

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

V. ZANATTA^{1*}, K. REZZADORI, F. M. PENHA¹, G. ZIN¹, J. C. C. PETRUS¹, M. DI LUCCIO¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

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

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.

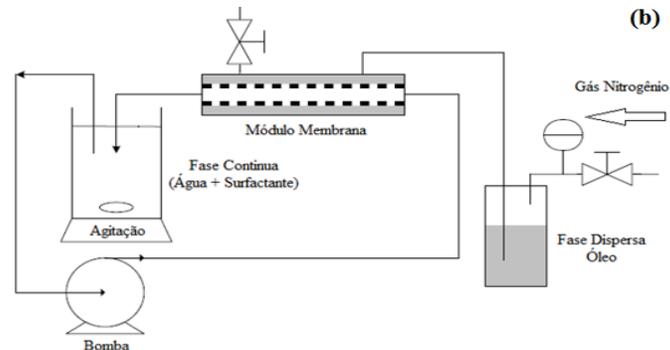


Figura 1: Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado para emulsificação com membranas.

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 μm

A Figura 2(a) apresenta a distribuição de tamanho de gotas das emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm , analisadas logo após o preparo. Pode-se observar que a maioria das condições experimentais resultou em emulsões com distribuição de tamanho de gotas bimodal. Por outro lado, os pontos centrais e o ensaio 8 apresentaram uma distribuição multimodal e os ensaios 1, 2 e 3 apresentaram uma tendência ao comportamento monomodal. 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 μm .

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

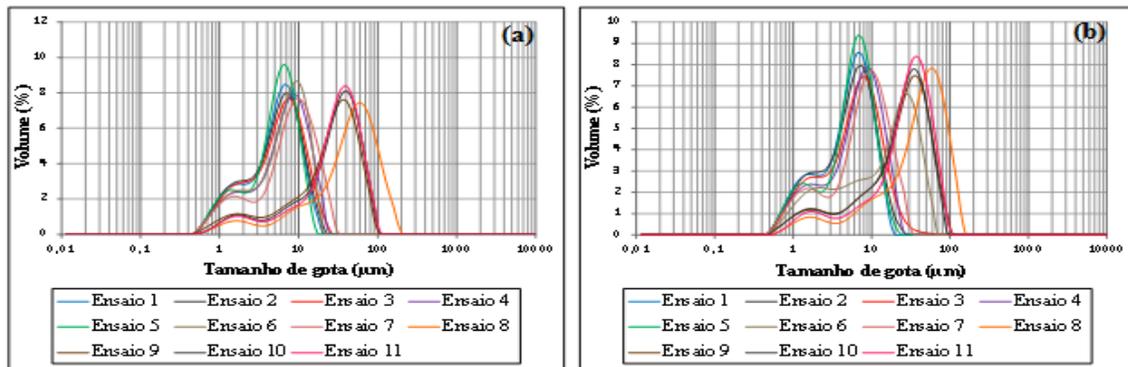


Figura 2: Comportamento das emulsões produzidas com a membrana de $0,2 \mu\text{m}$, (a) tempo zero e (b) após 60 dias de armazenamento.

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).

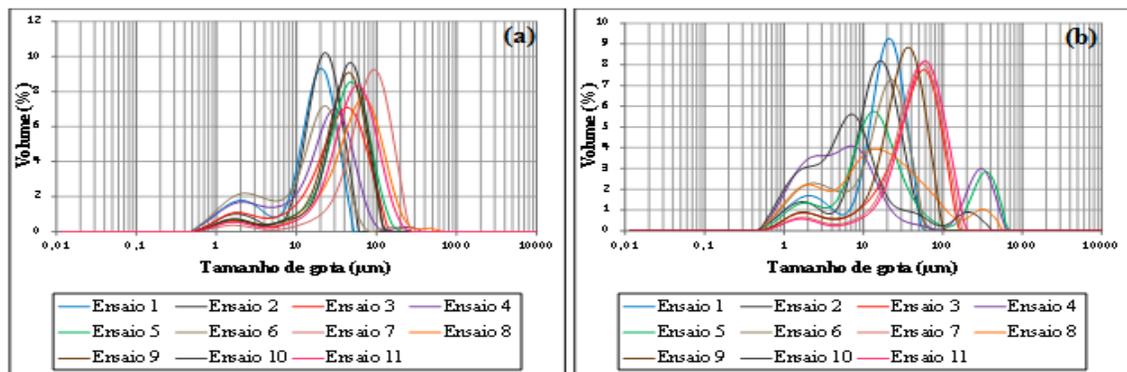


Figura 4: Comportamento das emulsões produzidas com membrana de 0,8 µm, (a) tempo zero (b) após 100 dias de armazenamento.

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

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

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

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.

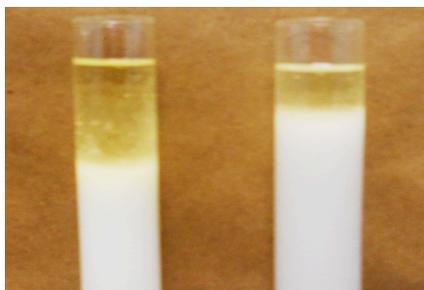


Figura 4: Emulsões obtidas nas condições dos ensaios 4 (esq.) e 5 (dir.) com membrana de 0,8 μm .

4. CONCLUSÃO

Membranas cerâmicas microporosas de tamanho médio de poros 0,2 μm e 0,8 μm foram utilizadas com sucesso para a produção de emulsões de óleo de girassol em água com tamanho médios de gotas variando de 2,9 μm a 11,6 μm , para a membrana de 0,2 μm ; e de 4,8 a 16,2 μm para a membrana de 0,8 μm . A amplitude das distribuições variaram de 1,59 a 2,52 para a membrana de 0,2 μm , e de 1,59 a 2,27 para a membrana de 0,8. Quanto à estabilidade das emulsões, pode-se dizer que as emulsões obtidas com a membrana de 0,2 μm são bem mais estáveis que aquelas obtidas com a membrana de 0,8 μm . 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.