

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

V. ZANATTA<sup>1\*</sup>, K. REZZADORI, F. M. PENHA<sup>1</sup>, G. ZIN<sup>1</sup>, J. C. C. PETRUS<sup>1</sup>, M. DI LUCCIO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: [zanattavane@gmail.com](mailto:zanattavane@gmail.com)

**RESUMO** – Emulsificação com membrana é um método simples quando comparado aos métodos convencionais e tem recebido atenção crescente ao longo dos últimos anos, com aplicações potenciais em muitas áreas. Neste estudo foi avaliado o preparo de emulsões óleo/água (O/A) em sistema de microfiltração tangencial utilizando membranas cerâmicas com tamanho de poros 0,2 e 0,8  $\mu\text{m}$ , óleo de girassol como fase dispersa e soluções de água e polissorbato 80 como fase contínua. O tamanho, a distribuição de tamanho de gotas e a estabilidade das emulsões foram avaliados em função da concentração de óleo (10% a 20%), concentração de surfactante (1% a 4%), a velocidade tangencial (0,12  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  a 0,24  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e a pressão de operação (1 bar a 3 bar). O processo de emulsificação com membrana permitiu se obter emulsões com  $D_{3,2}$  variando de 2,9 a 16  $\mu\text{m}$  e amplitude das distribuições (*span*) entre 1,5 e 7,0. Os resultados podem ser explicados por uma influência direta do tamanho dos poros da membrana e pelos parâmetros estudados, sendo que, todos mostraram ter influências significativas no processo de emulsificação. As emulsões produzidas com a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  apresentaram a maior estabilidade e  $D_{3,2}$  e *spans* menores que as emulsões obtidas pelo método convencional utilizando rotor-estator.

### 1. INTRODUÇÃO

Emulsões são comumente utilizadas em diversas indústrias, como a de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e de tintas. De interesse para a tecnologia de alimentos podem-se considerar as emulsões de óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). As primeiras, de maior interesse, são constituídas de gotas de óleo suspensas em uma fase aquosa contínua, enquanto as emulsões A/O, são constituídas de gotas de água suspensas em uma fase oleosa contínua (NAZIR, 2010). Emulsões de óleo em água (O/A) são as mais versáteis, e as que levam a um maior número de aplicações, sendo produzidas pela homogeneização das fases dispersa e aquosa na presença de um ou mais emulsificantes.

A estabilidade das emulsões formuladas é importante, uma vez que, quanto mais estável é a emulsão, maior a aplicabilidade e vida de prateleira do produto que a utiliza. A estabilidade da emulsão está intimamente relacionada com a distribuição do tamanho de gota, uma vez que as distribuições mais largas de tamanho da gota podem aumentar o efeito de amadurecimento de Ostwald, com o aumento do tamanho das gotas maiores, que por sua vez, favorece a coalescência e a separação de fases. A estabilidade necessária para emulsão depende da aplicação desta emulsão (MATOS, 2013).

Nos últimos anos, a emulsificação com membranas (EM) tem recebido um crescente destaque por tratar-se de um processo simples e com aplicações potenciais em diversas áreas. O método utilizado para a preparação de emulsões tem uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas do produto final. O tamanho da gota e a distribuição de tamanho, estão entre as mais importantes propriedades que devem ser consideradas ao preparar um determinado tipo de emulsão. É justamente nesta etapa que as membranas podem ser úteis, pois podem produzir micropartículas com pouca dispersão quanto ao tamanho (NAKASHIMA, 1991). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o preparo de emulsões de óleo de girassol em água pelo método de emulsificação com membrana cerâmica em modo tangencial, estudando-se os efeitos dos parâmetros de emulsificação (velocidade tangencial, pressão, concentração de óleo e surfactante) sobre as características das emulsões (tamanho médio e distribuição de tamanho de gotas) e estabilidade destas.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Materiais**

No preparo das emulsões utilizou-se óleo de girassol (SINHÁ) adquirido em um mercado local com uma viscosidade de  $55,62 \pm 1,69$  mPa·S e uma densidade de  $910 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . A fase contínua era constituída pelo surfactante polissorbato 80 (polietilenoglicol monooleato de sorbitano), que é um surfactante não iônico, de grau alimentício, com massa molar  $1310 \text{ g mol}^{-1}$  e concentração micelar crítica (CMC) de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Foram utilizadas duas membranas (0,2 e 0,8  $\mu\text{m}$ ) cerâmicas monocanal hidrofílicas, preparadas à base de alumina (Cera-ver, França) com área filtrante útil de aproximadamente  $50 \text{ cm}^2$ , com diâmetro externo de 10 mm, diâmetro interno de 8 mm e 250 mm de comprimento. Segundo o fabricante, esta membrana apresenta uma elevada dispersão de tamanhos de poros e alta porosidade da ordem de 55%.

## 2.2. Procedimento Experimental

Para a produção das emulsões utilizou-se um sistema de filtração operando em escoamento tangencial. Ao passar pelos poros da membrana, o óleo é fracionado em pequenas gotículas, resultando em uma emulsão de óleo em água. A Figura 1 apresenta um esquema do aparato experimental.

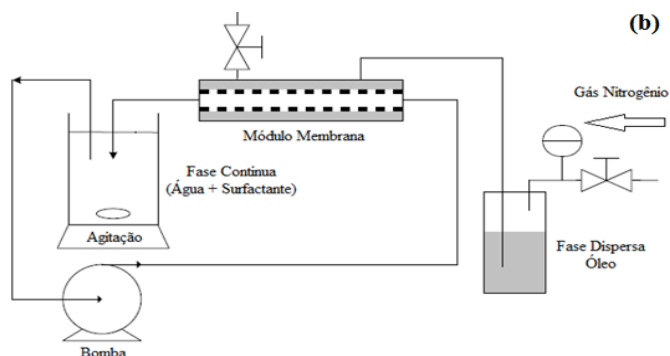


Figura 1: Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado para emulsificação com membranas.

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

## 2.4. Determinação da Distribuição do Tamanho das Gotas

As determinações da distribuição do tamanho das gotículas foram realizadas pelo método de difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Inglaterra). Os parâmetros obtidos das análises por difração a laser para caracterizar a distribuição do tamanho de gota foram o diâmetro médio de Sauter ( $D_{3,2}$ ) e o fator *Span*. O diâmetro de Sauter é calculado conforme a Equação (1) (JOSCELYNE, 2000). Os dados de distribuição de tamanho podem ser usados para calcular os coeficientes de variação (*Spans*), conforme a Equação 2, medindo-se dessa forma, a largura da distribuição. Quanto mais estreita é a distribuição, menor será o intervalo. Se o

coeficiente de variação (CV) é inferior a 0,4, as gotículas podem ser consideradas monodispersas (JOSCELYNE, 2000).

$$D_{3,2} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (1)$$

sendo  $n_i$  o número de gotas de diâmetro  $d_i$ .

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

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

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Emulsões Produzidas com Membrana de 0,2 $\mu\text{m}$

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

Após 60 dias de armazenamento, os ensaios centrais e os ensaios 6 e 8 apresentam um pequeno aumento na distribuição do tamanho das gotas. Esse comportamento é nítido e pode ser visualizado na Figura 2(b). A grande diferença entre esses ensaios, está nos parâmetros utilizados. Por exemplo, para o ensaio 8, todas as variáveis utilizadas, pressão, concentração de surfactante, concentração de óleo e velocidade tangencial, estavam nos níveis menores.

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

Tabela 1: Variação de  $D_{3,2}$  ( $\mu\text{m}$ ) e *span* das emulsões obtidas com a membrana de  $0,2 \mu\text{m}$  em função da pressão, velocidade tangencial e das concentrações de surfactante e de óleo. T0 se refere a emulsões analisadas logo após o preparo, e T1 a emulsões analisadas 60 dias após o preparo

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

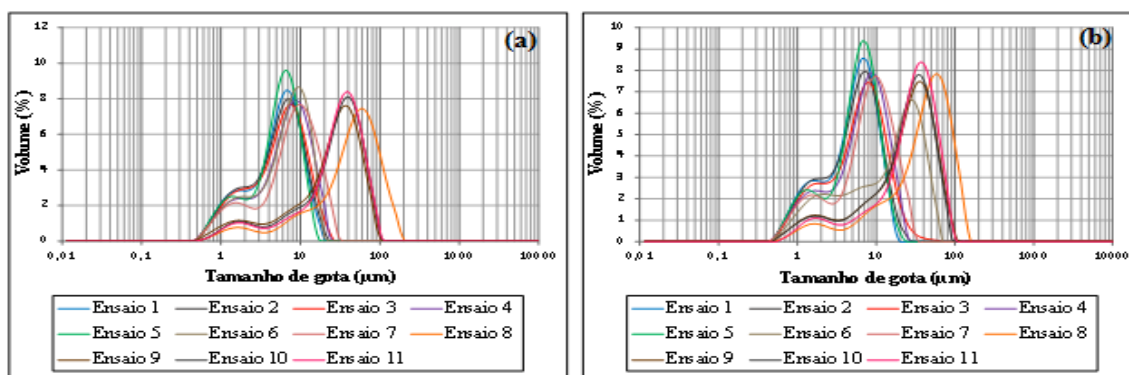


Figura 2: Comportamento das emulsões produzidas com a membrana de  $0,2 \mu\text{m}$ , (a) tempo zero e (b) após 60 dias de armazenamento.

### 3.2. Emulsões Produzidas com Membrana de $0,8 \mu\text{m}$

A Figura 3(a) apresenta a distribuição de tamanho de gotas das emulsões obtidas com a membrana de  $0,8 \mu\text{m}$ , analisadas logo após o preparo. Pode-se observar que as emulsões resultantes apresentam distribuição de tamanho de gotas bimodal, embora a fração de gotas pequenas dos ensaios

2, 3, 5 e de 7 a 11 seja menor que 1% do volume total de gotas, mostrando uma tendência ao comportamento monomodal.

Na Figura 4(b) é nítido o comportamento instável dessas emulsões. A grande diferença entre esses ensaios pode ser explicada devido aos valores dos parâmetros utilizado em cada experimento. Para o ensaio 8, todas as condições de operação utilizadas no processo foram nos menores níveis (-1).

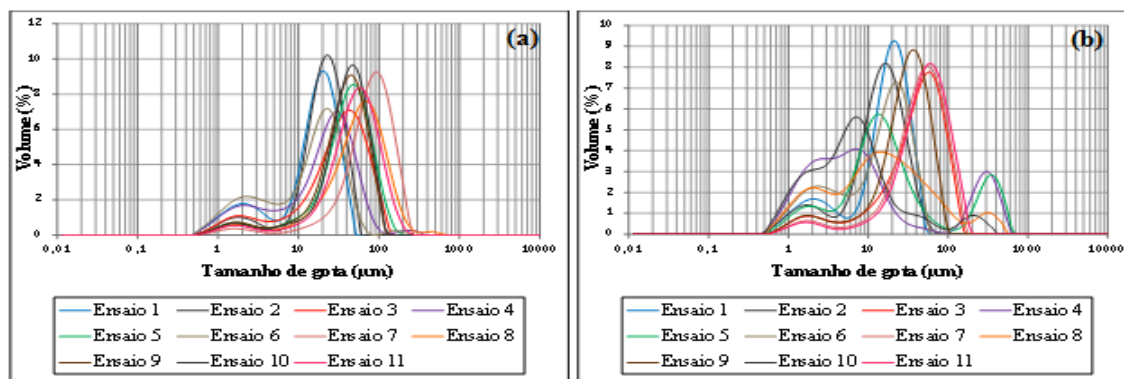


Figura 4: Comportamento das emulsões produzidas com membrana de 0,8 µm, (a) tempo zero (b) após 100 dias de armazenamento.

Foram analisadas as respostas em termos do diâmetro médio de gotas ( $D_{3,2}$ ) e dispersão da distribuição de tamanho de gotas (*Span*) no tempo zero ( $t_0$ ) e, após 100 dias de armazenamento ( $t_1$ ) para a membrana de 0,8 µm. Os dados de tamanho médio de gotas e *Span* para cada condição experimental são apresentados na Tabela 2. No  $t_0$  os ensaios 7 e 2 apresentam uma estreita distribuição de gotas (menor *span*), quando comparados aos demais experimentos. Observa-se que, após 100 dias de armazenamento o comportamento foi bastante diferente do que ocorreu com as emulsões preparadas com a membrana de 0,2 µm. Enquanto para a membrana de menor tamanho médio de poros o aumento no *span* com o tempo de armazenamento foi pequeno, para a membrana de 0,8 µm, em algumas condições (4, 5 e 6), o aumento do *span* com o tempo de armazenamento foi expressivo, indicando a instabilidade destas emulsões.

Observa-se que os tamanhos médios de gota foram superiores aos obtidos com a membrana de 0,2 µm. Esse resultado é esperado, uma vez que um tamanho médio de poros menor leva à formação de gotículas menores. No entanto, é interessante notar que apesar do tamanho médio de poros ser 4 vezes maior, o tamanho das gotas aumentou em média 2 vezes. Esse comportamento mostra claramente que o tamanho médio de poros influencia positivamente o tamanho das gotas, mas essa influência é dependente de outros parâmetros, como aqueles investigados no planejamento experimental. Por exemplo, com a membrana de 0,8 µm nas condições dos ensaios 6 e 7 foram

obtidos tamanhos médios de gota 1,2 e 3,9 vezes maiores do que com a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ . Ambos ensaios 6 e 7 utilizaram a mesma pressão de operação (1,5 bar para a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  e 1,0 bar para a membrana de 0,8  $\mu\text{m}$ ). No entanto, o ensaio 6 utilizou mais surfactante, menos óleo e maior velocidade tangencial do que o ensaio 7. Para a membrana de 0,2 essas diferenças nos parâmetros parecem ser desprezíveis, já que o tamanho médio de gotas obtidos são semelhantes (4,04  $\mu\text{m}$  e 3,64  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Porém, para a membrana de 0,8  $\mu\text{m}$ , a diferença é bastante elevada (4,76  $\mu\text{m}$  e 14,25  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Assim, pode-se inferir que o aumento do tamanho de poros da membrana aumenta a importância destes parâmetros frente ao processo de emulsificação.

Tabela 2: Variação de  $D_{32}$  e *Span* das emulsões obtidas com a membrana de 0,8  $\mu\text{m}$  em função da pressão, velocidade tangencial e das concentrações de surfactante e de óleo.  $D_{32}$  apresentado em  $\mu\text{m}$ . T0 se refere a emulsões analisadas logo após o preparo, e T1 a emulsões analisadas 60 dias após o preparo.

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

A larga distribuição do tamanho das gotas dos ensaios 4 e 5, ocorreu devido à separação de fases, que pode ser visualizada na Figura 4. A instabilidade das emulsões com maior tamanho de gotas é comum, e explicada pelos mecanismos de desestabilização.

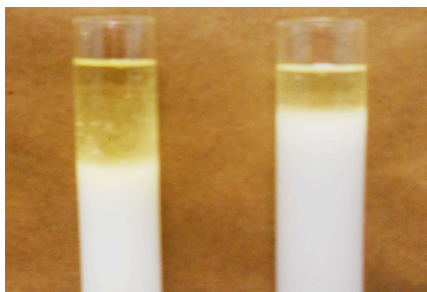


Figura 4: Emulsões obtidas nas condições dos ensaios 4 (esq.) e 5 (dir.) com membrana de 0,8  $\mu\text{m}$ .



## 4. CONCLUSÃO

Membranas cerâmicas microporosas de tamanho médio de poros 0,2  $\mu\text{m}$  e 0,8  $\mu\text{m}$  foram utilizadas com sucesso para a produção de emulsões de óleo de girassol em água com tamanho médios de gotas variando de 2,9  $\mu\text{m}$  a 11,6  $\mu\text{m}$ , para a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ ; e de 4,8 a 16,2  $\mu\text{m}$  para a membrana de 0,8  $\mu\text{m}$ . A amplitude das distribuições variaram de 1,59 a 2,52 para a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ , e de 1,59 a 2,27 para a membrana de 0,8. Quanto à estabilidade das emulsões, pode-se dizer que as emulsões obtidas com a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  são bem mais estáveis que aquelas obtidas com a membrana de 0,8  $\mu\text{m}$ . O presente estudo demonstrou que o tamanho das gotas é dependente do tamanho dos poros da membrana, da pressão, da concentração de óleo, do surfactante e da velocidade tangencial, principalmente para membranas de maior tamanho de poros.

## 5. REFERÊNCIAS

- JOSCELYNE, S. M.; GUN, T. Membrane emulsification: a literature review. *Journal of Membrane Science*, v. 169(1), p. 107-117, 2000.
- MATOS, M.; SUÁREZ, M.A.; GUTIÉRREZ, G.; COCA, J.; PAZOS, C. Emulsification with microfiltration ceramic membranes: A different approach to droplet formation mechanism. *Journal of Membrane Science*, v. 444, p. 345–358, 2013.
- NAKASHIMA, T.; SHIMIZU M.; KUKIZAKI, M. Membrane emulsification by microporous glass. *Key Eng Mater.*, v. 61/ 62, p. 513–516, 1991.
- NAZIR, K. SCHOREN; BOOM, R. Premix emulsification: A review. *Journal of Membrane Science*, v. 362(1-2), p. 1-11, 2010.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Farmacotécnica e Cosmetologia (LFC) da UFSC por viabilizar as análises no Mastersizer 2000.