização da energia livre de gibbs. Rio de Janeiro, 2014.

SCHRAMM, L.L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Germany, Wiley, VCH, 2005.

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

SCOTT, G. G., MCKNIGHT, P. J., TUTTLE, T., & ULIJN, R. V. Tripeptide Emulsifiers. **Advanced Materials**, 28(7), 1381–1386, 2015.

SHEIKHOLESAMI, M.; GANJI, D. D. Three dimensional heat and mass transfer in a rotating system using nanofluid, **Powder Technology**. 253, 789–796, 2014.

SHEIKHOLESAMI, M.; RASHIDI, M. M. Effect of space dependent magnetic field on free convection of Fe₃O₄–water nanofluid, J. Taiwan Inst. **Chemistry Engineering**. 56, 6–15, 2015.

SILVA, J. D. F.; SILVA, Y. P.; PIATNICKIC, C. M. S.; BÖCKELD, W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. **Quimica Nova**, V. 38, n. 9, p.1196-1206, 2015.

SPYROPOULOSA, F.; HANCOCKS, R. D.; NORTON, I. T. Food-grade emulsions prepared by membrane emulsification techniques. **Procedia Food Science**, 1, 920 – 926, 2011.

SZCZES A., CHIBOWSKI E., HOLYSZ L., RAFALSKI P. Effects of static magnetic field on water at kinetic condition. **Chem. Eng. Process.** 50:124–127, 2011.

TADROS, T. F. **Applied surfactants – principles and applications.** Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. Física para cientistas e engenheiros: eletricidade e magnetismo, óptica. v. 2. 499 p, 2009.

THOMAS, J. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 278p.

TORCELLO-GÓMEZ, A.; MALDONADO-VALDERRAMA, J.; GÁLVEZ-RUIZ, M. J.; MARTÍN-RODRÍGUEZ, A.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M. A.; VICENTE, J. Surface rheology of sorbitan tristearate and b-lactoglobulin: Shear and dilatational behavior. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 166, 713–722. 2011.

UHL, V. W.; GRAY, J. B.; Mixing - theory and practice. New York and London: Academic Press, v. 1, p 340, 1966.

VLADISAVLJEVI, 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**, 244, 97–106, 2004.

VLADISAVLJEVI, G. T.; KOBAYASHI, I.; NAKAJIMA, M.; WILLIAMS, R. A.; SHIMIZU, M.; NAKASHIMA, T. Shirasu Porous Glass membrane emulsification: Characterisation of membrane structure by high-resolution X-ray microtomography and microscopic observation of droplet formation in real time. **Journal of Membrane Science**, 243–253, 2007.

WARAHO, T., McCLEMENTS, D. J.; a.; DECKER, E. A. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 1, p. 3-13, 2011.

WILDE, P. J. Interfaces: Their role in foam and emulsion behaviour. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 5, n. 3-4, p. 176-181, 2000.

WINDHAB, E. J.; DRESSLER, M.; FEIGL, K.; FISCHER, P.; MEGIAS-ALGUACIL, D. Emulsion processing - From single-drop deformation to design of complex processes and products. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 8-9 SPEC. ISS., p. 2101-2113, 2005.

ZANNATA, V. **Uso de membranas cerâmicas microporosas na produção de emulsões óleo de girassol em água**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2014.

4 CAPÍTULO – ESTUDO DOS EFEITOS DAS BOMBAS, CAMPO MAGNÉTICO, PERMEABILIDADE DO ÓLEO DE GIRASSOL E ENSAIO DE TENSÃO SUPERFICIAL DOS SURFACTANTES.

4.1 INTRODUÇÃO

As emulsões estão presentes na maioria dos alimentos em nosso dia a dia tais como: leite, creme de leite, molhos para salada, maionese, sopas, entre outros (DICKINSON, 2003). Estas emulsões são cineticamente instáveis e tendem a separar-se devido a redução da tensão superficial e tamanho das gotas formadas. Torna-se então necessária adição de agentes tensoativos que irão atuar nas superfícies das gotas, reduzindo a tensão interfacial entre as fases (BERENDSEN et al., 2014).

Os métodos convencionais para formação de emulsões são baseados em equipamentos do tipo rotor-estator, homogenizadores e ultrassom. Contudo, é comum as emulsões obtidas por estes métodos apresentarem alta dispersão, de tamanho de gotas. Neste contexto, os processos de emulsificação por membranas (EM) vem ao encontro a essa necessidade da indústria, por possui vantagens como: baixa demanda energética, menor necessidade do uso de emulsionante e principalmente gotas com reduzida polidispersidade (JOSCELYNE e TRÄGÅRDH, 1999 e SILVA et al., 2015).

Outro fator de extrema importância é a escolha do emulsificante, uma vez que devem ser consideradas suas propriedades, físico-químicas, custo e a sua facilidade de utilização. O isolado proteico de soro de leite (WPI) é um subproduto da fabricação de queijo (CINELLI et al., 2014) e vêm sendo empregado como emulsificante devido a sua alta composição proteica (> 85%). Em comparação com os surfactantes sintéticos, as proteínas do WPI são menos efetivas na redução da tensão interfacial, contudo, atendem à crescente demanda por produtos naturais e biocompatíveis (BOUYER *et al.*, 2011).

Embora exista uma grande variedade de estudos acerca de emulsões produzidas com a técnica de EM, o uso de WPI como surfactante e a avaliação dos efeitos de exposição de solução de surfactante a um campo magnético não foram encontrados na literatura até o momento, motivando o desenvolvimento deste trabalho. Zanatta

(2014) relataram em seu trabalho que a exposição do surfactante ao campo magnético poderia levar a um considerável aumento na estabilidade de emulsões.

Considerando estes aspectos, a produção de emulsões por EM foi avaliada em relação a diversos fatores importantes, como por exemplo, a movimentação do fluido com o uso de diferentes bombas, a permeabilidade do óleo através da membrana, os efeitos do campo magnético e também a avaliação da tensão superficial dos surfactantes. Estes fatores também foram avaliados em relação a sua influência sob a estabilidade das emulsões formadas.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a emulsificação foram empregadas duas membranas (0,1 e 0,2 μm) cerâmicas monocanal hidrofílicas preparadas à base de alumina (Pall do Brasil Ltda.) com área filtrante útil de aproximadamente 50 cm^2 , diâmetro externo de 10 mm, diâmetro interno de 8 mm e comprimento de 250 mm.

4.2.1 Preparo das fases contínuas

4.2.1.1 Preparo da solução de Tween® 80

A solução contendo o surfactante foi preparada imediatamente antes de cada ensaio com 360 g de água ultrapura (MilliQ®) contendo 1% em massa de Tween® 80 (Sigma-Aldrich, com massa molar de 1310 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e concentração micelar crítica de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta solução permaneceu sob agitação magnética de 700 rpm por 20 min (Zanatta, 2014).

4.2.1.2 Preparo da solução estoque de WPI

A solução estoque foi preparada por dissolução de 3, 5, ou 10 % de isolado proteico de soro de leite (gentilmente cedido pela empresa Amoratto Indústria e Comercio de Alimentos Ltda.) em água ultrapura (MilliQ®). A solução foi mantida sob agitação magnética durante 90 minutos. Após a total dissolução, o pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ utilizando NaOH 2 M. A solução foi mantida a 10 °C durante 12 horas para posterior utilização (KUHN, 2013).

4.2.2 Estudo do tipo de bomba no sistema de emulsificação

Buscando-se avaliar o efeito das bombas no processo de emulsificação, realizou-se um estudo preliminar, no qual a solução foi circulada sem a membrana acoplada ao sistema. Para isso, uma bomba de engrenagens (Micropump Inc., USA, com vazão máxima de $1,2 \pm 0,2$ L.min⁻¹) e de diafragma (SHURflo, com vazão máxima de $\pm 0,2$ L.min⁻¹) foram testadas, bem como os dois surfactantes (Tween® 80 ou WPI).

Para o processo utilizando-se o Tween® 80 as condições foram fixadas de acordo com os melhores resultados obtidos por Zanatta (2014): 1% de surfactante, 20 % de óleo e vazão das bombas $1,2 \pm 0,2$ L.min⁻¹. Para o WPI, as condições foram 3% de surfactante, óleo nas concentrações de 10 e 30 % e vazão das bombas $1,2 \pm 0,2$ L.min⁻¹. Previamente a circulação no sistema, realizou-se a homogeneização do surfactante com agitador magnético por 15 min e em seguida adicionou-se o óleo e agitou-se por mais 20 min. Em seguida, acionou-se a bomba (uma de cada vez) e iniciou o processo, de hora em hora a amostra era coletada sendo o seu diâmetro médio de gota determinado (Masterziser 2000), e esse procedimento continuado até que os valores de $D_{3/2}$ e $D_{4/3}$ permanecessem constantes.

4.2.3 Estudo da permeação do óleo pela membrana cerâmica

Foi realizado sem a adição da fase dispersa, utilizando as mesmas condições de pressão aplicadas no tanque de alimentação - 1, 2 e 3 bar de N₂. A massa de óleo (50g p/p) de girassol que permeava através da membrana foi coletada a cada 5 min para o cálculo do fluxo (J), conforme a equação,

$$J = \frac{m}{(t \cdot A)} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo J o fluxo permeado (kg·h⁻¹ m⁻²), t o tempo (h) e A a área da membrana (m²).

4.2.4 Determinação da tensão superficial e da concentração micelar crítica (CMC) do WPI

As determinações da tensão superficial e da concentração micelar crítica (CMC) foram realizadas a partir de diluições continuadas (0 a 17,5

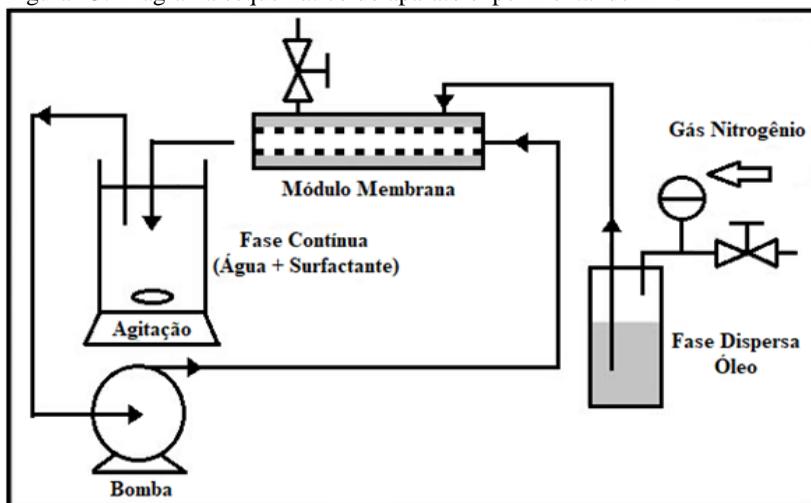
mg.L⁻¹) de uma solução inicial de 1 g.L⁻¹ de WPI, utilizando um tensiômetro de placa do modelo Sigma 702 (KSV Instruments, Finland) em temperatura a 25 °C (VILELA, 2012). Foram analisadas três amostras em diferentes condições de WPI: I) Zero: sem a ação de circulação e sem campo magnético, II) Com campo: com circulação e campo magnético e III) Sem campo: com circulação e sem campo magnético.

4.2.5 Emulsificação por membrana cerâmica

A emulsificação por membrana foi realizadas de acordo com Zanatta (2014). Os ensaios foram realizados no sistema demonstrado na Figura 13, mantendo-se a fase contínua (Tween® 80 ou WPI) sob agitação magnética de 700 rpm ao longo de todo o processo. A solução foi continuamente bombeada pelo interior da membrana tubular cerâmica utilizando uma bomba de engrenagem (Micropump) ou de diafragma (SHURflo), ambas a uma vazão de escoamento de $1,2 \pm 0,2$ L.min⁻¹.

Óleo de girassol, em um volume de 30 mL, foi mantido em um tanque de aço inox, o qual foi pressurizado com nitrogênio gasoso (1, 2 e 3 bar). Os experimentos foram todos realizados à 20°C. As condições de permeação foram obtidas do estudo realizado por Zanatta (2014), utilizando-se uma pressão de 1 a 3 bar e membrana monocanal de alumina hidrofílica (Pall do Brasil Ltda.), com área filtrante útil de aproximadamente 50 cm² e tamanho de poro de 0,2 µm. O processo era limitado pela total passagem do óleo, ou seja, quando todo o óleo havia permeado através da membrana era o momento de finalizar a emulsificação, desligando a bomba.

Figura 13: Diagrama esquemático do aparato experimental de EM.

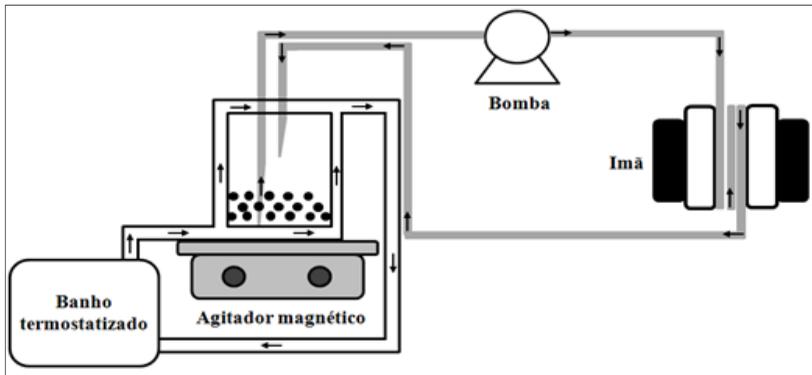


Fonte: adaptado de Zanatta (2014).

4.2.6 Efeito do campo magnético na emulsificação

A avaliação do efeito do campo magnético sobre o processo de emulsificação com membrana foi realizada de acordo com Zanatta (2014), em sistema representado na Figura 14. Para os ensaios foram preparadas soluções de WPI em água MilliQ® contendo de 1,75 a 10% (m/m) de WPI. Os ensaios foram realizados em uma temperatura média de 21 °C. (O campo magnético foi criado com ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (Nd₂Fe₁₄B)) com campo central variando de 0,3, 0,6 e 1,34 T. A solução foi recirculada por tubo de Tygon de 0,2 mm de diâmetro que era ajustado na forma de um loop de 12 voltas com aproximadamente 60 cm de comprimento linear, e adaptado entre os dois magnetos. Após tempos de exposição determinados, amostras da solução eram imediatamente analisadas para determinação de potencial zeta. O mesmo procedimento foi realizado com a amostra controle, a qual foi submetida à recirculação sem exposição ao campo magnético.

Figura 14: Sistema experimental utilizando campo magnético permanente.



As condições de emulsificação foram: 5% de WPI, 20 % de óleo de girassol, pressão transmembrana de 3 bar e membrana monocanal de alumina hidrofílica (Pall do Brasil Ltda.), com área filtrante útil de aproximadamente 50 cm² e tamanho de poro de 0,2 μm. A solução de WPI foi exposta aos campos 0,3, 0,6 e 1,34 T por 24 h. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (20 °C) e em triplicata. Ao final do experimento foram coletadas amostras para a avaliação da estabilidade da emulsão e também para determinação da distribuição dos tamanhos de gota.

4.2.7 Limpeza dos sistemas de emulsificação

A limpeza do sistema de EM foi realizada logo após cada experimento e seguiu-se o método descrito por Zanatta (2014) com adaptações. A limpeza consistiu em circular água destilada, a 40 °C, com detergente alcalino (pH 10,5, Vetec) durante 30 min. Em seguida o sistema foi lavado com água destilada a 40 °C por 10 min. Esse processo foi repetido sucessivamente até a total limpeza do sistema.

Para limpeza mais efetiva das membranas, estas foram retiradas do sistema e imersas em solução de hidróxido de sódio alcoólico 0,2 M por 12 h, posteriormente lavadas em água corrente, levado a ultrassom durante 20 min com água ultrapura, lavadas novamente em água corrente e levado a ultrassom repetindo o processo por três vezes, em seguida as membranas foram armazenadas em água ultra pura ou secas em estufa a 40 °C para posterior uso.

4.2.8 Determinações Analíticas

4.2.8.1 Determinação do potencial zeta da solução de WPI

O potencial zeta das soluções foi determinado segundo Vilela (2012) pela análise em NanoZetaS (Malvern Instruments LTD., U.K). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

4.2.8.2 Determinação da distribuição do tamanho das gotas

As determinações da distribuição do tamanho das gotas foram determinadas em triplicata pela técnica de difração a laser utilizando-se o equipamento *Multi-Angle Static Light-Scattering Mastersizer* (Malvern Instruments, UK). O tamanho médio das gotas ou partículas foi caracterizado em termos de diâmetro médio de Brouckere, $D_{4/3}$ e diâmetro médio de Sauter obtido pela Equação 3 e 4 respectivamente (COSTA et al., 2008).

$$D_{4/3} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (3)$$

$$D_{3/2} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (4)$$

sendo n_i o número de gotas de diâmetro d_i .

Os dados de distribuição de tamanho podem ser usados para estimar a largura da distribuição, conforme a Equação 5 (COSTA et al., 2008).

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (5)$$

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.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Efeito da do tipo de bomba na emulsificação

Os diâmetros médios das gotas e os valores de dispersão obtidos no processo de emulsificação do óleo de girassol são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Diâmetro médio e distribuição da dispersão das gotas obtidas na emulsificação pelas bomba utilizando Tween® 80 e WPI como emulsificantes.

Tempo (min)	Bomba MicroPump			Bomba SHURflo		
	D _{3/2}	D _{4/3}	span	D _{3/2}	D _{4/3}	span
Tween® 80 e 20% óleo de girassol						
60	2,79	12,87	2,85	6,91	42,20	1,99
120	2,57	10,99	2,88	8,59	54,47	2,01
240	2,20	8,73	2,73	5,25	39,22	2,34
300	2,14	7,99	2,60	7,42	61,36	2,05
360	2,04	7,09	2,42	5,79	26,48	2,35
WPI e 10 % de óleo de girassol						
180	2,94	8,63	4,34	11,86	53,01	2,35
315	2,47	14,55	4,24	11,02	116,34	2,61
360	2,67	6,46	4,04	10,39	88,85	2,87
420	2,49	5,46	3,99	11,43	42,14	2,01
WPI e 30 % de óleo de girassol						
120	3,60	12,22	4,41	51,84	70,43	1,38
180	3,10	10,80	5,62	10,15	36,24	2,06
300	3,20	12,30	5,40	8,87	33,69	2,14
360	2,76	9,99	7,60	10,39	53,59	2,20
390	-	-	-	11,33	51,64	1,85

Nas Figuras 15 a 20 estão demonstrados os perfis de distribuições de tamanho de gotas, cujas médias estão apresentadas na Tabela 2.

Percebe-se que foi possível obter a formação da emulsão com ambas as bombas. A bomba de engrenagens (MicroPump) resultou em um tamanho médio de gota de 12,87 μm após 60 min de circulação, reduzindo para a 7,09 μm após 6 h. A bomba de diafragma (SHURflo) resultou em gotas maiores 26,5 μm após 6 h de circulação. Ambas as

bombas apresentaram altos valores de dispersão (span), resultando, conseqüentemente em uma maior polidispersão. Todas as emulsões obtidas não foram estáveis e apresentaram os fenômenos de cremação e a separação de fases em menos de 2 horas após o término do experimento. Isso pode ser explicado pelo modo de funcionamento de cada uma, a de engrenagem promove um fluxo constante, enquanto que a outra funciona por pulsos, ocasionando uma perturbação no sistema.

Em relação ao processo de emulsão com WPI, o aumento da quantidade de óleo de girassol acarretou em um aumento do diâmetro médio de gota e da dispersão (span), mostrando que ocorre a formação de emulsões menos estáveis quando se utiliza uma maior concentração de óleo de girassol no sistema, possivelmente, o aumento da concentração de óleo levou a uma quantidade insuficiente de surfactante impedindo a formação de uma camada protetora, e assim o aumento do tamanho da gota e a separação de fases. Ao analisar a estabilidade da emulsão, observou-se a separação dessas fases em menos de 2 horas, assim como nas amostras contendo Tween® 80.

Segundo Silva (2015), o uso da bomba no seu trabalho, junto com o homogeneizador promoveu redução no índice de polidispersão das gotas, e o aumento da velocidade da bomba promoveu significativa melhora na forma e tamanho das gotas. Isso reforça que o resultado do processo emulsificação é altamente dependente do padrão de escoamento causado pela bomba e seu uso melhora a qualidade das gotas formadas.

Figura 15: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba MicroPump em sistemas com Tween® 80 e 20 % de óleo de girassol.

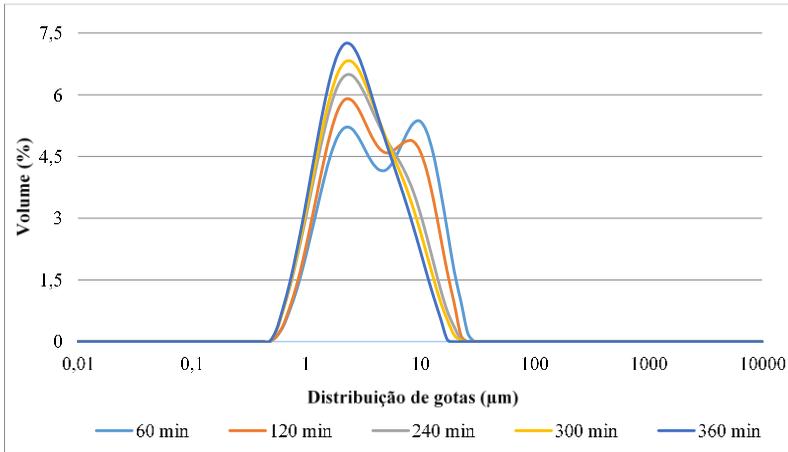


Figura 16: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba SHURflo em sistemas com Tween® 80 e 20 % de óleo de girassol.

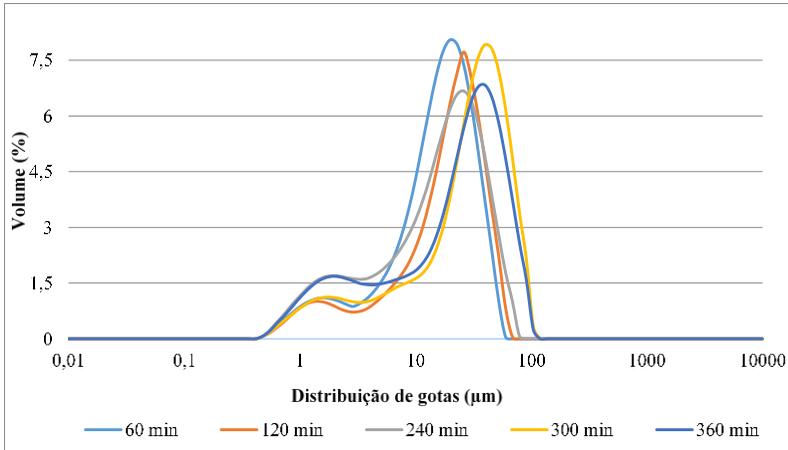


Figura 17: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de engrenagem (Micropump) em sistemas com WPI e 10 % de óleo de girassol.

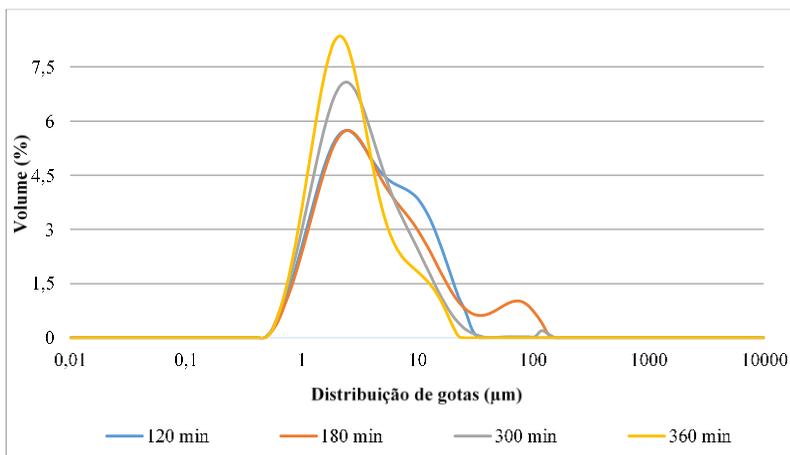


Figura 18: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de diafragma (SHURFlo) em sistemas emulsificados com WPI e 10 % de óleo de girassol.

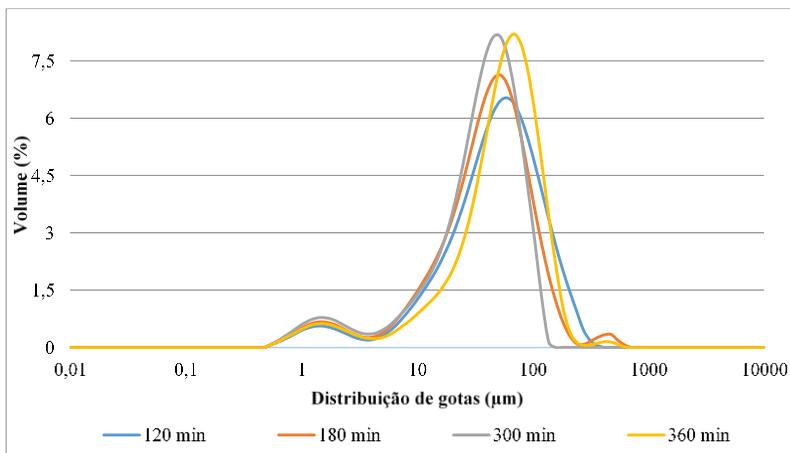


Figura 19: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de engrenagem (Micropump) em sistemas com WPI e 30 % de óleo de girassol.

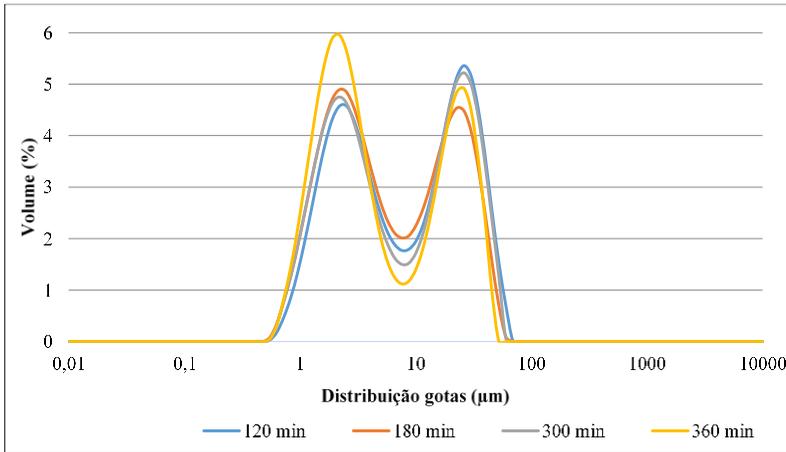
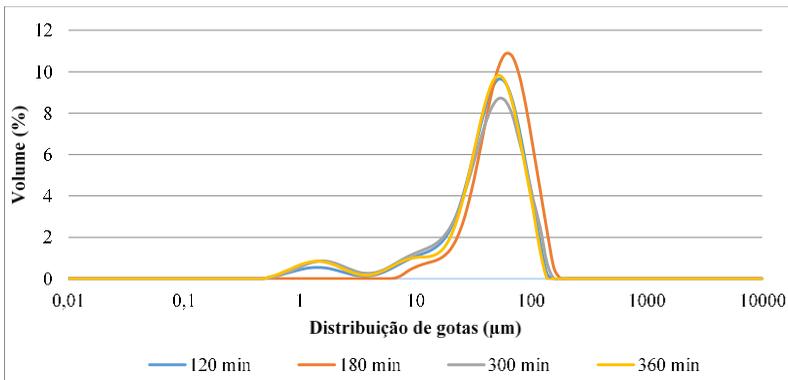


Figura 20: Distribuição de tamanho de gotas na emulsificação causada pela bomba de diafragma (SHURFlo) em sistemas emulsificados com WPI e 30 % de óleo de girassol.



Nos experimentos de emulsificação apenas com as bombas, em todos os casos um comportamento multimodal foi observado. Em alguns casos, apesar de gotas pequenas terem sido obtidas, elas tendem a se coalescer imediatamente, causando baixa eficiência de emulsificação, e indicando que o tamanho das gotas não foi uniforme. Então quando se aplica o sistema de EM se espera obter resultados mais satisfatórios, gotas

mais uniformes, menor coalescência e como consequência maior estabilidade da emulsão formada.

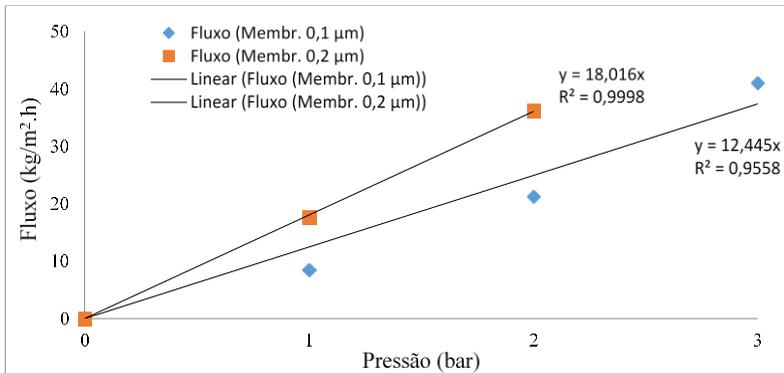
Zhang et al. (2015) estudaram dispersões O/A sob diferentes cisalhamentos condições de uma bomba de engrenagem, e verificaram que as gotas diminuíram de diâmetro com a intensidade de cisalhamento e aumentaram com a fração de fase dispersa. Agner et al. (2017) estudaram o a emulsificação realizada por quatro tipos de bombas e sua posterior utilização no processo de EM. Nesse estudo, a melhor bomba foi a SHURflo, obtendo tamanho final de 167 nm após 5 h de recirculação; já a bomba Micropump apresentou tamanhos de partículas na faixa de 540 nm e 670 nm.

Diferentemente do comportamento observado em nossos resultados, cabe resaltar que os materiais empregados no estudo exemplificado acima de Agner et al. (2017) é um polímero, enquanto que o presente trabalho utilizou uma proteína e o Tween® 80 como surfactante, em ambos o comportamento e a bomba que apresentou os melhores resultados foi a Micropump.

4.3.2 Permeabilidade do óleo de girassol nas membranas cerâmicas

Os resultados de permeação do óleo através das membranas cerâmicas de 0,1 e 0,2 μm estão apresentados na Figura 21. Observa-se que o aumento fluxo é diretamente proporcional ao aumento de pressão, sendo que os valores da permeabilidade ao óleo de girassol para as membranas de 0,1 e 0,2 μm foram 12,4 e 18,0 e $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}$, respectivamente.

Figura 21: Fluxo de óleo de girassol para membranas cerâmicas de 0,1 e 0,2 μm .



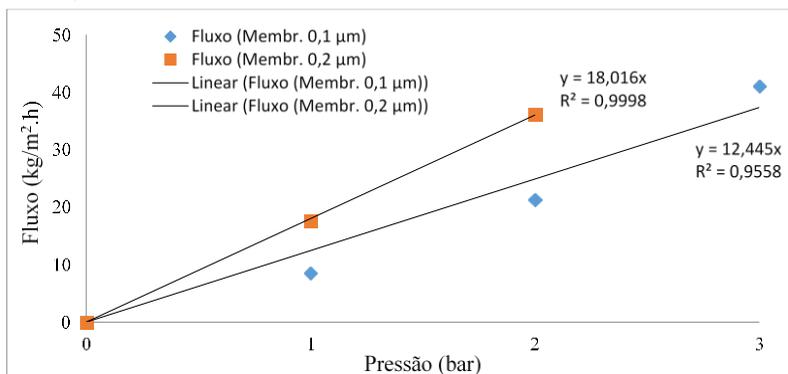
Estudos mostram que o efeito da pressão aplicada à membrana no processo de EM, aumenta o tamanho da gota. Schröder et al. (1998) e Jocelyne & Trägårdh (1999) esclarecem o efeito da pressão aplicada pela dinâmica da tensão interfacial. Com o aumento da pressão aplicada, o fluxo da fase dispersa aumenta, formando gotas mais rapidamente; se o tempo de formação de gotas é menor do que o tempo necessário para que o emulsificante diminua a tensão interfacial, o aumento da pressão levará à obtenção de jatos de óleo e gotas maiores.

4.3.3 Tensão superficial das soluções de surfactantes

Uma propriedade decisiva na escolha dos tensoativos é sua eficiência quanto à redução das tensões interfaciais. Estes valores são de extrema importância uma vez que serão utilizados para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) de uma solução de WPI, representando a sua atividade surfactante (MEDEIROS, 2007).

Os valores da tensão superficial obtidos estão representados na Figura 22, na qual encontra-se indicado o momento em que a variação de tensão superficial passa a ser pouco significativa frente ao aumento da concentração de surfactante, sendo essa, portanto, a concentração micelar crítica.

Figura 22: Tensão superficial para soluções de WPI, obtidas com tensiômetro de placa em diluições seriadas, sem CM e sem circulação, com e sem CM com circulação.



Observou-se que o aumento na concentração das três amostras provocou a diminuição gradativa da tensão superficial da água destilada até o ponto no qual a CMC foi atingida, em aproximadamente 10 mg.L⁻¹ valores próximos foram obtidos por Alberton (2017) utilizando o método da gota séssil onde encontrou um valor de CMC para o WPI de 8 mg.L⁻¹.

Entre as amostras analisadas não foi possível verificar a ação do campo magnético na modificação da tensão superficial do WPI em estudo. Apenas houve um comportamento similar entre as duas amostras que sofreram a ação da circulação através de bomba; com isso não se pode concluir se o campo magnético modificou ou não a tensão superficial do WPI.

O Tween® 80, por ser um surfactante amplamente utilizado e estudado, diversos trabalhos propuseram-se a determinar sua CMC de formas variadas, fornecendo uma boa base de dados para sua faixa de concentração. Alberton (2017) encontrou o resultado de 16 mg.L⁻¹, empregando o método da gota séssil. Mandal et al. (1988); Mahmood e Dhafer (2013) e Wan e Lee (1974) encontraram valores de CMC para o Tween® 80 de 23 mg.L⁻¹; 19 mg.L⁻¹ e 14 mg.L⁻¹, respectivamente.

4.3.4 Efeito do campo magnético no potencial zeta das soluções de surfactante

Nas Figuras 23 e 24 estão demonstrados os valores de potencial zeta das soluções de WPI com concentrações 1 e 3 %, durante 24 horas de exposição a um campo magnético de 0,3 T.

Figura 23: Potencial zeta de solução de WPI 1 % exposta a um campo de 0,3 T.

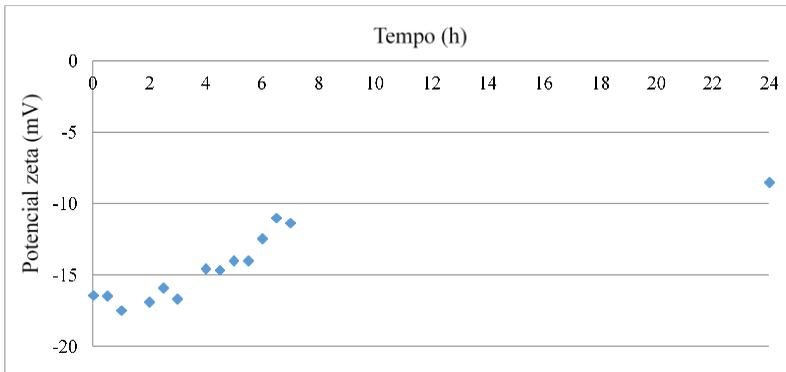
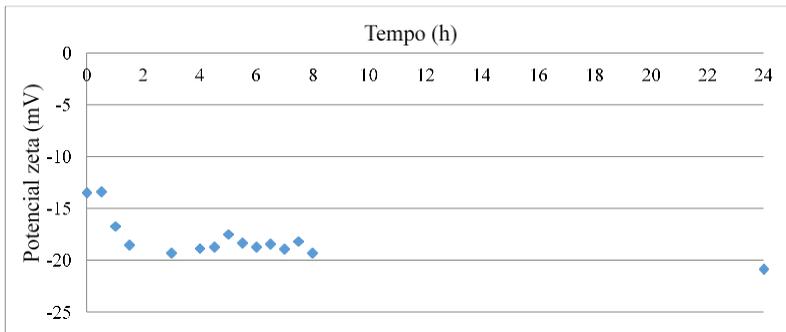
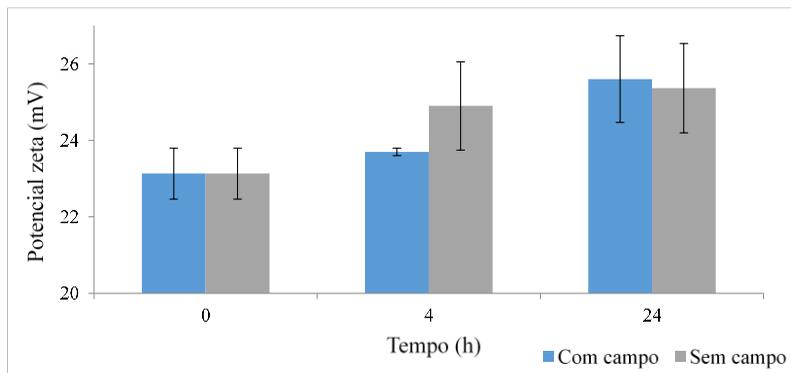


Figura 24: Potencial zeta de solução de WPI 3 % exposta a um campo de 0,3 T.



Na Figura 25 estão demonstrados os valores de potencial zeta de uma solução de WPI 3% quando expostos a um campo de 1,34 T. Nesta imagem utilizou-se o valor absoluto, ou seja, sem o sinal negativo do valor do original, para maior clareza na visualização das diferenças.

Figura 25: Efeito do campo magnético de 1,34 T no potencial zeta da solução de WPI 3 %



Ocorreu um aumento no valor do potencial zeta ao longo do tempo, pelo potencial zeta representar o valor da carga da superfície, podemos verificar que ocorreram alterações nas características estruturais e físico-químicas das partículas de WPI com o passar do tempo, ou seja, ocasionadas pela ação do CM, porém, de acordo com os valores nenhuma diferença significativa foi observada nos valores de potencial zeta após a exposição das amostras ao campo magnético, mesmo após 24 h de indução. O mesmo procedimento foi realizado para uma solução de WPI 1,75 %, Figura 26, visando verificar a influência da concentração de WPI nos efeitos do campo magnético.

Figura 26: Resultado do potencial zeta das solução de WPI 1,75 % nos tempos de 0, 4 e 24 h expostas ou não ao campo magnético de 1,34 T.

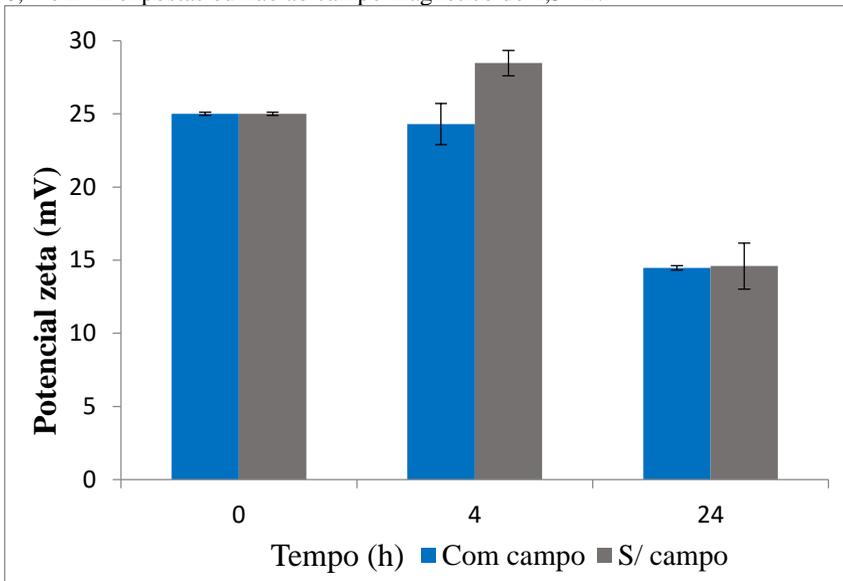
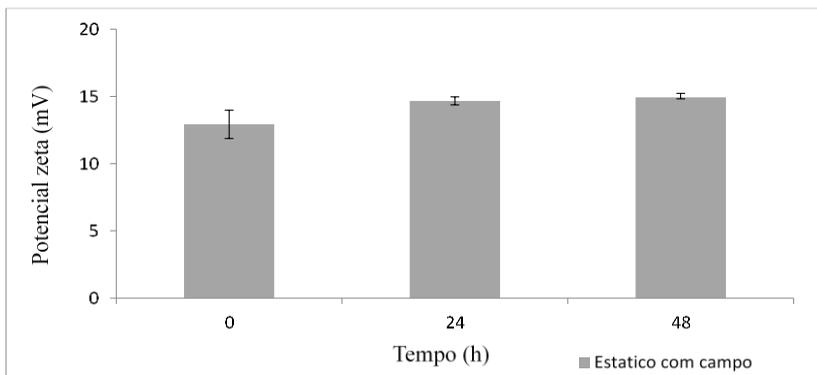


Figura 27: Efeito do campo magnético de 1,34 T no potencial zeta de solução de WPI 3% em sistema estático.



Pode-se afirmar que não houve diferença entre a amostra controle (sem aplicação do campo) e as amostras submetidas a indução magnética, porém verificou-se uma diferença entre o tempo inicial (0 h) e após 24 h de indução. Como não foram observadas diferenças entre o potencial zeta

das soluções com e sem campo magnético em sistema com escoamento, foram realizados testes com a solução estática, os quais estão apresentados na Figura 27. Os resultados em sistema estático também não evidenciaram efeito do campo no potencial zeta da solução de WPI. Utilizou-se o valor absoluto, ou seja, sem o sinal negativo do valor do original, para maior clareza na visualização das diferenças.

4.3.5 Emulsificação com membrana em sistemas com e sem campo magnético

Foi realizado um ensaio onde duas soluções foram preparadas e posteriormente empregado o sistema de EM (com membrana de 0,2 μm) uma delas foi exposta a recirculação da solução de WPI através do campo de 0,6 T por 24 h e outra não. Nessas emulsões foram avaliados o tamanho das partículas e a estabilidade, o potencial zeta e imagens as emulsões os dados estão apresentados na Tabela 3 e Figuras 28 e 29, respectivamente.

Tabela 3: Diâmetro médio e distribuição da dispersão das gotas obtidas na EM com e sem CM utilizando WPI Wpi 5% e 20% óleo de girassol.

Tempo (dias)	Controle			Com campo 0,6T		
	D _{3/2}	D _{4/3}	span	D _{3/2}	D _{4/3}	span
0	5,35	38,60	4,39	4,13	10,91	2,29
7	4,61	11,33	2,65	4,11	19,46	2,65

Figura 28: Efeito do campo magnético no potencial zeta de solução de WPI 5%.

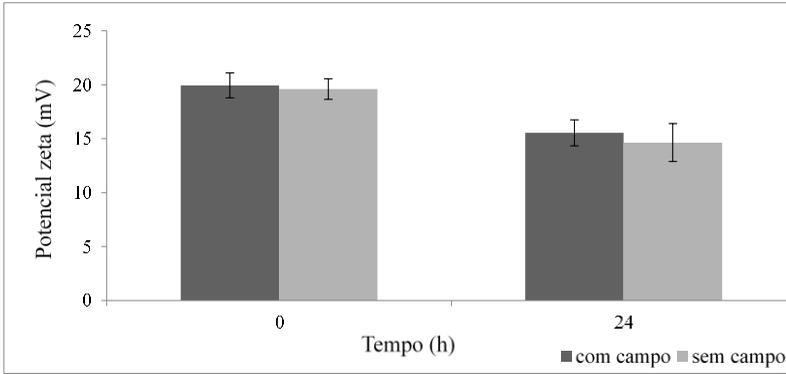
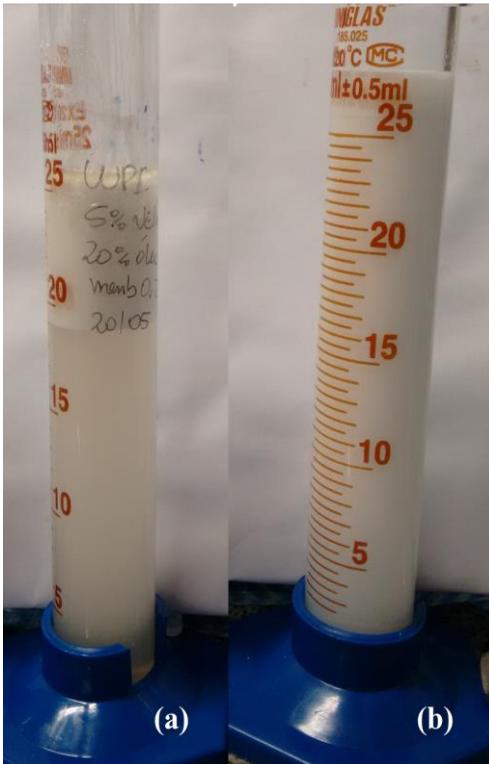


Figura 29: Imagens obtidas nos ensaios de EM controle (a) e cuja solução de surfactante foi exposta campo magnético de 0,6 T WPI 5% por 24 h (b).



Observa-se na Figura 28, não houve diferença nos potenciais zeta do WPI com e sem a exposição do campo, verificamos apenas uma diferença entre as amostras realizadas em 0 e 24 h. A Tabela 3 mostra, que a emulsão preparada com uma solução não induzida magneticamente apresentou valores menores diâmetros de partícula, span e uma maior estabilidade em comparação a emulsão produzida que não se passou o WPI pelo campo magnético. Igualmente a emulsificação realizada com a solução de WPI induzida magneticamente antes do preparo manteve-se estável por mais de 7 dias como pode ser observado na Figura 29.

Esse resultado apresentado na Tabela 3, mostrou-se promissor visto que se obteve ganho na estabilidade bem como diminuição do tamanho das gotas. Estudos realizados por Zanatta (2014) demonstraram que a aplicação do CM em solução do emulsificante Tween® 80 aumentou a estabilidade da emulsão resultante, mantendo a emulsão com as características intactas mesmo após 83 dias, enquanto o ensaio controle (sem campo magnético) foi estável por apenas 60 dias.

Entretanto, outros ensaios foram realizados, para verificar o ganho na estabilidade e percebeu-se que no ensaio anterior a emulsão produzida sem passar pelo campo, não ficou 24 horas recirculando pela bomba, então quando recirculamos a solução por 24 h sem passar pelo CM, verificou-se que não havia diferenças, no tamanho das partículas e na estabilidade entre as emulsões produzidas com e sem o CM, posteriormente, foi testado os demais campos procedendo da mesma forma, deixando a solução sem CM recirculando por 24 h e novamente não houve mudanças, então optamos por não dar continuidade nesse estudo visto que obteve-se diferença nas emulsões.

4.4 CONCLUSÃO

Os ensaios apresentados mostraram que as bombas utilizadas no processo de emulsificação apresentam uma baixa capacidade de emulsificação, pois as emulsões formadas não são estáveis e apresentam elevado diâmetro de gotas e bem como uma ampla faixa de dispersão.

A exposição ao campo magnético seja com circulação da solução ou em modo estático, não modificou o potencial zeta e a tensão superficial das soluções de surfactantes.

Foi possível obter emulsões pela técnica EM utilizando WPI como surfactante. Porém, esta não apresentou estabilidade desejada, visto que, ao passar os dias o correu separação de fases impedindo a leitura das amostras.

Contudo, quando a solução de WPI foi exposta ao CM a emulsão resultante apresentou valores de $D_{4/3} = 19 \mu\text{m}$, $D_{3/2} = 4,11 \mu\text{m}$ e foi estável visualmente por um tempo de até 7 dias.

Os resultados obtidos pelo sistema de EM demonstram que o sistema é um método promissor, porém é necessário explorar com maior profundidade. No Capítulo V serão analisados os fatores que envolvem o processo de emulsificação: pressão de entrada do óleo; concentração de surfactante, mistura de surfactantes, entre outros, de forma a se obter emulsões estáveis durante um tempo prolongado.

4.5 REFERÊNCIAS

ALBERTON, J. Determinação da concentração micelar crítica do isolado protéico de soro de leite e produção de emulsões óleo/água pelo método convencional e por membranas. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2017.

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.

BOUYER, E.; MEKHLouFI, G.; POTIER, I. L.; KERDANIEL, T. D. F. D.; GROSSIORD, J.-L.; ROSILIO, V.; AGNELY, F. Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum arabic. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 467-477, 2011.

CINELLI, P. et al. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 108, p. 151–157, 2014.

CHARCOSSET, C. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for food processing industry. *J.Food.Eng*, 92, 241–249, 2009.

COSTA, F. F.; RESENDE, J. V.; ABREU, L. R.; GOFF, H. D. Effect of calcium chloride addition on ice cream structure and quality. **Journal of Dairy Science, Champaign**, v.91, n.6, p.2165-2174, June 2008.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocoll**, 17 (1), pp. 25-39, 2003.

GASPAR, R. B. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES PARA BEBIDAS. Dissertação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2015.

HANCOCKS, R.D.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I.T. Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v.116, p.382–389, 2013.

JOSCELYNE, S. M., & TRÄGÅRDH, G. Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets. **Journal of Food Engineering**, 39, 59-64, 1999.

KUHN, K. R. **Encapsulação de compostos bioativos obtidos a partir da linhaça**. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2013.

MAHMOOD, E. M.; DHAFER, A. F A. K. **Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant**. Kufa University, 2013.

MANDAL, A.B.; NAIR, B.U.; RAMASWAMY, D. Determination of the Critical Micelle Concentration of Surfactants and the Partition Coefficient of an Electrochemical Probe by Using Cyclic Voltametry. India, 1988.

MANTOVANI, R. A. **Estabilidade e digestibilidade de emulsões contendo lecitina e proteínas do soro**. Dissertação de mestrado –

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2009.

MEDEIROS, S. I. G. **Síntese enzimática de biossurfactante e sua aplicabilidade na indústria do petróleo.** Dissertação (Mestrado em Química).—Rio Grande do Norte: Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Ciências Exatas da Terra., 2007.

SILVA, T. M.; O estudo do efeito da homogeneização de alto cisalhamento na estabilidade física de emulsões. Dissertação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, 2015.

SILVA, J. D. F.; SILVA, Y. P.; PIATNICKIC, C. M. S.; BÖCKELD, W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. **Química Nova**, V. 38, n. 9, p.1196-1206, 2015.

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

VILELA, J. A. P. Propriedades de microgéis de gelatina-quitosana obtidos a partir de **extrusão**. Campinas, 2012. 103p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

ZANNATA, V. **Uso de membranas cerâmicas microporosas na produção de emulsões óleo de girassol em água.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2014.

ZANATTA, V.; REZZADORI, K.; PENHA, F. M.; ZIN, G.; LEMOS-SENNA, E.; PETRUS, J. C. C.; LUCCIO, M. Stability of oil-in-water emulsions produced by membrane emulsification with microporous ceramic membranes. **Journal of Food Engineering**, 195, 73e84, 2017.

5 CAPÍTULO – PRODUÇÃO DE EMULSÕES O/A COM WPI, TWEEN® 80 E SPAN® 80 E COMPARAÇÃO O SISTEMA DE EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANA COM ROTOR-ESTATOR

5.1 INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis, nos quais uma fase é dispersa em gotículas dentro de outra fase contínua. São amplamente utilizadas nas mais diversas áreas alimentos, biotecnologia, fármacos, entre outros. Os métodos empregados hoje para a formação de emulsões baseiam-se em homogeneizadores a alta pressão e rotor-estator, que em geral apresentam alto custo e demanda energética. São termodinamicamente sistemas desfavoráveis que tendem a separar de fases ao longo do tempo, devido a uma variedade de mecanismos.

No entanto, é possível formar emulsões cineticamente estáveis durante período de tempo razoável, empregando forças mecânicas intensas e/ou incluindo substâncias conhecidos como estabilizadores, por exemplo, emulsionantes (McClements et al., 2007). Nos métodos convencionais as emulsões são formadas pelas forças de cisalhamento que quebram as gotas até um tamanho desejado. No entanto, esse processo é tipicamente em batelada e o produto final pode variar alterando as características da emulsão e/ou a funcionalidade desejada (LLOYD et al., 2015; HANCOCKS et al., 2016), como alternativa temos a técnica de EM.

A EM vêm despertando interesse nos últimos anos por usar baixa demanda energética, maior controle no processo, quando comparado com outros métodos de emulsificação (homogeneizadores, ultraturrax), e escoamento nesse processo é cruzado (“cross-flow”), ou seja, força-se a passagem da fase dispersa (óleo) através da membrana na fase contínua (água). Ainda como vantagem temos um maior controle do tamanho de gota, pelo controle da velocidade e pressão transmembrana, assim, o tamanho das gotas produzidas pode variar de acordo com o diâmetro dos poros da membrana (JOSCELYNE, 2000).

Porém, essas emulsões tendem-se a separar sendo necessária a utilização de um agente facilitador do processo de interação entre as fases

óleo/Água, o emulsificante, que auxilia nessa estabilização (McCLEMENTS et al., 2007; CHAROEN et al., 2011 e OZTURK et al., 2015). Entre os surfactantes aplicados nas indústrias pode-se citar: Tween® 80, lecitina de soja, polissacarídeos e proteínas, com destaque para o hidrolisado proteico de soro de leite (WPI), subproduto da fabricação de queijos, por sua alta composição proteica (>85%), que vem a atender esta crescente demanda por produtos naturais e biocompatíveis (BOUYER et al., 2011).

Diversos estudos (Tabela 1) vêm sendo realizados empregando esses dois em separado, utilizando a técnica de EM com surfactantes tradicionais. O presente estudo propõe aplicar um processo inovador EM utilizando membranas cerâmicas, e um surfactante natural, o WPI, com grande potencial de aplicação industrial, para a produção de emulsões de interesse para diversos segmentos das indústrias, farmacêuticas, de alimentos e química.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a emulsificação foram testadas três membranas, duas novas adquirida ao início do trabalho e outra já utilizada antes em outra pesquisa, uma de 0,1 µm (MC01) e duas de 0,2 µm (MC02A e MC02B), respectivamente. Todas são membranas cerâmicas monocanal, hidrofílicas, preparadas à base de alumina (Pall do Brasil Ltda.). As membranas possuem área filtrante útil de aproximadamente 50 cm², com diâmetro externo de 10 mm, diâmetro interno de 8 mm e comprimento 250 mm.

5.2.1 Preparo das fases contínuas (Tween® 80 e WPI) e dispersas (óleo de girassol)

5.2.1.1 Preparo da solução de Tween® 80 e Span® 80

A solução de Tween® 80 foi preparada de acordo com o item 4.2.1.1.

5.2.1.2 Preparo da solução estoque de WPI

A solução de WPI foi preparada de acordo com concentração de cada ensaio, sendo o isolado proteico de soro (adquirido na farmácia de

manipulação Vita Essência origem Estados Unidos, proteína 92,5%, cinzas 2,1%, gordura 1,2%, umidade 4,2%) foi preparado de acordo com o item 4.2.1.2.

5.2.2 Emulsificação por membrana cerâmica

A emulsificação por membrana foi conduzida de acordo com o item 4.2.5.

5.2.3 Emulsões por método convencional

Para essa etapa utilizou-se o homogeneizador Ultra-Turrax® T 25 digital (IKA®) na produção de emulsões e posterior comparação com as emulsões produzidas por membranas.

Esse procedimento consistiu-se em pesar a solução de fase contínua em um béquer de 500 mL e submetê-las a agitação com o homogeneizador. A velocidade foi elevada gradualmente até atingir 14000 rpm. Ao atingir essa velocidade a fase oleosa foi então vertida lentamente no sistema e, após adição de todo conteúdo, o cronômetro era iniciado para contabilizar o tempo total de mistura de 2 minutos.

Para a realização do segundo teste com rotor-estator, para comparar com as emulsões produzidas no segundo planejamento, foram fixadas algumas condições, descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições fixas de operação para produção de emulsões por ambos os métodos.

Condição	Valor
Tempo (min)	2
Tween® 80 ou Span® 80(%)	1
Óleo de girassol (%)	20

5.2.4 Limpeza dos sistemas de emulsificação

A limpeza do sistema de EM e das membranas de acordo com o item 4.2.7

5.2.5 Determinação da distribuição do tamanho das gotas

As emulsões foram armazenadas em provetas de 25 mL e acondicionadas na geladeira ($10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$) para evitar degradação da emulsão. As determinações da distribuição do tamanho das gotas foram realizadas em triplicata pela técnica de difração a laser utilizando-se o equipamento *Multi-Angle Static Light-Scattering Mastersizer* (Malvern Instruments, UK) após a realização do experimente e ao longo dos dias (7, 14, 21, 28, 35, 42) a fim de verificar a estabilidade das mesmas. O tamanho médio das gotas ou partículas foi caracterizado em termos de diâmetro médio de Brouckere, $D_{4/3}$, obtido pela Equação 4 descrita no item 4.2.8.2 (COSTA et al., 2008), assim como a determinação da distribuição de tamanho.

5.2.6 Estudos das variáveis de processo de EM (pressão, concentração dos surfactantes, % de óleo de girassol) e comparação com método de rotor-estator.

a- Planejamento experimental 1

Os ensaios de emulsificação foram organizados por meio de planejamentos experimentais fatoriais. No primeiro planejamento decidiu-se avaliar os parâmetros da emulsão, ou seja, concentração do óleo de girassol, de WPI e Span® 80. Definiu-se então um planejamento com três fatores em dois níveis (2^3) com triplicata do ponto central (Tabela 5), utilizando erro puro que avalia os 3 pontos centrais para o cálculo do erro experimental, calculado utilizando software STATISTICA versão 7.0 e a ferramenta estatística Experimental design (DOE), foram analisados estatisticamente pelo método de análise de variância-ANOVA considerando 90% de significância. Os resultados de diâmetro de Sauter, Brouckere e distribuição do tamanho da distribuição do tamanho de gota (span) foram analisados com nível de confiança de 90%. A Tabela 6 apresenta as condições fixas de processo, definida com base nos ensaios anteriores.

Tabela 5: Variáveis independentes e seus níveis referentes aos ensaios de EM do 1° Planejamento fatorial 2³ para produção de emulsões.

%	Nível (-1)	Ponto central (0)	Nível (+1)
Óleo de girassol	5	12,5	20
WPI	6,5	10,75	15
Span® 80	1	2	3

Tabela 6: Condições fixas de operação para produção de emulsões pelo método de EM.

Condição	Valor
Volume (mL)	300
Vazão (L/min)	1,2
Pressão (bar)	3

b- Planejamento experimental 2

A partir do planejamento anterior (item 5.2.6 a) decidiu-se fixar a concentração de óleo e incluir a vazão de óleo, expressa indiretamente pela pressão aplicada para o escoamento, para avaliar o efeito destas variáveis combinadas no tamanho de gota e largura da distribuição. Os ensaios foram organizados então em um segundo planejamento fatorial com três fatores em dois níveis (2³) (Tabela 7). A Tabela 8 apresenta as condições fixas de processo.

Tabela 7: Variáveis independentes e seus níveis referentes aos ensaios de EM do 2° Planejamento fatorial 2³ para produção de emulsões.

	Nível (-1)	Ponto central (0)	Nível (+1)
Pressão (bar)	1	2	3
% WPI	4	7	10
% Span® 80	0	1	2

Tabela 8: Condições fixas de operação para produção de emulsões pelo método de EM.

Condição	Valor
Volume (mL)	300
Vazão (L/min)	1,2
Óleo de girassol (%)	20

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Ensaios de EM com Tween® 80 comparando as bombas e as membranas

Na Tabela 7 estão apresentados os valores obtidos para o processo de emulsificação com 20% de óleo de girassol ($p = 3$ bar) utilizando as diferentes membranas (MC02A e MC02B) e duas bombas para movimentação do fluido, com vazão $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 9: Tamanho de gota (μm) e largura da distribuição de tamanho de gota (span) das emulsões O/A obtidas com 1% de Tween® 80 para diferentes membranas (MC02A e MC02B), sistemas de circulação e tempo de armazenamento.

Tempo de armazenamento	Shurflo (Membrana MC02A)		Micropump (Membrana MC02A)		Micropump (Membrana MC02B)				
	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$ span	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$ span	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$ span			
0	2,07	4,53	4,35	2,23	3,74	2,71	2,15	4,69	2,57
7	1,99	3,60	3,70	2,25	3,77	2,70	2,14	4,13	2,56
14	2,11	5,05	4,77	2,33	3,68	2,46	2,12	4,06	2,58
21	2,30	13,6 4	5,23	2,35	4,07	2,82	2,15	4,05	2,51
28	2,14	8,71	5,05	2,25	3,79	2,74	2,14	7,30	2,62

No presente ensaio, buscou-se comparar novamente as duas bombas, e seu desempenho no processo de EM, bem como duas membranas com mesmas características (0,2 μm , alumina).

Verificou-se que as emulsões produzidas pela bomba Shurflo (diafragma), com 1% de Tween® 80, apresentaram valores superiores de distribuição de tamanho de gota (span) e diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) quando comparado com a bomba Micropump (engrenagem) a estabilidade após 28 dias os valores também foram menores, então optou-se por dar segmento com os testes apenas com essa bomba, visto que, nos ensaios do capítulo anterior observou-se que essa bomba reduz mais o tamanho da gota quando comparado com a Shurflo, para o processo de EM o tipo de deslocamento do fluxo na recirculação é importante e colabora juntamente com a membrana para a formação de uma emulsão mais estável, uma vez que o tamanho das gotas em uma emulsão tem um forte impacto na sua estabilidade (separação gravitacional, floculação e coalescência).

Quando se comparam as membranas, verifica-se que a MC02B apresentou valores de distribuição e diâmetro médio menores que a MC02A. Possivelmente essas membranas possuíam tamanhos de poros e distribuição de tamanho diferentes levando a essa diferença nos resultados apresentados. Uma confirmação dessa hipótese necessitaria ensaios destrutivos com ambas as membranas, e não foi possível ser realizada.

Com a finalidade diminuir o tamanho de gota formada e com isso, aumentar a estabilidade da emulsão, optou-se por incluir um segundo surfactante, de caráter lipofílico, pois, o WPI possui caráter hidrofílico; foram realizados os cálculos do EHL para termos a informação correta das quantidades necessárias de cada um dos surfactantes, lembrando que esse número fornece uma indicação útil da solubilidade em qualquer fase óleo e/ou água a Tabela 10 apresenta o resultado desse cálculo.

Tabela 10: Valores de EHL dos surfactantes WPI , Tween® 80 e Span® 80.

Concentração de surfactante (%)			EHL da mistura
WPI	Span® 80	Tween® 80	
6,5	0,2	0	10,8
0	0,2	1	13,2

5.3.2 Ensaio de emulsificação por membrana utilizando WPI e Span® 80 como surfactantes comparando as bombas e as membranas.

A Tabela 11 apresenta os ensaios que foram realizados empregando 6,5% de WPI, 20% de óleo de girassol, 0,2% de Span® 80 (P = 3 bar) e utilizando as diferentes membranas (MC02A, MC02B e MC01) e a bomba de engrenagem (Micropump) com vazão de solução aquosa de 1,2 L.min⁻¹.

Tabela 11: Tamanho de gota (μm) e largura da distribuição de tamanho de gota (span) das emulsões O/A obtidas com, 6,5% de WPI, 1% de Span® 80 e diferentes membranas (MC01, MC02A e MC02B) sistemas de circulação e tempo de armazenamento.

Dia	MC02A (0,2 μm)			MC02B (0,2 μm)			MC01 (0,1 μm)		
	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$	span	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$	span	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$	span
0	3,14	5,83	1,74	2,51	3,20	2,00	3,20	6,44	2,14
7	3,20	6,31	2,11	2,63	4,12	1,86	3,11	9,76	2,33
14	3,62	24,13	9,53	2,64	4,078	1,82	2,85	14,06	2,51
21	-	-	-	2,97	24,43	3,83	3,03	18,84	8,37

Nestes ensaios, comparou-se novamente as membranas, duas com mesmo tamanho de poro e uma com tamanho menor, igualmente ao apresentado anteriormente mas, utilizando a combinação de surfactantes WPI e Span® 80 a fim de analisar os tamanhos de gotas que seriam obtidos. Verificou-se que as emulsões produzidas com a MC02B apresentaram valores menores de distribuição de tamanho de gota (span), diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) e diâmetro médio de Brouckere ($D_{4/3}$). Foi possível analisar o tamanho das partículas até 21 dias enquanto que a MC02A só foi possível realizar ensaios até 14 dias.

Comparado a MC02B e MC01 verificamos que apesar de MC01 possuir tamanho de poro da membrana menor, os valores de distribuição de tamanho de gota (span), diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) e diâmetro médio de Brouckere ($D_{4/3}$) foram menores na membrana MC02B.

Mantovani (2009) estudou a combinação de surfactantes 7% de lecitina de soja e 3% de WPI, na preparação de emulsão o/a; encontrou valores menores de 2 μm para o diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$), e apenas 7 dias de estabilidade aplicando o método de homogeneizador a alta pressão, que apresenta maior gasto energético quando comparado com o processo de EM (LIRA, 2015). Esses resultados tornam-se promissores, pois a estabilidade encontrada para as emulsões preparadas utilizando o WPI e Span® 80 foi maior, aproximadamente 14 dias. Os valores obtidos ainda estão acima da faixa de estabilidade desejada, ou seja, menores que 90 dias, contudo, essa membrana (MC02B) foi a escolhida para os demais ensaios.

5.3.3 Estudos das variáveis de processo de EM (pressão, concentração dos surfactanes WPI, Span®80 e Tween®80 , % de óleo de girassol) e comparação com método de rotor-estator.

Após os ensaios iniciais do processo de EM foi definida a utilização da bomba Micropump e a membrana MC02B. As outras variáveis que poderiam estar influenciando foram estudadas no planejamento 1 e 2, a fim de encontrar a melhor condição de processo com EM e buscando sempre um maior período de estabilidade dessas emulsões e comparar os métodos de EM com o sistema tradicional rotor-estator.

a- Emulsões produzidas por EM estudando as variáveis: % dos surfactantes WPI e Span® 80, % de óleo de girassol (Planejamento 1)

A Tabela 12 apresenta o diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) e a largura da distribuição de partícula (span) das emulsões produzidas por emulsificação com membrana para cada condição experimental, analisadas logo após o preparo e após 21 dias de estocagem a 06 °C.

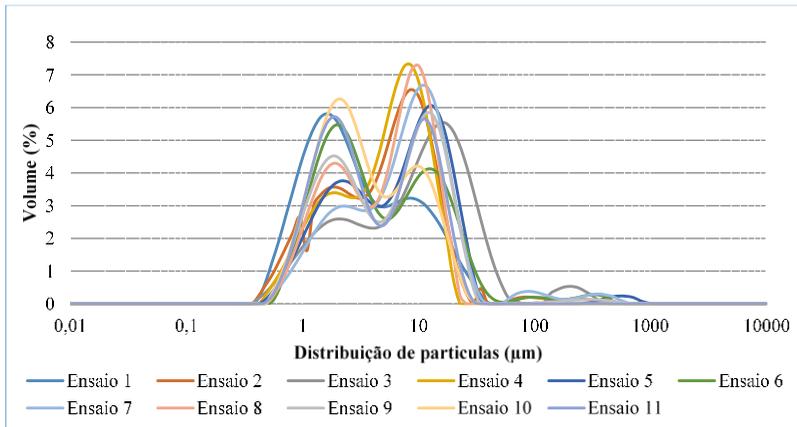
Tabela 12: Tamanho de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 21 dias das emulsões O/A obtidas por EM pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min⁻¹.

ENSAIOS	ÓLEO (%)	WPI (%)	SPAN®80 (%)	D _{4/3 0}		D _{3/2 0}		D _{4/3 21}		D _{3/2 21}	
				span 0	span 0	span 0	span 0	span 21	span 21	span 21	span 21
1	5	6,5	1	5,62	2,12	5,02	25,22	6,10	16,79		
2	5	6,5	3	10,55	3,23	2,35	15,56	4,05	2,57		
3	5	15	1	21,32	4,10	2,97	28,99	4,12	5,63		
4	5	15	3	6,73	3,20	2,07	14,87	3,36	2,38		
5	20	6,5	1	13,14	3,12	2,66	24,46	4,37	4,41		
6	20	6,5	3	12,60	2,66	4,86	6,30	3,10	2,77		
7	20	15	1	16,13	3,63	2,40	12,69	3,65	2,39		
8	20	15	3	6,20	2,88	2,16	14,84	2,78	2,70		
9	12,5	10,75	2	10,09	2,73	3,02	15,43	2,80	3,41		
10	12,5	10,75	2	5,03	2,32	3,81	4,74	2,39	3,30		
11	12,5	10,75	2	5,95	2,47	3,74	5,72	2,33	3,85		

Nota-se que na maioria dos ensaios ocorreu um aumento do tamanho de gota após o armazenamento, demonstrando uma desestabilização reafirmada pela separação de fases. Os melhores resultados foram obtidos com 20% de óleo de girassol, 15 % de WPI e 3% span, no ensaio 8, no qual os valores de $D_{3/2}$ mantiveram-se praticamente os mesmos. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da quantidade de surfactante, que leva ao aumento do recobrimento das gotas.

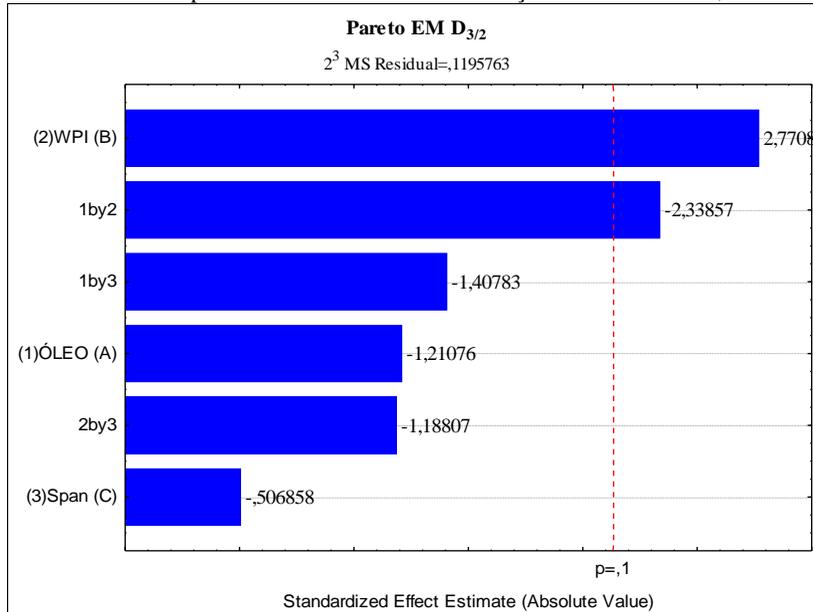
A Figura 30 apresenta a distribuição do tamanho das gotas das emulsões produzidas pela técnica de EM analisadas logo após o preparo. Observa-se que todos os ensaios obteve-se um comportamento de distribuição bimodal. Jafari et al. (2007) em seu trabalho, estudou as condições ótimas de processo para produção de microemulsões utilizando, dentre outros componentes, o WPI como surfactante. Como resultado, apesar de ter produzido com êxito partículas submicrométricas, teve como consequência a coalescência imediata, acarretando em baixa eficiência de emulsificação. Tal fato está diretamente relacionado com a taxa de adsorção inferior do WPI na interface das gotas, assim, algumas das novas gotículas formadas acabam não sendo totalmente recobertas, estando sujeitas a coalescência e, conseqüentemente, ao aumento no tamanho da gota. Os diâmetros de gota em sua maioria variaram entre 2 e 46 μm , aproximadamente, mostrando que as emulsões tendem a se desestabilizar ao longo dos dias.

Figura 30: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões O/A produzidas por processo de EM analisadas após a sua preparação e as variáveis analisadas foram: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.



Os resultados da Tabela 12 foram analisados estatisticamente e o resultado das análises sobre diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) pode ser visualizado na forma gráfico de Pareto apresentado na Figura 31.

Figura 31: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros sobre o $D_{3/2}$ das emulsões produzidas por membrana analisadas logo após o preparo e as variáveis analisadas foram: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min⁻¹.



Os efeitos mostram o quanto cada fator influenciou na resposta avaliada. O comportamento evidenciado na Figura 31 mostra que dentre as variáveis analisadas apenas a interação do WPI com o óleo de girassol apresentou um efeito negativo e o aumento da concentração do WPI ocasionou um efeito significativo, sendo este, positivo. Como resposta, para o próximo planejamento devemos utilizar uma concentração mais baixa desse surfactante para obtermos uma emulsão com menor diâmetro de Sauter ($D_{3/2}$) logo mais estável, Hancocks et al., (2013) empregando WPI como surfactante, óleo de girassol na fase dispersa, juntamente com membranas cerâmicas afirmou em seu estudo que altas concentrações de emulsificante, além de uma quantidade máxima, ocasiona pouca ou nenhuma redução adicional no tamanho; das taxa máxima de adsorção e tensão interfacial, Tcholakova et al., 2004; Niknafs et al., 2011, também reafirmaram tal comportamento.

Os demais fatores não apresentaram efeito significativo, fazendo-se necessário à execução de um novo planejamento (numero 2) para

aumentar a estabilidade e reduzir o tamanho de partícula das emulsões formadas. Foi realizada uma comparação dos métodos de EM com rotor-estator, utilizando concentrações iguais de surfactantes e óleo de girassol este está apresentado abaixo.

b- Emulsões produzidas pelo método rotor-estator estudando as variáveis: óleo de girassol, concentração de WPI e Span® 80

A Tabela 13, apresenta o resultado obtido das emulsões produzidas por agitação convencional para cada condição experimental, analisadas logo após o preparo e depois de decorridos 7 dias. Nesse caso observa-se que os diâmetros bem como os valores de dispersão (span) tiveram uma maior variação, podendo afirmar dentre os resultados que o melhor foi ensaio 2 nas condições: 5% de óleo e 6,5% de WPI e 3% de Span® 80, a estabilidade foi de 7 dias. Os resultados apresentados no processo de EM foram bem mais satisfatórios dos que obtidos pelo turrax.

Tabela 13: Tamanho médio de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 7 dias das emulsões O/A obtidas com pressão de 3 bar e vazão de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ em rotor-estator.

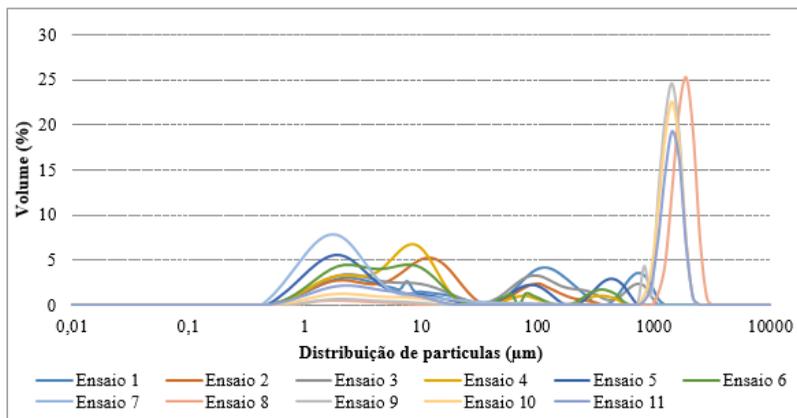
ENSAIOS	ÓLEO (%)	WPI (%)	SPAN@80 (%)	$D_{4/3,0}$	$D_{3/2,0}$	span 0	$D_{4/3,7}$	$D_{3/2,7}$	span 7
1	5	6,5	1	154,16	4,67	12,72	35,50	2,57	26,66
2	5	6,5	3	32,32	4,09	11,71	20,08	3,39	3,31
3	5	15	1	106,13	4,17	71,30	19,09	2,56	14,98
4	5	15	3	33,12	3,49	11,25	351,26	4,02	197,55
5	20	6,5	1	74,35	2,39	114,67	881,75	5,05	1,38
6	20	6,5	3	44,23	3,14	20,63	525,89	4,21	56,45
7	20	15	1	6,88	1,56	3,94	57,97	1,97	102,32
8	20	15	3	1221,25	29,21	0,58	61,85	2,54	78,36
9	12,5	10,75	2	1187,16	21,70	0,67	271,90	3,20	268,31
10	12,5	10,75	2	1084,25	12,27	1,30	550,29	4,10	23,27
11	5	6,5	1	919,36	6,53	1,36	673,85	4,70	7,06

As emulsões produzidas por cisalhamento mecânico desestabilizavam-se na maioria das vezes logo após o preparo, dificultando a análise de distribuição de tamanho de gotas. Tal fato pode ser evidenciado na Tabela 12 observando-se a baixa reprodutibilidade dos dados, principalmente referente aos pontos centrais (9, 10 e 11) os quais apresentaram grande dispersão tanto no dia 0 quanto após 7 dias. No 7º dia de armazenamento, a análise tornava-se inviável devido a separação de fases que impediu a realização das análises de tamanho de partícula.

A Figura 32 mostra a distribuição do tamanho das gotas das emulsões produzidas por cisalhamento mecânico quando analisadas logo após o preparo. Novamente observa-se uma tendência ao comportamento multimodal, porém, com diâmetros de gota maiores que os obtidos pelo processo de EM, demonstrando que o processo de EM foi mais eficiente que o rotor-estator.

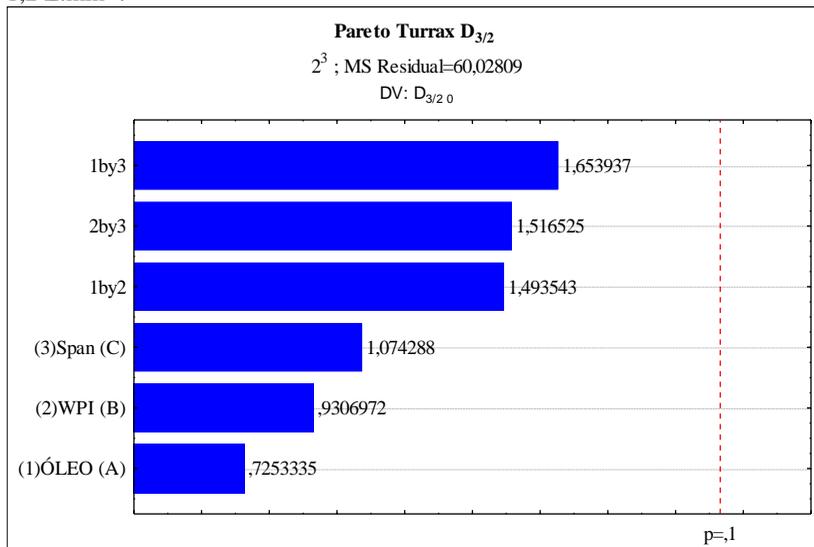
Segundo McClements (2007) o tamanho médio das gotas assim como sua distribuição fornece um indicativo de possíveis mecanismos de desestabilização das emulsões, portanto são considerados parâmetros importantes de determinação. O ideal para uma emulsão ser mais estável seria obter um comportamento monomodal de distribuição com gotas de tamanho médio; gotas grandes tendem a sofrer flotação/sedimentação, enquanto gotas muito pequenas tornam o sistema instável devido a elevada área de contato, ou seja, um sistema de alta energia, aumentando a probabilidade de haver coalescência.

Figura 32 : Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por emulsificação por cisalhamento mecânico (rotor-estator) analisadas após a sua preparação obtidas com: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min⁻¹.



Os dados da Tabela 13 foram analisados estatisticamente através de análise de variância ANOVA considerando 90% de significância. A análise dos efeitos dos parâmetros avaliados sobre o diâmetro médio $D_{3/2}$ pode ser observada no gráfico de Pareto, apresentado na Figura 33.

Figura 33: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros sobre o $D_{3/2}$ das emulsões produzidas por cisalhamento mecânico (rotor-estator) analisadas logo após o preparo obtidas com: pressão de 3 bar e vazão de solução surfactante de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.



Observa-se que a quantidade de WPI possui novamente influência positiva, porém não de forma significativa assim como as demais variáveis estudadas. Ainda, nesse método, nenhum dos parâmetros analisados apresentou influência significativa no tamanho médio de Sauter, nem nas demais respostas. Dessa forma, quando comparamos com o processo de EM verifica-se uma grande vantagem no método em comparação com o rotor-estator, visto que nos mesmo parâmetros a emulsão por EM foi mais estável 21 dias e no outro apenas 7, além disso, apresentou menores valores de $D_{3/2}$; $D_{4/3}$ e span.

c- Emulsões produzidas por EM estudando as variáveis: pressão, % dos surfactantes WPI e Span®80, (Planejamento 2)

Com o intuito de encontrar a melhor condição de processo com EM e obter um maior período de estabilidade dessas emulsões foi realizado um novo planejamento com faixas obtidas a partir das respostas do planejamento anterior (Item a). Assim, reduziu-se as concentrações de WPI, Span®80, manteve-se a concentração do óleo constante e incluiu-se a pressão aplicada. A Tabela 14 apresenta a distribuição de

partícula (Span) e diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) das emulsões produzidas por emulsificação com membrana para cada condição experimental, analisadas logo após o preparo e após 40 dias.

Tabela 14: Tamanho de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 40 dias das emulsões O/A obtidas com, 20 % de óleo de girassol e vazão de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ em sistemas de circulação.

ENSAIOS	P (bar)	WPI (%)	SPAN® 80(%)				$D_{4/3}$ 40	$D_{3/2}$ 40	span 40
				$D_{4/3}$ 0	$D_{3/2}$ 0	span 0			
1	1	4	0	7,45	3,23	2,30	24,36	4,22	2,03
2	1	4	2	12,21	4,70	1,88	8,18	3,68	2,26
3	1	10	0	6,87	3,19	2,21	14,10	3,95	2,23
4	1	10	2	11,35	4,37	2,05	13,40	5,16	1,90
5	3	4	0	6,93	3,24	2,10	23,33	3,75	14,10
6	3	4	2	12,19	5,30	1,69	93,66	12,61	1,34
7	3	10	0	6,17	3,51	2,25	16,12	3,72	4,40
8	3	10	2	8,27	3,59	2,10	10,76	4,53	1,92
9	2	7	1	7,77	3,47	2,09	9,14	4,01	1,92
10	2	7	1	6,74	3,14	2,16	9,32	3,50	2,23

Nota-se que, diferentemente do planejamento anterior, no qual na maioria dos ensaios ocorreu um aumento do tamanho de gota após o armazenamento, nesse planejamento houve também uma diminuição desses valores, que pode ser explicado por uma maior estabilização, relacionada diretamente pela maior durabilidade das emulsões, o acompanhamento da estabilidade foi possível até 40 dias após o preparo da emulsão. Os melhores resultados foram obtidos nos pontos centrais, no quais os diâmetros médios apresentaram apenas pequenas variações entre o período de 0 e 40 dias a uma pressão igual 2 bar, 7% de WPI e 1 % de Span® 80.

As Figuras 34 e 35 apresentam a distribuição do tamanho das gotas das emulsões produzidas pela técnica de EM analisadas logo após o preparo e pós 40 dias. Observa-se que para a maioria dos ensaios persiste um comportamento de distribuição novamente bimodal, com $D_{4/3}$

variando aproximadamente entre 4 e 7 μm , mostrando que as emulsões tendem a se desestabilizar ao longo dos 40 dias.

Figura 34: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas após a sua preparação obtidas com: óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

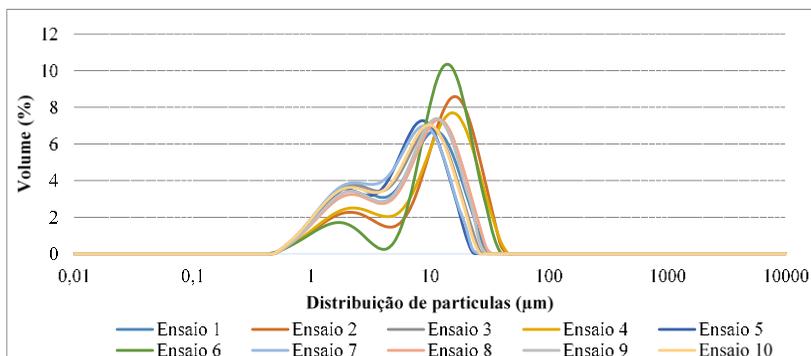
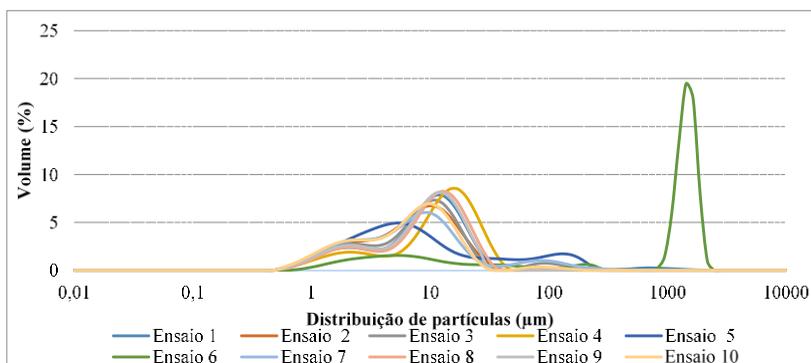


Figura 35: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas 40 dias após a sua preparação obtidas com: óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

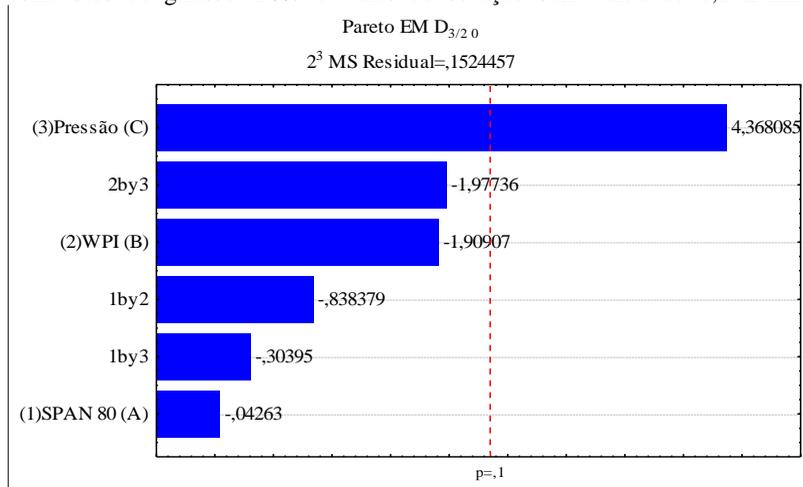


Os resultados da Tabela 14 foram analisados estatisticamente pelo método de análise de variância-ANOVA considerando 90% de significância. O resultado das análises sobre diâmetro médio de Sauter ($D_{3/2}$) pode ser visualizado na forma gráfico de Pareto apresentado na Figura 36.

Na Figura 36 observa-se o quanto cada fator influenciou na resposta avaliada. O comportamento evidenciado na Figura 36 mostra que dentre as variáveis analisadas apenas o aumento da pressão ocasionou um efeito significativo, sendo este, positivo. Como resposta, deve-se utilizar pressões mais baixa para melhor dispersão do óleo e menor tamanho médio de gota. Os demais fatores não apresentaram efeito significativo ($p < 0,1$)

Uma pressão menor leva a um menor fluxo de óleo e possivelmente diminui a coalescência das gotas no lado em contato com o surfactante. No processo de emulsificação, a pressão controla o fluxo da fase dispersa através da membrana. São necessárias pressões mais altas para as membranas de menor tamanho nominal de poros, por causa das pressões capilares maiores. É possível produzir gotas menores do que os poros das membranas. Porém, o tamanho médio das gotículas é influenciado pela pressão. Se esta for baixa, compromete a formação da gota, pois ela não se desprende da parede da membrana e isso contribui para a formação de gotas maiores. Por outro lado, se a pressão for muito alta, formam-se gotas muito grandes com maior tendência à desestabilização do sistema (VLADISAVLJEVIC et al. 2004).

Figura 36: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros sobre o $D_{3/2}$ das emulsões produzidas por membrana analisadas logo após o preparo e obtidas com: óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min⁻¹.



d- Emulsões produzidas pelo EM empregando mistura de Tween® 80 e Span® 80

A partir das respostas obtidas nos planejamentos anteriores item c, (pressão 2 bar; 20 % de óleo de girassol) foram realizados mais alguns ensaios, com a combinação de Tween® 80 e Span® 80 e o processo de EM com a finalidade de comparar esse emulsificantes tradicional com o WPI, rico em proteína, obtido de fontes naturais, que surge como alternativa para emprego também como surfactante. A Tabela 15 apresenta o resultado obtido das emulsões produzidas por processo de EM para cada condição experimental, analisadas logo após o preparo e depois de decorridos 40 dias.

Tabela 15: Tamanho de gota (μm), largura da distribuição de tamanho de gota (span) e estabilidade após 40 dias de armazenamento das emulsões O/A obtidas com pressão de 3 bar, 20 % de óleo de girassol e vazão de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tween® 80 (%)	SPAN® 80 (%)	$D_{3/2}$ (μm)		span	
		t=0	t=40 dias	t=0	t=40 dias
1	0	$3,6 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
0	1	$3,5 \pm 0,7$	$3,6 \pm 0,9$	$2,3 \pm 0,3$	$13,0 \pm 6,0$
1	1	$4,0 \pm 0,3$	$11,0 \pm 9,0$	$2,2 \pm 0,1$	$11,0 \pm 6,0$

Nesse caso observa-se que os diâmetros, bem como os valores de dispersão (span) obtidos foram em grande parte maiores quando comparado aos resultados obtidos por com a combinação de WPI e Span® 80. O melhor resultado foi obtido utilizando somente o Tween® 80, demonstrando que a interação com o Span® 80 foi negativa, ou seja, piorou as emulsões formadas. Os valores para esse ensaio do tempo zero, onde utilizou-se apenas o Tween® 80, foram um pouco superiores aos obtidos no ensaio do item 5.3.3.c, após 40 dias os valores foram similares aos obtidas nos ensaios anteriores de planejamento descrito no item 5.3.3.c, emulsões produzidas por EM.

As Figuras 37 e 38 apresentam a distribuição do tamanho das gotas das emulsões produzidas pela técnica de EM analisadas logo após

o preparo e pós 40 dias. Observa-se que o comportamento de distribuição bimodal é recorrente, com diâmetros de gota em sua maioria variando aproximadamente entre 3,5 e 4 μm , mostrando que as emulsões tendem a se desestabilizar ao longo dos dias; ao compararmos os resultados com os iniciais de EM utilizando o Tween® 80 (Tabela 09), verifica-se um aumento de estabilidade e também uma redução nos tamanhos das gotas, reafirmando as condições obtidas de pressão 2 bar, 20 % de óleo de girassol, 1% de Tween® 80, bomba de engrenagem (Micropump) com vazão de solução aquosa de 1,2 L.min⁻¹.

Figura 37: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas após a sua preparação obtidas com: 1% de Tween® 80, óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min⁻¹.

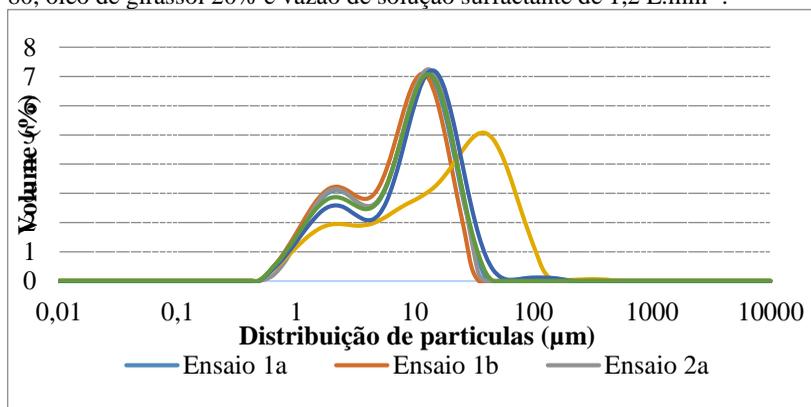
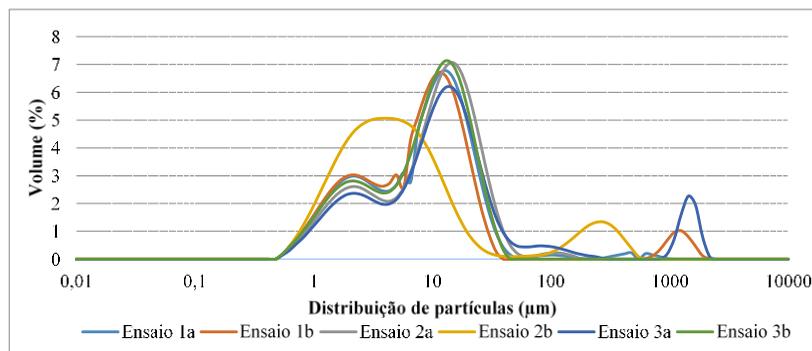


Figura 38: Distribuição do tamanho das gotas para emulsões produzidas por processo de EM analisadas 40 dias após a sua preparação obtidas com: 1% de Tween® 80, óleo de girassol 20% e vazão de solução surfactante de 1,2 L.min⁻¹.



Observa-se que, nos ensaios mais uma vez, persiste o comportamento de distribuição bimodal, com diâmetros de gota em sua maioria variando aproximadamente entre 3,6 e 11 μm , mostrando que as emulsões tendem a se desestabilizar ao longo dos 40 dias; quando comparamos com os resultados anteriores de EM utilizando o Tween® 80, verificamos um aumento de estabilidade e também uma redução nos tamanhos das gotas, reafirmando as condições obtidas.

5.4 CONCLUSÕES

Ao compararmos somente as bombas (Capítulo 4) verificou-se que elas sozinhas apresentaram tamanho de gota e valores de dispersão (span) elevados, mas quando se empregou as membranas no processo de EM, houve redução no tamanho das partículas e ganho na estabilidade (21 dias). Escolhemos a bomba Micropump para dar segmento no trabalho pois, apresentou valores inferiores de distribuição de tamanho de gota (span=2,74) quando comparado com a bomba Shurflo (engrenagem) span=5,05 e $D_{3/2}=2,14$ e uma estabilidade de 28 dias. A membrana foi MC02B foi a escolhida pois, apresentou resultados de span e $D_{3/2}$ menores que a MC02A com os testes com 1% de Tween® 80 e nos ensaios com o WPI, mesmo quando testamos uma membrana com um tamanho de poro menor.

No primeiro planejamento observamos que na maioria dos ensaios, ocorreu um aumento do tamanho de partícula quando comparamos nos dias 0 e 21. Os melhores resultados foram obtidos com 20% de óleo de girassol, 15 % de WPI e 3% Span®, no ensaio 8 $D_{3/2\ 0} = 2,88$ e $D_{3/2\ 21} = 2,78$. Já as emulsões preparadas com Turrax desestabilizaram-se em 7 dias, seus valores de distribuição de partículas bem maiores que o processo com EM..

No segundo planejamento utilizando WPI e Span® 80 para o processo de EM, os melhores resultados foram nos pontos centrais onde os valores tiveram pequenas variações entre o período de 0 e 40 dias onde pressão igual 2 bar, 7% de WPI e 1 % de Span®.

Os ensaios comparando o Tween® 80 e o Span® 80 o melhor resultado foi utilizando somente o Tween® 80, mais uma vez reafirmando as respostas de pressão e % óleo girassol obtidas nos ensaios anteriores com uma estabilidade de 40 dias sendo os valores de span=2,4 e $D_{3/2}=3,8$.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho concentrou-se no estudo do processo de emulsificação por membrana, utilizando WPI como surfactante e a manutenção da estabilidade física de uma emulsão do tipo óleo em água, bem como, o estudo as variáveis que mais influenciaram no processo: pressão, % de óleo de girassol, concentração dos surfactantes e a combinação dos mesmos.

Os comportamentos das emulsões preparadas somente pelas bombas, utilizadas no processo de emulsificação, apresentaram uma baixa capacidade de emulsificação, as emulsões formadas por esse sistema não foram estáveis, apresentaram elevados diâmetros de gota, alto índice de polidispersão e separação de fases logo após o processo.

A aplicação de CM ao WPI nas densidades de fluxo magnético (0,3; 0,6 e 1,34 T) não apresentou diferença no potencial zeta da solução entre as amostras controle e a que foi exposta ao campo, ocorreu apenas a diferença nos valores de potencial zeta entre os tempos 0 e 24h.

Quando comparado a amostra emulsionada que foi exposta e recirculada no campo de 0,6 T com a controle, observou-se um pequeno ganho na estabilidade e uma leve diminuição nos tamanhos das gotas que sofreram exposição ao campo magnético, porém nos estudos posteriores, essa diferença não foi representativa.

As emulsões produzidas pelo processo de EM com a bomba Micropump apresentaram valores inferiores de $D_{4/3}$ aos obtidos pela bomba Shurflo e um leve ganho na estabilidade das emulsões produzidas com o surfactante Tween® 80 ou a combinação WPI e Span® 80.

As membranas de cerâmica estudadas no processo de EM foram capazes de melhorar as estabilidade da emulsão e diminuir o tamanho das gotas formadas; a membrana MC02B apresentou melhores resultados quando comparadas com a MC01 e MC02A, pois, apresentou maior estabilidade, menor índice de polidispersão e valores inferiores de $D_{4/3}$ e $D_{3/2}$.

Os resultados apresentados mostraram que foi possível produzir emulsões empregando WPI como surfactante, porém quando

combinamos com o Span® 80, houve uma melhora considerável na estabilidade das emulsões de 21 para 40 dias, demonstrando um potencial surfactante de fonte natural, podendo ser empregado em processos dos diferentes áreas quer seja alimentícia, cosmética e farmacêutica.

O método de EM foi mais eficiente que o tradicional (rotor-estator) e o acompanhamento das emulsões produzidas por membrana pôde ser realizado por mais de 40 dias, enquanto que as produzidas por agitação se desestabilizavam muitas vezes logo após o preparo e sua análise se tornava inviável quando decorridos 7 dias.

O presente estudo demonstrou que o processo de emulsificação por membrana cerâmica utilizando WPI ou sua combinação com Span® 80, apresentou resultados promissores e a aplicação dessa metodologia uma alternativa para as atuais metodologias empregada visto todas as vantagens apresentadas nesse trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, J. Determinação da concentração micelar crítica do isolado protéico de soro de leite e produção de emulsões óleo/água pelo método convencional e por membranas. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2017.

BOUYER, E.; MEKHOLOUFI, G.; POTIER, I. L.; KERDANIEL, T. D. F. D.; GROSSIORD, J.-L.; ROSILIO, V.; AGNELY, F. Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum arabic. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 467-477, 2011.

CHAROEN, R.; JANGCHUD, A.; JANGCHUD, K.; HARNSILAWAT, T.; NAIVIKUL, O.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of biopolymer emulsifier type on formation and stability of rice bran oil-in-water emulsions: Whey protein, gum arabic, and modified starch. **Journal of Food Science**, 76 (1), 165–172, 2011.

COSTA, F. F.; RESENDE, J. V.; ABREU, L. R.; GOFF, H. D. Effect of calcium chloride addition on ice cream structure and quality. **Journal of Dairy Science, Champaign**, v.91, n.6, p.2165-2174, June 2008.

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

GOMES, A. **Encapsulação de ácido gálico em sistemas emulsionados: efeito da composição das fases**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2013.

GÓMEZ, S. M.; CRISTANCHO, D. M.; MARTÍNEZ, F. Solubilization thermodynamics of ibuprofen in modified and classical FeSSIF biorelevant media. **Journal of Molecular Liquids**, 179, 110–117, 2013.

HANCOCKS, R.D.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I.T. Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v.116, p.382–389, 2013.

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.

JAFARI, S. M., HE, Y., & BHANDARI, B. Effectiveness of encapsulating biopolymers to produce sub-micron emulsions by high energy emulsification techniques. **Food Research International**, 40(7), 862-873 (2007).

JOSCELYNE, S. M.; TRÄGÅRDH, G. Membrane emulsification - A literature review, *Journal Membrane Science*, 169 107-117, 2000.

KANDORI, K. Applications of microporous glass membranes: membrane emulsification. **Food Processing: Recent Developments**, cap: 7, 113-142, 1995.

KHOURYIEH, H.; GOUTHAM PULI, G.; WILLIAMS, K.; ARAMOUNI, F.; Effects of xanthan–locust bean gum mixtures on the physicochemical properties and oxidative stability of whey protein stabilised oil-in-water emulsions. **Food Chemistry**, 167, 340–348, 2015.

KUHN, K. R. **Encapsulação de compostos bioativos obtidos a partir da linhaça**. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2013.

LIRA, A. C. S. **Avaliação de diferentes técnicas de dispersão para polimerização em miniemulsão**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2015.

LLOYD, D. M.; NORTON, I. T.; SPYROPOULOS, F. Processing effects during rotating membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, 466, 8-17, 2014.

MANTOVANI, R. A. **Estabilidade e digestibilidade de emulsões contendo lecitina e proteínas do soro**. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2009.

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

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 8, p. 1270-1282, 2000.

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.

NIKNAFS, N., SPYROPOULOS, F., NORTON, I.T., Development of a new reflectance technique to investigate the mechanism of emulsification. **Journal of Food Engineering**. 104 (4), 603–611, 2011.

PARTICLE SCIENCE Inc, Emulsion stability and testing. **Technical Brief**, v. 2, 2011.

PICONE, C. S. F. **Formação de nanopartículas por associação de biopolímeros e surfactantes**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2012.

SILVA, F. A.; LIRA, H, L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. **Cerâmica**, 52, 276-282, 2006.

TCHOLAKOVA, S., DENKOV, N.D., DANNER, T., Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow. **Langmuir**, 20, 7444–7458, 2004.

ZANNATA, V. **Uso de membranas cerâmicas microporosas na produção de emulsões óleo de girassol em água**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Escola de Química e Alimentos, Florianópolis, SC, 2014.

YANG, D. *et al*, 2013. “Encapsulation of vitamin E in edible emulsions fabricated using a natural surfactante”. **Food Hydrocolloids**, 174, 124-131.

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