



FATORES CRÍTICOS NA EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS:  
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO

Flávia Silva Monteiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert  
Frederico de Araujo  
Kronemberger

Rio de Janeiro  
Novembro de 2016

FATORES CRÍTICOS NA EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS:  
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO

Flávia Silva Monteiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

---

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

---

Prof. Elizabete Fernandes Lucas, D.Sc.

---

Prof. Marco Di Luccio, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
NOVEMBRO DE 2016

Monteiro, Flávia Silva

Fatores Críticos na Emulsificação por Membranas:  
Caracterização e Avaliação do Processo / Flávia Silva  
Monteiro – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIX, 114p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 94-101.

1. Emulsificação por membranas. 2. Emulsão óleo em  
água. 3. Óleo essencial. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.*  
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,  
Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Lute com determinação e ousadia! Use sua vida com sabedoria, avançando para o alvo da soberana vocação de Deus. Para que em tempo de luta venha permanecer de pé, vencendo os obstáculos, sem olhar o que para trás fica, prossequindo com valentia e coragem com a convicção da vitória”.*

*Ref Bíblica: 1º Jm 3:13 e 14.*

## **AGRADECIMENTOS**

Uma das palavras que mais me vem à mente neste momento é a palavra gratidão, definida como um sentimento de reconhecimento, uma emoção por saber que uma pessoa fez uma boa ação, um auxílio, em favor de outra. Gratidão é uma espécie de dívida, é querer agradecer a outra pessoa por ter feito algo muito benéfico para ela.

São inúmeras as pessoas, as quais devo o meu muito obrigada, primeiramente a Deus, Aquele que proporcionou que eu chegasse até aqui, me conduzindo, levantando, guiando, fortalecendo, motivando quando não tinha mais condições de prosseguir. À Deus, minha eterna gratidão!!!!

Aos meus pais, Djalmo e Maria das Graças, meus exemplos de amor, gratidão, caráter e fé. Pessoas que representam o meu porto seguro, que me apoiaram e incentivaram em todos os momentos, mesmo quando tudo parecia inatingível.

Ao meu marido, Marcos Correa Martins Jr, por tanta compreensão, amor, carinho, apoio e incentivo. Sem o seu apoio, a caminhada certamente teria sido mais difícil.

Aos meus familiares por compartilharem de cada uma das minhas conquistas. Em especial, à minha irmã querida Fabiana e sua família (meus lindos sobrinhos, presentes de Deus para viver intensamente a cada novo dia), aos meus avós (infelizmente apenas a minha avó materna em vida e os demais apenas na memória, mas tenho certeza que estariam muito felizes ao ver mais essa conquista) e à minha tia Mônica, a quem tenho uma dívida eterna de gratidão.

Minha imensa gratidão aos meus orientadores, Habert e Frederico, pelos ensinamentos, confiança no meu trabalho, apoio, atenção e torcida para que tudo desse certo, não apenas profissionalmente no desenvolvimento desta tese, mas nos acidentes de percurso ocorridos na minha vida pessoal ao longo dessa jornada. Não tenho palavras para descrever toda a minha gratidão!

À minha eterna e muito querida orientadora, Lourdes Cabral, por tanto carinho e apoio imensuráveis ao longo de toda a minha jornada profissional.

À pesquisadora Renata Tonon por acompanhar e avaliar inicialmente este trabalho. À professora do PEQ, Helen Ferraz, pela ajuda e orientação em todos os momentos que a solicitei. Aos professores da EQ, Suely Freitas e Márcio Nele, por disponibilizarem seus laboratórios de pesquisa para realização das análises. Aos membros da banca por aceitarem o convite para avaliar este trabalho.

Aos meus queridos amigos conquistados na Embrapa, UFRuralRJ e Unicamp, que mesmo distante, estiveram me incentivando para que eu prosseguisse. Flávia, Juliana Vilar, Mônica, Priscila, Juliana Paes, Maria, Aline, Alessandra, Poliana, Paula, Luis Fernando.

Aos amigos do LabPAM, por compartilharem comigo dos grandes desafios enfrentados ao longo deste doutorado. Em especial aqueles que participaram de tantos momentos ruins e bons, sempre me incentivando a avançar, quando a realidade me fazia querer parar: Alana, Carol, Cátia, Karlinha, Luciana, Marcela, Mariana, Paola, Vivi.

À gerência e equipe técnica, sempre dispostas a ajudar. Meu carinho especial ao Roberto (Bob) e a Mariana, sem eles o meu trabalho não existiria, foram tantas mudanças de sistema, mas enfim conseguimos chegar em um que permitisse o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada por todo auxílio, comprometimento e acima de tudo, a enorme dedicação de vocês.

Agradeço ainda a Aline, por disponibilizar as membranas e me auxiliar na síntese das membranas para realização dos meus testes. Às técnicas do Engepol, Larissa, Rhanayara e Nathalie, por disponibilizarem o Malvern para que eu pudesse realizar as minhas análises. Ao João Vitor e a Marcileny, pelo auxílio na realização das análises de ângulo de contato, tensão interfacial, viscosidade e densidade. À pesquisadora Monica e ao técnico Guilherme do laboratório de Bioprocessos do PEQ pela ajuda com a utilização da centrífuga e instalações do lab.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado.

Enfim, a todos que me acompanharam e torceram pela conclusão deste trabalho, a minha gratidão!!!!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FATORES CRÍTICOS NA EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS:  
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO

Flávia Silva Monteiro

Novembro/2016

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

Na indústria de alimentos, tornou-se evidente a dificuldade associada à inclusão de bioativos lipídicos na matriz dos alimentos com umidade elevada, sendo um dos principais problemas no desenvolvimento de alimentos direcionados à saúde e bem-estar. A utilização de membranas para a produção de emulsões, contendo compostos bioativos hidrofóbicos, consiste em uma alternativa promissora quando comparada aos processos convencionais de emulsificação. Este trabalho estuda os fatores críticos envolvidos na emulsificação por membranas (EM) avaliando o processo por duas técnicas distintas (direta e *premix* com sucessivas permeações), para obtenção de emulsões óleo em água (O/A). Como fase dispersa, foram utilizados óleo de girassol e óleo essencial de limão siciliano. Os testes foram conduzidos com membranas planas poliméricas (PVDF cut-off 800 kDa, MCE 0,22  $\mu\text{m}$  e PES/PVP  $d_{\text{poro}} \pm 8\mu\text{m}$ ), variando-se a pressão ( $\Delta P$ ) aplicada (1,4; 2,4 e 3,4 bar) e vazão de escoamento da fase contínua (100, 200 e 250  $\text{Lh}^{-1}$ ). As emulsões foram caracterizadas quanto ao tamanho e distribuição do tamanho de gotas (DTG) e a sua estabilidade. Tanto a morfologia da membrana quanto a sua hidrofiliicidade influenciam o tamanho médio das gotas formadas, independente do óleo ou do tipo de EM utilizados. Tanto o aumento da pressão aplicada quanto da vazão de escoamento levaram à redução no tamanho médio das gotas, pois interferem no balanço de forças atuando sobre cada gota nascente, alterando seu desprendimento. Concluiu-se que as membranas utilizadas se mostraram adequadas para produção de emulsões nas condições avaliadas, e que a tecnologia de EM possui potencial para ser utilizada na produção de emulsões contendo compostos bioativos hidrofóbicos, ampliando, assim, o desenvolvimento de novos produtos relacionados à saúde e bem-estar na indústria alimentícia.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CRITICAL FACTORS IN EMULSIFICATION MEMBRANE:  
CHARACTERIZATION AND EVALUATION PROCESS

Flávia Silva Monteiro

November/2016

Advisors: Alberto Cláudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

The investigation of the critical factors involved in membrane emulsification (ME) using polymeric membranes was carried out. Two different techniques were applied (direct and premix ME with repetitive cycles) in order to obtain oil in water emulsions (O/W) using sunflower oil and lemon essential oil as a dispersed phase. Different flat sheet membranes (PVDF cut-off 800 kDa, MCE 0.22  $\mu\text{m}$  and PES/PVP  $\text{dporo} \pm 8\mu\text{m}$ ) were used and both the applied pressure ( $\Delta P$ ) (1.4, 2.4 and 3.4 bar) and the continuous phase flow (100, 200 and 250  $\text{h}^{-1}$ ) were varied. Emulsions were characterized for size and droplet size distribution (DSD), besides their stability. Both the morphology and hydrophilicity of the membranes are important to determine the droplets size distribution. Experimental conditions, such as applied pressure and continuous phase flow rate, also influence the size of the droplets, since they modify the balance of the forces acting on the pinned droplet. It was concluded that the membranes used were adequate for producing emulsions in the evaluated conditions, and that the ME technology has the potential to be used in the production of emulsions containing hydrophobic bioactive compounds, thus increasing the development of new products related to health and well-being in the food industry.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Contexto e Motivação .....	1
1.2 Objetivos .....	5
1.3 Estrutura do Trabalho.....	5
<b>CAPÍTULO 2 – TEORIA E REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	7
2.1 Emulsões .....	7
2.2 Estabilidade das Emulsões .....	10
2.3 Agentes Emulsificantes .....	11
2.4 Emulsificação por Membranas (EM) .....	14
2.4.1 Primórdios do Processo.....	17
2.4.2 Fatores que afetam o processo .....	21
2.4.2.1 Propriedades da Membrana.....	22
2.4.2.2 Propriedades das Fases.....	25
2.4.2.3 Parâmetros de Processo.....	25
2.4.3 Recentes avanços nas Pesquisas.....	27
2.5 Óleo Essencial (OE) de Cítricos.....	31
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
3.1 Material .....	34
3.1.1 Emulsão.....	34
3.1.2 Membranas – Testes Preliminares.....	34
3.1.3 Membranas – Testes realizados com o aparato experimental de emulsificação .....	34
3.2 Métodos.....	35
3.2.1 Preparo das emulsões e configurações experimentais.....	35
3.2.1.1 EM <i>premix</i> .....	39
3.2.1.2 EM Direta.....	40
3.2.2 Parâmetros de Processo avaliados .....	40
3.3 Caracterização .....	40
3.3.1 Membrana .....	40
3.3.2 Emulsão.....	41
3.3.2.1 Distribuição do tamanho das gotas.....	41
3.3.2.2 Estabilidade.....	42
3.3.3 Viscosidade e Densidade.....	43
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS</b> .....	44
4.1 Testes Preliminares .....	44
4.1.1 Testes realizados com o Aparato experimental I.....	44
4.1.2 Testes realizados com o Aparato experimental II .....	47

4.1.2.1	Influência da Diferença de Pressão Aplicada.....	47
4.1.2.2	Influência do Tamanho de Poro da Membrana .....	51
4.2	Testes utilizando Aparato Experimental Definitivo .....	53
4.2.1	Caracterização das membranas .....	53
4.2.2	EM <i>premix</i> .....	57
4.2.2.1	Avaliação do Fluxo Permeado .....	57
4.2.2.2	Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para a membrana hidrofóbica (PVDF).....	60
4.2.2.3	Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para membrana hidrofílica (MCE).....	65
4.2.2.4	Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para membrana hidrofílica com poros maiores (PES/PVP).....	69
4.2.2.5	Efeito do número de ciclos nas características da emulsão.....	70
4.2.3	EM direta.....	73
4.2.3.1	Avaliação do Fluxo Permeado .....	73
4.2.3.2	Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para a membrana hidrofóbica (PVDF).....	76
4.2.3.3	Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para membrana hidrofílica (MCE).....	78
4.2.4	Testes realizados com o óleo essencial de Limão Siciliano .....	80
4.2.4.1	Fluxo Permeado.....	81
4.2.4.2	Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG .....	83
4.2.5	Influência do Tamanho de Poro da Membrana para todos os testes de EM realizados .....	86
4.2.6	Estabilidade das emulsões obtidas .....	89
	<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	91
5.1	Conclusões dos Testes Preliminares .....	91
5.2	Conclusões dos Testes realizados com o aparato experimental definitivo.....	91
5.3	Sugestões para trabalhos futuros .....	92
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	94
	<b>ANEXOS</b> .....	102
1.	Comparação Literatura X Trabalho.....	102
2.	Questionamentos surgidos entres os testes preliminares e os testes realizados ao longo do trabalho.....	103
2.1	Resultados sobre a contribuição da membrana e a influência do meio poroso (suporte) nos testes de EM.....	103
2.2	Resultados sobre o Efeito do Escoamento .....	105
2.3	Resultados da avaliação do uso de solução receptora no lado permeado para iniciar os testes de EM <i>premix</i> .....	106

3. Determinação da velocidade de escoamento e do número de Reynolds para as condições operacionais avaliadas.....	108
4. Resultados dos Testes obtidos ao longo do Trabalho.....	109
4.1 EM <i>premix</i> – Avaliação do Fluxo Permeado .....	109
4.2 Estabilidade das emulsões obtidas .....	112

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Diâmetro da gota <i>versus</i> densidade de energia (escala log) fornecida por diferentes tipos de equipamentos .....	9
<b>Figura 2.2</b> Esquema do comportamento do emulsificante na superfície e no seio da solução aquosa em função da tensão superficial, indicando a CMC .....	13
<b>Figura 2.3</b> Princípio da formação de emulsões por emulsificação direta (A) e emulsificação <i>premix</i> (B) .....	14
<b>Figura 2.4</b> Esquema típico de EM direta .....	15
<b>Figura 2.5</b> Processo de emulsificação <i>premix</i> .....	16
<b>Figura 2.6</b> Forças que atuam sobre as gotículas durante a emulsificação por membranas .....	20
<b>Figura 2.7</b> Os principais parâmetros que influenciam a emulsificação por membranas .....	22
<b>Figura 2.8</b> Desenvolvimento da tecnologia de EM em função do avanço nas pesquisas .....	30
<b>Figura 3.1</b> Representação esquemática da célula de permeação .....	34
<b>Figura 3.2</b> Esquema do processo de EM <i>premix</i> com escoamento da fase contínua .....	36
<b>Figura 3.3</b> Sistema de EM <i>premix</i> pressurizado com N <sub>2</sub> e sem escoamento da fase contínua ..	36
<b>Figura 3.4</b> Configuração experimental para os testes de EM com escoamento tangencial da fase contínua .....	37
<b>Figura 3.5</b> Sistema para realização dos testes de EM .....	38
<b>Figura 3.6</b> Ilustração dos diâmetros d <sub>10</sub> , d <sub>50</sub> e d <sub>90</sub> .....	41
<b>Figura 4.1</b> Fluxos permeados ao longo do tempo para as membranas de MCE com diâmetros médios de 0,22 e 0,45µm .....	44
<b>Figura 4.2</b> Exemplo da distribuição de tamanho de gotas da emulsão obtida com a membrana de MCE 0,45µm .....	45
<b>Figura 4.3</b> Fluxo permeado médio em função da pressão aplicada para as quatro membranas testadas .....	46
<b>Figura 4.4</b> Influência da diferença de pressão aplicada à membrana no tamanho (d[4,3]) das gotas obtidas para as três membranas testadas .....	47
<b>Figura 4.5</b> Exemplo da Distribuição de Tamanho de gotas obtida com a membrana MCE 0,8 µm .....	48
<b>Figura 4.6</b> Relação entre o diâmetro de gota obtida por EM <i>premix</i> e o diâmetro de poro da membrana nas pressões estudadas .....	50
<b>Figura 4.7</b> Relação entre o diâmetro da gota obtida pela EM <i>premix</i> para as membranas avaliadas neste trabalho e os resultados obtidos da literatura .....	51
<b>Figura 4.8</b> Ruptura das gotas durante EM <i>premix</i> .....	52
<b>Figura 4.9</b> Fotomicrografia da membrana plana polimérica de PVDF .....	53

<b>Figura 4.10</b> Fotomicrografia da membrana plana polimérica de MCE .....	53
<b>Figura 4.11</b> Fotomicrografia da membrana plana polimérica de PES/PVP .....	54
<b>Figura 4.12</b> Permeabilidade hidráulica das membranas utilizadas no presente trabalho .....	55
<b>Figura 4.13</b> Efeito da pressão ao longo do 1º ciclo do teste de EM <i>premix</i> com óleo de girassol .....	57
<b>Figura 4.14</b> Fluxo permeado ao longo do teste de EM <i>premix</i> operando a 2,4 bar, utilizando a membrana de PVDF e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua .....	58
<b>Figura 4.15</b> Fluxo médio normalizado obtido nos testes de EM <i>premix</i> em ciclos repetitivos utilizando a membrana de PES/PVP operando a 1,4 bar .....	59
<b>Figura 4.16</b> Efeito da pressão aplicada à membrana (a) e da vazão de escoamento da fase contínua (b) nos testes de EM <i>premix</i> utilizando a membrana de PVDF e óleo de girassol como fase dispersa .....	61
<b>Figura 4.17</b> Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM <i>premix</i> multiestágios usando a membrana de PVDF .....	64
<b>Figura 4.18</b> Efeito da pressão aplicada à membrana (a) e da vazão de escoamento da fase contínua (b) nos testes de EM <i>premix</i> utilizando a membrana de MCE e óleo de girassol como fase dispersa .....	66
<b>Figura 4.19</b> Representação esquemática da formação de gotículas de óleo e desprendimento sob alta e baixa velocidade de corte na EM utilizando membranas hidrofóbicas e hidrofílicas .....	67
<b>Figura 4.20</b> Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM <i>premix</i> multiestágios usando a membrana de MCE .....	68
<b>Figura 4.21</b> Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM <i>premix</i> multiestágios com a membrana de PES/PVP a 1,4 bar e 100 Lh <sup>-1</sup> .....	69
<b>Figura 4.22</b> Diâmetro médio de gota das emulsões obtidas nos testes de EM <i>premix</i> : efeito do número de ciclos em operação única ou multiestágios utilizando membrana de PVDF (a) e MCE (b) .....	71
<b>Figura 4.23</b> Fluxo de óleo ao longo dos testes de EM direta para a membrana de MCE, variando-se a pressão aplicada à membrana .....	73
<b>Figura 4.24</b> Fluxo de óleo em função da pressão aplicada à membrana nos testes de EM direta para as membranas de MCE e PVDF .....	74
<b>Figura 4.25</b> Fluxo de óleo ao longo dos testes de EM variando-se a pressão aplicada à membrana .....	74
<b>Figura 4.26</b> Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de PVDF em todas as condições operacionais avaliadas .....	77
<b>Figura 4.27</b> Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de MCE em todas as condições operacionais avaliadas .....	78
<b>Figura 4.28</b> Fluxo permeado ao longo do processo de EM <i>premix</i> .....	80

<b>Figura 4.29</b> Fluxo médio obtido nos testes de EM <i>premix</i> em ciclos .....	81
<b>Figura 4.30</b> DTG para os testes de EM <i>premix</i> em ciclos repetitivos conduzidos a 1,4 bar utilizando OE de limão siciliano .....	84
<b>Figura 4.31</b> DTG para os testes de EM <i>premix</i> em ciclos repetitivos conduzidos a 3,4 bar utilizando OE de limão siciliano .....	84
<b>Figura 4.32</b> DTG para os testes de EM direta utilizando OE de limão siciliano .....	85
<b>Figura 4.33</b> Relação entre o diâmetro das gotas e o diâmetro de poros das membranas avaliadas nos testes de EM realizados neste trabalho comparados com a literatura .....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Correlações para aplicação de emulsificantes .....	14
<b>Tabela 2.2</b> Correlações entre os diâmetros da gota e do poro da membrana para processos de EM <i>Premix</i> .....	23
<b>Tabela 2.3</b> Correlações entre os diâmetros da gota e do poro da membrana para processos de EM direta .....	24
<b>Tabela 3.1</b> Especificações das membranas utilizadas nos testes preliminares .....	33
<b>Tabela 3.2</b> Especificações das membranas selecionadas utilizadas nos testes realizados .....	34
<b>Tabela 3.3</b> Parâmetros de processo utilizados nos testes de EM .....	39
<b>Tabela 4.1</b> Grau de uniformidade do tamanho de gotas das emulsões obtidas na EM <i>premix</i> .	48
<b>Tabela 4.2</b> Ângulo de contato ( $\Theta$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ) para as membranas utilizadas .....	55
<b>Tabela 4.3</b> Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade ( <i>span</i> ) das gotas após o 1º ciclo dos testes de EM <i>premix</i> com a membrana de PVDF, utilizando óleo de girassol como fase dispersa .....	60
<b>Tabela 4.4</b> Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade ( <i>span</i> ) das gotas após o 1º ciclo dos testes de EM <i>premix</i> com a membrana de MCE, utilizando óleo de girassol como fase dispersa .....	65
<b>Tabela 4.5</b> Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de <i>span</i> (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM <i>premix</i> em ciclos com a membrana de PES/PVP conduzidos a 1,4 bar .....	69
<b>Tabela 4.6</b> Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade ( <i>span</i> ) das gotas após o 5º ciclo dos testes de EM <i>premix</i> com a membrana de PVDF, utilizando óleo de girassol como fase dispersa .....	70
<b>Tabela 4.7</b> Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade ( <i>span</i> ) das gotas após o 5º ciclo dos testes de EM <i>premix</i> com a membrana de MCE, utilizando óleo de girassol como fase dispersa .....	70
<b>Tabela 4.8</b> Diâmetros médio (D[4,3]) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de PVDF .....	75
<b>Tabela 4.9</b> Valores de <i>span</i> (grau de uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de PVDF .....	76
<b>Tabela 4.10</b> Diâmetro médio (D[4,3]) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de MCE .....	78
<b>Tabela 4.11</b> Valores de <i>span</i> (grau de uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de MCE .....	79
<b>Tabela 4.12</b> Dados de viscosidade ( $\mu$ ) e densidade ( $\rho$ ) para os óleos utilizados como fase dispersa e para as emulsões obtidas com esses óleos .....	81

<b>Tabela 4.13</b> Valores de Fluxo médio, Permeabilidade e Permeabilidade ponderada pela viscosidade dos testes de EM direta com óleo de girassol e com o óleo essencial de limão siciliano .....	82
<b>Tabela 4.14</b> Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de <i>span</i> (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM <i>premix</i> em ciclos conduzidos a 1,4 bar .....	83
<b>Tabela 4.15</b> Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de <i>span</i> (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM <i>premix</i> em ciclos conduzidos a 3,4 bar .....	83
<b>Tabela 4.16</b> Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de <i>span</i> (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM direta .....	85
<b>Tabela 4.17</b> Relação entre os diâmetros médio de gota e de poro para as emulsões obtidas nos testes de EM <i>premix</i> .....	86
<b>Tabela 4.18</b> Relação entre os diâmetros médio de gota e de poro para as emulsões obtidas nos testes de EM direta .....	87
<b>Tabela 4.19</b> Estabilidade das emulsões obtidas nos testes de EM <i>premix</i> com a membrana de PVDF utilizando o óleo essencial representada pelo diâmetro médio (D[4,3]) e grau de uniformidade ( <i>span</i> ) após 30 dias .....	89
<b>Tabela 4.20</b> Estabilidade das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de PVDF utilizando o óleo essencial representada pelo diâmetro médio (D[4,3]) e grau de uniformidade ( <i>span</i> ) após 30 dias de armazenamento .....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIACÕES

EM – Emulsificação por Membranas

DTG – Distribuição de Tamanho de Gotas

HPH – Homogeneizador a Alta Pressão

UT – Ultra Turrax

CMC – Concentração Micelar Crítica

BHL – Balanço Hidrofílico-Lipofílico

Mh – Massa Molecular da Porção Hidrofílica

M – Massa Molecular da Molécula inteira

SPG - Vidro Poroso Shirasu

PTFE – Politetrafluoretileno

PP – Polipropileno

MCE – Mistura de Ésteres Celulósicos

PES/PVP - Polietersulfona / Polivinilpirrolidona

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

OE – Óleo essencial

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

*Span* – grau de dispersão ou uniformidade

MWCO – Limite de Retenção Molar, KDa

Tween 20 - Polioxietileno (20) monolaurato de sorbitano

Tween 80 - Polioxietileno (80) monolaurato de sorbitano)

SDS - Dodecil sulfato sódico

CFD - Dinâmica de Fluidos Computacional

$E_v$  – Densidade de energia,  $J.m^{-3}$

D[3,2] - Diâmetro médio de Sauter,  $\mu m$

D[4,3] - Diâmetro médio de Brouckere,  $\mu m$

$d_{90}$  - Diâmetro de gotas abaixo do qual se encontra 90% das gotas da DTG,  $\mu m$

$d_{50}$  - Diâmetro de gotas abaixo do qual se encontra 50% das gotas da DTG,  $\mu\text{m}$

$d_{10}$  - Diâmetro de gotas abaixo do qual se encontra 10% das gotas da DTG,  $\mu\text{m}$

O/A – Óleo em água

A/O – Água em óleo

A/O/A – Água em óleo em água

v/v – Concentração volumétrica

$\text{N}_2$  – Nitrogênio

$J_p$  – Fluxo Permeado,  $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$

$J_d$  – Fluxo da fase dispersa,  $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$

V – Volume, L

t – Tempo, h

A – Área efetiva da membrana,  $\text{m}^2$

$\Delta P_{tm}$  – Diferença de pressão aplicada à membrana, bar

Q – Vazão de escoamento da fase contínua,  $\text{Lh}^{-1}$

$P_c$  – Pressão crítica ou Pressão capilar, bar

$\gamma_{OA}$  - Tensão interfacial,  $\text{Nm}^{-1}$

$\theta$  - Ângulo de contato, °

$d_p$  – Diâmetro médio dos poros da membrana,  $\mu\text{m}$

$d_g$  – Diâmetro médio das gotículas,  $\mu\text{m}$

c – constante que relaciona os diâmetros médios de gota e de poro

a - Alimentação

K – Permeabilidade,  $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$

L – Espessura

$P_d$  – Pressão da fase dispersa

$P_{con}$  – Pressão da fase contínua

$P_{c,in}$  - Pressão da fase contínua na entrada da célula com a membrana

$P_{c,out}$  - Pressão da fase contínua na saída da célula com a membrana

$\tau_c$  – Tensão de cisalhamento

$\mu_d$  – Viscosidade da fase dispersa, Pa.s

$\rho$  – Densidade,  $\text{gcm}^{-3}$

$\mu$  – Viscosidade, cP

$R_m$  - Resistência intrínseca da membrana,  $\text{m}^{-1}$

Re – Número de Reynolds

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 Contexto e Motivação

Alimentos funcionais são alimentos naturais ou enriquecidos com ingredientes como vitaminas, antocianinas, carotenoides, entre outros, que oferecem benefícios à saúde, além de suas funções nutricionais básicas. Eles podem, por exemplo, reduzir o risco de doenças crônicas degenerativas, como câncer e diabetes.

A adição de ingredientes bioativos a alimentos funcionais é uma atividade atrativa na área de alimentos, visto que a busca dos consumidores por produtos que possuam componentes benéficos à saúde está em crescimento. Porém, a adição desses ingredientes pode representar alterações, particularmente com respeito à estabilidade durante o processamento e armazenamento, sendo necessário prevenir interações indesejáveis com a matriz do alimento, como alterações negativas nas propriedades sensoriais de cor ou sabor dos alimentos. Outro fator importante é o tamanho de partículas, que afeta a textura, sendo que a adição de partículas grandes é indesejável em muitos casos (LANNES, 2013).

Na indústria de alimentos, tornou-se evidente a dificuldade associada à inclusão de bioativos lipídicos na matriz dos alimentos com umidade elevada, sendo um dos principais problemas para os fabricantes no desenvolvimento de alimentos direcionados para a saúde e o bem-estar (WEISS *et al.*, 2008).

Os compostos lipídicos bioativos, tais como ácidos graxos poliinsaturados, carotenoides e fitosteróis, são ingredientes essenciais em uma vasta gama de produtos industriais, incluindo produtos da indústria de alimentos, farmacêutica, cosmética e agroquímica (medicamentos, vitaminas, agentes antimicrobianos, antioxidantes, aromatizantes, corantes e conservantes). Estes ingredientes possuem diferentes formas moleculares e físicas e raramente são utilizados diretamente na sua forma pura. Em vez disso, são muitas vezes incorporados em sistemas de distribuição, que vêm sendo cada vez mais utilizados para encapsular, proteger e liberar o composto bioativo (McCLEMENTS *et al.*, 2009).

O sistema de distribuição deve realizar uma série de funções diferentes. Primeiro, serve como um veículo para transportar o ingrediente funcional para o local de ação desejado.

Em segundo lugar, para proteger o ingrediente funcional da interação com outros produtos químicos ou da degradação biológica (por exemplo, oxidação) durante o processamento, utilização e armazenamento, mantendo o ingrediente funcional no seu estado ativo. Em terceiro lugar, pode ser capaz de controlar a liberação do ingrediente funcional, tal como a taxa de liberação ou as condições específicas para liberação (pH ou temperatura). Em quarto lugar, deve haver compatibilidade com os outros componentes no sistema, bem como os atributos físico-químicos e qualitativos (aparência, textura, sabor e vida de prateleira) do produto final (McCLEMENTS *et al.*, 2009).

Uma grande variedade de sistemas de distribuição tem sido desenvolvida para encapsular os ingredientes funcionais, incluindo soluções simples, coloides de associação, emulsões, matrizes de biopolímeros, e assim por diante. Cada tipo de sistema tem suas próprias vantagens e desvantagens específicas para encapsulamento, proteção e entrega de ingredientes funcionais. Dentre esses sistemas, a tecnologia de emulsões desempenha um papel importante na formulação desses alimentos. As propriedades da emulsão (tamanho das gotas, concentração, interações e estado físico) determinam suas propriedades físico-químicas (ópticas, reológicas e estabilidade), que sugerem os atributos de qualidade dos produtos alimentícios (aparência, textura, palatabilidade, aroma e vida de prateleira). Uma emulsão baseada em um sistema de distribuição tem que garantir os atributos de qualidade do alimento que vai utilizá-la (LANNES, 2013).

As emulsões são sistemas compostos por dois líquidos imiscíveis (geralmente óleo e água), sendo um deles disperso no outro na forma de gotas. A substância que compõe as gotas é chamada de fase dispersa, enquanto a que compõe o meio é chamada de fase contínua. De acordo com a distribuição relativa das diferentes fases, um sistema pode ser classificado como emulsão óleo em água (O/A) (como p. ex, leite, maionese, sopas e molhos) ou como emulsão água em óleo (A/O) (como por ex. margarina e manteiga) (McCLEMENTS, 2005).

Para que ocorra a formação das emulsões, devem ser empregados ingredientes conhecidos como emulsificantes, substâncias químicas (ou misturas de substâncias) que são adsorvidas na superfície das gotas durante o processo de emulsificação, formando camadas protetoras que impedem a agregação da fase dispersa e reduzem a tensão

interfacial (DICKINSON, 2003). Além destes, a estabilidade das emulsões pode ser melhorada pela adição de agentes espessantes (polissacarídeos, como as gomas), que são capazes de aumentar a viscosidade ou gelificar a fase contínua das emulsões, retardando ou impedindo o movimento das gotas (McCLEMENTS, 2005).

Atualmente, sistemas como moinhos coloidais, homogeneizadores a alta pressão, sistemas rotor/estator, misturadores com fonte de ultrassom ou microfluidizadores são os mais utilizados na produção de emulsões. Estes sistemas requerem a utilização de uma grande quantidade de energia, necessária para promover a quebra das gotas da fase dispersa. Além disso, essas emulsões têm distribuições de tamanhos de gotas bastante polidispersas e cujo controle é mais difícil, fato que, além de afetar as propriedades físico-químicas da emulsão, pode interferir no sabor do produto final obtido (p.e. margarina, que possui aromatizantes na fase dispersa) (CHARCOSSET, 2009). Como o tamanho e uniformidade das gotículas da emulsão são de extrema importância, uma vez que influenciam a estabilidade contra a coalescência, sendo emulsões finas (i.e. com tamanho médio de gotas menores e uniforme) mais estáveis do que as emulsões grosseiras (i.e. com tamanho de gotas maiores), é importante desenvolver uma emulsão estável e monodispersa.

Nesse contexto, a emulsificação por membranas (EM) desponta como uma alternativa altamente atrativa por ser relativamente simples, por requerer uma quantidade de energia consideravelmente menor que os processos convencionais, por necessitar de menor quantidade de surfactante e por resultar em emulsões mais estáveis e com distribuição de tamanho de gotas mais estreita (emulsão mais homogênea) (CHARCOSSET, 2009).

Nos últimos 25 anos, tem havido um interesse crescente no processo de EM (JOSCELYNE & TRÄGÅRDH, 2000, GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE *et al.*, 2004; CHARCOSSET *et al.*, 2004; VAN DER GRAAF *et al.* 2005; VLADISAVLJEVIĆ & WILLIAMS, 2005), como um método alternativo com aplicações potenciais em diversas áreas, como produção de emulsões e partículas. A característica é que o tamanho das gotículas resultante é controlado principalmente pela escolha da membrana e não através da geração de turbulência, e pela escolha apropriada dos parâmetros de operação, tais como, a velocidade do escoamento tangencial, a concentração de

emulsificante e o fluxo da fase dispersa através da membrana (KATOH *et al.*, 1996; SCHRÖDER & SCHUBERT, 1999; MINE *et al.*, 1996).

Muitas pesquisas com formulações diferentes têm sido utilizadas para estudar o processo de EM. Porém as diferentes configurações experimentais existentes geram ampla variação de resultados na literatura disponível: mesmo utilizando membranas de propriedades semelhantes, os tamanhos das gotas produzidas variam bastante. Isto sugere a existência de vários outros fatores que não a simples porosidade e o tamanho de poros e que afetam o desempenho da emulsificação por membranas.

Dentro do contexto de compostos bioativos, os óleos essenciais têm sido muito utilizados no preparo de alimentos em virtude do sabor e aroma diferenciado, proporcionando o aumento da vida de prateleira do produto, inibindo o crescimento de microrganismos indesejáveis e a consequente deterioração dos alimentos (TRAJANO *et al.*, 2009). O óleo essencial de frutas cítricas contém comprovadamente compostos com propriedades terapêuticas importantes, que pode aumentar ainda mais o interesse por parte dos consumidores. Uma das grandes dificuldades tecnológicas com relação a este ingrediente é a sua preservação durante o processamento e a estocagem, pois grande parte dos componentes é sensível ao aquecimento e à oxidação. O óleo pode apresentar uso limitado para algumas aplicações pelas condições encontradas no meio. Estes óleos podem reagir com outros componentes da formulação alterando suas propriedades (GARGANO, 2007).

Entre as várias estratégias empregadas para prolongar a estabilidade dos óleos essenciais, destaca-se o microencapsulamento. Apesar da grande variedade de produtos encapsulados disponíveis no mercado de produtos farmacêuticos e cosméticos, o encapsulamento tem encontrado, até o momento, relativamente pouco espaço na indústria de alimentos. No entanto, deve-se considerar que muitos compostos de grande impacto mercadológico na indústria de alimentos, como os aromas e corantes naturais, são altamente degradáveis, perdendo suas propriedades de interesse e, conseqüentemente, seu valor de mercado.

Dessa forma, a utilização de membranas para a produção de emulsões contendo compostos bioativos hidrofóbicos consiste em uma alternativa promissora quando comparada aos processos convencionais de emulsificação. Além de proteger o ingrediente funcional da interação com outros produtos químicos ou da degradação

biológica (por exemplo, oxidação) durante o processamento, utilização e armazenamento, as emulsões permitem a adição de compostos lipofílicos (tais como óleos, vitaminas e alguns corantes) a produtos alimentícios com elevado conteúdo de água sem afetar negativamente os atributos físico-químicos e qualitativos (aparência, textura, sabor e vida de prateleira) do produto final. É uma tecnologia relativamente recente, que possui bastante potencial a ser explorado.

## 1.2 Objetivos

Esta tese de doutorado tem como objetivo principal estudar os fatores críticos envolvidos no processo de emulsificação por membranas, caracterizando-o e avaliando a sua aplicação na obtenção de emulsões contendo compostos bioativos hidrofóbicos presentes em óleos essenciais de frutas cítricas.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Estudar o desempenho de diferentes membranas na produção das emulsões;
- Estudar os aspectos básicos da EM, como a correlação das condições operacionais com o tipo de emulsão obtida e a distribuição de tamanho de gotas (DTG);
- Comparar as técnicas de EM direta e *premix* na produção de emulsões utilizando óleo de girassol;
- Obtenção de emulsões contendo compostos lipídicos bioativos, presentes no óleo essencial de cítricos.

## 1.3 Estrutura do Trabalho

Em sequência à introdução aqui apresentada, a presente tese está organizada nos capítulos seguintes. O capítulo 2, Teoria e Revisão de Literatura, apresenta uma revisão dos principais aspectos envolvidos na pesquisa. Primeiramente é apresentada a teoria sobre emulsões, métodos convencionais de preparo e fatores que interferem na sua estabilidade. Logo após são comentados os métodos de emulsificações por membranas (EM), suas vantagens e limitações, complementando com o estado da arte e uma breve revisão das principais pesquisas, invenções e tendências na área de emulsificação por

membranas ao longo dos seus aproximados 25 anos de desenvolvimento. Dando continuidade, o capítulo 3, Materiais e Métodos, relata os materiais e o método de trabalho utilizados, divididos em duas etapas: testes preliminares e testes realizados com o aparato experimental definitivo. No capítulo 4, Resultados, os resultados obtidos ao longo deste trabalho são mostrados e discutidos, desde os obtidos nos testes preliminares até os alcançados com o aparato experimental definitivo utilizando o óleo de girassol e por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com o óleo essencial de limão siciliano. As principais conclusões obtidas, juntamente com as sugestões para trabalhos futuros estão descritas no capítulo 5.

## CAPÍTULO 2 – TEORIA E REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Emulsões

As emulsões são comumente encontradas na vida cotidiana, tanto as produzidas pelo homem como as de existência natural, como o leite e o látex da borracha. Historicamente, estas emulsões naturais se prestaram como modelo para a obtenção das primeiras emulsões feitas pelo homem como variações sobre os produtos naturais, uma vez que já contêm agentes estabilizadores naturais, tais como a manteiga obtida do leite. A descoberta de que outros líquidos imiscíveis podiam ser combinados em emulsões estáveis usando emulsificantes naturais e químicos determinou o crescimento da tecnologia de emulsões, tornando-a muito utilizada na vida diária e em muitas indústrias químicas, como cosmética, alimentícia, farmacêutica e petroquímica (CHARCOSSET, 2009).

Emulsões são sistemas heterogêneos nos quais no mínimo um líquido imiscível está intimamente disperso em outro líquido na forma de gotas, com diâmetros, no geral, excedendo 0,1  $\mu\text{m}$ . A fase finamente dividida é chamada fase interna ou dispersa e a fase externa é chamada de fase contínua ou meio de dispersão. Dependendo da composição das fases, é possível ter uma emulsão óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O). Além disso, emulsões múltiplas podem ser produzidas, por exemplo, água em óleo em água (A/O/A) (BINKS *et al.*, 1998; De LUCA e DRIOLI, 2006).

De acordo com a concentração, as emulsões são classificadas em diluídas (concentração da fase dispersa  $< 0,1\%$  v/v), concentradas (concentração da fase dispersa entre 0,1 e 74% v/v), ou altamente concentradas (concentração da fase dispersa  $> 74\%$ ) (VOYUTSKY, 1978). As emulsões diluídas e concentradas exibem dinâmica interna e propriedades mecânicas completamente diferentes. Quando a emulsão é fortemente diluída, as gotas são agitadas por movimento Browniano e exibem comportamento de fluidos Newtonianos. Quando a emulsão é mais concentrada, a dinâmica interna é severamente restrita e a emulsão comporta-se como um corpo visco elástico (BIBETE *et al.*, 2002).

A produção convencional de emulsões pode ser por agitação manual (em pequena escala) ou por meio de máquinas, tais como misturadores Silverson ou moinhos coloidais (sistemas rotor/estator), cujas principais características são o elevado

cisalhamento e alta potência, e “homogeneizadores” de alta pressão (forçando uma pré emulsão sob alta pressão através de uma pequena abertura para provocar deformação e quebra das gotículas). Estes métodos funcionam rompendo-se gotículas mecanicamente e misturando-as na fase contínua. Quanto menor as gotículas da fase dispersa, maior será a força necessária para rompê-las, devido a um aumento na diferença de pressão de Laplace (BINKS *et al.*, 1998).

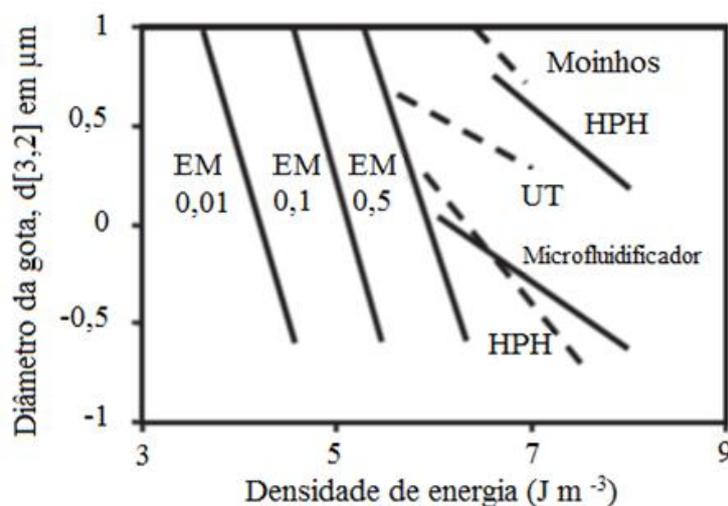
Entretanto, várias desvantagens surgem quando se produz emulsões usando tais técnicas. Em primeiro lugar, não há nenhuma garantia de que o tamanho de gota produzido por essas máquinas será pequeno, e, na prática, elas tendem a produzir emulsões com distribuição de tamanho polidispersa. A presença de gotas de tamanhos maiores dentro de uma emulsão pode levar à desestabilização desta, afetando a qualidade do produto final e tornando difícil o controle da reprodutibilidade do lote. Além disso, esses métodos mecânicos requerem grandes quantidades de energia e submetem as partículas da fase dispersa a elevadas taxas de cisalhamento e deformação térmica (CHARCOSSET *et al.*, 2004, De LUCA *et al.*, 2007, VLADISAVLJEVIĆ & WILLIAMS, 2006), que podem ter efeitos indesejáveis sobre os ingredientes sensíveis contidos na emulsão, tais como proteínas e amidos (SCHRÖDER & SCHUBERT, 1999 e CHARCOSSET *et al.* 2004).

A fim de aumentar a eficiência do processo de emulsificação, muitos métodos diferentes foram desenvolvidos e adaptados ao longo dos anos. A emulsificação usando membranas surge da ideia de que seria melhor produzir cada gotícula já no tamanho desejado, do que tentar reduzir o tamanho das gotas pré-existent para o intervalo de tamanho necessário. Isto pode ser efetuado forçando a passagem da fase dispersa para fase contínua através de um material microporoso (NAKASHIMA *et al.*, 2000; LAMBRICH & SCHUBERT, 2005).

Em comparação com alto cisalhamento exigido pelos processos convencionais de emulsificação, os sistemas de EM operam sob temperatura constante devido a condições de corte moderadas, garantindo a manutenção do calor e os ingredientes sensíveis ao cisalhamento intactos, além de fornecer altos rendimentos na encapsulação de emulsões múltiplas (DRAGOSAVAC *et al.*, 2012; SURH *et al.*, 2007 e VLADISAVLJEVIĆ & WILLIAMS, 2008).

Com o objetivo de avaliar os processos de emulsificação em termos de densidade de energia,  $E_v$  ( $J \cdot m^{-3}$ ), (que é a energia total fornecida ao sistema durante a sua emulsificação) quanto ao tamanho de gota e sua distribuição de tamanho, Schubert (1997) comparou o desempenho de diferentes tipos de equipamentos para emulsificação, ou seja, homogeneizadores de alta pressão, sistemas de rotor/estator e emulsificação por membranas. Em todos os casos, as necessidades energéticas para produzir gotas menores são elevadas. O tamanho da gota variou de  $100 \mu m$  a  $0,2 \mu m$ . No processo de emulsificação com membrana, as densidades de energia (entre  $10^3$  e  $10^6 J m^{-3}$ ) foram cerca de 100 vezes menor do que a exigida na homogeneização de alta pressão (entre  $10^5$  e  $10^8 J m^{-3}$ ) e cerca de 10 vezes menor do que os métodos de rotor/estator ( $10^5$ - $10^7 J m^{-3}$ ).

Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2004), apresentando o estado da arte sobre emulsificação por membrana, correlacionam o tamanho das gotículas com a densidade de energia para diferentes tipos de equipamentos (Figura 2.1). As necessidades energéticas são elevadas porque, como dito anteriormente, apenas uma fração da energia é usada para quebra da gotícula. Num homogeneizador de alta pressão, mais de 90% da energia fornecida é perdida e convertida em calor. O processo de emulsificação por membrana com escoamento tangencial, inventado por Nakashima *et al.* (1991) é mais eficiente, em particular para a produção de emulsão com gotículas menores do que 1 micron.



**Figura 2.1** Diâmetro da gota *versus* densidade de energia (escala log) fornecida por diferentes tipos de equipamentos. EM: emulsificação por membrana com escoamento tangencial – os números indicam a fração de fase dispersa; HPH: homogeneizador de alta pressão; UT: Ultra-Turrax (Adaptado de Gijsbertsen-Abrahamse *et al.*, 2004).

## 2.2 Estabilidade das Emulsões

Naturalmente uma emulsão é um sistema termodinamicamente instável que possui uma tendência natural a desestabilizar-se por possuir uma grande área interfacial (ROSSEAU, 2000). A instabilidade física das emulsões pode ocorrer através da dispersão, causada pelo movimento Browniano, difusão e colisão efetiva, resultando em forças atrativas entre as gotas, formação de agregados (floculação), rompimento do filme interfacial e coalescência. Paralelamente a estes fenômenos, as gotas podem flotar ou sedimentar (em função de seu tamanho). As gotículas da fase dispersa tendem a se juntar (coalescer) convertendo a emulsão em uma mistura de duas fases contínuas. Esta característica se deve ao fato que o sistema tende a minimizar sua área interfacial e, portanto, a sua energia interfacial. Esta instabilidade e a separação de uma emulsão acontecem devido a uma combinação de quatro processos principais: cremação, coalescência, floculação e envelhecimento de Ostwald (BINKS *et al.*, 1998).

Cremação e sedimentação são processos pelos quais a diferença entre as densidades das fases dispersa e contínua fazem com que as gotas da fase dispersa flitem ou afundem, respectivamente, dentro da fase contínua, sob a ação da gravidade. Isso forma uma camada de partículas da emulsão concentrada, quer no topo ou no fundo da fase contínua. Esse processo não altera o tamanho ou extensão da distribuição de tamanho das partículas da emulsão, e é completamente reversível agitando suavemente a emulsão para dispersar novamente as gotículas (BINKS *et al.*, 1998).

A coalescência é um processo irreversível de degradação da emulsão, e ocorre quando duas gotas ou mais gotículas fundem-se para formar uma única gota com um volume maior, levando à quebra da emulsão (JOSCELYNE & TRÄGÅRDH, 2000). A combinação de coalescência e cremação resultará, eventualmente, na quebra da emulsão, o que se manifesta com uma camada de fase dispersa apenas na parte superior ou inferior da emulsão, dependendo das densidades relativas (BINKS *et al.*, 1998).

A floculação é o processo de agregação de gotículas em pequenos grupos ou "flocos" quando as gotículas conservam o seu tamanho individual, sua estrutura interfacial permanece inalterada e não ocorre a coalescência. A floculação pode ser reversível ou não, dependendo da força da atração entre as gotículas que formam um floco (BINKS *et al.*, 1998). Já o envelhecimento de Ostwald ou difusão molecular é um mecanismo no

qual pequenas gotículas e a fase dispersa tenham finita solubilidade na fase contínua. As gotas pequenas são incorporadas nas maiores devido à maior pressão de Laplace no interior de gotículas menores. O efeito total é que a quantidade de gotículas menores de uma emulsão diminui e as gotículas maiores crescem, até que a emulsão seja formada, essencialmente, por uma grande gota, com a mínima área superficial possível que pode conter um volume de líquido. Este processo faz com que emulsões contendo diversos tamanhos de gota sejam menos estáveis do que emulsões monodispersas, pois numa emulsão onde coexistam gotas de diferentes tamanhos, as maiores tendem a crescer à custa das menores, desestabilizando o sistema. Assim, uma emulsão com gotas de menor tamanho e distribuição de tamanho mais uniforme, será mais estável (BINKS *et al.*, 1998; WELIN-BERGER & BERGENSTAHL, 2000).

A instabilidade das emulsões é prejudicial para a vida de prateleira dos produtos, pois afeta o sabor, a aparência e a qualidade de produtos emulsionados. Mesmo a simples cremeação, embora não mude a forma do produto, pode ter um efeito prejudicial sobre a percepção do produto para o consumidor, como alteração na aparência de um líquido na garrafa em uma prateleira de supermercado.

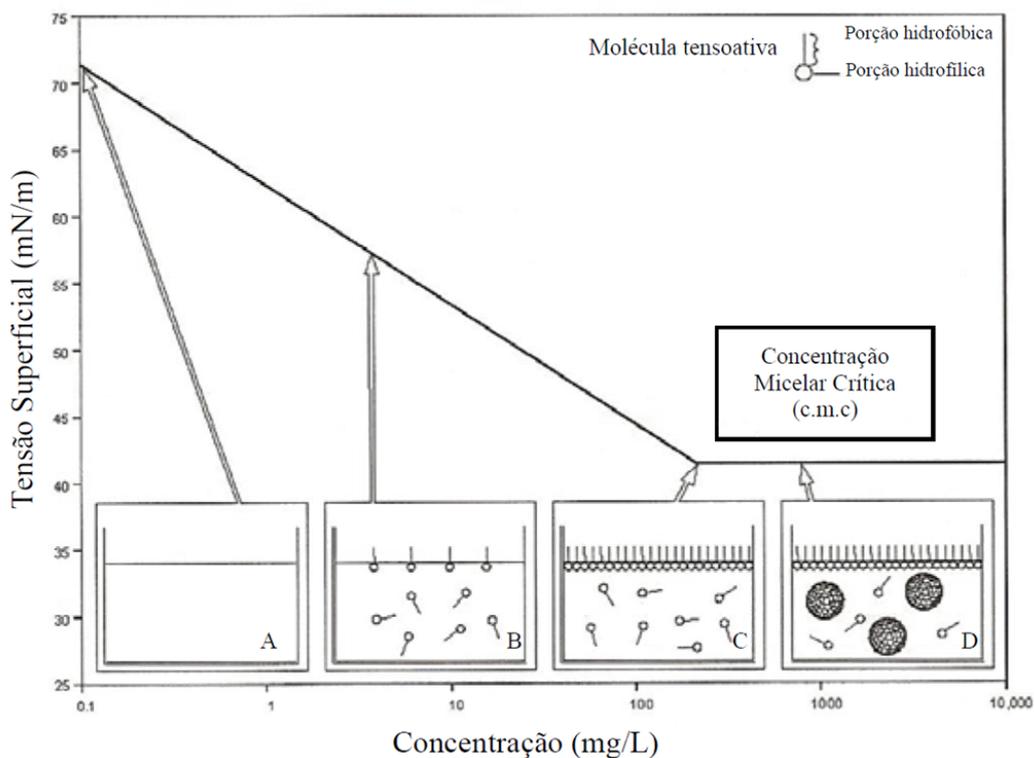
### **2.3 Agentes Emulsificantes**

Para evitar a coalescência da fase dispersa, que pode ocorrer durante a emulsificação ou posteriormente, a emulsão é geralmente estabilizada por surfactantes ou emulsificantes, que são substâncias químicas (ou uma mistura de substâncias) que ocupam a interface entre as fases de água e de óleo, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a dispersão e emulsificação das gotas (LAMBRICH & SCHUBERT, 2005).

Um emulsificante ou surfactante é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades interfaciais ou superficiais de um líquido. Estes compostos são anfifílicos, ou seja, constituídos por grupos, com características de solubilidade opostas na sua estrutura molecular. Em todas as moléculas de emulsificantes há um grupo polar que possui afinidade pela água, e também por outros compostos polares, denominado grupo hidrofílico. Na mesma molécula há também o chamado grupo hidrofóbico, que pela sua natureza apolar, não possui afinidade com a água, mas sim por substâncias apolares. A porção apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica, catiônica ou anfotérica) ou não iônica. Em

função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre as fases fluidas com diferentes graus de polaridade (O/A e A/O). A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces reduz a tensão interfacial e evita ou retarda a coalescência e a floculação. Estas propriedades fazem os emulsificantes serem adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade molhante, capacidade espumante, solubilização e dispersão de fases (NITSCHKE & PASTORE, 2002). Shaw (1975) explica que os agentes emulsificantes formam um filme interfacial ao redor das gotas da fase dispersa e dependendo da natureza do agente emulsificante, favorecem a estabilidade da emulsão.

Quando um emulsificante é adicionado à água suas moléculas tentam se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água: os grupos polares ficam na solução aquosa e os grupos apolares ficam na interface água-ar, minimizando o contato com a água, ou formam agregados (micelas), onde a parte apolar é voltada para o interior do agregado (Figura 2.2). A formação das micelas ocorre a partir de uma determinada concentração, chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC), que é uma propriedade intrínseca e característica do emulsificante. Após a CMC, as micelas ficam dispersas em toda a solução, não apresentando efeito sobre a tensão superficial da água. A efetividade do emulsificante em reduzir a tensão interfacial pode ser medida pela redução da tensão superficial, alcançada na CMC (BECHER, 2001).



**Figura 2.2** Esquema do comportamento do emulsificante na superfície e no seio da solução aquosa em função da tensão superficial, indicando a CMC (Adaptado de Santos *et al.* 2007).

Em 1949, Griffin introduziu o método do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) para a escolha do emulsificante adequado no preparo da emulsão desejada (A/O ou O/A). Assim, a solubilidade de todo agente emulsificante se caracteriza por seu balanço hidrofílico-lipofílico (BHL). Este índice, baseado em considerações semi-empíricas, permite estimar a hidrofiliicidade do agente emulsificante, a partir de proporções relativas às partes hidro- e lipofílicas. O cálculo do BHL é feito da seguinte maneira:

$$\text{BHL} = 20 * \frac{M_h}{M} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde  $M_h$  é a massa molar da porção hidrofílica da molécula e  $M$  é a massa molar da molécula inteira, dando um resultado em uma escala arbitrária de 0 a 20, que pode ser visualizado na Tabela 2.1. Um valor de 0 corresponde a uma molécula totalmente hidrofóbica, enquanto que um valor de 20 corresponde a uma molécula feita integralmente de componentes hidrofílicos. Apesar de sua natureza empírica, ele nos dá sugestões diretas para a escolha, na prática, de um emulsificante ótimo.

**Tabela 2.1** Correlações para aplicação de emulsificantes

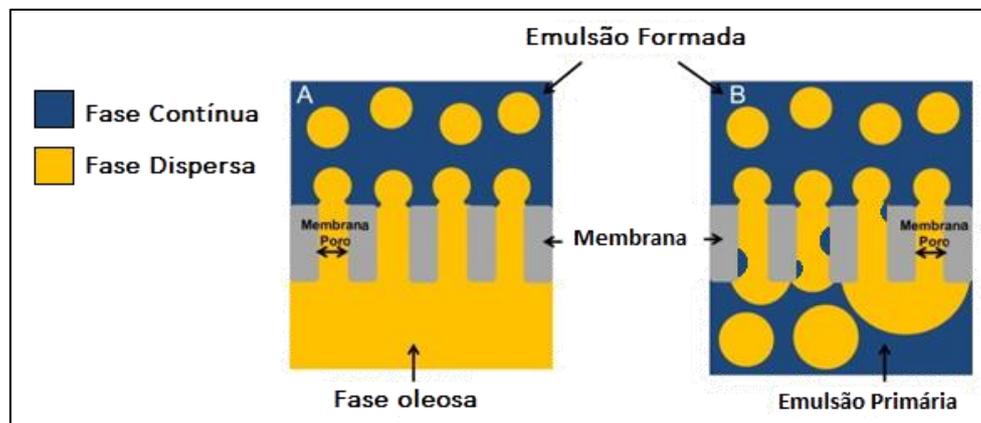
Escala BHL	Aplicação
4 - 6	Emulsificantes A/O
7 - 9	Agentes umidificantes
8 - 18	Emulsificantes O/A
13 - 15	Detergentes
10 - 18	Solubilizantes

Fonte: ICI AMERICAN INC

Exemplos de emulsificantes de grau alimentício comumente usados incluem: Tween 20 (polioxietileno (20) monolaurato de sorbitano), Tween 80 (polioxietileno (80) monolaurato de sorbitano) que são emulsificantes não iônicos e SDS (Dodecil sulfato sódico), emulsificante aniônico.

#### 2.4 Emulsificação por Membranas (EM)

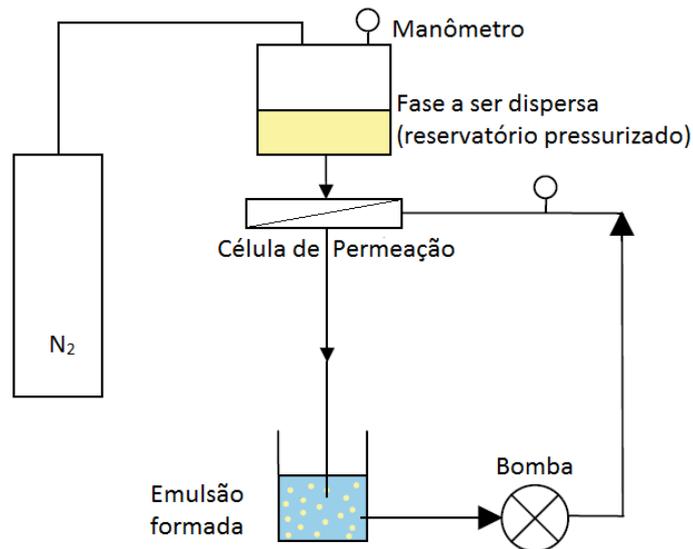
A tecnologia de emulsificação por membranas tem recebido crescente interesse na literatura dos últimos 25 anos como um método alternativo para a produção de emulsões e partículas e pode ser realizada por dois métodos distintos: emulsificação direta ou emulsificação *premix*. Na emulsificação direta, a fase dispersa permeia através da membrana até a fase contínua, na qual se formam as gotas (Figura 2.3A).



**Figura 2.3** Princípio da formação de emulsões por emulsificação direta (A) e emulsificação *premix* (B) (adaptado de PIACENTINI *et al.*, 2014).

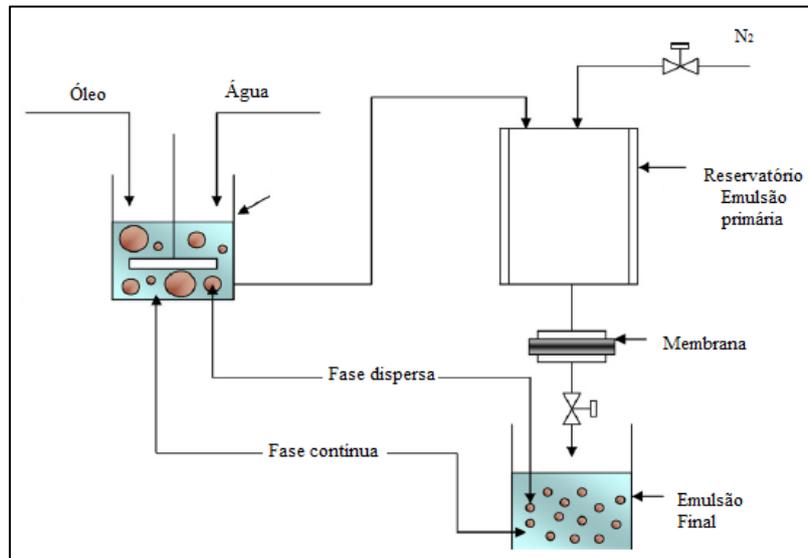
O tamanho das gotas resultantes, utilizando essa técnica, é controlado principalmente pelo tipo de membrana, pelo fluxo das fases contínua e dispersa e pela pressão aplicada à membrana, em contraste ao tradicional modo de promover uma turbulência para dispersar em gotas a fase dispersa na contínua. Dentre as vantagens da emulsificação direta por membrana, destacam-se as baixas taxas de cisalhamento, baixo consumo de energia, tamanho de gotas uniforme e facilidade de aumento de escala (VAN DER

GRAAF *et al.*, 2004). No entanto, apresenta como limitações o baixo fluxo da fase dispersa através de membranas convencionalmente utilizadas (microporosas de vidro ou cerâmicas, que possuem resistência elevada), necessitando conseqüentemente de recirculação para aumento da fase dispersa), e de uma área de membrana muito grande, o que torna esta tecnologia bastante cara para aplicações em larga escala (NAZIR *et al.*, 2010). A Figura 2.4 mostra um esquema típico do sistema de EM direta.



**Figura 2.4** Esquema típico de EM direta (adaptado de CHARCOSSET, 2009).

No caso da emulsificação *premix* (Figura 2.3B), prepara-se uma emulsão primária pelo método convencional (podendo ser uma simples agitação mecânica), que é, em seguida, forçada a permear através de uma membrana microporosa, o que pode promover a redução do tamanho das gotas da fase dispersa. Normalmente essa técnica é realizada em ciclos, que são sucessivas passagens pela membrana, com a finalidade de reduzir cada vez mais o tamanho das gotas. Um diagrama esquemático típico de um sistema de EM *premix* de pequena escala pode ser visto na Figura 2.5.



**Figura 2.5** Processo de emulsificação *premix* (adaptado de TRENTIN *et al.*, 2010).

De acordo com Nazir *et al.* (2010) e Vladisavljević *et al.* (2004a), a emulsificação *premix* apresenta algumas vantagens com relação à emulsificação direta, tais como: os fluxos de permeado da primeira costumam ser uma ou duas ordens de magnitude superiores aos da segunda, as instalações experimentais são em geral mais simples e de mais fácil controle e os custos energéticos são menores. No entanto, nem sempre a emulsão desejada é produzida em apenas uma passagem, sendo necessária o processamento em vários ciclos, para um melhor controle da distribuição do tamanho das gotas (CHARCOSSET *et al.*, 2004). Segundo Van der Zwan *et al.* (2008), o principal obstáculo da emulsificação *premix* é a incrustação que pode ocorrer na superfície e nos poros da membrana, reduzindo consideravelmente o fluxo de permeado e podendo se tornar um problema grave, dependendo da formulação da emulsão.

Entre as vantagens do processo de emulsificação por membrana, estão (PIACENTINI *et al.*, 2014):

- (i) Produção de gotas uniformes;
- (ii) Controle do tamanho das gotas pela seleção adequada do tamanho de poro da membrana;
- (iii) Baixa tensão de cisalhamento;
- (iv) Redução de energia necessária;
- (v) Alta flexibilidade para o uso em plantas industriais;
- (vi) Operação em condições brandas sobre uma variedade de escalas;

- (vii) Precisa, seletiva e flexível fabricação de diferentes tipos de partículas, tais como emulsões simples e múltiplas, microesferas, lipossomas, entre outros.

#### 2.4.1 Primórdios do Processo

A técnica de emulsificação por membranas foi proposta pela primeira vez por Tadao Nakashima, em 1988, em uma reunião da Sociedade de Engenharia Química do Japão (NAKASHIMA *et al.*, 2000). Nakashima tinha patenteado recentemente um método de produção de vidro poroso com distribuição de tamanho de poro estreita, usando uma cinza vulcânica japonesa que ocorre naturalmente, chamada Shirasu. Este vidro é conhecido como Vidro Poroso Shirasu, ou SPG (NAKASHIMA *et al.*, 1987). A aplicação de membranas feitas a partir deste vidro, cujos poros apresentam estrutura bem definida e estreita distribuição de tamanho, na produção de emulsões foi apresentada durante a 2ª Conferência Internacional sobre Membranas Inorgânicas, em Montpellier na França, em 1991 (KATOH *et al.*, 1996; MINE *et al.*, 1996). O sistema para a produção de emulsões utilizando estas membranas microporosas de vidro estava subsequentemente patenteado por Nakashima *et al.*, em 1994. Este sistema foi descrito como sendo capaz de produzir gotículas com diâmetro variando entre 0,3 µm e 40 µm. A patente ressalta que, para atingir a produção de emulsão, uma pressão mínima através da membrana deve ser alcançada para forçar a fase dispersa através dos poros, conhecida como pressão crítica,  $P_c$  (Pa), e é dada pela equação de Young-Laplace:

$$P_c = \frac{4\gamma_{OA} \cos \theta}{d_p} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde  $\gamma_{OA}$  é a tensão interfacial em ( $\text{Nm}^{-1}$ ),  $\theta$  é o ângulo de contato entre fase dispersa e a superfície da membrana, e  $d_p$  é o diâmetro médio dos poros da membrana. Esta é, essencialmente, a equação para pressão capilar. O autor também especifica que a pressão aplicada na alimentação da membrana deve ser entre 1-10 vezes a pressão crítica e que existe uma correlação direta do tamanho médio das gotículas da emulsão produzida sob estas condições com o tamanho médio dos poros da membrana, sendo o diâmetro das gotículas produzidas igual a 3-8 vezes o diâmetro dos poros da membrana utilizada.

As pesquisas e aplicações do processo de emulsificação por membranas, usando membranas SPG, avançaram no Japão, na produção de emulsões alimentícias. O

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Indústria Alimentícia Morinaga Milk começou a desenvolver produtos utilizando emulsificação por membranas (KATOH *et al.*, 1996) baseado na obra de Nakashima *et al.* (1991). O foco da pesquisa foi o aumento do fluxo da fase dispersa, para tornar o processo viável para aplicação na indústria. Os autores também relataram o sucesso na obtenção de produtos com baixo teor de gordura (25% em peso) e sem conservantes. Os resultados mostraram que durante a produção das emulsões, o diâmetro das gotículas produzidas dependia exclusivamente do diâmetro dos poros da membrana, e os resultados apresentados indicaram que a alteração no óleo gerou muito pouca diferença no diâmetro das gotas, sendo cerca de cinco vezes maior do que o diâmetro dos poros. Em seu estudo, Katoh *et al.* (1996) verificaram que a mudança nos parâmetros do processo, tais como o volume de fase dispersa, tinham pouco ou nenhum efeito sobre o diâmetro da gotícula resultante. A pressão também mostrou ter pouco efeito sobre o tamanho das gotas, um aumento suave do tamanho das gotículas foi observado quando se aumentou drasticamente a pressão; em contrapartida, o fluxo permeado aumentou progressivamente com o aumento da pressão.

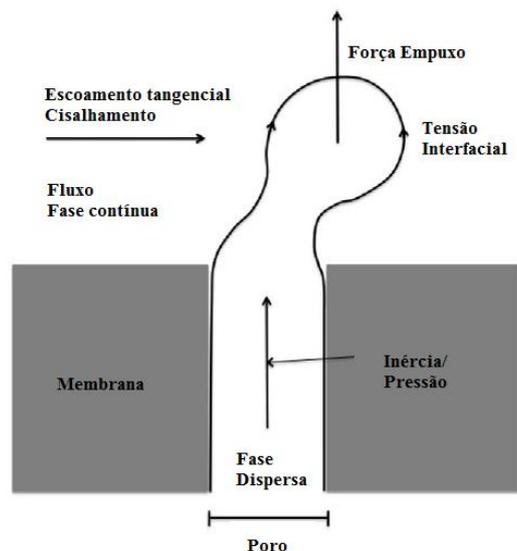
A constatação de que o diâmetro das gotas da emulsão era altamente dependente do diâmetro dos poros da membrana, e, por conseguinte, a distribuição de tamanho de partículas dependente da distribuição de tamanho dos poros na membrana, foi ainda indicada mais tarde, quando, em 1996, Mine *et al.* publicaram resultados do experimento utilizando membranas para fazer emulsões estabilizadas por fosfolípidos de gema de ovo, apresentando uma relação entre diâmetro de gotas e de poros da membrana de 3,18. Os resultados indicaram um aumento na estabilidade das emulsões obtidas (ambas as emulsões simples e duplas) com emulsificação por membrana, o que é atribuído à faixa de distribuição de tamanho estreita quando comparado com técnicas tradicionais de emulsificação.

Durante os últimos anos do século XX, houve um aumento no interesse na emergente técnica de emulsificação por membranas. Com o crescente interesse da sociedade por um estilo de vida saudável e socialmente mais responsável, as tendências para produtos com teor de gordura reduzido, mais naturais e com menos aditivos químicos sem comprometer o sabor e a qualidade dos mesmos e as técnicas de produção com gastos energéticos menores começaram a se tornar ingredientes cada vez mais desejáveis,

tornando-se o foco de grande parte das pesquisas. A emulsificação por membranas surgia como uma solução viável para atingir algumas dessas metas.

Em 1998, um artigo publicado por pesquisadores da Universidade de Exeter, na Inglaterra (PENG & WILLIAMS, 1998), começou a reunir ideias e pesquisas feitas até então com emulsificação por membranas e elaboraram os possíveis mecanismos para os resultados experimentais de estudos anteriores. Esse estudo foi publicado em duas partes, a primeira concentrando-se na formação das gotículas de forma isolada a partir de um único poro (capilar), e o segundo na aplicação das técnicas de emulsificação por membranas voltadas à produção industrial. A primeira parte do estudo é baseada em estudos por meio de vídeo de alta velocidade de um poro único, usando um tubo capilar de vidro. Para testar este sistema, as emulsões foram produzidas usando uma formulação sintética de cosmético contendo água e conservantes como fase contínua, e óleo mineral, como fase dispersa. O estudo, ao examinar as forças que atuam na formação das gotas, sugere relações entre os diferentes parâmetros de operação e o tamanho final das gotas, bem como parâmetros dependentes, tais como o fluxo da fase dispersa.

Peng & Williams (1998), utilizando um método semelhante ao proposto por Nakashima (1994) para calcular a pressão crítica necessária para formação das gotículas (descrito anteriormente na Eq. 2.2), afirmam que o diâmetro médio da gotícula é de 2,5 a 8 vezes maior que o diâmetro médio de poros, dependendo das condições de processo. Os resultados mostram que o tamanho final das gotículas é afetado por duas etapas; o crescimento da gotícula no poro e o desprendimento da gotícula deste poro. Os autores sugerem que, como ambas as etapas são dependentes das forças aplicadas à gota, simplificarmente, examinando as quatro forças considerou-se como mais críticos: o arraste causado pelo escoamento tangencial da fase contínua; a tensão interfacial entre as duas fases; o empuxo da fase dispersa e a inércia do transporte da fase dispersa através do poro, como descrito na Figura 2.6.



**Figura 2.6** Forças que atuam sobre as gotículas durante a emulsificação por membranas (Adaptado HANCOCKS *et al.*, 2013).

Os autores (PENG & WILLIAMS, 1998) concluíram que o tamanho dos poros e a velocidade do escoamento tangencial foram os fatores chave na determinação do tamanho de gota, e que a pressão aplicada à membrana tinha um efeito limitado. Por fim, os autores afirmaram que a formação de gotículas sob as condições testadas é previsível e controlada, e que os resultados mostram que a concepção de um processo industrial é possível.

A segunda parte do estudo anterior de WILLIAMS *et al.* (1998) mostra dados de uma pesquisa sobre emulsificação por membranas com escoamento tangencial em escala piloto, usando membranas cerâmicas. Os resultados da influência da pressão mostram que, para manter as gotas em estreita faixa de tamanho, deve-se operar na faixa de pressão aplicada à membrana compreendida entre 2 a 10 vezes mais elevada que a pressão crítica. Porém, se a maior pressão utilizável for excedida, a fase dispersa será forçada a passar pelos poros como um jato e formará gotas maiores com distribuição de tamanhos polidispersa. Considerava-se o diâmetro de poro da membrana como o principal fator responsável pelo diâmetro da gota. No entanto, verificou-se que a redução do diâmetro das gotículas produzidas poderia ser controlada com o aumento da velocidade de escoamento tangencial da fase contínua. Os autores também relataram que o consumo energético para o processo de emulsificação por membrana em modo semi-contínuo comparado com a emulsificação em um sistema de típico de rotor/estator e em um sistema de homogeneização a pressão elevada foi favoravelmente menor. A

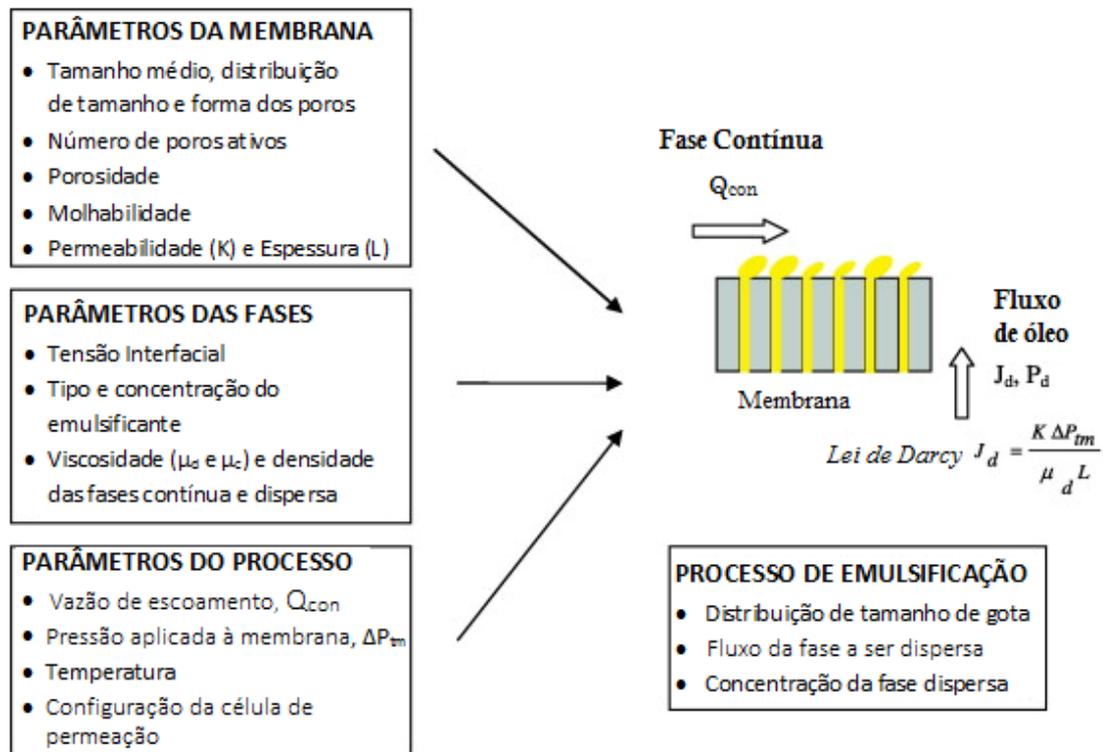
ideia de que a pré-mistura da emulsão pode aumentar o fluxo da fase dispersa através da membrana também foi sugerida.

A reprodutibilidade da técnica de emulsificação por membrana foi enfatizada, juntamente com o controle sobre o produto, e foi sugerido que o aumento de escala não deve ser um problema para a emulsificação por membrana, uma vez que o sistema pode ser paralelizado com módulos, sendo essencialmente similar ao dispositivo de escala piloto descrito nas experiências (WILLIAMS *et al.*, 1998).

#### **2.4.2 Fatores que afetam o processo**

Muitas formulações diferentes têm sido utilizadas para estudar o processo de emulsificação por membrana e muitos tamanhos diferentes de gotas têm sido obtidos a partir de diferentes tipos de membrana. As diferentes configurações experimentais existentes geram variação dos resultados na literatura disponível, com produção de gotículas por diferentes estudos variando bastante, utilizando membranas semelhantes. Isto sugere a existência de alguns fatores mais críticos que afetam o desempenho da emulsificação por membranas. Entre eles, a formulação tem um grande efeito sobre a emulsão a ser produzida, embora os efeitos de fatores precisos, tais como a viscosidade, também variem entre os estudos (KATOH *et al.*, 1996; PENG & WILLIAMS, 1998).

De acordo com a literatura estudada, os principais fatores que influenciam a emulsificação por membrana são: parâmetros da membrana, parâmetros das fases e parâmetros de processo. Estes parâmetros significativos para o processo de emulsificação (distribuição de tamanho de gotícula, fluxo da fase dispersa, concentração da fase dispersa) estão resumidos na Figura 2.7.



**Figura 2.7** Os principais parâmetros que influenciam a emulsificação por membranas (Adaptado de CHARCOSSET, 2009).

### 2.4.2.1 Propriedades da Membrana

A membrana mais comumente utilizada na preparação de emulsões é a de vidro poroso Shirasu (SPG) (Ise Chemical Co, Japão), desenvolvido por Nakashima *et al.* (1991). A membrana SPG é caracterizada por microporos cilíndricos uniformes e interligados, com uma ampla faixa de tamanhos médios de poros disponíveis (0,05-30  $\mu\text{m}$ ) e uma porosidade elevada (50-60%). A molhabilidade da superfície pode ser modificada por reação com silanos orgânicos. Além da utilização de membranas de SPG, emulsões O/A foram preparadas com sucesso utilizando membranas de microfiltração comerciais: cerâmicas de óxido de alumínio (Schröder e Schubert, 1999), cerâmicas de  $\alpha$ -alumina e zircônia (JOSCELYNE E TRÄGÅRDH, 1999) e membranas de politetrafluoretileno (PTFE) (YAMAZAKI *et al.*, 2002), membranas macroporosas de sílica de vidro também foram sintetizadas especificamente para aplicações em emulsificação (FUCHIGAMI & TOKI, 2000). Emulsões A/O foram preparadas com sucesso usando membranas SPG hidrofóbicas e hidrofílicas pré-tratadas (KANDORI *et al.*, 1991), fibras ocas de polipropileno (PP) (VLADISAVLJEVIĆ *et al.*, 2002) e membranas de politetrafluoretileno (PTFE) (SUZUKI *et al.*, 1998).

Vários autores mostraram que o diâmetro médio das gotículas,  $d_g$ , aumenta com o diâmetro médio dos poros da membrana,  $d_p$ , através de uma relação linear, para determinadas condições de funcionamento:

$$d_g = c * d_p \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde  $c$  é uma constante. Para membranas SPG, os valores de  $c$  ficam tipicamente na faixa de 2 a 10. Esta ampla faixa foi explicada por diferenças nas condições de operação e pelo tipo de membrana SPG utilizada (OMI, 1996).

Apesar de diversos estudos afirmarem que o diâmetro da gota varia linearmente com o diâmetro do poro da membrana, foram feitas buscas na literatura, apresentadas nas Tabelas 2.2 e 2.3, que mostram elevada dispersão dos valores, conforme mencionado anteriormente. Isto indica que existem outros fatores que influenciam o processo de emulsificação por membrana que ainda não foram totalmente consolidados.

**Tabela 2.2** Correlações entre os diâmetros da gota e do poro da membrana para processos de EM *Premix*.

<b>Tipo de Membrana</b>	<b><math>d_{\text{poro}}(\mu\text{m})</math></b>	<b><math>d_{\text{gota}}/d_{\text{poro}}</math></b>	<b>Autor</b>
<b>SPG</b>	2,7 - 4,2	1,4 - 2,1	Suzuki, Shuto et Hagura, 1996
<b>PTFE</b>	1,0	2,0 - 4,1	Suzuki, Fujiki et Hagura, 1998
<b>PTFE</b>	1,0	2,8 - 4,0	Suzuki, Hayakawa et Hagura, 1999
<b>SPG</b>	10,7	0,4 - 1,2	Vladisavljević <i>et al.</i> , 2004b
<b>Acetato de Celulose</b>	0,2	3,5	Shima <i>et al.</i> , 2004
	0,45	1,5	
	0,8	2,4	
	3,0	1,0	
<b>SPG</b>	5,4 - 20,3	1,3 - 0,7	Vladisavljević <i>et al.</i> , 2006a
<b>SPG</b>	8,0	0,5 - 0,9 <sup>i</sup> 0,8 - 1,1 <sup>ii</sup>	Vladisavljević <i>et al.</i> , 2006b
<b>SPG</b>	8,0	0,2 - 0,3	Surh <i>et al.</i> , 2007
<b>Micropeneiras de Ni</b>	13,2	0,4	Nazir, Schroën et Boom, 2011
<b>SPG</b>	0,9	0,12	Laouini, Fessi et Charcosset, 2012

PTFE (politetrafluoretileno). i, refere-se à formulação da emulsão usando SDS como emulsificante, enquanto ii, utiliza Tween20. Ni (Níquel)

**Tabela 2.3** Correlações entre os diâmetros da gota e do poro da membrana para processos de EM direta.

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>d<sub>poro</sub> (µm)</b>	<b>d<sub>gota</sub>/d<sub>poro</sub></b>	<b>Autor</b>
SPG tubular	1 - 2,9	6,59	Yuyama <i>et al.</i> , 2000
SPG tubular	15	2,00	Yasuno <i>et al.</i> , 2002
SPG tubular	3,2	3,96	Christov <i>et al.</i> , 2002
SPG tubular	0,4 - 6,6	3,50	Vladisavljević <i>et al.</i> , 2004a
Cerâmica	0,5 - 1,4	2,75	
SPG tubular	1,8 - 11,1	2,98 - 3,24	Cheng <i>et al.</i> , 2006
SPG tubular assimétrica	4,7	0,47	Kukizaki & Goto, 2007
SPG plana	3,0 - 9,8	3,34	Kukizaki, 2009
SPG tubular	4,8	2,58	Gutiérrez <i>et al.</i> , 2009
SPG tubular	0,2 - 1,0	0,11 - 0,76	D'ória <i>et al.</i> , 2009

Emulsões monodispersas podem ser produzidas, se a distribuição do tamanho dos poros da membrana for suficientemente estreita. Utilizando membranas SPG com tamanho de poro médio entre 0,4 e 6,6 µm, Vladisavljević *et al.* (2004a) observaram que a distribuição do tamanho de gotas obtida foi menor do que a relatada para as membranas cerâmicas.

Assim como o tamanho médio dos poros, o ângulo de contato também foi mencionado por Gijbetsen-Abrahamse e colaboradores (2004) como uma importante característica da membrana que afeta o tamanho médio e distribuição de tamanho das gotas. Os autores afirmam que o ângulo de contato deve ser o menor possível, uma vez que a membrana deve ser umedecida pela fase contínua para se obter gotículas da fase dispersa. As membranas que não são completamente molhadas pela fase contínua, muitas vezes formam emulsões com elevado grau de dispersão e tamanho médio de gota maior. Além disso, uma membrana que é umedecida pela fase dispersa pode resultar em inversão de fases. Dependendo da formulação, esta inversão pode ocasionar a demulsificação (separação de fases) ou, num número limitado de casos, a inversão de fases (ZHOU *et al.*, 2009).

A porosidade da superfície da membrana também é um parâmetro importante para o processo de emulsificação por membrana, pois determina a distância entre os dois poros adjacentes (WILLIAMS *et al.*, 1998). Esta distância é crítica para assegurar que duas gotículas adjacentes não se formem suficientemente perto, impedindo o contato entre elas, que pode levar a coalescência. Abrahamse *et al.* (2001) simularam a formação da

gota de óleo em um poro cilíndrico com diâmetro de 5  $\mu\text{m}$ , usando dinâmica de fluidos computacional (CFD) e, de acordo com os resultados obtidos e supondo que as gotículas crescem simultaneamente, concluíram que a distância entre os poros vizinhos deve ser aproximadamente 10 vezes o diâmetro dos poros para evitar a coalescência das gotículas que crescem em poros vizinhos. Por conseguinte, a porosidade de uma membrana para a emulsificação deve ser baixa. No entanto, uma porosidade baixa tem o efeito de reduzir o fluxo da fase dispersa.

#### **2.4.2.2 Propriedades das Fases**

A influência dos tipos de emulsificantes no processo de emulsificação de membrana foi estudada por vários autores (KANDORI *et al.*, 1991; SCHRÖDER *et al.*, 1998; SCHRÖDER & SCHUBERT, 1999; YUYAMA *et al.*, 2000). Os emulsificantes desempenham dois papéis importantes na formação de uma emulsão: i) redução da tensão interfacial entre óleo e água, facilitando a distribuição das gotículas e, no caso das membranas, diminuindo a pressão mínima de emulsificação; ii) estabilização das gotas contra a coalescência. Schröder *et al.* (1998) e Schröder & Schubert (1999) mostraram a influência do tipo de emulsificante utilizado no tamanho das gotículas. O diâmetro das gotículas estabilizadas com Tween 20 é aproximadamente duas vezes maior do que quando estabilizadas com SDS, de acordo com a relação de equilíbrio das tensões interfaciais. Estes autores sugerem que a tensão interfacial é uma das principais forças que atuam na formação das gotículas durante o processo de emulsificação por membrana.

A viscosidade da fase dispersa também tem um efeito importante sobre o desempenho do processo de emulsificação por membrana. De acordo com a lei de Darcy, que pode ser vista na Figura 2.4, o fluxo da fase dispersa é inversamente proporcional à viscosidade desta fase, ou seja, quando a viscosidade for elevada, o fluxo será baixo e, como consequência, o diâmetro das gotículas será grande em comparação com o diâmetro médio dos poros.

#### **2.4.2.3 Parâmetros de Processo**

O escoamento da fase contínua exerce influência sobre o desprendimento das gotas dos poros na superfície da membrana. O parâmetro característico desse escoamento é a velocidade deste escoamento tangencial ou a tensão de cisalhamento. Estudos mostram

que o tamanho das gotículas diminui à medida que a tensão de cisalhamento aumenta e que a influência é maior para pequenas tensões de cisalhamento (KATOH *et al.*, 1996; WILLIAMS *et al.*, 1998; JOSCELYNE TRÄGÅRDH, 1999; SCHERZE *et al.*, 1999 e KOBAYASHI *et al.*, 2002). O efeito da tensão de cisalhamento na redução do tamanho das gotículas é dependente do tamanho de poros da membrana, sendo mais eficaz para tamanhos de poro menores (SCHRÖDER & SCHUBERT, 1999).

O processo de emulsificação por membrana utiliza como força motriz a diferença de pressão aplicada à membrana para forçar a permeação da fase dispersa através da membrana para a fase contínua. A diferença de pressão aplicada à membrana,  $\Delta P_{tm}$ , é definida como a diferença entre a pressão da fase a ser dispersa,  $P_d$ , e a pressão média na fase contínua:

$$\Delta P_{tm} = P_d - \frac{(P_{c,in} + P_{c,out})}{2} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Onde  $P_{c, in}$  e  $P_{c, out}$  são, respectivamente, as pressões da fase contínua na entrada e na saída da célula com a membrana. A pressão aplicada à membrana necessária para forçar o fluxo da fase dispersa pode ser calculada a partir da pressão capilar, descrita anteriormente (Eq. 2.2), assumindo que os poros são cilindros ideais. Porém, a pressão aplicada à membrana deve ser maior do que a pressão capilar, prevista na Equação 2.2, devido à existência de tortuosidades nos poros, poros irregulares e efeitos significativos de molhabilidade da superfície da membrana (WILLIAMS *et al.*, 1998). O fluxo da fase dispersa,  $J_d$ , está relacionado com a diferença de pressão aplicada à membrana de acordo com a lei de Darcy, vista anteriormente na Figura 2.4.

O aumento da pressão aplicada à membrana aumenta o fluxo da fase dispersa através da membrana, de acordo com a lei de Darcy. Com fluxos elevados, o tamanho médio das gotículas e a distribuição de tamanho tendem a aumentar devido ao aumento da coalescência das gotículas na superfície da membrana. Por conseguinte, um aumento no fluxo pode ser feito às custas da alteração na distribuição do tamanho das gotículas. O efeito da pressão aplicada à membrana é dependente das condições de operação, tais como velocidade de escoamento e do tipo de emulsificante (SCHRÖDER *et al.*, 1998; SCHRÖDER & SCHUBERT, 1999; KATOH *et al.*, 1996; SCHERZE *et al.*, 1999; YUYAMA *et al.*, 2000).

### 2.4.3 Recentes avanços nas Pesquisas

Joscelyne & Trägårdh (2000) e Charchosset *et al.* (2004) revisaram os estudos experimentais que se concentram principalmente em pesquisas sobre os parâmetros que afetam o processo de EM, como: tipo de membrana, tamanho médio dos poros e porosidade, tensão de cisalhamento, pressão aplicada à membrana, emulsificante e a aplicação da emulsificação por membrana tanto em pequena escala como escala industrial. Outros estudos focados em aspectos específicos relacionados ao processo, como EM com escoamento tangencial da fase contínua (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE *et al.*, 2004), EM *premix* (NAZIR *et al.*, 2010), produção de materiais particulados, sólidos consistentes e de sólidos estruturados (VLADISAVLJEVIĆ & WILLIAMS, 2005; PIACENTINI *et al.*, 2014) e emulsões duplas (VAN DER GRAAF *et al.*, 2005) também foram desenvolvidos. Vladislavljević (2015) desenvolveu um trabalho sobre a visão geral do processo de EM para produção de micropartículas estruturadas com propriedades para aplicações específicas e concluíram que as emulsões obtidas por membranas microporosas podem ser utilizadas como modelos ou precursores para a produção de micropartículas estruturadas e que o sucesso no encapsulamento e a eficiência de carga de materiais encapsulados podem ser conseguidos devido às condições hidrodinâmicas suaves utilizadas. O autor afirma que as gotículas geradas no processo de emulsificação por membrana podem ser transformadas em partículas sólidas através da combinação com diferentes processos químicos e físico-químicos após a etapa de emulsificação, tal como polimerização (suspensão, mini-emulsão, interfacial, e *in situ*), gelificação ionotrópica, separação interna de fases, spray drying, processamento solido-gel, entre outros. Vladislavljević (2015) destaca ainda, que as vantagens da síntese de partículas com controle de tamanho e uniformidade utilizando a técnica de emulsificação por membrana ocorrem devido ao baixo cisalhamento durante a obtenção de gotículas, com métodos versáteis de geração de cisalhamento sobre a superfície da membrana e uma vasta gama de membranas com diferentes geometrias de poro, estrutura interna, e propriedades de superfície.

A aplicação do processo em áreas específicas, como a indústria alimentícia (CHARCOSSET, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2005; DALGLEISH, 2006), e a entrega de drogas via emulsões preparadas por EM (NAKASHIMA *et al.*, 2000; LIU *et al.*, 2011) também foram revisadas. Em um outro estudo recente, Laouini *et al.* (2012)

estudaram a produção de nanoemulsão carregada com vitamina E, que pode ser um transportador de fármaco conveniente para ser usado no direcionamento aos pulmões. Os autores avaliaram a técnica de EM e a influência dos parâmetros de processo (pressão aplicada à membrana e fluxo da fase contínua) sobre as características da nanoemulsão, usando membrana SPG de 0,9  $\mu\text{m}$ . A vitamina E foi encapsulada com sucesso dentro da nanoemulsão com alta eficiência de retenção ( $99,7 \pm 0,4\%$ ). Os resultados confirmaram a robustez da técnica de EM como rápida, simples e confiável.

Li *et al.* (2016) desenvolveram um estudo sobre a obtenção de cápsulas de amido com liberação controlada de avermectina (pesticida insolúvel em água) utilizando a técnica de emulsificação por membranas *premix*. Os autores obtiveram com sucesso micropartículas uniformes de amido, que são portadores eficazes e ambientalmente amigáveis para liberação controlada de pesticidas, utilizando membrana SPG 2,5 $\mu\text{m}$  e concluíram que a técnica é ajustável, fácil, altamente reprodutível e que oferece altos rendimentos.

Vladislavljević *et al.* (2012) descreveram a produção de gotículas uniformes não só com membrana, mas também por microcanais e dispositivos microfluídicos de emulsificação. Em uma recente revisão, Spyropoulos *et al.* (2014a) concentraram-se nas vantagens e limitações de uma variedade de técnicas usando novos materiais de engenharia e membranas. Atenção especial aos modelos desenvolvidos para prever o tamanho das gotas, comportamento e outros fenômenos envolvidos no processo de emulsificação de membrana foram revistos (SPYROPOULOS *et al.*, 2014b; GIORNO *et al.*, 2009).

Zawala *et al.* (2015) apresentaram um modelo hidrodinâmico simplificado para prever o tamanho da gota sob efeito da intensidade do escoamento tangencial, baseado na tensão interfacial, flutuabilidade e forças hidrodinâmicas. A partir de um único poro cilíndrico, observado com câmera de velocidade elevada, os autores acompanharam o processo de descolamento da gota e estudaram os processos básicos que regem a formação de emulsões no processo de EM com escoamento tangencial. Os resultados experimentais mostram que o modelo simplificado pode ser utilizado semi-quantitativamente para reproduzir tendências observadas entre a dependência do tamanho das gotas e a intensidade do escoamento tangencial. No entanto, alguns efeitos não contabilizados pelo modelo simplificado, precisam ser considerados quando se aplica a abordagem de

processos com membrana. Por exemplo, observou-se que existe um limiar de intensidade da velocidade tangencial, acima da qual a redução do tamanho das gotas segue as previsões do modelo. Essa intensidade limite parece depender do fluxo da fase dispersa no capilar que influencia no descolamento da gota, sendo observado através do “gargalo” formado entre a saída do e a gota.

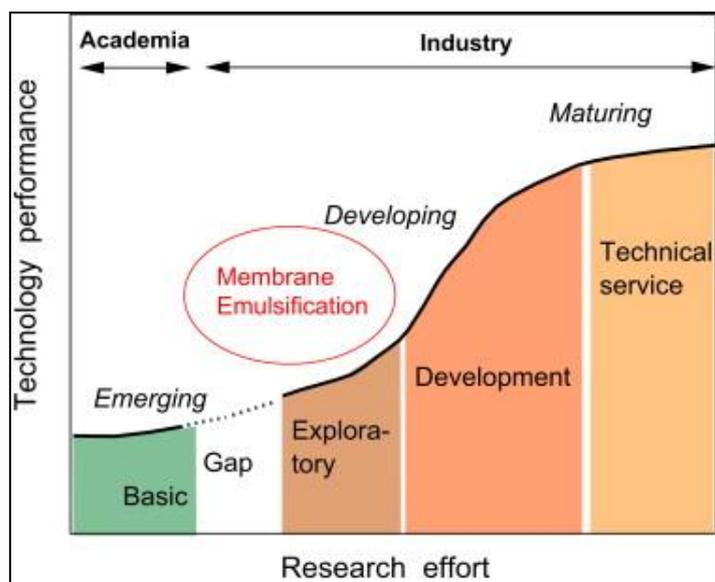
Hancocks *et al.* (2016) avaliaram os efeitos dos diferentes materiais e morfologia de membranas no processo de EM utilizando parâmetros operacionais e geometrias de sistema semelhantes permitindo comparação direta não só das membranas, mas também do processo de EM utilizando escoamento tangencial da fase contínua e de EM com membrana rotativa. Os resultados obtidos mostram que a morfologia da membrana tem um efeito semelhante tanto para o processo de EM com escoamento tangencial quanto com membrana rotativa e que o processo com membrana rotativa produz emulsões com tamanho médio de gotas semelhante ao processo com escoamento tangencial, porém com taxas de cisalhamento menor. Isto torna-o adequado para possíveis aplicações na indústria alimentar, onde objetiva-se minimizar a exposição de estruturas sensíveis ao cisalhamento.

A fim de avaliar a inovação tecnológica promovida até agora e as perspectivas a nível industrial do processo de emulsificação por membrana, Piacentini *et al.* (2014) revisaram os trabalhos desenvolvidos sobre EM, principalmente na área de patentes, que desempenham um papel fundamental na divulgação de informações sobre as inovações promovendo assim o avanço do progresso técnico. Um total de 103 documentos de patentes publicados entre 1988-2013 foram utilizados como a base de dados para análise. Aproximadamente 66% das patentes foram emitidas nos últimos 11 anos demonstrando o aumento do interesse para as novas técnicas de emulsificação com melhor controle sobre a microestrutura e, subsequentemente, a qualidade do produto final.

Emulsificação por membranas é uma técnica robusta já comprovada para a produção comercial em aplicações específicas, como demonstrado por meio de exemplos descritos na literatura, tal como um produto com baixo teor de gordura produzido e comercializado pela Morinaga Milk, uma das maiores indústrias de leite no Japão. O maior sucesso tem sido obtido para produção de emulsões e partículas com o tamanho do alvo na faixa de 10-100  $\mu\text{m}$ , e estreita distribuição de tamanho. A produção de

emulsões com tamanho de gotícula alvo na faixa de 2-10  $\mu\text{m}$  também é viável. Emulsões em escala micro são produzidas principalmente a uma escala laboratorial, enquanto a produção de nanoemulsões com gotículas de diâmetro ( $50 > d_g < 100 \text{ nm}$ ), ainda é rara. O principal ponto para desprendimento de nanogotas durante a emulsificação membrana é a disponibilidade de membranas com distribuição uniforme de tamanho de nanoporos (KATOH *et al.* 1996).

No geral, considerando o estágio de desenvolvimento geral da tecnologia em relação ao andamento das pesquisas, certamente pode-se avaliar que emulsificação por membrana tem superado a lacuna exploratória entre a pesquisa básica e a aplicação industrial (Figura 2.8). Ainda assim, é preciso um esforço adicional para promover a tecnologia a um nível de amadurecimento (consolidação da tecnologia). A motivação para o desenvolvimento da tecnologia de EM está na busca por novos produtos industriais, com base no tamanho das partículas alvo, na distribuição de tamanho uniforme, estrutura complexa (tais como microesferas, emulsões múltiplas) e propriedades funcionais, especialmente quando obtidas por biomoléculas lábeis. Estas formulações são atualmente desenvolvidas para satisfazer as necessidades de saúde e bem-estar da sociedade atual, atendendo às exigências por novos produtos alimentares. Porém, ainda há muito para ser entendido e explorado sobre a formação das gotas por diferentes materiais de membrana no processo de EM. Encontram-se na literatura algumas contradições na influência dos parâmetros quanto ao tamanho das gotas, devido à complexidade e variabilidade relacionadas ao sistema utilizado, além da existência de várias interações decorrentes da combinação óleo/emulsificante/membrana que necessitam de uma melhor compreensão, fato esse que motiva o presente estudo.



**Figura 2.8** Desenvolvimento da tecnologia de EM em função do avanço nas pesquisas (PIACENTINI *et al.*, 2014).

## 2.5 Óleo Essencial (OE) de Cítricos

O mercado de ingredientes funcionais e alimentos têm experimentado um crescimento nos últimos anos devido ao aumento da conscientização do consumidor e à promoção da alimentação saudável. Os desafios permanecem para assegurar que os ingredientes funcionais se mantenham ativos e biodisponíveis após o processamento e armazenamento de alimentos. O alimento pode ser utilizado como um veículo para a entrega de bioativos e micronutrientes em níveis adequados que proporcionam benefícios de saúde para o aumento do bem-estar. A demonstração de incorporação bem-sucedida e eficaz de bioativos em alimentos é importante para a comercialização de novos bioativos e ingredientes para alimentos funcionais.

Dentre os compostos bioativos, os óleos essenciais (OE) têm sido muito utilizados na indústria de alimentos devido ao sabor e aroma diferenciados e por inibir o crescimento de microrganismo indesejável e consequente deterioração dos alimentos, proporcionando, assim, o aumento da vida de prateleira do produto (TRAJANO *et al.*, 2009). Os óleos essenciais, também conhecidos como óleos voláteis, óleos etéreos ou simplesmente essências, são definidos pela International Organization for Standardization (ISO) como produtos obtidos de várias partes das plantas e por expressão dos pericarpos de frutos cítricos. São misturas complexas líquidas de substâncias voláteis, lipofílicas e odoríferas (BRITO & VITTI, 2003).

O Brasil se posiciona como o 3º maior exportador de óleos essenciais do mundo, com aproximadamente US\$ 147 milhões, perdendo apenas para os EUA e França, tendo ultrapassado o Reino Unido em 2007. No entanto, desse volume, 91% consiste em óleo essencial de cítricos, principalmente laranja (80%), subprodutos da indústria de sucos e de baixo preço (FERRAZ *et al.*, 2009). De acordo com a base de dados americana COMTRADE (United Nations Commodity Trade Statistics Database) (2005), os maiores consumidores de óleos essenciais no mundo são os EUA (40%), a União Européia – UE (30%), sendo a França o país líder em importações e o Japão (7%), ao lado do Reino Unido, Alemanha, Suíça, Irlanda, China, Cingapura e Espanha.

O mercado mundial de OE gira em torno de US\$ 15 milhões/ano, apresentando crescimento aproximado de 11% por ano (ITC, 2005; COMTRADE, 2005). O Brasil aparece entre os principais países fornecedores dos óleos de laranja, limão, lima e outros cítricos e encontra-se entre os grandes exportadores internacionais. A exportação de OE de cítricos pelo Brasil, no período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, foi de aproximadamente 200.000 toneladas (BIZZO *et al.*, 2009).

A posição de destaque do Brasil como grande produtor mundial de óleos essenciais deve-se à produção de OE de cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos. As frutas cítricas são as mais cultivadas no mundo, sendo a laranja a principal delas. A produção de laranjas e a industrialização do suco estão concentradas em quatro países, sendo o Brasil o primeiro deles, respondendo por um terço da produção mundial da fruta e quase 50% do suco fabricado (BIZZO *et al.*, 2009).

Na indústria alimentícia, os óleos essenciais são utilizados para aromatizar os produtos e se configuram como uma das maiores preocupações e um grande desafio, devido à sua essencial importância, na aceitação dos produtos pelos consumidores. O óleo essencial de cítricos contém comprovadamente compostos com propriedades terapêuticas importantes, que aumentam ainda mais o interesse por parte dos consumidores (VALE *et al.*, 2002).

Portanto, este óleo de grande interesse científico e comercial tem grande potencial para aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica, como, por exemplo, a utilização de membranas para a produção de emulsões contendo compostos bioativos hidrofóbicos presentes no óleo essencial de cítricos. Trata-se de uma alternativa de emulsificação

promissora pois garante a preservação e manutenção do ingrediente funcional quanto à degradação biológica e interação com outros produtos químicos durante o processamento, utilização e armazenamento. É uma tecnologia relativamente recente, que possui bastante potencial a ser explorado.

## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Material

#### 3.1.1 Emulsão

Inicialmente, para obtenção das emulsões, foi utilizado como fase dispersa o óleo vegetal de girassol (Salada, Brasil) obtido em supermercado local e para fase contínua foram utilizados água, previamente destilada e microfiltrada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM), e Tween® 20 (Polioxietileno (20) monolaurato de sorbitano) (Merck, Brasil), que é um emulsificante não iônico, considerado como tendo um elevado nível de estabilidade e um baixo nível de toxicidade. O BHL do Tween 20 é de 16,9. Posteriormente, foram realizados testes com óleo essencial de limão siciliano (Mapric, Brasil) como fase dispersa.

#### 3.1.2 Membranas – Testes Preliminares

Para realização dos testes preliminares de emulsificação por membranas foram utilizadas membranas planas poliméricas comerciais e uma membrana sintetizada no laboratório de Processos de Separação de Separação com Membranas (PAM) cujas especificações seguem na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Especificações das membranas utilizadas nos testes preliminares

Material da Membrana	Tamanho Médio de Poro ( $\mu\text{m}$ )	Fabricante
Ésteres Celulósicos (MCE)	0,22	Millipore®
Ésteres Celulósicos (MCE)	0,45	Millipore®
Ésteres Celulósicos (MCE)	0,80	Whatman®
Ésteres Celulósicos (MCE)	8,0	Millipore®
PES/PVP*	$\pm 8,0$	Laboratório

\*Polietersulfona / Polivinilpirrolidona

#### 3.1.3 Membranas – Testes realizados com o aparato experimental de emulsificação

Para realização dos testes de emulsificação por membranas foram utilizadas duas membranas planas poliméricas comerciais e uma membrana sintetizada no laboratório, cujas especificações seguem na Tabela 3.2.

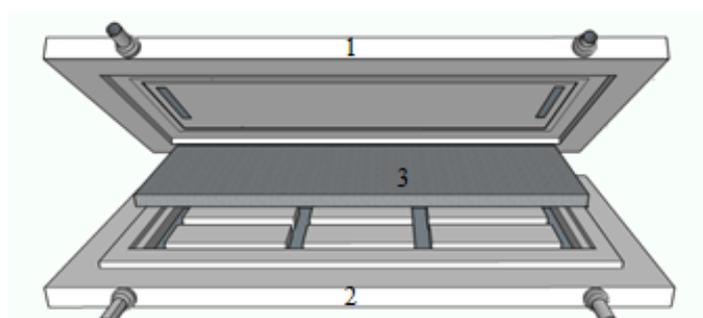
**Tabela 3.2** Especificações das membranas selecionadas utilizadas nos testes realizados

Material da Membrana	Tamanho médio de poro	Fabricante
Ésteres Celulósicos (MCE)	0,22 $\mu\text{m}$	Millipore®
Poli(difluoreto de vinilideno) (PVDF)	800 kDa	Synder Membranes®
PES/PVP*	8,0 $\mu\text{m}$	Laboratório

\*Polietersulfona / Polivinilpirrolidona

A membrana plana comercial de PVDF foi adquirida posteriormente aos testes preliminares e por isso foi utilizada apenas nos testes seguintes.

A figura 3.1 mostra um esquema da célula de permeação usada para acondicionar a membrana. O número 1 representa a parte superior, onde circula a alimentação (emulsão primária - EM *premix* e óleo – EM direta), o número 2 representa a parte inferior à membrana, local onde circula o permeado (emulsão desejada) após passagem pela membrana, suportada por meio poroso representado pelo número 3. O sentido da permeação através da membrana era da parte superior para inferior, assim como a colocação da membrana na célula de permeação. Ou seja, para membrana suportada (PVDF), a montagem era feita de forma que a parte do suporte ficava na superfície superior e a camada da membrana, na superfície inferior, no sentido da formação da emulsão (permeado). Já para as membranas com morfologia isotrópica (simétrica) e que não eram suportadas, não importava o lado para a montagem.



**Figura 3.1** Representação esquemática da célula de permeação

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparo das emulsões e configurações experimentais

As emulsões óleo em água (O/A) objetivando aplicação direta em alimentos e bebidas foram preparadas nas proporções usadas na literatura revisada (TRENTIN *et al.*, 2010;

HANCOCKS *et al.*, 2013) sendo a concentração (m/m) da fase dispersa (óleo de girassol e óleo essencial de limão) igual a 10% e a concentração do emulsificante, 2% (m/m) da fase aquosa.

Para a obtenção das emulsões foram utilizadas duas técnicas distintas: EM *premix* e EM direta, que serão descritas posteriormente. A temperatura utilizada em todos os testes de EM foi de 25 °C ± 1 °C.

Durante a realização dos testes de EM, o fluxo de permeado ( $J_p$ ) foi acompanhado e calculado, em L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, de acordo com a equação 3.1:

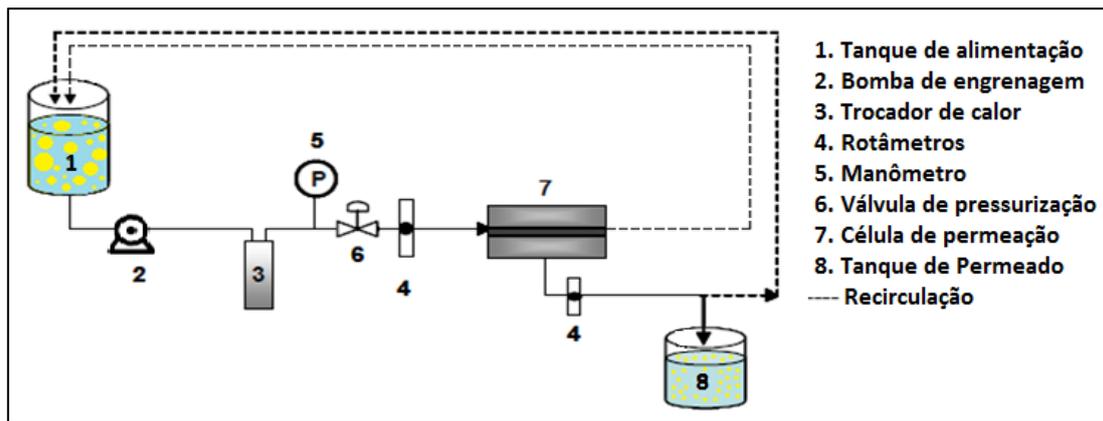
$$J_P = \frac{V}{t \times A} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde:  $V$  é o volume de emulsão (EM *premix*) ou óleo (EM direta) que passou pela membrana, em litros (L), determinado pela redução de volume observada no reservatório graduado que acondicionava a alimentação, em um tempo  $t$  (horas), e  $A$  é a área efetiva da membrana (m<sup>2</sup>).

Durante a realização dos testes preliminares de emulsificação, foram utilizados três aparatos experimentais especialmente montados em função de delimitações que foram sendo superadas, e descritos a seguir:

- i) Aparato experimental (I) com escoamento da fase contínua

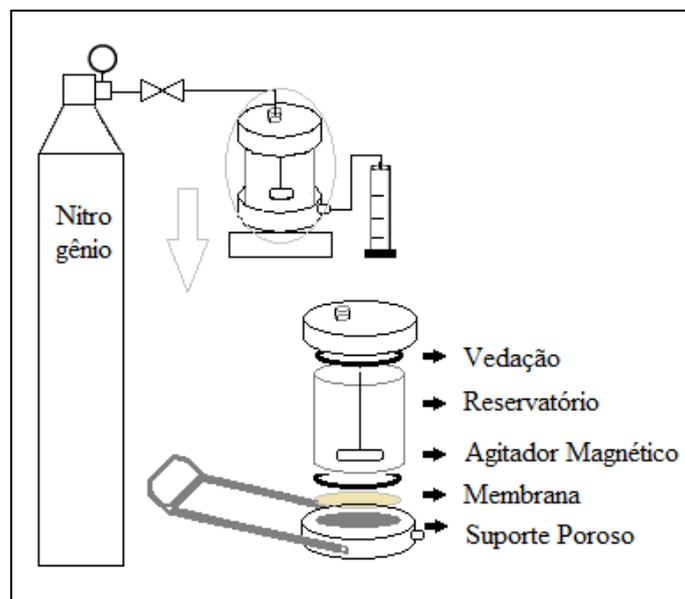
Os testes de EM *premix* realizados com o sistema esquematizado na Figura 3.2 foram conduzidos em condições limitadas de pressão (1,5 bar), fornecida com a utilização de bomba (tipo diafragma Flojet, modelo 4300-504) e a uma vazão (113,55 L/h). A área de membrana disponível na célula de permeação era de 93,09 cm<sup>2</sup>. O volume utilizado para alimentar o sistema era de 400 mL, o volume de permeado obtido aproximadamente 200 mL e o volume morto deste sistema era de aproximadamente 80 mL. O sentido da permeação através da membrana era da parte superior para inferior na célula de permeação, ou seja, na direção de obtenção do permeado, conforme pode ser visto na Figura 3.2, com a membrana acondicionada de acordo com a descrição no item 3.1.3.



**Figura 3.2** Esquema do processo de EM *premix* com escoamento da fase contínua

ii) Aparato experimental (II) com agitação forçada na célula de permeação

O segundo aparato consiste de uma célula dotada de agitador suspenso para realização dos testes de EM *premix*, representada na Figura 3.3. Nesta célula foi promovida a agitação da alimentação com auxílio de placa de agitação magnética, sendo a pressurização realizada com nitrogênio ( $N_2$ ), na faixa de 2 a 5 bar. A área disponível para permeação era de  $15,90 \text{ cm}^2$  e o volume da célula era de 50 mL e o sentido da permeação e acondicionamento da membrana era o mesmo do aparato anterior, descrito no item 3.1.3.



**Figura 3.3** Sistema de EM *premix* pressurizado com  $N_2$  e sem escoamento da fase contínua

iii) Aparato experimental (III) com escoamento da fase contínua

O esquema apresentado na Figura 3.4 foi projetado e montado para realização dos testes de EM para ambas as técnicas (*premix* e direta). Dentre outros aspectos, o aparato difere do anterior, devido principalmente à possibilidade de escoamento tangencial da fase contínua. Em função das limitações surgidas ao longo dos testes preliminares realizados com os aparatos experimentais anteriores, como a impossibilidade de variar as condições operacionais de pressão e vazão de escoamento da fase contínua com o aparato I e a impossibilidade de realizar o escoamento da fase contínua tangencial à membrana com o aparato II, esse foi o aparato experimental selecionado utilizado para obtenção dos demais resultados desta tese, tanto para os testes de EM *premix* como para os testes de EM direta.

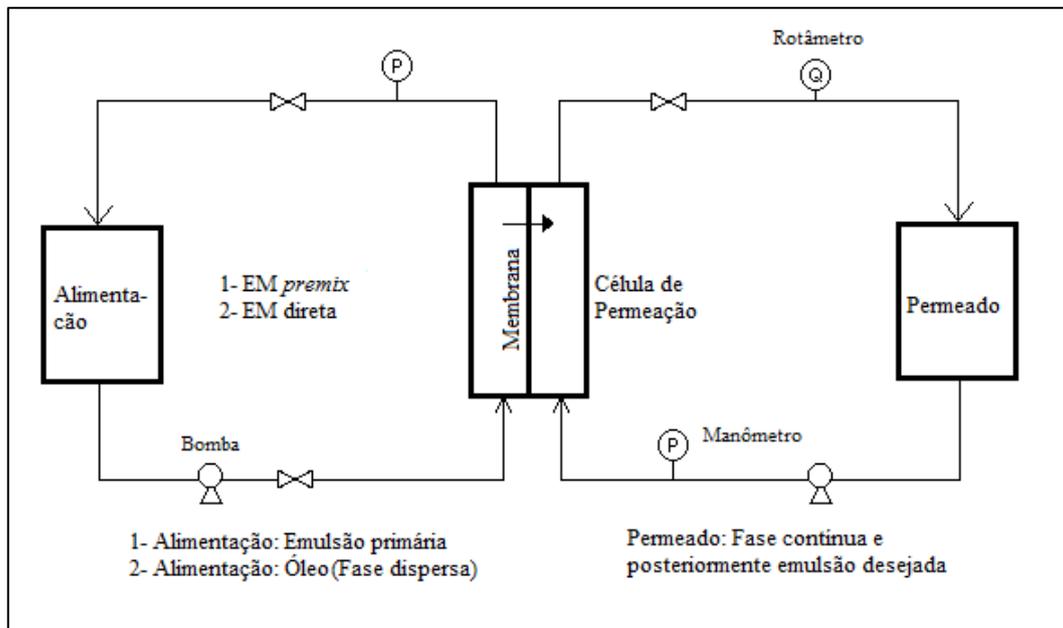
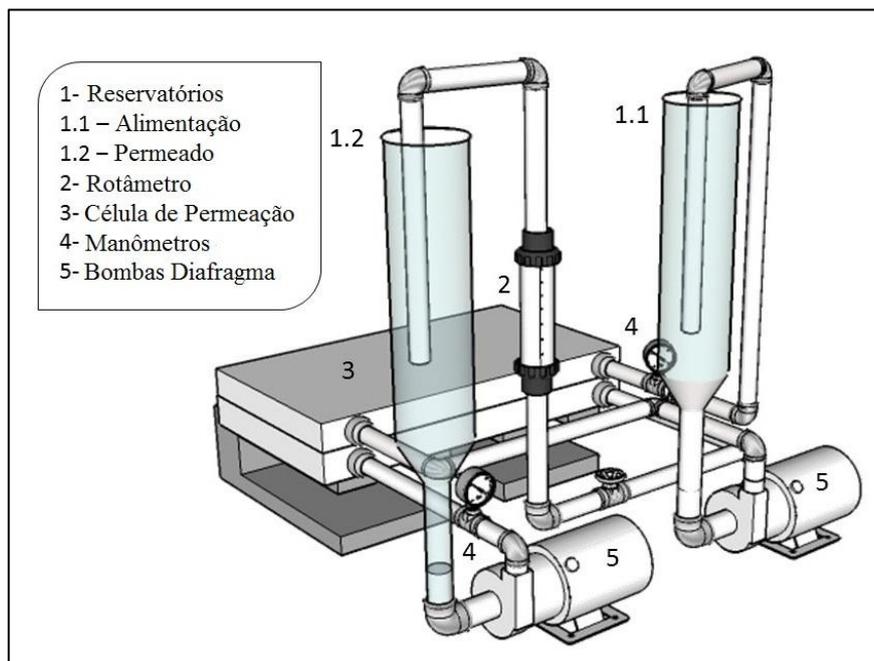


Figura 3.4 Configuração experimental para os testes de EM com escoamento tangencial da fase contínua

O aparato experimental consiste de dois reservatórios com capacidade aproximada de 500 mL cada, sendo um para alimentação (emulsão primária ou óleo) e outro para o permeado (emulsão desejada), uma célula de permeação de acrílico (cuja área útil de permeação é de 139,2 cm<sup>2</sup>), duas bombas tipo diafragma Flojet Duplex II, modelo D3135E7011A, para bombear a emulsão, dois manômetros, um rotâmetro para acompanhamento da vazão de escoamento da fase contínua (permeado) e válvulas de controle. O volume morto deste sistema era de aproximadamente 100 mL. Uma projeção gráfica esquemático do sistema de emulsificação por membranas é ilustrada na Figura 3.5.



**Figura 3.5** Sistema para realização dos testes de EM

### 3.2.1.1 EM *premix*

O preparo das emulsões foi feito em duas etapas. Inicialmente uma emulsão primária foi obtida dissolvendo-se o emulsificante na fase aquosa (contínua) e posteriormente misturando-se as fases dispersa (óleo) e contínua com o auxílio de um homogeneizador Ultra-Turrax T8basic (Ika®, Wilmington, EUA), operando a 15000 rpm durante 5 minutos (TRENTIN *et al.*, 2011). Essa emulsão primária foi acondicionada em um reservatório para realização da emulsificação por membranas *premix*. Os testes de EM *premix* foram avaliados em multiestágios, ou seja, ciclos, que são sucessivas passagens pela membrana, para cada condição de operação, a fim de garantir uma uniformidade na distribuição final de tamanho de gotas da emulsão resultante no lado permeado. Cada teste foi iniciado com um volume mínimo de solução contendo água e tween, na mesma concentração (2%) da emulsão primária utilizada na alimentação, no lado permeado a uma vazão de escoamento desejada. Cada ciclo terminava quando todo volume presente no reservatório de alimentação, aproximadamente 500 mL, era recolhido no lado permeado, sem nenhum tipo de limpeza do sistema entre os ciclos. Após amostragem, este permeado era transferido novamente para o reservatório da alimentação, dando início ao ciclo seguinte. O mesmo procedimento foi realizado até o quinto ciclo. Uma nova emulsão primária, previamente preparada em Ultra-Turrax, era utilizada sempre que iniciava um novo conjunto de condições operacionais.

### 3.2.1.2 EM Direta

A emulsificação direta foi realizada com escoamento tangencial do permeado, conforme ilustrado na Figura 3.4, cuja alimentação utilizada era o óleo. A fase dispersa (óleo) foi pressurizada através da membrana com auxílio de bomba, e ao saírem dos poros da membrana, as gotas de óleo foram arrastadas pela fase contínua, que escoava tangencialmente à membrana.

### 3.2.2 Parâmetros de Processo avaliados

Foram realizados testes em três diferentes  $\Delta P$  (diferenças de pressão) e três diferentes vazões de escoamento da fase contínua (Q) para ambas as técnicas de emulsificação (EM *premix* e EM direta), conforme indicado na Tabela 3.3. Com a finalidade de avaliar as características da emulsão, quanto ao tamanho e distribuição de tamanhos das gotas formadas, ao final de cada passagem pela membrana, os testes de EM *premix* foram realizados em 5 ciclos, ou seja, cinco permeações sucessivas da emulsão pela membrana.

**Tabela 3.3** Parâmetros de processo utilizados nos testes de EM

Testes (Pressão/ $Q_{f.contínua}$ )	$\Delta P / Q$		
	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	1,4 / 100	1,4 / 200	1,4 / 250
<b>2,4 bar</b>	2,4 / 100	2,4 / 200	2,4 / 250
<b>3,4 bar</b>	3,4 / 100	3,4 / 200	3,4 / 250

A variação das condições operacionais citadas acima e a realização dos ciclos foram realizadas com as membranas descritas na tabela 3.2.

## 3.3 Caracterização

### 3.3.1 Membrana

As membranas planas poliméricas comerciais foram caracterizadas quanto à morfologia, ângulo de contato e permeabilidade hidráulica. A caracterização da morfologia das membranas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura – MEV (Quanta 200, Fei Company) e foram observadas as regiões: superficial (S) e a seção transversal (ST). Os testes de permeabilidade hidráulica foram realizados no sistema de permeação com água pura variando a pressão de 1,4 a 3,4 bar. A variação

linear do fluxo ( $Lh^{-1}m^{-2}$ ) com a pressão permite calcular a permeabilidade hidráulica ( $Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$ ), medida pelo coeficiente angular. Para a medição do ângulo de contato das membranas, foi utilizado o equipamento goniômetro (OCA 15EC, Dataphysics).

### **3.3.2 Emulsão**

#### **3.3.2.1 Distribuição do tamanho das gotas**

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das gotas (DTG) foram determinados utilizando um analisador de distribuição do tamanho de partículas por difração a laser, S2000 Mastersizer (Malvern Instruments, Reino Unido).

O Mastersizer 2000 é um aparelho utilizado para medir o tamanho das partículas, ou mais especificamente, a distribuição dos diferentes tamanhos de partículas em uma amostra através da difração de raio laser, realizando uma medição rápida e confiável em uma ampla variedade de tipos de amostras em um só aparelho, com alta resolução. Possui unidade de dispersão aquosa e a seco. No presente trabalho utilizou-se o acessório Hydro 2000MU, necessário para o caso de análise de dispersões aquosas. Para elaboração das curvas de distribuição granulométrica utilizou-se o princípio de medida de Fraunhofer, padrão do equipamento.

A metodologia de análise consistiu basicamente na adição de uma pequena alíquota de amostra da emulsão, sem nenhum tipo de diluição prévia, à unidade de dispersão do equipamento (acessório Hydro 2000MU) com agitação de 1750 rpm, e a distribuição de tamanho de gota (partícula) foi obtida em triplicata. As medições foram feitas em duplicata.

As partículas são objetos em 3 dimensões, e, a fim de simplificar o processo de medição, muitas vezes é conveniente definir o tamanho de partícula utilizando o conceito de esferas equivalentes, pois podem ser representados por um único número. Neste caso, o tamanho da partícula é definido pelo diâmetro de uma esfera equivalente com uma mesma propriedade que a partícula real, como o volume, área de superfície ou massa. Os mais utilizados para o dimensionamento de partículas, obtidos através das equações 3.2 e 3.3 são: diâmetro médio de Sauter,  $D[3,2]$ , calculado a partir da área superficial média por unidade de volume e o diâmetro médio de Brouckere,  $D[4,3]$ , calculado com base no volume médio equivalente. Este último é mais sensível à presença de partículas grandes na distribuição de tamanho, no entanto o  $D[4,3]$  é

determinado pelo equipamento, já o  $D[3,2]$  é calculado a partir do anterior (MALVERN, 2012).

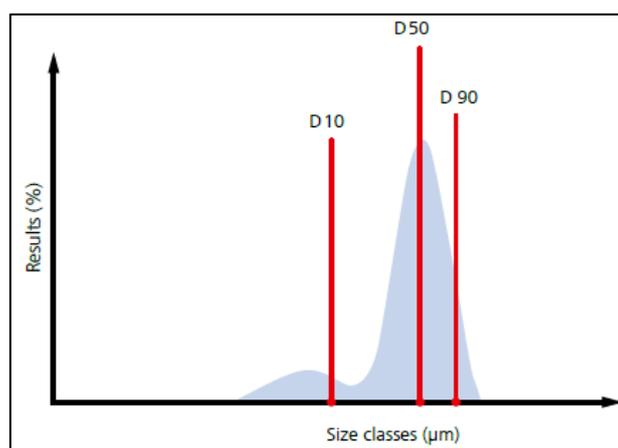
$$D[3,2] = \frac{\sum d^3}{\sum d^2} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$D[4,3] = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} \quad \text{Eq. 3.3}$$

A distribuição de tamanho é avaliada por meio do coeficiente de variação (*span*), definido como a dispersão da distribuição de tamanho e representa o grau de uniformidade de tamanho das gotículas. A faixa de variação do *span* vai de 0 (zero) a  $+\infty$  (infinito) e quanto mais próximo de zero, mais estreita é a distribuição de tamanho e consequentemente mais uniforme é o tamanho das gotículas. Este coeficiente é obtido pela equação 3.4.

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Onde o  $d_{90}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{10}$  são os diâmetros das gotículas de 90%, 50% e 10%, respectivamente, da população na curva de distribuição de tamanho, conforme ilustrado na Figura 3.6.



**Figura 3.6** Ilustração dos diâmetros  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ . *Fonte: Malvern, 2012.*

A aquisição de dados foi realizada pelo software Mastersizer 2000, versão 5.31.

### 3.3.2.2 Estabilidade

As emulsões obtidas nos testes foram acondicionadas em frascos para observação da estabilidade das emulsões tanto visualmente, através da separação de fases, como pela realização das análises de tamanho médio de gotas e DTG após 30 dias de armazenamento. Os frascos eram de cor âmbar e foram armazenados a 25° C para evitar que tanto o contato com a luz como a variação de temperatura interferissem na estabilidade da emulsão.

### **3.3.3 Viscosidade e Densidade**

Amostras de óleo de girassol, óleo essencial de limão siciliano e das emulsões obtidas com ambos os óleos foram caracterizadas quanto a densidade e viscosidade. A análise foi realizada, a 20°C, em triplicata em densímetro e viscosímetro (DMA 4500 ME e SVM 3000, Anton Paar, respectivamente).

## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS**

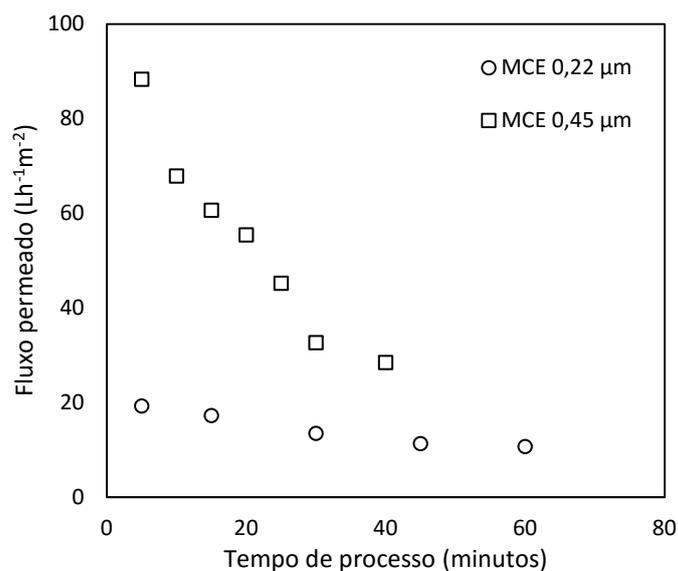
Neste capítulo primeiramente serão apresentados os resultados obtidos nos testes preliminares, cujo principal objetivo foi investigar a viabilidade da proposta de tese. Estes testes promoveram uma melhor compreensão da técnica de emulsificação por membranas e da influência das diferentes variáveis de processo no tamanho e na distribuição de tamanho das gotas presentes nas emulsões obtidas, assim como um levantamento dos principais problemas e limitações. Por fim, serão apresentados os resultados dos testes com o aparato experimental obtidos ao longo do desenvolvimento desta tese.

### **4.1 Testes Preliminares**

#### **4.1.1 Testes realizados com o Aparato experimental I**

Conforme mencionado anteriormente, os diferentes aparatos experimentais surgiram de limitações observadas durante a realização dos testes preliminares. Utilizando o aparato experimental I, foram conduzidos testes de EM *premix* com membranas de MCE, com diâmetro médio de poro de 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$ , descritas na seção 3.1.2. As condições de operação utilizadas para os testes foram limitadas pelo próprio sistema, sendo a diferença de pressão aplicada à membrana de 1,5 bar e vazão de recirculação da fase contínua de aproximadamente 110 L/h.

Uma comparação entre o fluxo permeado ( $J_p$ ) obtido ao longo do tempo de processo com as duas membranas testadas pode ser visualizada na Figura 4.1. Em ambas as membranas testadas, observa-se uma redução do fluxo ao longo do tempo, sendo mais drástica com a MCE 0,45 $\mu\text{m}$ . Este comportamento pode ser atribuído ao acúmulo de componentes da emulsão sob a superfície da membrana, funcionando como resistência extra ao transporte através da membrana.



**Figura 4.1** Fluxos permeados ao longo do tempo para as membranas de MCE com diâmetros médios de 0,22 e 0,45 μm.

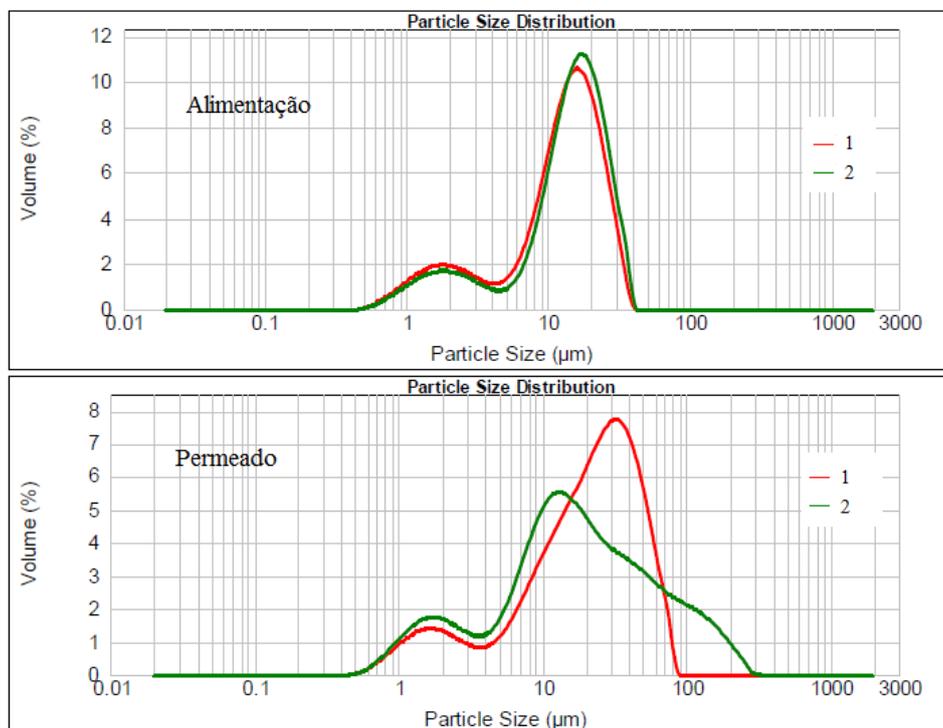
Piacentini *et al.* (2014), ao revisarem os trabalhos realizados na área de EM, fizeram uma avaliação crítica do processo e afirmaram que a interação entre a superfície da membrana ou da parede dos poros com os componentes usados na preparação da emulsão (tais como fase dispersa e emulsificante) pode modificar as propriedades de molhabilidade da membrana e afetar a produção controlada de gotas, influenciando ainda na redução do fluxo permeado prejudicando a produtividade e a qualidade da emulsão. Schroën *et al.* (2012) relataram forte queda dos fluxos, sugerindo ocorrência de mudanças de molhabilidade. Porém, este fenômeno foi observado por Vladisavljević *et al.* (2012) apenas para membranas hidrofóbicas.

Nota-se também que o fluxo permeado obtido com a membrana MCE 0,22 μm é inferior ao da membrana MCE 0,45 μm, coerente com o seu menor diâmetro médio de poro.

Ao analisar as características das emulsões obtidas (permeado), observou-se visualmente que a emulsão primária (alimentação), após passar pela membrana, separou em duas fases. As emulsões obtidas com ambas as membranas (MCE 0,22 e 0,45 μm) foram instáveis.

Apesar de a emulsão obtida por EM *premix* apresentar duas fases, realizou-se a caracterização quanto ao tamanho e distribuição de tamanho das gotas. A Figura 4.2 apresenta um exemplo da distribuição de tamanho de gotas obtida com a membrana de

MCE  $0,45\mu\text{m}$ . É possível observar que a distribuição de tamanho se tornou mais dispersa para a amostra da emulsão que passou pela membrana, fato esperado de acordo com a análise visual.



**Figura 4.2** Exemplo da distribuição de tamanho de gotas da emulsão obtida com a membrana de MCE  $0,45\mu\text{m}$ . Onde 1 e 2 são réplicas tanto da alimentação como do permeado.

A separação de fases pode ocorrer se a pressão aplicada à membrana for menor do que a pressão capilar num poro, devido à existência de tortuosidades nos poros, aberturas irregulares na superfície da membrana e os efeitos significativos de molhabilidade, ocasionando a quebra da emulsão (KOLTUNIEWICZ *et al.*, 1995; WILLIAMS *et al.*, 1998). Além disso, existem trabalhos na literatura que utilizam a tecnologia de membranas para promover a separação de fases de emulsões. Em geral, quanto menor o tamanho de poro médio da membrana, mais eficiente será a separação de componentes da emulsão (COUTINHO *et al.*, 2009).

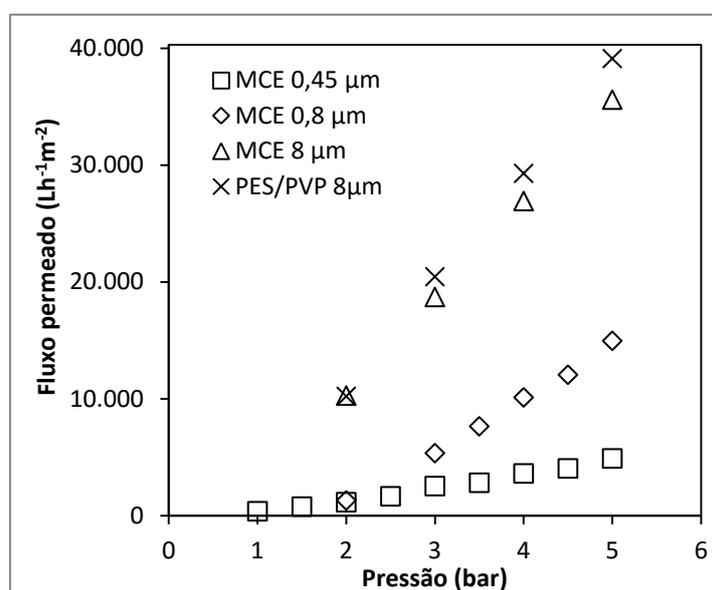
Portanto, devido à impossibilidade de se operar com pressões acima da utilizada (máxima conseguida) e acreditando que esta pressão (1,5 bar) foi insuficiente para obter emulsões estáveis com esse sistema, optou-se pela utilização de um novo aparato experimental.

#### 4.1.2 Testes realizados com o Aparato experimental II

Com a célula agitada foram realizados testes de EM *premix* utilizando membranas de MCE com três diferentes tamanhos médios de poros (0,45; 0,8 e 8,0  $\mu\text{m}$ ) e a membrana sintetizada no laboratório de PES/PVP (8 $\mu\text{m}$ ) e variando-se a pressão de 2 a 5 bar.

##### 4.1.2.1 Influência da Diferença de Pressão Aplicada

A Figura 4.3 apresenta a influência da diferença de pressão aplicada sobre o fluxo permeado para as quatro membranas testadas. O aumento da pressão leva ao aumento do fluxo permeado da emulsão primária através da membrana, de acordo com a lei de Darcy (descrita na Figura 2.7).



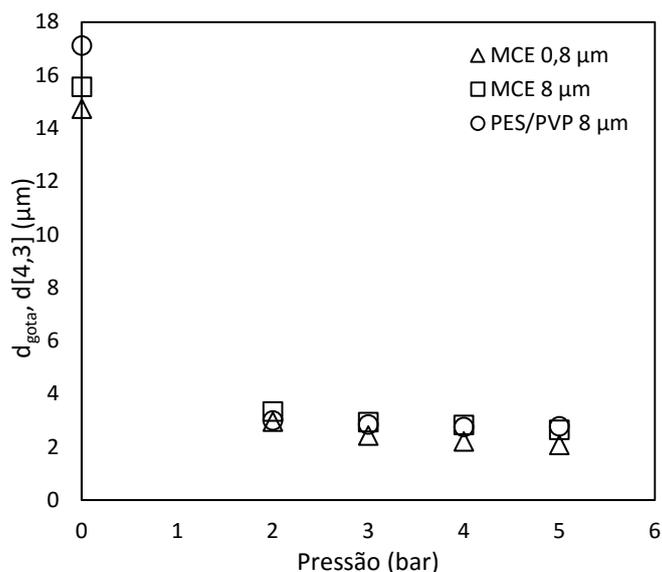
**Figura 4.3** Fluxo permeado médio em função da pressão aplicada para as quatro membranas testadas.

Dos testes de EM *premix* realizados, infelizmente com a membrana de MCE 0,45 $\mu\text{m}$  não foi possível obter emulsões estáveis. Em todos os testes realizados foram obtidas emulsões que, pela análise visual, separavam ao passar pela membrana. Suspeitou-se que, devido ao curto tempo de processo (na faixa de 15 a 300 segundos, em média, de acordo com a variação da pressão), o pequeno volume (máximo 50 mL) disponível para alimentar a célula não fosse suficiente para atingir o regime permanente. E talvez isso estivesse interferindo na obtenção de emulsões estáveis.

Para as outras membranas testadas nesse sistema, a obtenção de emulsões estáveis visualmente foi possível e a caracterização da emulsão quanto ao tamanho, distribuição de tamanho das gotículas e o grau de uniformidade (*span*) foram obtidos para verificar a

influência da diferença de pressão aplicada e do tamanho de poro da membrana no tamanho das gotas obtidas.

A Figura 4.4 apresenta os resultados dos diâmetros médios obtidos com a variação da pressão aplicada para as três membranas utilizadas. É possível observar uma redução do diâmetro das gotas com o aumento da pressão aplicada, sendo um pouco maior para a membrana cujo tamanho de poro é de 0,8  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.4** Influência da diferença de pressão aplicada à membrana no tamanho ( $d[4,3]$ ) das gotas obtidas para as três membranas testadas.

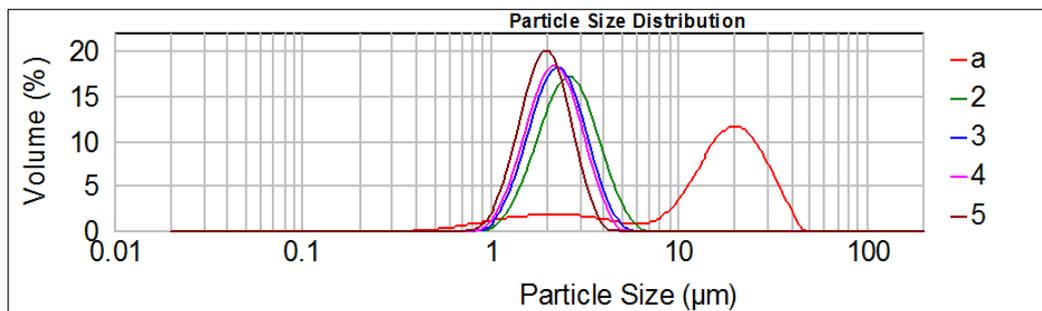
Observa-se ainda na Figura 4.4 uma redução de 5 a 7 vezes, dependendo da pressão aplicada à membrana, no diâmetro médio das gotas emulsionadas comparado aos valores de diâmetro médio da emulsão primária, indicados pelos pontos apresentados em 0 (zero) bar de pressão.

O grau de uniformidade do tamanho das gotas, *span*, obtido nos testes realizados com as diferentes membranas, variando-se a diferença de pressão aplicada à membrana (2 a 5 bar), está apresentado na Tabela 4.1. Observa-se o aumento do grau de uniformidade (o valor do *span* diminui) com o aumento da pressão aplicada, ou seja, a distribuição das emulsões fica mais estreita, indicando uma maior uniformidade das gotículas presentes na emulsão.

**Tabela 4.1** Grau de uniformidade do tamanho de gotas das emulsões obtidas na EM *premix*

Membrana / Pressão	Span				
	Alimentação	2 bar	3 bar	4 bar	5 bar
MCE 0,8 $\mu\text{m}$	1,82	1,18	0,92	0,84	0,83
MCE 8 $\mu\text{m}$	2,00	1,42	1,18	1,12	1,04
PES/PVP 8 $\mu\text{m}$	1,72	1,19	1,10	1,08	1,07

Um exemplo da distribuição de tamanho de gotas para membrana MCE 0,8  $\mu\text{m}$  é apresentado na Figura 4.5. A redução na dispersão da distribuição de tamanho com o aumento da diferença de pressão aplicada à membrana, apesar dos valores da Tabela 4.1 mostrarem que existe, não é perceptível. Porém o deslocamento da curva para a esquerda com o aumento da pressão aplicada pode ser observado, indicando uma redução no tamanho médio das gotículas da emulsão.



**Figura 4.5** Exemplo da Distribuição de Tamanho de gotas obtida com a membrana MCE 0,8  $\mu\text{m}$ . Onde “a” representa a alimentação (emulsão primária) e os números de 2-5 representam as pressões aplicadas à membrana.

A influência da diferença de pressão aplicada à membrana no tamanho das gotas obtidas, observado neste trabalho, contraria os resultados obtidos por um grupo de autores de trabalhos consultados na literatura.

Yasuno *et al.* (2002) observaram, com auxílio de microscópio, a formação de gotículas de emulsão em membranas SPG. A visualização microscópica revelou que o aumento do fluxo da fase dispersa induziu a formação de emulsão polidispersa.

Hao *et al.* (2008) estudaram o efeito da pressão sobre a distribuição de tamanho das gotículas obtidas no processo de emulsificação por membranas. Eles relataram que o aumento da pressão aplicada à membrana de 8 kPa para 28 kPa resultou na formação de uma emulsão polidispersa, cujos valores de *span* passaram de 0,110 para 0,260.

Laouini *et al.* (2012) também estudaram a influência da pressão aplicada no fluxo da fase dispersa através dos poros de uma membrana SPG, e no tamanho das gotículas

formadas. Eles observaram que quando a pressão aplicada à membrana aumenta, o tamanho das gotículas aumenta, enquanto a uniformidade da emulsão diminui, sugerindo, assim, que um elevado fluxo da fase dispersa conduz a uma emulsão polidispersa.

Schröder *et al.* (1998) e Jocelyne & Trägårdh (1999) explicam o efeito da pressão aplicada à membrana pela dinâmica da tensão interfacial. Com o aumento da pressão aplicada à membrana, 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 aplicada levará a jatos de óleo e gotas muito grandes. Os autores concluíram que ao aumentar a pressão aplicada, deve-se aumentar a velocidade da fase contínua (tensão de corte) para manter o mesmo tamanho das gotículas. Mantendo a tensão de corte constante, gotículas maiores são formadas com a aplicação de pressão mais elevada.

Em contrapartida, outros autores afirmam que o aumento da pressão aplicada à membrana resulta em gotas muito pequenas, como poderia ser esperado uma vez que a tensão de corte sobre as gotículas aumenta (NAZIR *et al.*, 2011; VLADISAVLJEVIĆ *et al.*, 2004b). Os resultados obtidos no presente trabalho estão em concordância com esse grupo de autores, apesar da redução no tamanho médio das gotas emulsionada com o aumento da pressão aplicada ser bem pequena.

Nazir *et al.* (2011), utilizando micropeneiras de níquel com tamanhos de poros variados para obtenção de emulsão O/A, estudaram o efeito da pressão aplicada à membrana no tamanho das gotas resultantes. Os resultados obtidos mostram que o diâmetro médio das gotas diminui com o aumento da pressão, passando de aproximadamente 20 para 7  $\mu\text{m}$  quando alteraram a pressão de 50 para 200 kPa.

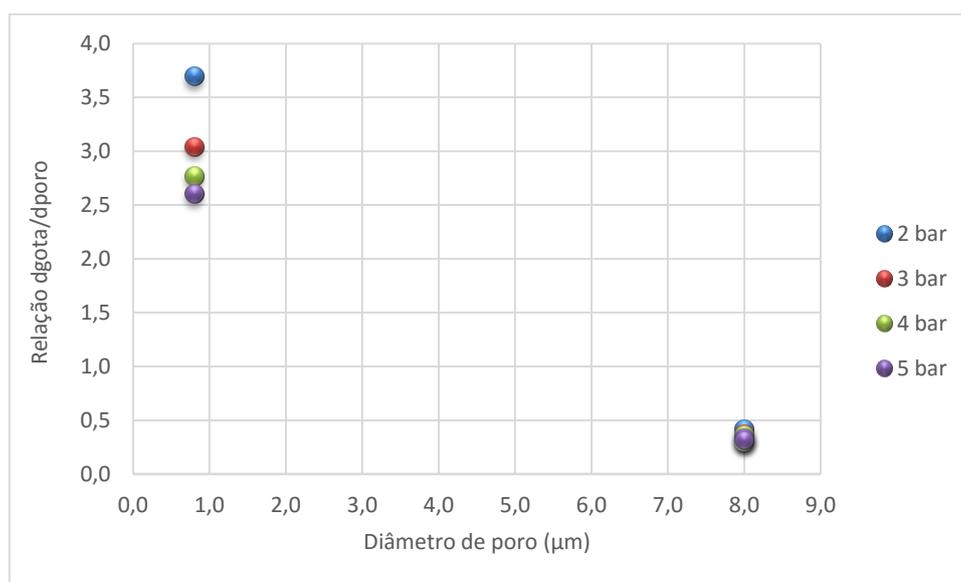
Vladislavljević *et al.* (2004b) avaliaram a influência dos parâmetros de processo da técnica de EM *premix* em ciclos utilizando membranas SPG de 10,7  $\mu\text{m}$  para obtenção de emulsões múltiplas de A/O/A. Os autores observaram que ao aumentarem a pressão aplicada à membrana de 20 para 150 kPa, o diâmetro das gotas foi reduzido de aproximadamente 13 para 8  $\mu\text{m}$  na primeira passagem pela membrana, reduzindo-se gradativamente quando realizaram outros ciclos de passagem pela membrana. E

afirmam que os menores tamanhos médios de gotas a maiores pressões são consequência de tensões cisalhantes mais elevadas no interior dos poros da membrana.

#### 4.1.2.2 Influência do Tamanho de Poro da Membrana

A relação entre o diâmetro médio das gotas, obtido pelo processo de EM, e o diâmetro médio dos poros da membrana é uma forma de avaliar a influência da membrana no tamanho das gotas emulsionadas. A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos para essa relação entre os diâmetros.

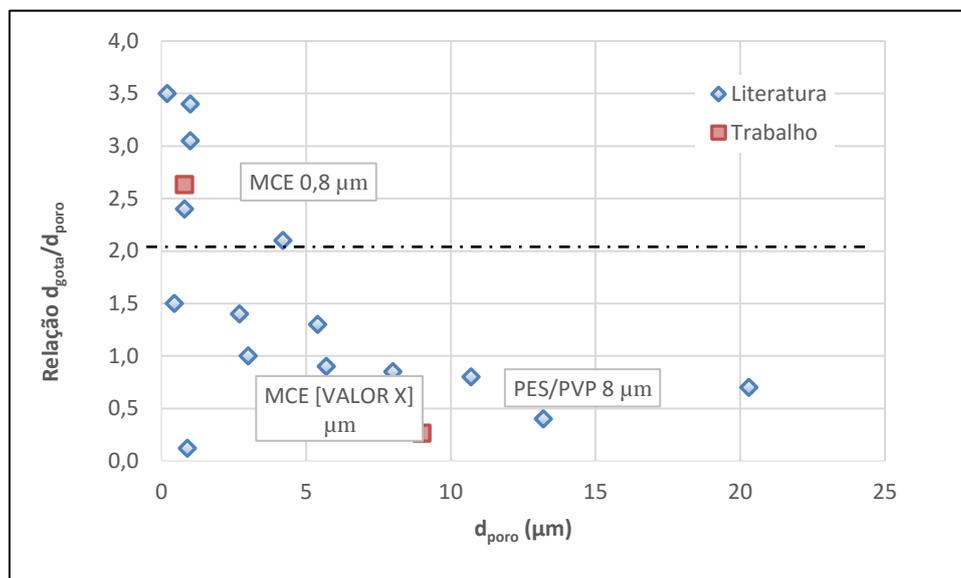
Observa-se que, para membrana MCE 0,8  $\mu\text{m}$ , os valores ficam na faixa de 2,6 – 3,6 de acordo com a variação da pressão de trabalho. E para membranas com poros aproximadamente 10 vezes maiores, MCE 8,0  $\mu\text{m}$  e PES/PVP 8,0  $\mu\text{m}$ , os valores são bem menores, variando na faixa de 0,31 – 0,42 de acordo com a pressão aplicada à membrana utilizada.



**Figura 4.6** Relação entre o diâmetro de gota obtida por EM *premix* e o diâmetro de poro da membrana nas pressões estudadas.

Conforme foi mencionado no Capítulo 2, seção 2.4.2.1, diversos autores afirmam que o diâmetro da gota varia linearmente com o diâmetro do poro da membrana a uma constante  $c$ , e que os valores dessa constante estão na faixa de 2 a 10. Porém, as buscas feitas na literatura mostram que existe uma grande variação dessa faixa, ou seja, muitos trabalhos apresentam valores fora dessa faixa de 2 a 10. A Figura 4.7 apresenta uma comparação dos resultados preliminares obtidos neste trabalho com a literatura, mais

adiante uma nova comparação entre todos os resultados obtidos nesta tese e os resultados observados na literatura será apresentada na Figura 4.33.

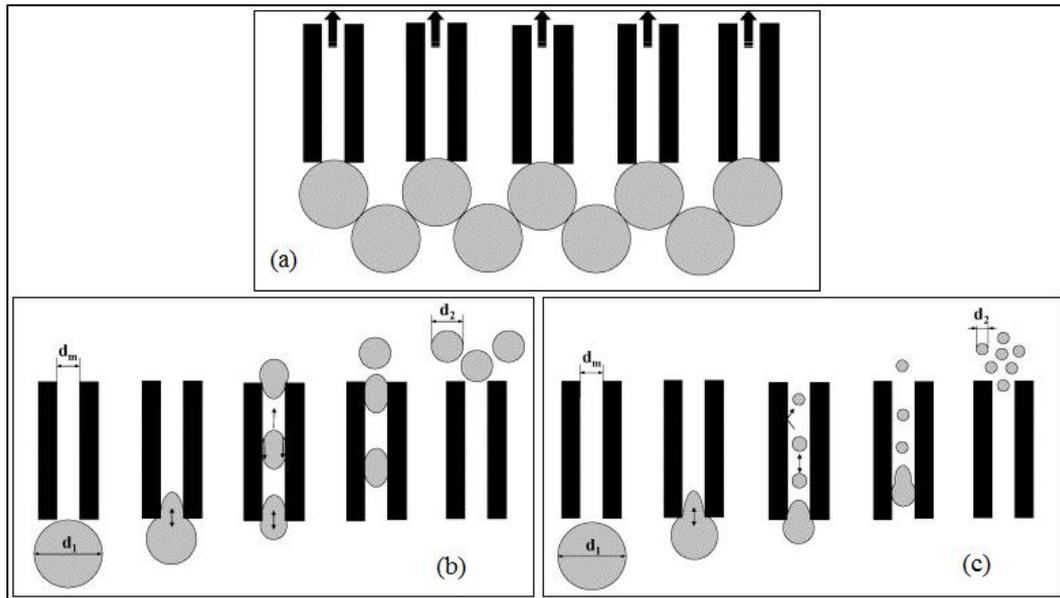


**Figura 4.7** Relação entre o diâmetro da gota obtida pela EM *premix* para as membranas avaliadas neste trabalho e os resultados obtidos da literatura. A linha pontilhada, em  $y=2$ , demarca o limite inferior da faixa reportada na literatura.

Observa-se que os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com aqueles apresentados pela literatura científica. Além disso, verifica-se que para membranas com tamanho médio de poros maiores (acima de  $5,0 \mu\text{m}$ ), a relação entre o diâmetro médio da gota e o do poro da membrana fica na faixa de  $0 - 1,5$ , indicando que as gotículas produzidas, neste caso, são, em sua maioria, menores do que o tamanho médio do poro.

Vladisavljević *et al.* (2004b), na tentativa de explicar a influência dos poros da membrana na formação das gotículas, explicam que a obtenção de gotículas com diâmetro (chamado por eles de  $d_2$ ) maior do que o tamanho de poro (chamado de  $d_m$ ) é decorrente de baixas tensões cisalhantes dentro do poro e que, neste caso, as gotas iniciais presentes na emulsão primária, cujo diâmetro foi chamado de  $d_1$ , são deformadas na entrada dos poros e sofrem ruptura devido ao atrito com as paredes dos poros. Novamente, na saída dos poros, estas gotículas sofrem deformação e recuperam a forma esférica (Figura 4.8 b). Em contrapartida, quando as tensões cisalhantes são elevadas, as gotículas sofrem perturbação intensa no interior dos poros, devido às colisões ocorridas com as paredes dos poros, de modo que o tamanho final das gotículas é menor do que o tamanho do poro da membrana (Figura 4.8 c) e, neste caso, não ocorre

deformação na saída dos poros, uma vez que o tamanho final das gotículas é menor do que o tamanho dos poros.

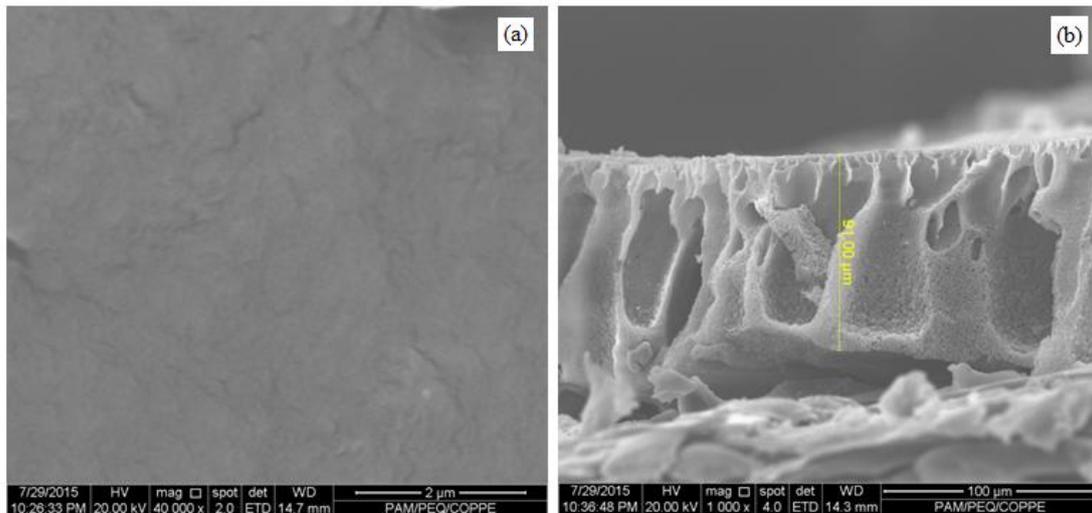


**Figura 4.8** Ruptura das gotas durante EM *premix*: (a) retenção das gotículas quando a pressão aplicada é inferior à pressão crítica, (b) Ruptura decorrente de tensões cisalhantes moderadas ( $d_m < d_2 < d_1$ ), e (c) Ruptura decorrente de tensões de cisalhamento elevadas ( $d_2 < d_m < d_1$ ) (VLADISAVLJEVIĆ *et al.*, 2004b).

## 4.2 Testes utilizando Aparato Experimental Definitivo

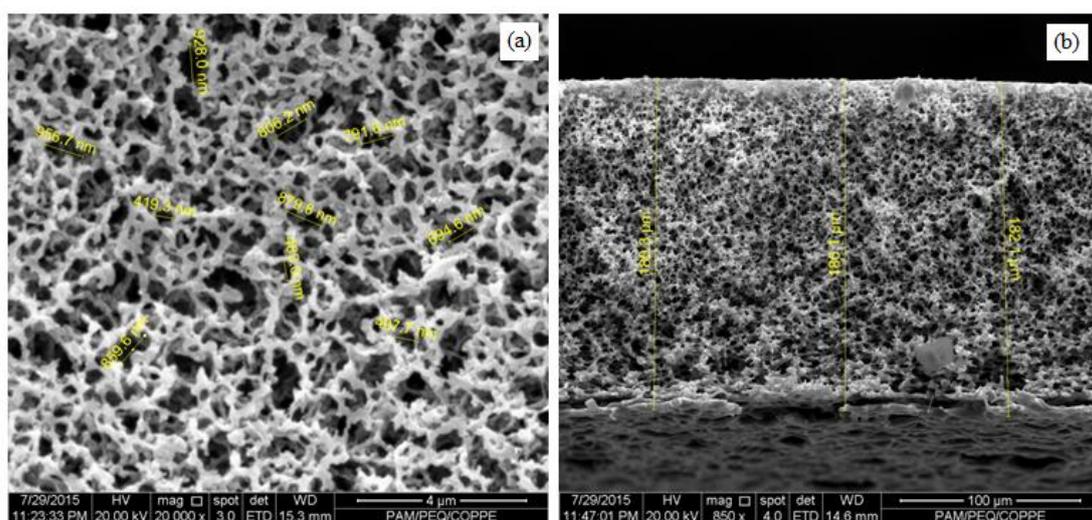
### 4.2.1 Caracterização das membranas

As membranas utilizadas foram caracterizadas quanto à morfologia através da análise das fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e através da medida de permeabilidade à água pura. Na Figura 4.10 podem ser vistas a região superior (a) e a seção transversal (b) da membrana plana polimérica de polivinilideno de fluoreto (PVDF), comercializada pela empresa Synder®. Segundo especificações do fabricante, trata-se de uma membrana de ultrafiltração suportada em papel non-woven com características hidrofóbicas com Limite de Retenção Molar (Molecular Weight Cut-Off - MWCO) de 800 kDa. Correlacionando MWCO com tamanho médio de poro de acordo com a relação reportada por Von Recum (1999), pode-se inferir que a membrana apresenta poros com diâmetro médio efetivo aproximado de 0,02  $\mu\text{m}$ , sendo caracterizada como uma membrana própria para ultrafiltração. Porém, estes poros não puderam ser visualizados através das fotomicrografias (Figura 4.9a). Com relação à seção transversal, é possível observar a presença de macrovazios nesta região (figura 4.9b).



**Figura 4.9** Fotomicrografias da membrana plana polimérica de PVDF. (a) área superficial (40.000 vezes de magnitude) e (b) seção transversal (1.000 vezes de magnitude).

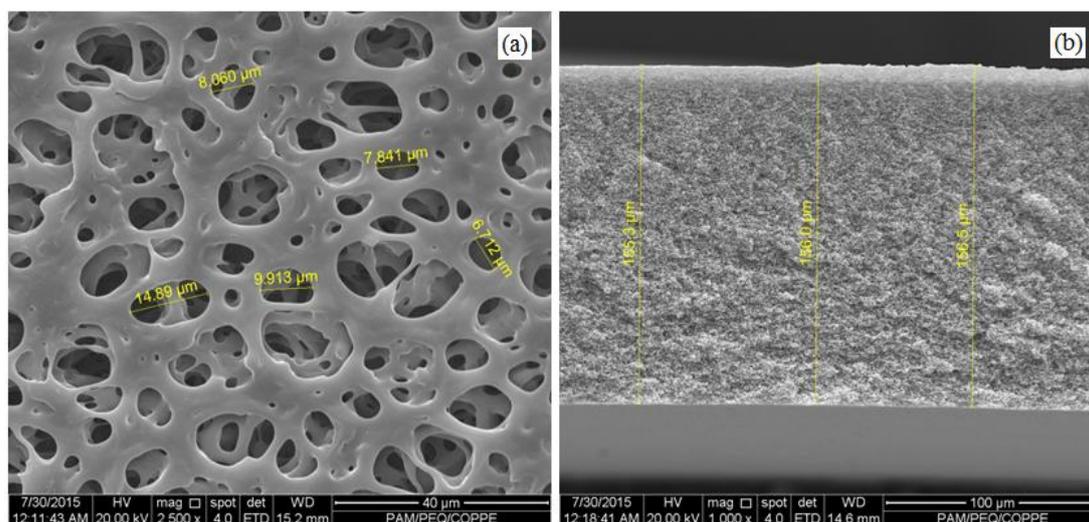
Na Figura 4.10, observam-se as fotomicrografias da membrana plana de mistura de ésteres celulósicos (MCE) comercializada pela Millipore®. É possível observar a presença de inúmeros poros tanto na região superficial (a) como na seção transversal (b). Na região transversal verifica-se, além da estrutura porosa ao longo da seção, a presença de uma morfologia isotrópica, ou seja, características iguais ao longo da sua espessura. Segundo a especificação do fabricante essa é uma membrana com características hidrofílicas, cujo diâmetro médio de poros é de 0,22 μm, caracterizando uma membrana típica de microfiltração. Observou-se ainda que as superfícies inferior e



superior desta membrana são semelhantes.

**Figura 4.10** Fotomicrografias da membrana plana polimérica de MCE. (a) região superficial (magnitude de 20.000 vezes) e (b) seção transversal (magnitude de 850 vezes). O tamanho médio de poros observado é de 0,73  $\mu\text{m}$ .

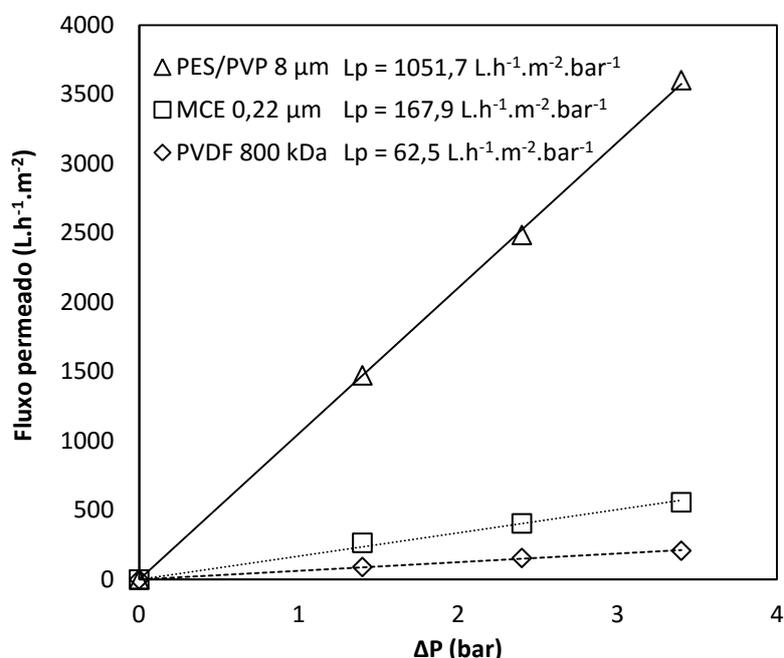
As fotomicrografias da membrana plana de PES/PVP (Polietersulfona/Polivinilpirrolidona) sintetizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) estão apresentadas na Figura 4.11. É possível observar uma estrutura extremamente porosa na região superficial (a) cujos poros apresentam tamanho médio de 8,0  $\mu\text{m}$ . Na região transversal verifica-se, além da estrutura porosa e esponjosa ao longo da seção, a presença de uma morfologia isotrópica semelhante à membrana de MCE e com ausência de macrovazios. Observou-se ainda que as superfícies inferior e superior também são semelhantes para a membrana de PES/PVP.



**Figura 4.11** Fotomicrografias da membrana plana polimérica de PES/PVP. (a) região superficial (magnitude de 2.500 vezes) e (b) seção transversal (magnitude de 1.000 vezes). O tamanho médio de poros observado é de 7,84  $\mu\text{m}$ .

A permeabilidade hidráulica das membranas utilizadas, determinada conforme procedimento descrito no item 3.3.1, pode ser vista na Figura 4.12. Observa-se que a membrana de MCE possui permeabilidade hidráulica ( $167,9 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ ) aproximadamente 2,7 vezes maior que a membrana de PVDF ( $62,5 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ ). Esse resultado era previsível, uma vez que a membrana de MCE possui características hidrofílicas, tendo, portanto, maior afinidade com a água que a membrana de PVDF e também devido ao tamanho médio de poro da membrana hidrofóbica (PVDF) ser na escala ultra e o da hidrofílica ser na escala micro. Já a membrana sintetizada no PAM

(PES/PVP), que também possui características hidrofílicas comparada com membrana comercial de MCE, porém com poros bem maiores, também apresenta permeabilidade hidráulica maior (aproximadamente 6,3 vezes maior). O valor de permeabilidade hidráulica obtido para esta membrana foi de  $1.051,7 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ .



**Figura 4.12** Permeabilidade hidráulica das membranas utilizadas no presente trabalho.

Foi realizada a análise para determinação do ângulo de contato ( $\Theta$ ) entre a fase dispersa e as diferentes membranas, porém o único resultado conclusivo foi obtido para a membrana com característica hidrofóbica, conforme apresentado na Tabela 4.2. Com o valor do ângulo de contato, a pressão crítica ( $P_c$ ), também chamada pressão capilar, foi calculada e os resultados também estão apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Ângulo de contato ( $\Theta$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ) para as membranas utilizadas.

Membranas	dp (μm)	$\Theta$	$P_c$ (bar)
PVDF	0,02	59,0	**
MCE	0,22	n.f.d.*	1,36
PES/PVP	8,00	n.f.d.*	0,04

\*Não foi possível determinar, membranas muito hidrofílicas. \*\* Como o óleo molha a membrana, não faz sentido determinar pressão crítica para permeação através da membrana hidrofóbica.

Observa-se que os valores de pressão aplicada às membranas hidrofílicas são superiores à pressão crítica, evitando que ocorra a separação de fases, conforme discutido nos resultados preliminares. A separação de fases pode ocorrer se a pressão aplicada à

membrana for menor do que a pressão capilar em um poro, devido à existência de tortuosidades nos poros, aberturas irregulares na superfície da membrana e os efeitos significativos de molhabilidade, ocasionando a quebra da emulsão (KOLTUNIEWICZ *et al.*, 1995; WILLIAMS *et al.*, 1998).

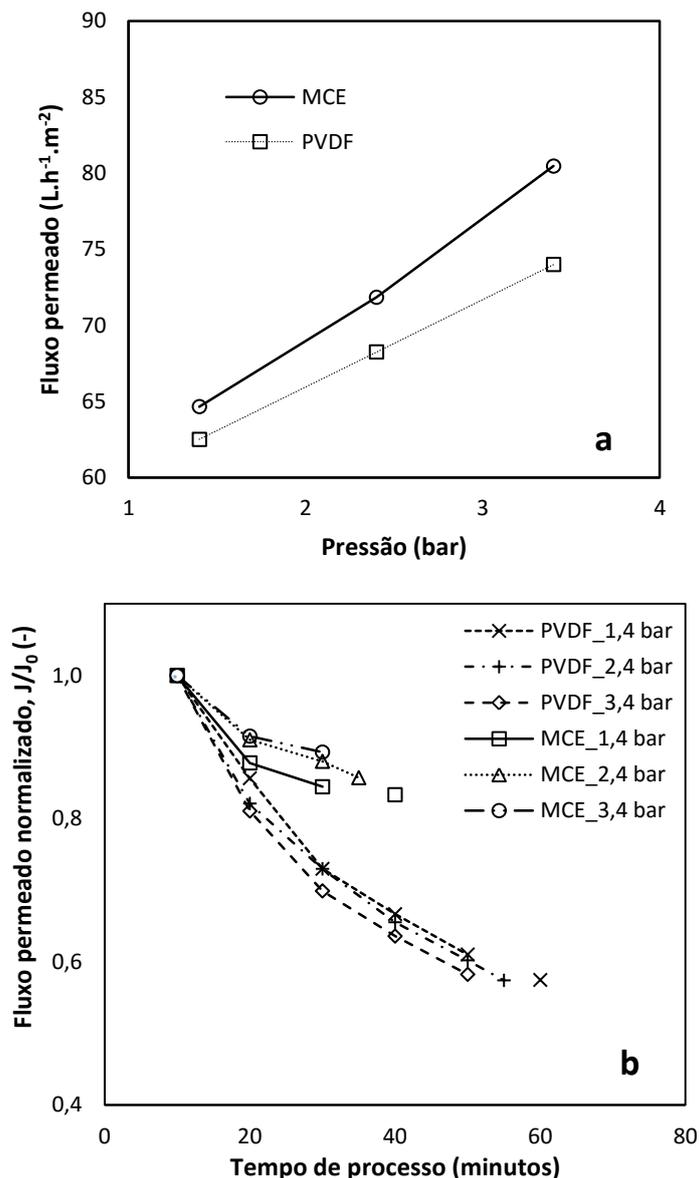
Como a pressão crítica está relacionada à pressão necessária para que o óleo permeie a membrana, o valor de pressão crítica para membrana de PVDF não foi determinado, visto que neste caso, o óleo já molha a membrana sem necessidade de aplicar pressão.

#### **4.2.2 EM *premix***

Conforme apresentado na Tabela 3.3, os testes de EM *premix* foram conduzidos variando-se tanto a pressão aplicada à membrana como a vazão de escoamento da fase contínua utilizando três membranas distintas e avaliando o uso dos ciclos (permeações sucessivas), cujos resultados serão descritos e discutidos nos itens que se seguem. Os resultados apresentados neste item foram obtidos utilizando óleo de girassol como fase dispersa.

##### **4.2.2.1 Avaliação do Fluxo Permeado**

Os resultados de fluxo permeado através da membrana variando-se a pressão aplicada durante os testes de EM *premix* são apresentados graficamente na Figura 4.13. Apesar da constatação de que a permeabilidade hidráulica da membrana de MCE é quase 3 vezes maior que a observada para a membrana de PVDF (Figura 4.12), o fluxo permeado inicial obtido na EM *premix* com óleo de girassol não é muito diferente para ambas as membranas (Figura 4.13a). Os valores de fluxo relativamente mais baixo indicam que o escoamento da fase dispersa sobre a superfície da membrana gera uma polarização da concentração, aumentando a resistência global ao transporte de massa, independentemente da morfologia ou material da membrana. Observa-se também que, independente do valor de fluxo inicial ou da pressão aplicada, o fluxo permeado sempre diminui ao longo dos testes de EM (Figura 4.13b). A natureza química da membrana parece interferir na redução do fluxo, que é mais pronunciada para a membrana hidrofóbica de PVDF, cuja superfície é mais suscetível à aderência da fase dispersa (óleo).



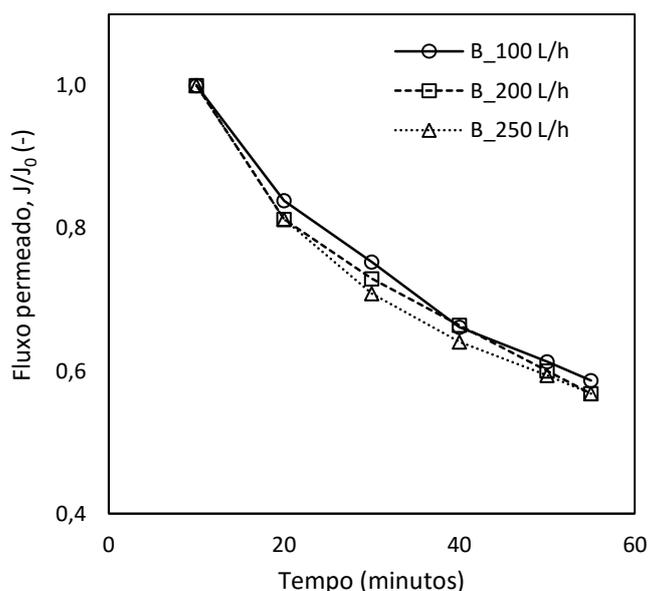
**Figura 4.13** Efeito da pressão sob o fluxo permeado ao longo do 1º ciclo do teste de EM *premix* com óleo de girassol: a) fluxo permeado inicial (t = 10 minutos) e, b) variação do fluxo normalizado com o tempo de emulsificação. Valores obtidos no 1º ciclo da EM *premix* operando a uma vazão da fase contínua de 100 Lh<sup>-1</sup>.

Observa-se ainda que o fluxo permeado apresenta valores maiores quando a pressão aplicada é maior. Este resultado era esperado, de acordo com a Lei de Darcy (SCHRÖDER & SCHUBERT, 1999) onde a pressão aplicada à membrana (força motriz do processo de EM) e o fluxo permeado são diretamente proporcionais (Eq 4.1).

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{\mu_a R_m} \quad \text{Eq. 4.1}$$

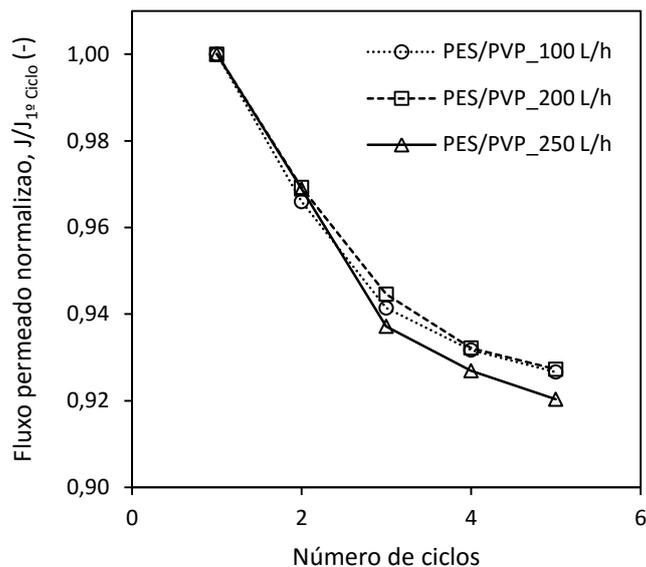
Onde  $\mu_d$  é a viscosidade da fase dispersa (Pa s) e  $R_m$  é a resistência intrínseca da membrana ( $m^{-1}$ ).

As membranas de MCE e PVDF apresentaram fluxos médios, em  $Lh^{-1}m^{-2}$ , respectivamente, de 69 e 41 a 3,4 bar em comparação com 59 e 37 a 2,4 bar e 51 e 33 a 1,4 bar. Quanto à variação da vazão da fase contínua observou-se que ela não tem influência no fluxo permeado. Um exemplo deste resultado pode ser visto na Figura 4.14.



**Figura 4.14** Fluxo permeado ao longo do teste de EM *premix* operando a 2,4 bar, utilizando a membrana de PVDF e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua.

Os testes obtidos com a membrana sintetizada no laboratório (PES/PVP) não puderam ser realizados nas diferentes pressões propostas, pois esta é uma membrana que possui poros bem abertos, cujos testes terminaram em poucos segundos, dificultando a pressurização do sistema. Portanto, os fluxos médios obtidos para esta membrana nos 5 ciclos realizados (sucessivas passagens pela membrana) podem ser vistos na Figura 4.15.



**Figura 4.15** Fluxo médio normalizado obtido nos testes de EM *premix* em ciclos utilizando a membrana de PES/PVP operando a 1,4 bar.

É possível observar uma pequena redução do fluxo médio nas três primeiras passagens pela membrana (ciclos), porém nas demais passagens esta redução tende a ser imperceptível. Quanto à variação da vazão da fase contínua observou-se, assim como nos testes com as membranas anteriores (PVDF e MCE), que ela não tem influência no fluxo permeado.

#### 4.2.2.2 Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para a membrana hidrofóbica (PVDF)

Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados referentes à análise de tamanho médio das gotas, expresso pelo diâmetro obtido em termos de superfície e volume. Os valores apresentados estão relacionados às emulsões obtidas após a primeira passagem (1º ciclo) da emulsão pela membrana de PVDF nas diferentes condições de pressão aplicada e vazão de escoamento da fase contínua avaliadas.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que o tamanho médio da gotícula diminuiu comparando a emulsão primária com a obtida após o primeiro ciclo. A redução variou de 2,1 a 3,9 vezes (de acordo com os parâmetros avaliados) em relação à emulsão primária. Também foi observado que o grau de uniformidade (os valores de *span*) foi mantido praticamente constante com o aumento da pressão e da vazão da fase contínua. Entretanto verifica-se que a membrana hidrofóbica de PVDF foi capaz de promover emulsões com tamanho de gotículas menor em comparação com a emulsão

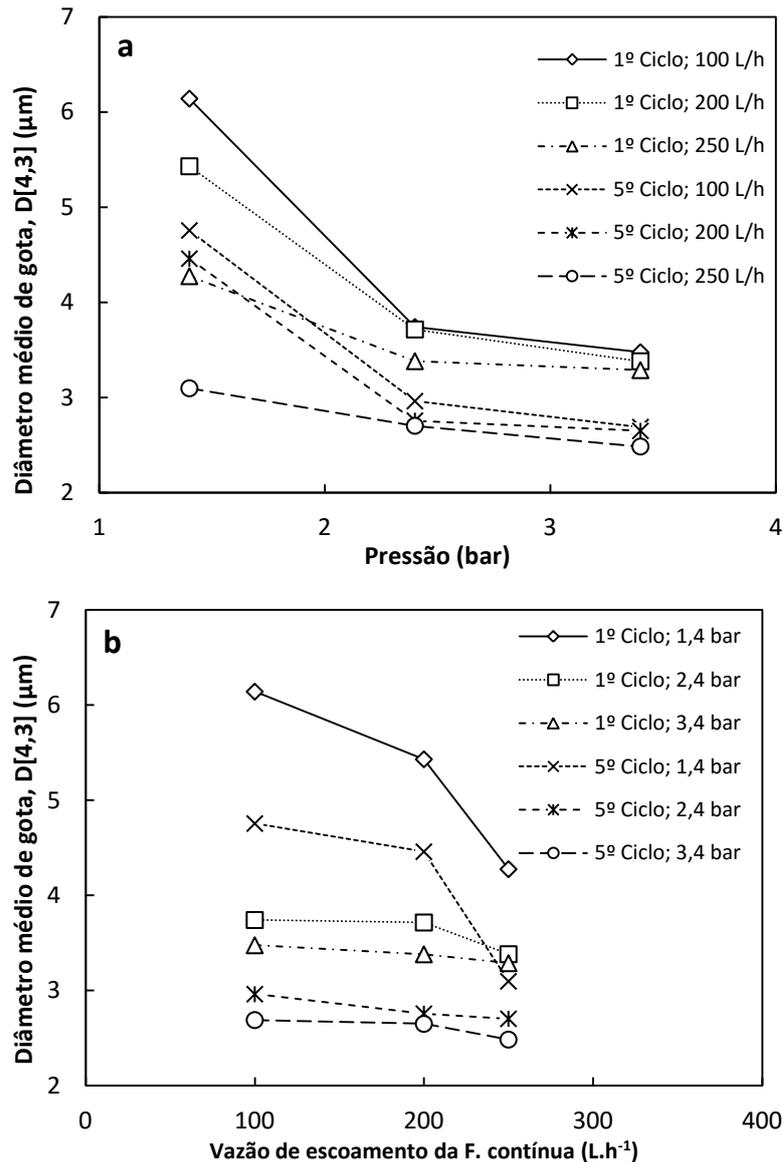
primária usada como alimentação do sistema. No entanto, nenhuma das emulsões obtidas poderia ser considerada como monodispersa, uma vez que, para isso, os valores de span têm de ser inferior a 0,4 (NAZIR *et al.*, 2010). Mas este fato poderia estar diretamente relacionado com a distribuição do tamanho dos poros da membrana e não com as condições operacionais.

**Tabela 4.3** Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade (*span*) das gotas após o 1º ciclo dos testes de EM *premix* com a membrana de PVDF, utilizando óleo de girassol como fase dispersa.

Emulsão primária	D[4,3] (µm)			D[3,2] (µm)			Span		
	12,77*			5,24*			1,86*		
Pressão/ Q <sub>f.contínua</sub>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	6,14	5,43	4,28	3,00	3,10	2,51	2,16	2,36	2,07
<b>2,4 bar</b>	3,74	3,72	3,38	2,30	2,31	2,20	2,11	2,18	1,96
<b>3,4 bar</b>	3,48	3,38	3,29	2,15	2,24	2,21	2,06	2,10	2,00

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

Observa-se ainda, uma redução no diâmetro médio das gotículas com o aumento tanto da pressão aplicada como da vazão de escoamento no lado permeado, conforme mostrado na Figura 4.16.



**Figura 4.16** Efeito da pressão aplicada à membrana (a) e da vazão de escoamento da fase contínua (b) nos testes de EM *premix* utilizando a membrana de PVDF e óleo de girassol com fase dispersa.

Considerando-se que o tamanho das gotas das emulsões finais é muito maior do que o diâmetro médio dos poros da membrana, as gotículas de óleo na alimentação são forçadas para o interior dos poros, através da membrana, intercalados com a fase contínua aquosa. Portanto, num certo momento, os poros podem ser preenchidos com óleo, que passam para o lado do permeado. Ao atingir o outro lado da membrana, uma nova gotícula será formada, e o seu tamanho dependerá das condições do processo. Com o aumento da pressão aplicada à membrana, o fluxo de óleo aumenta, impedindo a formação de uma nova e grande gotícula. Assim, as novas gotículas serão muito menores do que as originais e serão ainda menores à pressão elevada. Na Figura 4.16a,

verifica-se que no primeiro ciclo de emulsificação, os diâmetros médios das gotículas diminuem acentuadamente com o aumento da pressão de 1,4 para 2,4 bar, indicando que desprendimento das gotículas na saída dos poros está sendo favorecido. Em seguida, uma redução discreta no tamanho das gotículas é observada em 3,4 bar, o que sugere que um valor limite está sendo alcançado, acima de 3  $\mu\text{m}$ , para todas as vazões de escoamento da fase contínua testadas. Observou-se ainda que nos testes realizados com a pressão mais baixa (1,4 bar) o aumento da vazão de escoamento da fase contínua promove uma maior redução no diâmetro médio das gotículas, em comparação com os testes a pressões mais elevadas. Uma analogia pode ser feita com o estudo relatado por Tummons *et al.* (2016), que investigou uma simples microfiltração de emulsões O/A e tentou modelar os fenômenos. Um balanço de forças que atuam sobre uma única gota de óleo fixado na entrada de um poro cilíndrico é proposto, considerando as forças capilares, molhantes e de sustentação em função da pressão aplicada. Este equilíbrio global das forças dinâmicas e físico-químicas deve, eventualmente, determinar a relação entre o diâmetro médio das gotículas e a dimensão dos poros da membrana.

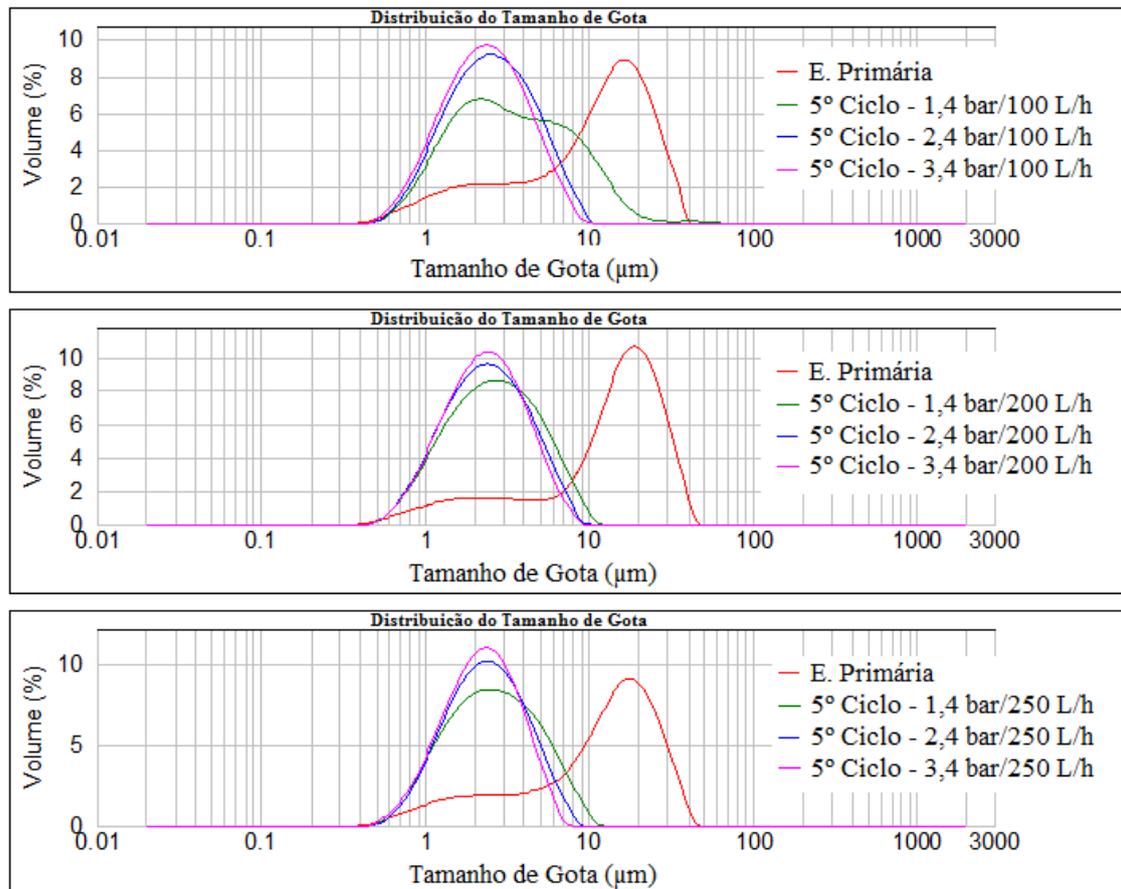
Abrahamse *et al.* (2002) desenvolveram um estudo sobre a formação de gotículas e as interações durante a EM e observaram que com o aumento da pressão aplicada, o diâmetro de gotas diminuiu. Os autores afirmaram que o aumento da pressão aplicada está relacionado ao aumento do número de poros ativos, então a chance de que dois poros vizinhos estejam ativos será maior. Como resultado, o impedimento estérico e desprendimento das gotículas resultaram em tamanho de gota menor. Por conseguinte, a uma pressão aplicada à membrana mais elevada, foram obtidas gotículas menores.

Em outro estudo já citado anteriormente, Vladislavljević *et al.* (2004b) avaliaram a influência dos parâmetros de processo da técnica de EM *premix* em ciclos utilizando membranas SPG de 10,7  $\mu\text{m}$  para obtenção de emulsões múltiplas de A/O/A. Os autores observaram que ao aumentarem a pressão aplicada à membrana de 20 para 150 kPa, o diâmetro das gotas foi reduzido de aproximadamente 13 para 8  $\mu\text{m}$  na primeira passagem pela membrana, reduzindo-se gradativamente quando realizaram outros ciclos de passagem pela membrana. E afirmam que os menores tamanhos médios de gotas a maiores pressões são consequência de tensões cisalhantes mais elevadas no interior dos poros da membrana.

Semelhante à literatura, observou-se experimentalmente nos testes de EM *premix* da presente tese, que o aumento da pressão aplicada à membrana resultou num tamanho médio de gotícula menor.

Além dos valores apresentados na Tabela 4.3, o efeito da vazão da fase contínua sob as características da emulsão também pode ser visualizado na Figura 4.16b. O aumento da vazão de escoamento da fase contínua proporciona a redução no tamanho médio de gotas presentes na emulsão devido ao arraste das gotas pelo escoamento da fase contínua, impedindo que as gotas coalesçam e aumentem de tamanho. Sabe-se que o desprendimento das gotas formadas na superfície da membrana ocorre sob a influência do escoamento da fase contínua, ou seja, o tamanho das gotículas diminui drasticamente à medida que a velocidade de escoamento da fase contínua aumenta (JOCELYNE & TRÄGÅRDH, 2000; PENG & WILLIAMS, 1998). Assim, o escoamento da fase contínua deve ser suficientemente elevado para remover e arrastar as gotas da superfície da membrana. Além disso, conforme já comentado, os resultados obtidos nos testes realizados com a pressão mais baixa (1,4 bar) indicam que o aumento da vazão de escoamento da fase contínua promove uma maior redução no diâmetro médio das gotículas, comparados com os testes a pressões mais elevadas. Quando uma pressão mais elevada é aplicada, o desprendimento das gotas já acontece na condição em que um valor limite de tamanho das gotas está sendo alcançado, conforme comentado anteriormente. Por isso, aumentando a vazão de escoamento da fase contínua só resultará numa ligeira alteração na distribuição do tamanho das gotículas.

A Figura 4.17 apresenta a distribuição de tamanho de gotas obtida nos testes de EM *premix* em ciclos (multiestágios) usando a membrana de PVDF. Pode ser notado que, para cada vazão de escoamento da fase contínua, o aumento da pressão aplicada desloca sutilmente as curvas de distribuição para a esquerda, indicando diâmetros de gotas menores. Além disso, as distribuições são cada vez menos dispersas do que a distribuição de gotículas da emulsão primária, a qual pode ser observada pelo sutil estreitamento da curva de distribuição de tamanho de gotícula.



**Figura 4.17** Distribuição de tamanho de gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM *premix* multiestágios usando a membrana de PVDF.

#### 4.2.2.3 Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para membrana hidrofílica (MCE)

Semelhante ao item 4.2.2.2, na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados referentes à análise de tamanho médio das gotas presentes nas emulsões obtidas após a primeira passagem (1° ciclo) da emulsão pela membrana hidrofílica de MCE nas diferentes condições operacionais avaliadas.

Analisando os valores presentes na Tabela 4.4 observa-se uma redução no diâmetro médio das gotículas quando se aumentam ambas as variáveis independentes. Uma ligeira redução nos valores de *span* com o aumento da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento da fase contínua também é observada.

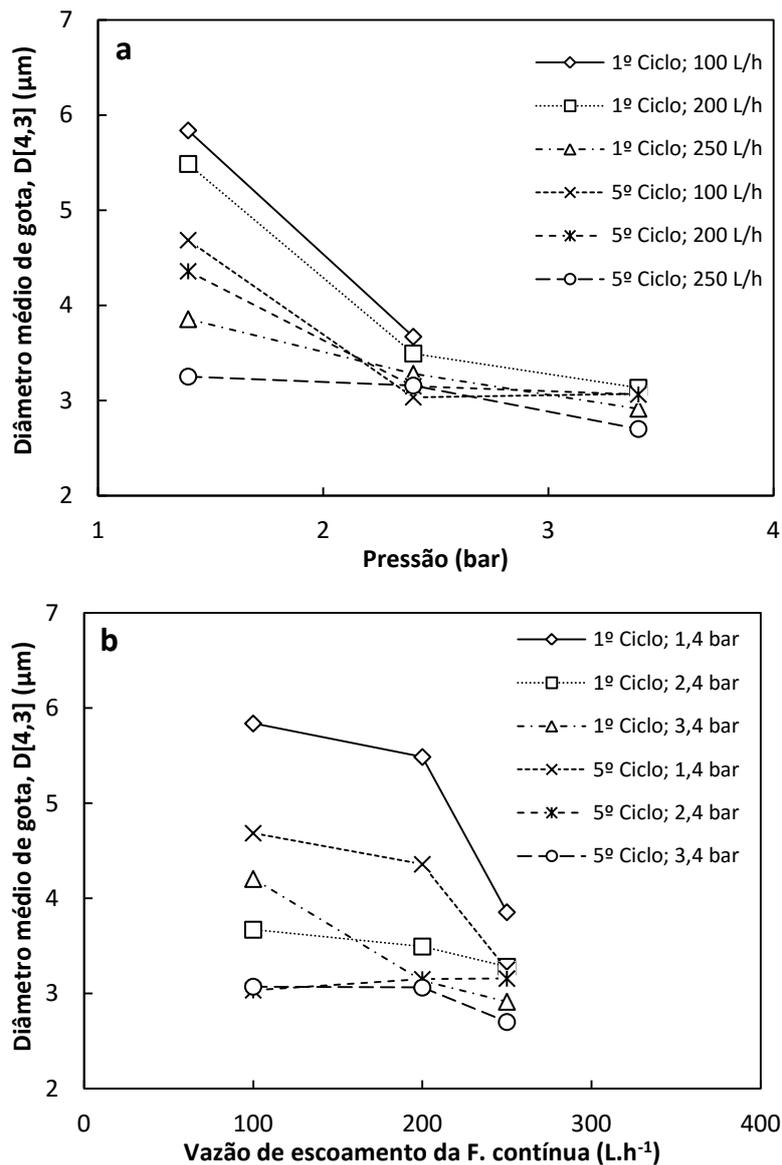
**Tabela 4.4** Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade (*span*) das gotas após o 1º ciclo dos testes de EM *premix* com a membrana de MCE, utilizando óleo de girassol como fase dispersa

Emulsão	D[4,3] (µm)			D[3,2] (µm)			Span		
	Primária								
Pressão/ Qf.contínua	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
	<b>1,4 bar</b>	5,84	5,49	3,86	3,00	3,04	2,40	1,98	1,85
<b>2,4 bar</b>	3,67	3,49	3,28	2,35	2,23	2,28	1,82	1,93	1,88
<b>3,4 bar</b>	4,20	3,13	2,91	2,33	2,23	2,07	2,15	1,75	1,60

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

Comparando ambas as membranas, as emulsões obtidas com a membrana hidrofílica de MCE apresentam uniformidade um pouco melhor (menor valor de *span*) do que as emulsões obtidas com a membrana hidrofóbica de PVDF no primeiro ciclo. Isto pode estar relacionado com as diferentes distribuições de tamanho de poro da membrana. Além disso, os diâmetros médios das gotículas nas emulsões também são ligeiramente menores quando se utiliza a membrana de MCE, apesar do fato de que os poros desta membrana são muito maiores. Mesmo considerando este tamanho de poro maior, a natureza hidrofílica desta membrana faz com que o desprendimento das gotículas seja mais fácil, o que resulta em gotículas menores. Em relação à membrana hidrofóbica de PVDF, é mais difícil promover o descolamento das gotículas. Porém, mesmo com poros significativamente menores, as gotas estão na mesma ordem de grandeza do que aquelas obtidas com a membrana hidrofílica, o que pode novamente ser explicado pelo equilíbrio das forças que atuam sobre a gotícula crescente.

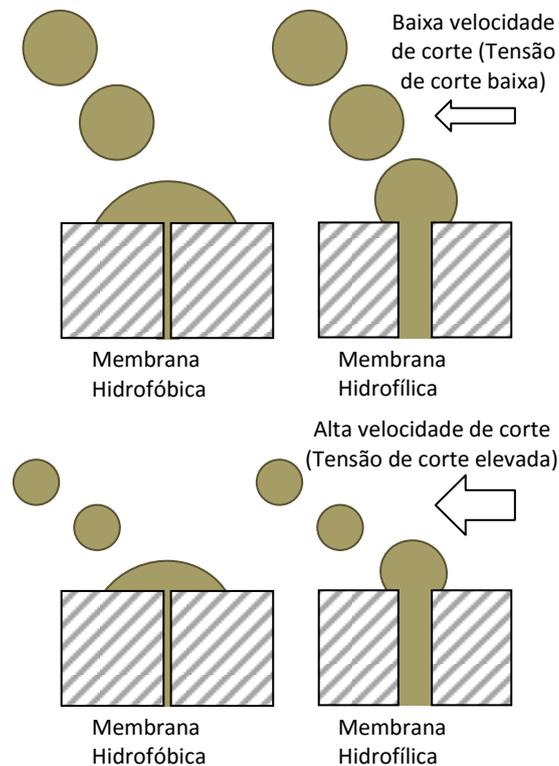
Uma análise semelhante à realizada para a membrana hidrofóbica de PVDF pode ser feita para a EM usando a membrana hidrofílica de MCE e a influência da pressão e vazão de escoamento da fase contínua no tamanho médio das gotículas (D [4,3]) é apresentada na Figura 4.18.



**Figura 4.18** Efeito da pressão aplicada à membrana (a) e da vazão de escoamento da fase contínua (b) nos testes de EM *premix* utilizando a membrana de MCE e óleo de girassol com fase dispersa.

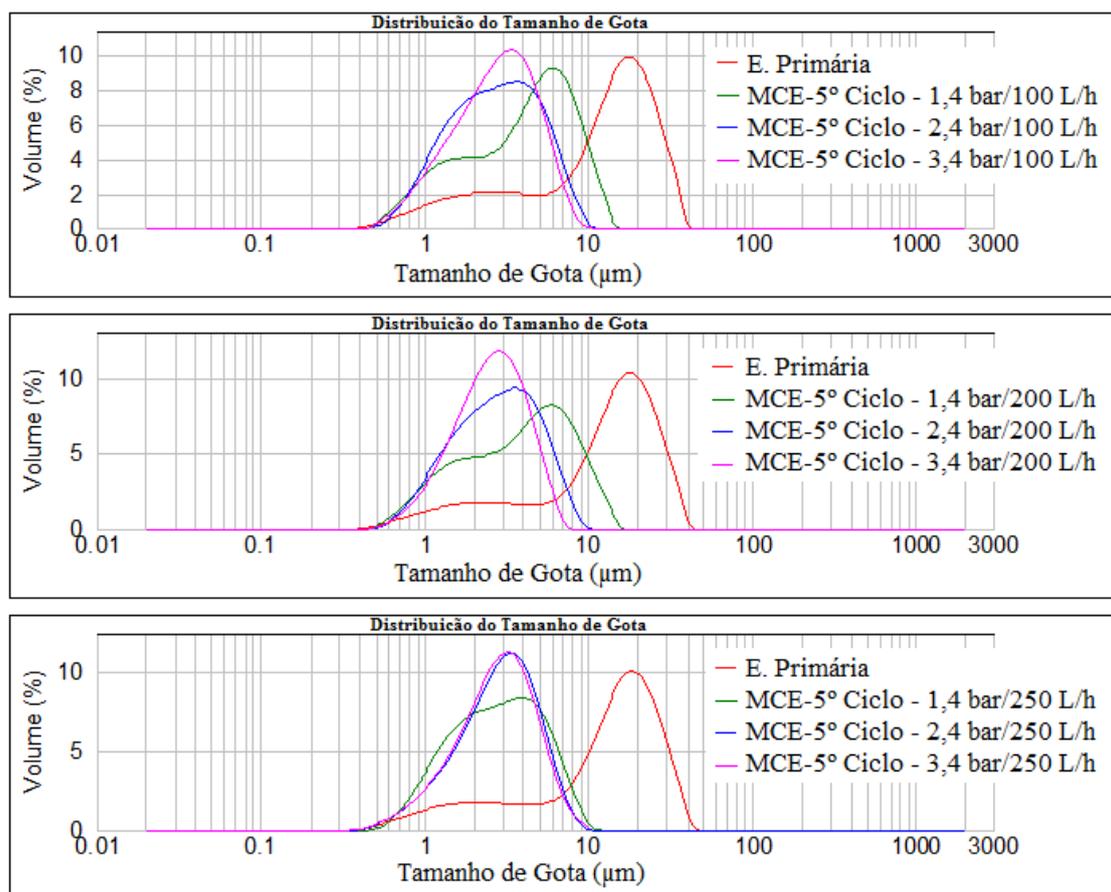
Conforme já mencionado, com o aumento da pressão aplicada à membrana de 1,4 para 2,4 bar, o tamanho das gotículas formadas diminuiu, o que indica que elas se desprendem mais facilmente da superfície da membrana. Um novo acréscimo na pressão (a 3,4 bar) resultou numa ligeira redução no diâmetro médio gotículas. O aumento na vazão de escoamento da fase contínua (permeado), também resultou na diminuição do tamanho médio das gotículas, porém com um efeito mais notório no teste conduzido à pressão mais baixa, tal como anteriormente observado e discutido para a membrana de PVDF.

Um esquema simplificado da formação de gotículas e do desprendimento na saída de um poro de membrana, tanto hidrofóbica como hidrofílica é apresentado na Figura 4.19. O diâmetro médio de gota é semelhante para ambas as membranas, mesmo considerando que a membrana PVDF apresenta poros menores. Isso é justificado pela natureza hidrofóbica desta membrana, que exige taxas de corte mais elevadas para arrastar a gota do poro, enquanto que a membrana hidrofílica de MCE, mesmo com poros maiores, facilita esse desprendimento. Ao mudar as condições de operação, por exemplo, aumentando a vazão de escoamento no lado do permeado, o comportamento das gotículas continua a ser semelhante para ambas as membranas: quando a velocidade de corte aumenta, o descolamento das gotículas fixadas é mais fácil, o que resulta em menor gotículas na emulsão. O mesmo padrão é observado através do aumento da pressão aplicada à membrana.



**Figura 4.19** Representação esquemática da formação de gotículas de óleo e desprendimento sob alta e baixa velocidade corte na EM utilizando membranas hidrofóbicas e hidrofílicas.

As distribuições de tamanho de gotas obtidas nos testes de EM *premix* em ciclos usando a membrana MCE é apresentada na Figura 4.20. À semelhança do que foi observado para a membrana hidrofóbica, o aumento da pressão aplicada resulta em emulsões com diâmetro médio de gotas menor e distribuições de tamanho mais estreitas para todos os valores de vazão de escoamento da fase contínua investigados.



**Figura 4.20** Distribuição de tamanho de gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM *premix* multiestágios usando a membrana de MCE.

#### 4.2.2.4 Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para membrana hidrofílica com poros maiores (PES/PVP)

Os resultados referentes à análise de tamanho médio das gotas, expresso pelo diâmetro obtido em termos de superfície e volume e os valores de *span*, que representa o grau de uniformidade da emulsão, estão apresentados na Tabela 4.5. Os valores apresentados estão relacionados às emulsões obtidas em cada passagem (ciclo) da emulsão pela membrana de PES nas diferentes vazões de escoamento da fase contínua avaliadas. Assim como comentado anteriormente, com esta membrana não foi possível variar a pressão aplicada, sendo realizado, portanto, apenas testes conduzidos a 1,4 bar.

A partir dos resultados obtidos, observa-se uma redução do tamanho médio da gotícula comparando a emulsão primária a cada ciclo realizado, sendo menos pronunciada nos dois últimos ciclos. A redução do diâmetro médio de Sauter ( $D[3,2]$ ) variou de aproximadamente 1,2 a 3 vezes (de acordo com os parâmetros avaliados) em relação à

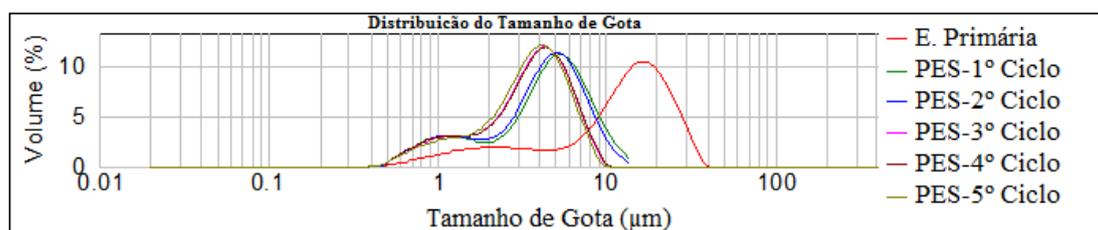
emulsão primária e até mesmo uma influência maior foi observada no diâmetro médio de Brouckere, com uma redução de 1,1 a 4,8 vezes. Também foi observado uma redução nos valores de *span* com o aumento do número de passagens pela membrana (ciclos) e da vazão da fase contínua, ou seja, a distribuição de tamanho de gotas das emulsões fica mais estreita. No entanto, nenhuma das emulsões obtidas poderia ser considerada como monodispersa, igualmente aos resultados obtidos com as membranas discutidas anteriormente.

**Tabela 4.5** Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de *span* (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM *premix* em ciclos com a membrana de PES/PVP conduzidos a 1,4 bar.

Emulsão	D[4,3] (µm)			D[3,2] (µm)			Span		
	13,753*								
Primária	13,753*			5,368*			1,556*		
Ciclos / Q <sub>f.contínua</sub>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
1	12,13	10,47	8,68	4,40	3,28	2,68	1,54	1,53	1,48
2	7,80	5,96	4,42	3,25	2,62	2,22	1,52	1,51	1,33
3	5,53	5,58	3,73	2,77	2,43	2,16	1,47	1,44	1,21
4	4,64	3,75	2,98	2,66	2,43	1,80	1,47	1,35	1,17
5	3,81	3,64	2,84	2,44	2,36	1,80	1,43	1,21	1,11

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

A Figura 4.21 apresenta um exemplo do resultado de DTG para os testes de EM *premix* em ciclos com a membrana de PES/PVP. Observa-se um deslocamento da curva de DTG para esquerda, indicando que houve uma redução das gotas presentes na emulsão com as sucessivas passagens pela membrana, este comportamento é semelhante ao ocorrido com as membranas anteriores.



**Figura 4.21** Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM *premix* multiestágios com a membrana de PES/PVP a 1,4 bar e 100Lh<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2.5 Efeito do número de ciclos nas características da emulsão

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os diâmetros médios das gotículas e grau de uniformidade (valores de *span*) das emulsões obtidas com as membranas de PVDF e

MCE, respectivamente. Estas emulsões foram obtidas após cinco ciclos, isto é, depois de cinco passagens consecutivas pela membrana. Pode-se observar que todas as emulsões formadas após esses cinco ciclos apresentaram diâmetros de gotículas menores. E na maioria dos casos, a distribuição de tamanho de gotas das emulsões obtidas em ciclos é mais estreita do que a obtida no processo de ciclo único. Altenbach-Rehm *et al.* (2002) relatou resultados semelhantes no estudo de EM *premix* realizado em multiestágios, ou seja, em ciclos, usando uma membrana de PTFE. O número ideal de ciclos na sua investigação foi 2-3.

**Tabela 4.6** Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade (*span*) das gotas após o 5º ciclo dos testes de EM *premix* com a membrana de PVDF, utilizando óleo de girassol como fase dispersa.

Emulsão	D[4,3] (µm)			D[3,2] (µm)			Span		
	Primária	12.76*			5.24*			1.86*	
Pressão/ Q <sub>f.contínua</sub>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	4,77	4,47	3,10	2,50	2,56	2,09	2,76	2,02	1,89
<b>2,4 bar</b>	2,96	2,76	2,70	2,09	1,98	2,00	1,73	1,67	1,56
<b>3,4 bar</b>	2,69	2,65	2,49	1,94	1,96	1,90	1,64	1,55	1,42

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

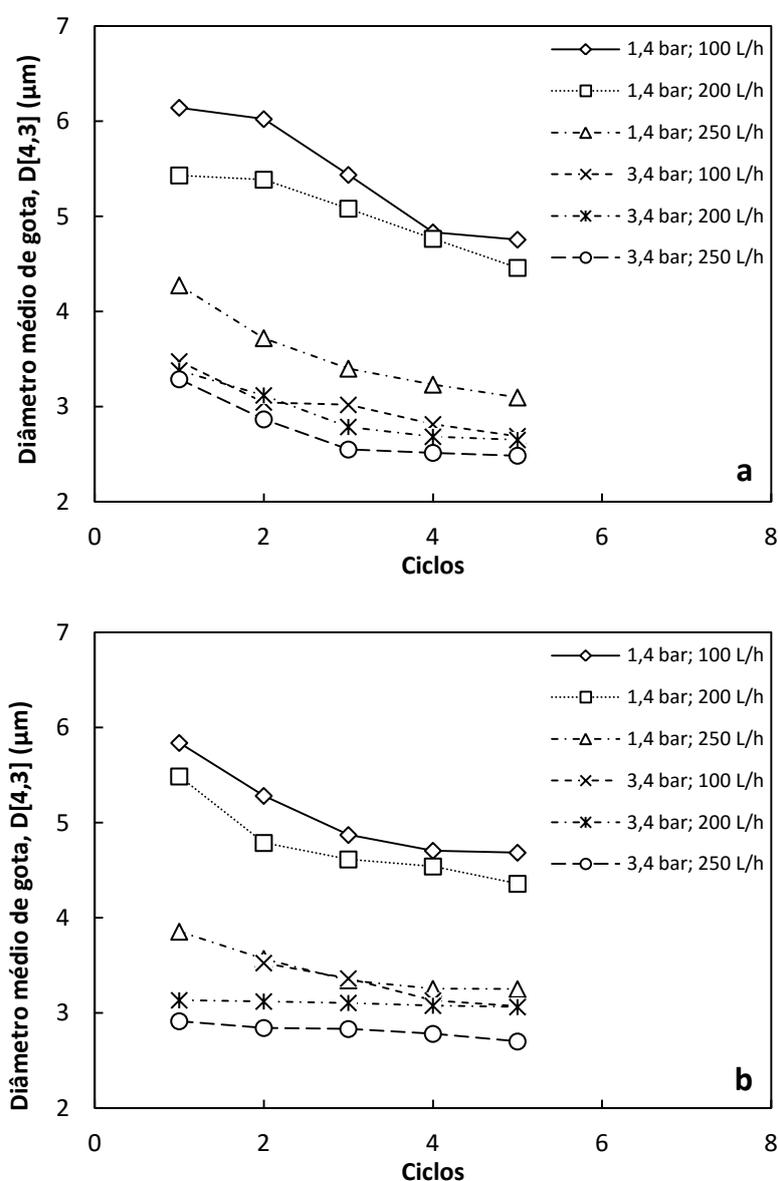
**Tabela 4.7** Efeito da pressão aplicada à membrana e da vazão de escoamento (lado permeado) sobre a distribuição de tamanho e uniformidade (*span*) das gotas após o 5º ciclo dos testes de EM *premix* com a membrana de MCE, utilizando óleo de girassol como fase dispersa.

Emulsão	D[4,3] (µm)			D[3,2] (µm)			Span		
	Primária	14.34*			5.23*			1.80*	
Pressão/ Q <sub>f.contínua</sub>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	4,69	4,36	3,25	2,64	2,63	2,20	1,80	1,81	1,76
<b>2,4 bar</b>	3,03	3,15	3,16	2,15	2,21	2,13	1,62	1,61	1,42
<b>3,4 bar</b>	3,07	3,06	2,70	2,20	2,05	2,06	1,51	1,42	1,31

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

A influência da vazão de escoamento da fase contínua e da pressão aplicada sobre o tamanho médio de gota considerando o processo em multiestágios (com cinco ciclos) também é apresentada nas figuras 4.16 e 4.18, para as membranas de PVDF e MCE, respectivamente. O comportamento geral é semelhante ao observado nos testes de EM em um único estágio, porém com valores de diâmetro médio de gotas menores.

A fim de analisar o efeito de cada ciclo na emulsão, a Figura 4.22 apresenta o tamanho médio das gotículas obtidas em ciclos consecutivos utilizando as membranas de PVDF (Figura 4.22a) e MCE (Figura 4.22b).



**Figura 4.22** Diâmetro médio de gota das emulsões obtidas nos testes de EM *premix*: efeito do número de ciclos em operação única ou multiestágios utilizando membrana de PVDF (a) e MCE (b).

Diante dos resultados foi possível observar que as permeações sucessivas (ciclos) promovem redução no diâmetro médio das gotas presentes na emulsão obtida, sendo esta redução maior para os testes conduzidos na pressão mais baixa, para as membranas onde houve variação da pressão aplicada (PVDF e MCE). Após a terceira passagem pela membrana verifica-se uma tendência à estabilização do tamanho médio das gotas. Qualquer outra mudança no tamanho é dificilmente detectável, sugerindo que há um

limite prático para o número de ciclos, considerando tanto a membrana como as condições operacionais. A redução do tamanho médio de gotas após o terceiro ciclo, apesar de existir, é quase imperceptível, o que sugere um questionamento sobre a viabilidade de realizar novas passagens da emulsão pela membrana. Vladisavljević *et al.* (2004b) também relataram este comportamento de redução de tamanho de gotícula de óleo, quando operando em condições de multiestágios com ciclos consecutivos. Uma diferença significativa entre esse trabalho e o presente estudo reside no fato de que os autores citados utilizaram uma membrana de vidro com uma distribuição de poros muito estreita, o que resultou numa distribuição de tamanho de gotícula estreita, no entanto, com um diâmetro médio de gotícula maior.

Os resultados obtidos com a membrana de PES/PVP assemelham-se ao das membranas discutidas acima, apresentando uma maior redução do diâmetro médio de gotas nos dois primeiros ciclos e uma tendência a valores constantes nos demais ciclos, não havendo, portanto, uma redução tão significativa, como pôde ser visto na Tabela 4.5.

### **4.2.3 EM direta**

Os testes de EM direta foram conduzidos variando-se tanto a pressão aplicada à membrana como a vazão de escoamento da fase contínua utilizando duas membranas distintas, cujos resultados obtidos serão descritos e discutidos nos itens que se seguem. Assim como no item 4.2.2, para obtenção dos resultados deste item foi utilizado óleo de girassol como fase dispersa.

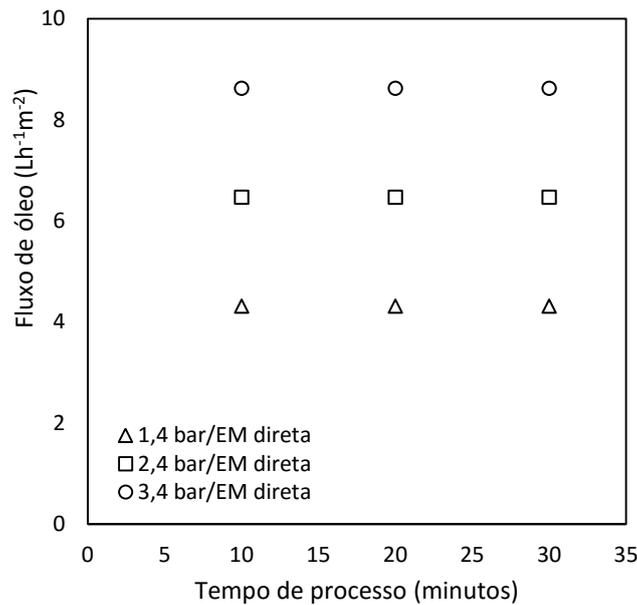
#### **4.2.3.1 Avaliação do Fluxo Permeado**

Neste item serão apresentados os resultados de fluxo obtido ao longo do processo de EM direta comparados aos resultados obtidos no primeiro ciclo da EM *premix*. Na EM direta o fluxo permeado determinado é o fluxo de óleo, visto que neste processo, o que passa pela membrana é a fase dispersa que irá formar a emulsão do outro lado da membrana, ou seja, no lado permeado.

Nos testes de EM direta com a membrana de MCE, observa-se que os valores de fluxo, apresentados na Figura 4.23, são menores (aproximadamente 10 vezes) em comparação aos obtidos nos testes de EM *premix* (Figura 4.13). Nestes testes, apenas a fase dispersa permeia pela membrana, enquanto que nos testes de EM *premix*, a emulsão primária,

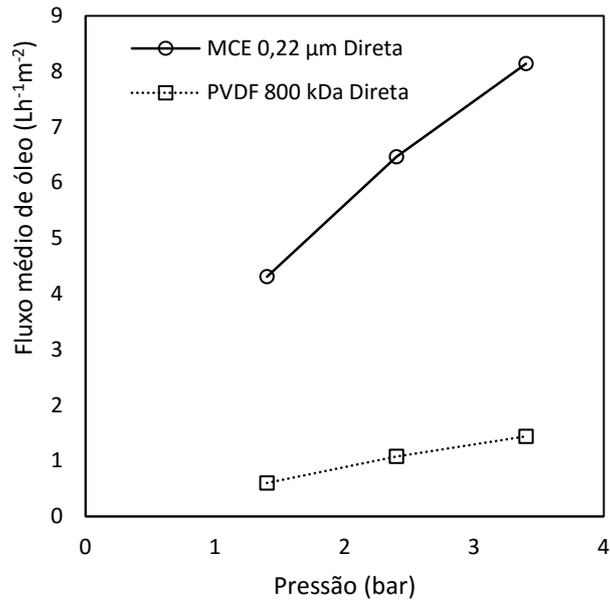
que permeia a membrana, é composta por apenas 10% dessa fase dispersa. Como essa membrana é composta por um material hidrofílico e, além disso, a viscosidade do óleo é superior à da água (fase contínua), estes resultados estão coerentes.

Apesar dos valores de fluxo de óleo serem baixos, o fluxo permanece constante ao longo do tempo (Figura 4.23), diferentemente do que acontece nos testes de EM *premix* com uma pequena redução observada nos primeiros três ciclos, conforme mencionado anteriormente.



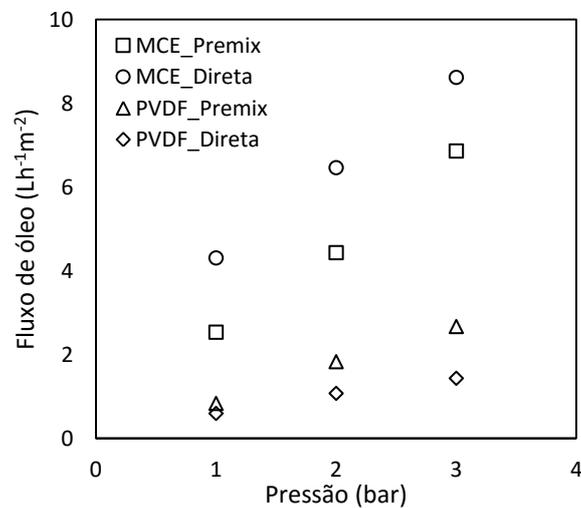
**Figura 4.23** Fluxo de óleo ao longo dos testes de EM direta para a membrana de MCE, variando-se a pressão aplicada à membrana.

Na Figura 4.24 estão apresentados os fluxos médios de óleo obtidos para as membranas de PVDF e MCE variando a pressão aplicada à membrana. Verifica-se que a membrana de MCE possui permeabilidade ao óleo 5,9 vezes maior do que a membrana de PVDF. Estes resultados estão coerentes, visto que a membrana hidrofílica (MCE) possui poros bem maiores que a membrana hidrofóbica e, conseqüentemente, maior permeabilidade, como visto no item 4.2.1 (Figura 4.12).



**Figura 4.24** Fluxo de óleo em função da pressão aplicada à membrana nos testes de EM direta para as membranas de MCE e PVDF.

Ponderando o fluxo permeado obtido nos testes EM *premix* pela concentração da fase dispersa é possível comparar o fluxo de óleo obtido nas diferentes técnicas de emulsificação para ambas as membranas utilizadas, como pode ser visto na Figura 4.25.



**Figura 4.25** Fluxo de óleo ao longo dos testes de EM variando-se a pressão aplicada à membrana.

Observa-se que tanto na técnica de EM *premix* quanto na EM direta, o fluxo de óleo é maior para membrana hidrofílica de MCE. Comparando as técnicas *premix* e direta para membrana hidrofílica, verifica-se que o fluxo de óleo é maior na técnica EM direta. Já para membrana hidrofóbica, apesar das diferenças entre as técnicas *premix* e direta

serem menores, o fluxo de óleo calculado é menor na EM direta. Esse comportamento distinto observado para o fluxo de óleo pode ser justificado pela diferença de hidrofiliicidade e morfologia das membranas, porém não há como prever qual será o maior. Em geral, os valores de fluxo de óleo obtidos para ambas as técnicas não são tão diferentes, e, portanto, não pode ser considerado um fator decisivo na escolha da técnica de EM mais apropriada.

#### 4.2.3.2 Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para a membrana hidrofóbica (PVDF)

Os valores de diâmetro médio de gota ( $D[4,3]$ ) das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana hidrofóbica estão apresentados na Tabela 4.8. Já os valores de *span*, que representam o grau de uniformidade das emulsões, estão apresentados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.8** Diâmetros médio ( $D[4,3]$ ) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de PVDF.

Pressão / $Q_{f.continua}$	$D[4,3]$ ( $\mu\text{m}$ )		
	100 $\text{Lh}^{-1}$	200 $\text{Lh}^{-1}$	250 $\text{Lh}^{-1}$
<b>1,4 bar</b>	33,76	12,55	9,71
<b>2,4 bar</b>	34,64	13,61	10,15
<b>3,4 bar</b>	36,85	14,23	10,99

Analisando as linhas da Tabela 4.8, que mostram os valores obtidos ao variar a pressão aplicada à membrana, observa-se que os valores praticamente não se alteram, mostrando em alguns casos, até um pequeno aumento no tamanho de gota, contudo essa alteração, comparada a observada nos testes de EM *premix* é pequena, indicando pouca influência da pressão nos testes e EM direta com a membrana de PVDF. Porém, ao analisar as colunas da mesma Tabela, é possível observar que a variação da vazão de escoamento da fase contínua possui uma influência considerável no tamanho médio de gota, mostrando que o aumento da vazão de escoamento da fase contínua, promove uma redução das gotas presentes na emulsão em média de 2,6 vezes, quando se altera de 100  $\text{Lh}^{-1}$  para 200  $\text{Lh}^{-1}$ , e de 3,4 vezes quando se altera a vazão de escoamento da fase contínua de 100  $\text{Lh}^{-1}$  para 250  $\text{Lh}^{-1}$ . Conforme discutido anteriormente, comprova-se que a variação na vazão de escoamento da fase contínua afeta diretamente o tamanho médio das gotas emulsionadas e que este comportamento ocorre devido ao arraste das gotas, proveniente do escoamento da fase contínua, ao serem desprendidas da superfície

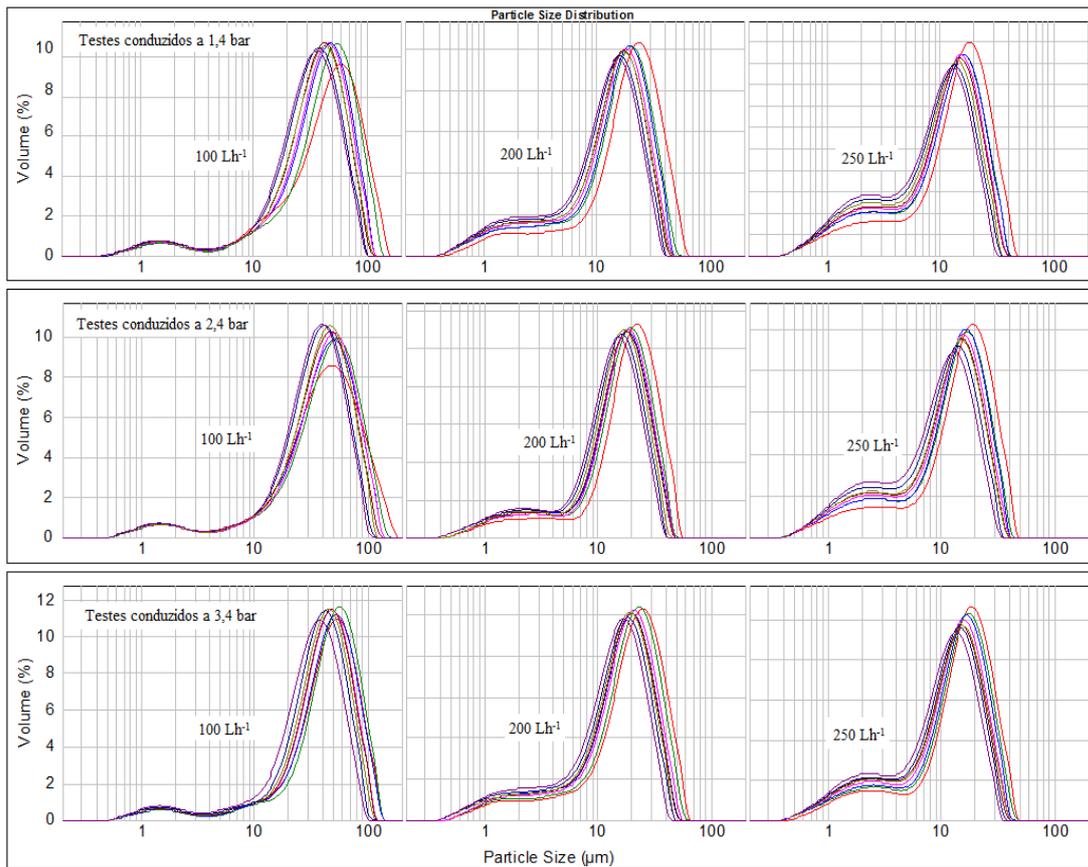
da membrana, impedindo a coalescência das gotas e consequentemente o aumento no tamanho médio das mesmas.

**Tabela 4.9** Valores de *span* (grau de uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de PVDF.

Pressão / Q <sub>f.contínua</sub>	<i>Span</i>		
	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	1,65	1,87	1,98
<b>2,4 bar</b>	1,59	1,72	1,94
<b>3,4 bar</b>	1,61	1,83	1,87

Em relação aos valores de *span* obtidos nos testes de EM direta nas diferentes condições operacionais (Tabela 4.9), observa-se uma pequena redução nas condições mais amenas de pressão, ou seja, ao variar de 1,4 para 2,4 bar, porém, no geral, observa-se um ligeiro aumento nos valores de *span*, e, portanto, nenhuma das emulsões obtidas podem ser consideradas monodispersas, visto que, para que assim fossem consideradas, os valores de *span* teriam de ser inferior a 0,4, conforme mencionado anteriormente (NAZIR *et al.*, 2010). Sabe-se ainda que uma emulsão polidispersa é caracterizada pela sua distribuição de tamanho que define a concentração de gotas em diferentes classes de tamanhos. Emulsões polidispersas podem ser caracterizadas também como sendo monomodais, bimodais ou multimodais dependendo da quantidade de picos na distribuição do tamanho de gotas (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999). Os resultados obtidos mostram a presença de curvas bimodais (Figura 4.26)

Além da observação da redução do diâmetro médio em todos os testes de EM direta com o aumento da vazão de escoamento da fase contínua, observou-se também um deslocamento da curva de DTG para esquerda com o tempo de processo dos testes para todas as condições estudadas, como pode ser visto na Figura 4.26, que apresenta um resumo das curvas de DTG obtidas nos testes de EM direta com a membrana de PVDF.



**Figura 4.26** Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de PVDF em todas as condições operacionais avaliadas. \*As curvas de DTG de cor vermelha de todos os testes referem-se aos primeiros 10 minutos de teste, à medida que o tempo de teste aumenta, as curvas se aproximam do eixo vertical esquerdo.

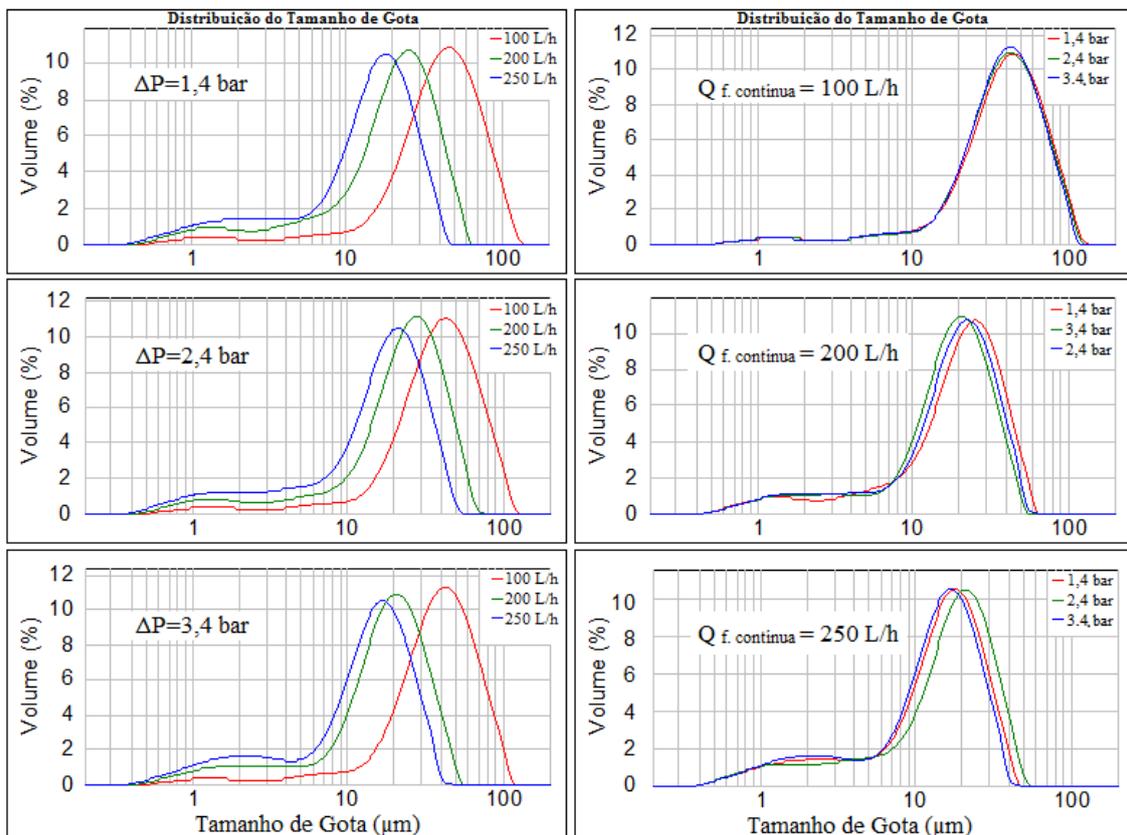
#### 4.2.3.3 Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG para membrana hidrofílica (MCE)

Nas Tabelas 4.10 e 4.11 estão apresentados os resultados referentes à análise de tamanho médio das gotas e os valores de *span*, respectivamente, das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de MCE sob diferentes condições operacionais avaliadas. São observados resultados semelhantes aos obtidos com a membrana hidrofóbica (PVDF), ou seja, verifica-se uma redução no diâmetro médio das gotículas com o aumento da vazão de escoamento da fase contínua resultando em uma emulsão com gotículas menores (Tabela 4.10). Quanto à influência da pressão aplicada à membrana observa-se que a variação desta possui pouca ou quase nenhuma influência no tamanho médio das gotas emulsionadas.

**Tabela 4.10** Diâmetro médio (D[4,3]) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de MCE.

Pressão / Q <sub>f.contínua</sub>	D[4,3] (µm)		
	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	44,00	21,21	15,78
<b>2,4 bar</b>	43,11	20,14	16,96
<b>3,4 bar</b>	42,25	19,03	14,57

Em geral, nos testes de EM direta para ambas as membranas estudadas observou-se que o aumento da vazão de escoamento da fase contínua influencia diretamente na redução do diâmetro médio de gotas para as três pressões estudadas enquanto que o aumento da diferença de pressão aplicada à membrana praticamente não altera diâmetro médio de gotas. Podendo afirmar que no processo de EM direta o diâmetro médio de gotas é mais afetado pela vazão de escoamento da fase contínua do que pela pressão aplicada, como pode ser visto na Figura 4.27 que apresenta as curvas de DTG obtidas nas diferentes condições operacionais avaliadas.



**Figura 4.27** Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG) das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de MCE em todas as condições operacionais avaliadas.

A coluna da esquerda (Figura 4.27) apresenta as curvas resultantes da variação da vazão de escoamento da fase contínua, onde se verifica claramente o deslocamento da curva no sentido de valores de diâmetro médio de gotas menores, já nas curvas de DTG presentes na coluna da direita, os deslocamentos das curvas de DTG com a variação de pressão aplicada à membrana apresentam-se bem pequenos, e para a menor condição de vazão de escoamento da fase contínua (100 Lh<sup>-1</sup>), o deslocamento é quase imperceptível.

Os valores de *span*, apresentados na Tabela 4.11, não demonstram uma tendência que nos permita afirmar que o grau de uniformidade aumenta ou diminui, alternando determinada condição operacional. Os valores apresentam-se próximos, o que não nos permitir definir o que acontece quando alteramos a pressão aplicada à membrana ou a vazão da fase contínua. A única coisa que podemos afirmar quanto aos valores obtidos, assim como nos testes de EM direta com a membrana de PVDF, é que as emulsões obtidas não podem ser consideradas monodispersas e pelas curvas apresentadas na Figura 4.27, observa-se que estas são também bimodais, comprovando a polidispersão das emulsões.

**Tabela 4.11** Valores de *span* (grau de uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM direta com a membrana de MCE.

Pressão / Q <sub>f.contínua</sub>	<i>Span</i>		
	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	1,52	1,69	1,76
<b>2,4 bar</b>	1,50	1,71	1,76
<b>3,4 bar</b>	1,47	1,68	1,75

Diante do exposto, observa-se que os resultados com a membrana de MCE se assemelham dos resultados obtidos com a membrana PVDF, discutidos anteriormente, porém a membrana de PVDF apresentou resultados com tamanho médio de gotas menor.

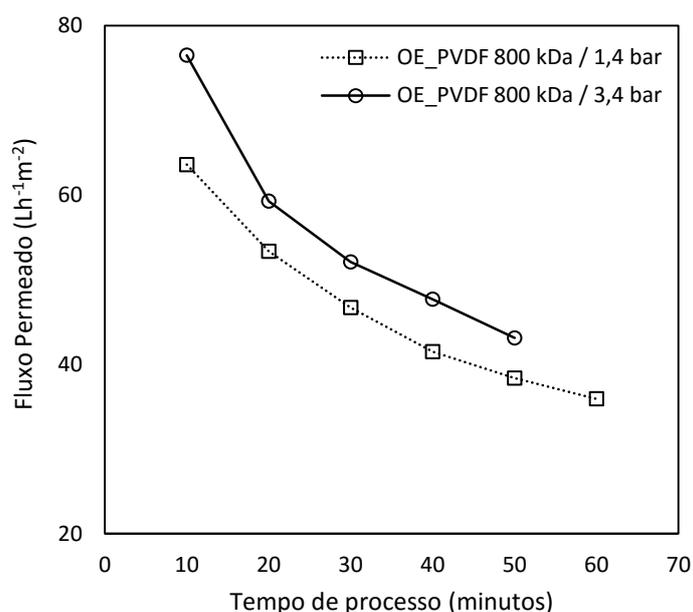
#### 4.2.4 Testes realizados com o óleo essencial de Limão Siciliano

Os resultados dos testes de EM *premix* e direta utilizando o óleo essencial de limão siciliano como fase dispersa serão apresentados e discutidos nesta seção 4.2.4. Para a condução destes testes, foi selecionada a membrana hidrofóbica de PVDF. Foram avaliadas duas condições de pressão aplicada à membrana (1,4 e 3,4 bar) e duas

condições de vazão de escoamento da fase contínua (100 e 250 Lh<sup>-1</sup>), para os testes de EM *premix*. Já para os testes de EM direta, apenas uma condição de pressão (1,4 bar) e uma de vazão de escoamento da fase contínua (100 Lh<sup>-1</sup>) foram utilizadas, devido a dificuldades experimentais.

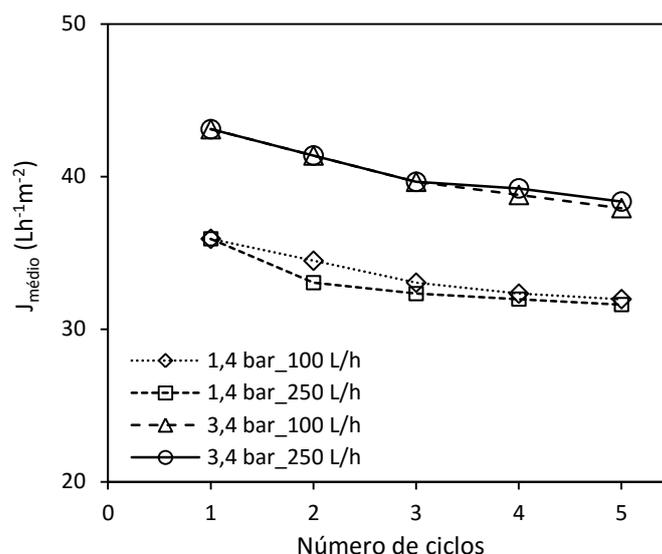
#### 4.2.4.1 Fluxo Permeado

Os resultados de fluxo permeado através da membrana durante os testes de EM *premix* são apresentados na Figura 4.28. De acordo com o gráfico, é possível observar a obtenção de fluxos maiores quando a diferença de pressão aplicada à membrana é maior. Fato esse que já era esperado e já foi discutido anteriormente na seção 4.2.2.1. Porém esse resultado nos permite avaliar que, com o aumento da pressão, para cada tempo, não existe uma correlação linear. Ou seja, está havendo polarização de concentração e acúmulo da fase dispersa na superfície da membrana, o que se intensifica para pressões mais elevadas.



**Figura 4.28** Fluxo permeado ao longo do processo de EM *premix*.

Os fluxos médios obtidos nos testes de EM *premix* durante os 5 ciclos realizados (sucessivas passagens pela membrana) podem ser vistos na Figura 4.29.



**Figura 4.29** Fluxo médio obtido nos testes de EM *premix* em ciclos.

É possível observar uma pequena redução do fluxo médio nas três primeiras passagens pela membrana (ciclos), porém nas demais passagens esta redução tende a ser imperceptível. Essa redução observada pode ser explicada pelo acúmulo dos componentes da emulsão na superfície e no interior dos poros da membrana, visto que entre os ciclos não foi realizado nenhum tipo de limpeza. Quanto à variação da vazão da fase contínua observou-se, assim como nos testes anteriores, que ela não tem influência no fluxo permeado. Os testes de EM *premix* conduzidos a 3,4 bar tiveram comportamento semelhante aos testes conduzidos a 1,4 bar, porém com valores de fluxo ligeiramente superiores.

Os testes de EM direta com óleo essencial de limão siciliano como fase dispersa foram extremamente rápidos, com duração de apenas dez minutos. Esse comportamento se deu pelo fato de as viscosidades ( $\mu$ ) dos óleos serem bem diferentes, como pode ser visto na Tabela 4.12. O óleo de girassol é aproximadamente 47 vezes mais viscoso do que o óleo essencial de limão siciliano.

**Tabela 4.12** Dados de viscosidade ( $\mu$ ) e densidade ( $\rho$ ) para os óleos utilizados como fase dispersa e para as emulsões obtidas com esses óleos.

	Óleo de girassol		Óleo de Limão Siciliano	
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (cP)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (cP)
<b>Emulsão</b>	0,9958 ± 0,0006	1,3639 ± 0,0066	0,9718 ± 0,0025	1,2853 ± 0,0033
<b>Óleo</b>	0,8774 ± 0,0004	58,3780 ± 0,0016	0,8583 ± 0,0001	1,2471 ± 0,0005

A Tabela 4.13 apresenta uma comparação entre os fluxos médios obtidos ao longo dos testes de EM direta com óleo de girassol e com óleo essencial de limão siciliano e as respectivas permeabilidades.

**Tabela 4.13** Valores de Fluxo médio, Permeabilidade e Permeabilidade ponderada pela viscosidade dos testes de EM direta com óleo de girassol e com o óleo essencial de limão siciliano.

Membrana	Fluxo médio (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Permeabilidade (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> )	Permeabilidade (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> cp <sup>-1</sup> )
PVDF_H <sub>2</sub> O*	90,26	62,51	62,39
PVDF	0,60	0,43	0,33
PVDF_OE	122,84	87,75	1,50
MCE_H <sub>2</sub> O*	264,61	167,87	167,53
MCE	4,31	3,08	2,37

\*Resultados obtidos com água pura para as referidas membranas.

Observa-se que, mesmo ponderando pela viscosidade, a permeabilidade do teste de EM direta utilizando como fase dispersa o óleo essencial (OE) é em torno de 4,6 vezes maior que a permeabilidade utilizando o óleo de girassol para a membrana de PVDF. E a permeabilidade para a membrana de MCE é 7,2 vezes maior que para membrana de PVDF, ambas utilizando o óleo de girassol como fase dispersa, o que está de acordo com as características das membranas, analisadas anteriormente.

#### 4.2.4.2 Influência dos parâmetros de processo no tamanho médio de gotas e na DTG

Os resultados referentes à análise de tamanho médio das gotas presentes nas emulsões obtidas e o grau de uniformidade ao longo das cinco passagens (5<sup>o</sup> ciclos) da emulsão pela membrana de PVDF nas diferentes condições operacionais avaliadas podem ser vistos nas Tabelas 4.14 e 4.15.

Analisando os resultados dos testes de EM *premix* conduzidos na pressão mais baixa (Tabela 4.14), observa-se uma redução nos diâmetros médios das gotículas com o aumento do número de passagens pela membrana e com o aumento da vazão de escoamento da fase contínua, resultando em uma emulsão com gotículas menores, semelhante aos resultados obtidos nos testes com o óleo de girassol. No entanto, os valores de *span* apresentam um aumento com o aumento do número de passagens pela membrana, o que indica que a emulsão vai adquirindo característica mais polidispersa, ou seja, gotas com tamanhos menos uniforme, fato que não foi observado com o óleo de girassol. Já o efeito da vazão de escoamento da fase contínua permanece semelhante aos

demais testes realizados nesta tese, resultando em emulsões mais estreitas (mais uniformes) com o aumento da vazão da fase contínua.

**Tabela 4.14** Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de *span* (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM *premix* em ciclos conduzidos a 1,4 bar.

Emulsão	D[4,3] (µm)		D[3,2] (µm)		Span	
	2,073*		1,791*		1,026*	
Primária						
Ciclos	100 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
1	1,02	1,17	0,91	0,80	1,01	0,92
2	1,02	1,03	0,83	0,73	1,19	1,07
3	0,99	0,84	0,78	0,72	1,28	1,25
4	0,96	0,81	0,73	0,67	1,66	1,36
5	0,88	0,80	0,73	0,70	1,80	1,52

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

Ao analisar os resultados obtidos nos testes de EM *premix* conduzidos a 3,4 bar (Tabela 4.15), verifica-se que o efeito da vazão de escoamento da fase contínua permanece semelhante aos demais testes realizados nesta tese, resultando em emulsões com gotas menores e mais estreitas (mais uniformes) com o aumento da vazão da fase contínua. Porém, com o aumento do número de permeações sucessivas (ciclos), ocorre um comportamento diferente dos demais testes realizados na presente tese. Com o aumento do número de passagens pela membrana, os diâmetros médios das gotas emulsionadas e os valores de *span* aumentam, resultando em emulsões com gotículas maiores e mais polidispersas.

**Tabela 4.15** Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de *span* (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM *premix* em ciclos conduzidos a 3,4 bar.

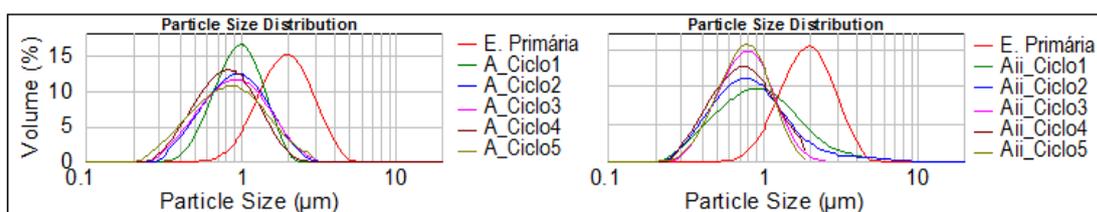
Emulsão	D[4,3] (µm)		D[3,2] (µm)		Span	
	1,991*		1,739*		0,985*	
Primária						
Ciclos	100 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
1	1,48	1,29	0,77	0,72	1,471	1,414
2	1,51	1,39	0,84	0,73	1,796	1,687
3	1,54	1,42	1,02	0,75	2,364	1,989
4	1,72	1,55	1,05	0,96	2,595	2,270
5	2,18	1,70	1,16	1,30	2,647	2,511

\* Valores referentes à emulsão primária preparada com Ultra-Turrax.

Uma possível explicação para esse comportamento é a ativação dos poros com o aumento da pressão aplicada à membrana, com o aumento do número de poros ativos ocorre o crescimento de gotas mais próximas uma das outras, favorecendo a coalescência das mesmas e conseqüentemente a obtenção de emulsões com gotas maiores e mais dispersas.

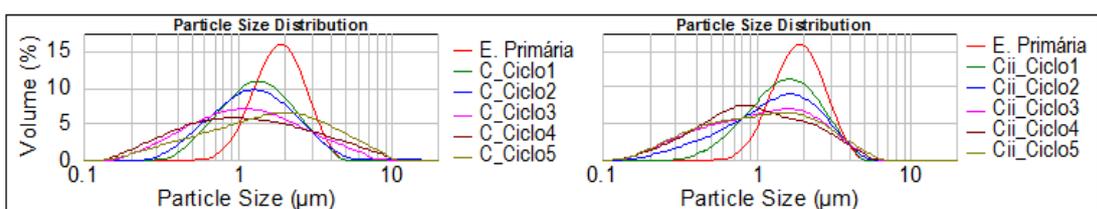
Segundo a literatura consultada, e já citada nesta tese, a fração de poros ativos deve ser mantida abaixo de um valor máximo para evitar a coalescência (ABRAHAMSE *et al.*,2002). A coalescência de gotículas é um fenômeno indesejável no processo de emulsificação e normalmente ocorre quando duas gotículas são formadas muito próximas uma das outras sobre a superfície de uma membrana (VLADISAVLJEVIĆ & SCHUBERT, 2002).

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam as curvas de DTG dos testes de EM *premix* conduzidos a 1,4 bar e a 3,4 bar, respectivamente. As curvas ilustram os resultados das Tabelas 4.14 e 4.15 discutidos acima, onde é possível observar que as emulsões obtidas nos testes de EM realizados a 1,4 bar, apresentam gotas menores (observada através do deslocamento da curva para esquerda). Porém, o grau de uniformidade diminui, ou seja, as curvas ficam mais largas com o aumento do número de passagens pela membrana.



**Figura 4.30** DTG para os testes de EM *premix* em ciclos conduzidos a 1,4 bar utilizando OE de limão siciliano.

Já nos testes de EM *premix* realizados a 3,4 bar (Figura 4.31), observa-se o aumento tanto do tamanho médio das gotas como na dispersão da DTG, corroborando com os resultados apresentados na Tabela 4.15.



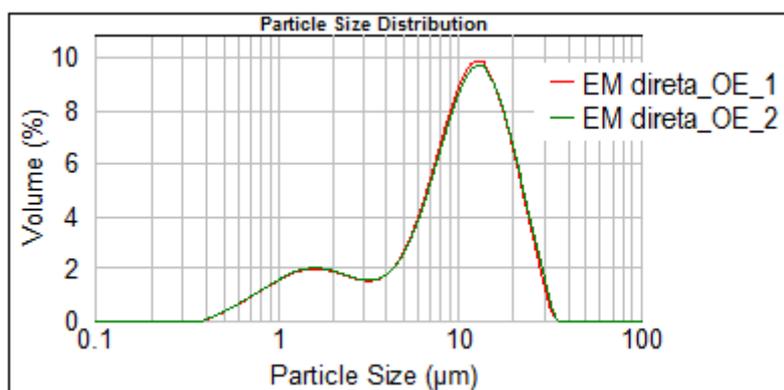
**Figura 4.31** DTG para os testes de EM *premix* em ciclos conduzidos a 3,4 bar utilizando OE de limão siciliano.

Os testes de EM direta utilizando o óleo essencial (OE) como fase dispersa apresentam valores de tamanho médio de gotas (Tabela 4.16) superiores aos valores obtidos nos testes de EM *premix*, aproximadamente 10 vezes maiores, utilizando também o óleo essencial. Quando comparado com o teste de EM direta, utilizando o óleo de girassol como fase dispersa, as emulsões obtidas com o óleo essencial apresentam gotas emulsionadas em torno de 3 vezes menores do que com o óleo de girassol. Isto pode ser justificado pela diferença nas características do óleo, uma vez que o óleo de girassol possui viscosidade 47 vezes maior do que o óleo essencial de limão siciliano, o que altera o balanço de forças atuando sobre as gotas e, em consequência, a dinâmica de seu desprendimento dos poros da membrana.

**Tabela 4.16** Diâmetros médios (D[3,2] e D[4,3]) e valores de *span* (uniformidade da emulsão) obtidos nos testes de EM direta

Teste	D[4,3] (µm)		D[3,2] (µm)		Span	
EM_direta_OE	10,88	± 0,09	4,52	± 0,03	1,838	± 0,02

A Figura 4.32 apresenta o gráfico com a curva de DTG obtido na caracterização das emulsões obtidas nos testes de EM direta utilizando óleo essencial de limão siciliano como fase dispersa. Essa curva assemelha-se as curvas obtidas nos demais testes de EM direta, porém com tamanho médio de gotas menor.



**Figura 4.32** DTG para os testes de EM direta utilizando OE de limão siciliano. Onde 1 e 2 referem-se às réplicas dos testes realizados.

Novamente observa-se o comportamento bimodal das curvas de DTG, indicando que as emulsões obtidas não podem ser consideradas monodispersas.

#### 4.2.5 Influência do Tamanho de Poro da Membrana para todos os testes de EM realizados

A relação entre o diâmetro médio das gotas, obtido pelo processo de EM e o diâmetro médio dos poros da membrana é uma forma de avaliar a influência da membrana no tamanho das gotas emulsionadas. A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos para essa relação entre os diâmetros nos testes de EM *premix*.

Observa-se que, para membrana de PVDF utilizando o óleo de girassol como fase dispersa, os valores ficam na faixa de 201,4 a 309,2 de acordo com a variação da vazão de escoamento da fase contínua. Ainda para a membrana de PVDF, porém para os testes realizados com OE de limão siciliano, os valores ficaram na faixa de 52,2 a 62,2. Para membrana com poros aproximadamente 10 vezes maiores, de MCE, os valores são menores, variando na faixa de 14,8 a 21,3 de acordo com vazão de escoamento da fase contínua utilizada. Analisando a membrana sintetizada no laboratório, de PES/PVP, com poros aproximadamente 36 vezes maiores que os poros da membrana de MCE, observa-se que esta relação entre os diâmetros se torna menor ainda, variando de 0,36 a 0,48 em função da vazão de escoamento da fase contínua utilizada.

**Tabela 4.17** Relação entre os diâmetros médio de gota e de poro para as emulsões obtidas nos testes de EM *premix*

EM <i>premix</i> *		d <sub>gota</sub> (µm)			C = d <sub>gota</sub> /d <sub>poro</sub>		
Membrana	d <sub>poro</sub> (µm)	100 L/h	200 L/h	250 L/h	100 L/h	200 L/h	250 L/h
PVDF	0,02	4,76	4,46	3,10	309,2	290,0	201,4
PVDF_OE	0,02	0,96	-	0,80	62,2	-	52,2
MCE	0,22	4,69	4,54	3,25	21,3	20,6	14,8
PES/PVP	8,00	3,81	3,64	2,84	0,48	0,46	0,36

\* Resultados obtidos com  $\Delta p=1,4$  bar

A Tabela 4.18 apresenta os resultados obtidos para essa relação entre os diâmetros nos testes de EM direta.

Os valores da constante “c”, que representa a correlação entre os diâmetros médios da gota e dos poros da membrana, para os testes de EM direta apresentam-se 10 vezes maiores que os obtidos nos testes de EM *premix*, uma vez que as gotas emulsionadas provenientes dos testes de EM direta são aproximadamente 10 vezes maiores que as obtidas nos testes de EM *premix*. Os valores obtidos com a membrana de PVDF utilizando o óleo de girassol como fase dispersa ficam na faixa de 2.195,4 a 631,4 de acordo com a variação da vazão de escoamento da fase contínua, porém o valor obtido quando se utilizou o OE de limão siciliano para fase dispersa foi 707,5. Para membrana com poros aproximadamente 10 vezes maiores, MCE, os valores são bem menores,

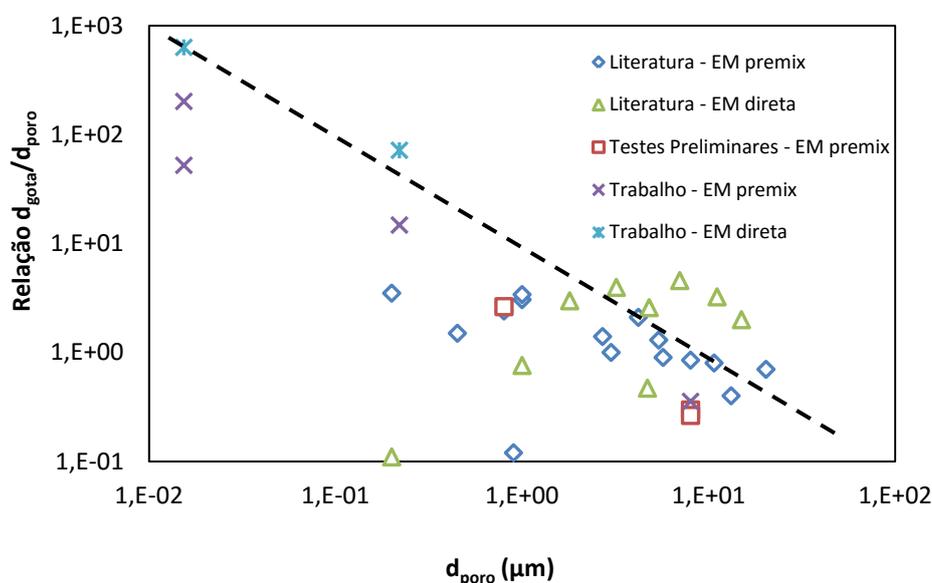
variando na faixa de 200 a 71,7 de acordo com vazão de escoamento da fase contínua utilizada.

**Tabela 4.18** Relação entre os diâmetros médio de gota e de poro para as emulsões obtidas nos testes de EM direta

EM direta*		$d_{\text{gota}} (\mu\text{m})$			$C = d_{\text{gota}}/d_{\text{poro}}$		
Membrana	$d_{\text{poro}} (\mu\text{m})$	100 L/h	200 L/h	250 L/h	100 L/h	200 L/h	250 L/h
PVDF	0,02	33,76	12,55	9,71	2195,4	816,1	631,4
PVDF_OE	0,02	10,88	-	-	707,5	-	-
MCE	0,22	44,00	22,21	15,78	200,0	101,0	71,7

\* Resultados obtidos com  $\Delta p=1,4$  bar

Conforme foi mencionado no Capítulo 2, seção 2.4.2.1, diversos autores afirmam que o diâmetro da gota varia linearmente com o diâmetro do poro da membrana a uma constante  $c$ , e que os valores dessa constante estão na faixa de 2 a 10. Porém, as buscas feitas na literatura mostram que existe uma grande variação dessa faixa, ou seja, muitos trabalhos apresentam valores fora dessa faixa de 2 a 10. A Figura 4.33 apresenta um panorama geral da comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura, semelhante a Figura 4.7, já citada e comentada, porém com todos os resultados obtidos na realização deste trabalho utilizando tanto o óleo de girassol como o OE de limão siciliano como fase dispersa.



**Figura 4.33** Relação entre o diâmetro das gotas e o diâmetro de poros das membranas avaliadas nos testes de EM realizados neste trabalho comparados com a literatura. A linha tracejada é apenas ilustrativa.

Observa-se que as gotas, obtidas com as membranas de PVDF e MCE, apresentam diâmetros médios maiores que os diâmetros médios de poro (Tabelas 4.17 e 4.18, respectivamente). Esse comportamento é explicado por Vladisavljević *et al.* (2004b) como decorrente de baixas tensões cisalhantes dentro do poro e que, neste caso, as gotas de óleo são deformadas na entrada dos poros e sofrem ruptura devido ao atrito com as paredes dos poros. Novamente, na saída dos poros, estas gotículas sofrem deformação, aumentando de tamanho (Figura 4.8b). Em contrapartida, quando as tensões cisalhantes são elevadas, as gotículas sofrem perturbação intensa no interior dos poros, devido às colisões ocorridas com as paredes dos poros, de modo que o tamanho final das gotículas é menor do que o tamanho do poro da membrana (Figura 4.8c) e, neste caso, não ocorre deformação na saída dos poros, uma vez que o tamanho final das gotículas é menor do que o tamanho dos poros, comportamento possivelmente ocorrido com a membrana sintetizada no laboratório (PES/PVP), que possui poros com diâmetros médios grandes e produziu emulsões com diâmetro médio de gotas menor. Além disso, o uso da membrana de PVDF resultou em maiores valores da constante “c”, pelo fato de apresentar natureza hidrofóbica e retardar o desprendimento das gotas nascentes, favorecendo o seu crescimento.

#### **4.2.6 Estabilidade das emulsões obtidas**

Naturalmente uma emulsão não é estável. As gotículas da fase dispersa tendem a coalescer, convertendo a emulsão em uma mistura de duas fases contínuas. Esta característica se deve ao fato que o sistema tende a reduzir a sua área interfacial e, portanto, a sua energia interfacial. Esta instabilidade e a separação de uma emulsão acontecem devido a uma combinação de quatro processos principais: cremação, coalescência, floculação e maturação de Ostwald (BINKS *et al.*, 1998).

Após 30 (trinta) dias de armazenamento, observou-se que as emulsões obtidas em todos os testes de EM utilizando o óleo essencial de limão siciliano como fase dispersa se comportaram de maneira semelhante, apresentando o processo de cremação. Segundo Binks *et al.* (1998), esse processo não altera o tamanho ou extensão da distribuição de tamanho das partículas da emulsão, e é completamente reversível agitando suavemente a emulsão para dispersar novamente as gotículas. As Tabelas 4.19 e 4.20 apresentam os resultados de tamanho médio de gotas obtidas nos testes realizados com o óleo essencial de limão siciliano. Na Tabela 4.19 estão apresentados os resultados das emulsões obtidas nos testes de EM *premix*, tanto no primeiro ciclo como

no quinto ciclo, nas condições de operação avaliadas. Já a Tabela 4.20 apresenta o resultado das emulsões obtidas nos testes EM direta. Os resultados obtidos em ambas as técnicas de emulsificação por membranas apresentam uma alteração quase que imperceptível após 30 dias, corroborando com a ocorrência do processo de cremação observado na análise visual.

**Tabela 4.19** Estabilidade das emulsões obtidas nos testes de EM *premix* com a membrana de PVDF utilizando o óleo essencial representada pelo diâmetro médio (D[4,3]) e grau de uniformidade (*span*) após 30 dias.

Condição	D[4,3]	Span	D[4,3]	Span
<b>1,4 bar/100Lh<sup>-1</sup></b>		Após 30 dias		
<b>E.Primária</b>	2,08	1,03	2,07	1,00
<b>Ciclo_1</b>	1,02	1,01	1,00	0,89
<b>Ciclo_5</b>	0,88	1,80	0,90	1,56
<b>1,4 bar/250Lh<sup>-1</sup></b>		Após 30 dias		
<b>E.Primária</b>	2,07	1,02	2,06	0,99
<b>Ciclo_1</b>	1,17	0,92	1,21	1,06
<b>Ciclo_5</b>	0,80	1,52	0,82	1,86
<b>3,4 bar/100Lh<sup>-1</sup></b>		Após 30 dias		
<b>E.Primária</b>	1,99	0,98	1,95	0,98
<b>Ciclo_1</b>	1,48	1,47	1,46	1,44
<b>Ciclo_5</b>	2,18	2,65	2,18	2,72
<b>3,4 bar/250Lh<sup>-1</sup></b>		Após 30 dias		
<b>E.Primária_C</b>	1,99	0,99	1,90	0,89
<b>Ciclo_1</b>	1,29	1,41	1,39	1,47
<b>Ciclo_5</b>	1,70	2,51	1,53	2,58

**Tabela 4.20** Estabilidade das emulsões obtidas nos testes de EM direta com a membrana de PVDF utilizando o óleo essencial representada pelo diâmetro médio (D[4,3]) e grau de uniformidade (*span*) após 30 dias de armazenamento.

Condição	D[4,3]	Span	D[4,3]	Span	D[4,3]	Span
		Após 15 dias		Após 30 dias		
<b>Teste 1</b>	10,81	1,824	10,15	1,772	9,14	1,79
<b>Teste 2</b>	10,95	1,852	10,48	1,808	8,37	1,78

\* 1 e 2 referem-se às réplicas dos testes realizados.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões dos Testes Preliminares

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, conclui-se que:

- As membranas de MCE com diâmetros de poro iguais a 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$  mostraram-se inadequadas para produção de emulsões com os parâmetros de processo e aparatos experimentais utilizados, visto que em todos os casos foi observada a separação de fases ao passar pela membrana. Devido à ampla variedade de membranas poliméricas existentes atualmente, o uso dessas membranas no processo de EM *premix* surge como potencial para utilização na produção de emulsões monodispersas e com tamanho médio das gotas pequeno.
- A pressão aplicada à membrana exerce influência sobre o tamanho das gotas produzidas por EM *premix*, uma vez que o aumento da pressão aplicada às membranas de MCE e de PES/PVP promoveu reduções no tamanho das gotas presentes e na dispersão da distribuição das emulsões obtidas.

### 5.2 Conclusões dos Testes realizados ao longo da tese (posterior aos testes preliminares)

Nesta etapa do trabalho foi possível formular as seguintes conclusões:

- A realização da técnica de EM com membranas poliméricas microporosas para obtenção de emulsões O/A com tamanho médio de gotas reduzido apresentou resultados promissores, principalmente com a utilização com o OE de limão siciliano, que resultaram em emulsões com diâmetro médio de gotas muito menor do que com o óleo de girassol, indicando o potencial para obtenção de emulsões contendo compostos lipídicos bioativos (como presentes no OE de limão siciliano);
- Em geral, para ambas as técnicas de emulsificação avaliadas, as membranas tiveram comportamentos semelhantes em relação ao tamanho médio das gotas presentes na emulsão, apesar de possuírem tamanho médio de poros diferentes;
- Quanto à variação das condições operacionais: o aumento do escoamento tangencial à membrana promove redução no diâmetro das gotas (44 para 15 $\mu\text{m}$  na EM direta 5,8 para 3,8 na EM *premix* com MCE, quando se passou de 100 para

250 L/h) sendo mais pronunciado para a menor pressão utilizada (1,4 bar) nos testes de EM *premix*. Nos testes de EM direta, o diâmetro médio de gotas é mais afetado pela vazão de escoamento da fase contínua do que pelo  $\Delta P$ , para ambas as membranas avaliadas.

- Comprovou-se a possibilidade de redução no tamanho médio das gotas da emulsão operando em ciclos nos testes de EM *premix* (6,14 para 4,76  $\mu\text{m}$  para PVDF 1,4 bar/100L/h);
- Obtenção de uma ampla faixa para valores de correlação entre tamanho de gota e poro (0,36 – 309,2 *premix*). Esta ampla faixa para valores de correlação contrasta alguns autores na literatura e destaca a influência do balanço e forças que agem em cada gota sendo formada na superfície à jusante da membrana.
- Quanto à estabilidade, as emulsões obtidas em todos os testes de EM, utilizando o OE de limão siciliano como fase dispersa, não apresentaram alteração no tamanho médio das gotas e na DTG após 30 dias, corroborando com a ocorrência do processo de cremação observado na análise visual.

Deste modo, comprova-se que a tecnologia de EM possui potencial para ser utilizada na produção de emulsões contendo compostos bioativos hidrofóbicos, ampliando, assim, o desenvolvimento de novos produtos, relacionados à saúde e bem-estar, na indústria alimentícia.

### **5.3 Sugestões para trabalhos futuros**

- Continuação da realização de testes de EM utilizando compostos hidrofóbicos bioativos, variando as condições operacionais e com acompanhamento da estabilidade oxidativa das emulsões;
- Variação da vazão de escoamento no lado da alimentação (emulsão primária) para testes de EM *premix*;
- Acompanhamento das características das emulsões com o auxílio de microscópio ótico;
- Correlacionar distribuição de tamanho de poros da membrana com DTG;
- Realizar testes de EM com ambas as superfícies das membranas;
- Utilização de membranas com outras configurações para comparação, inclusive com a membrana mais utilizada, SPG;

- Acompanhar as alterações ocorridas na superfície da membrana com uso de microscópio, assim como o comportamento das gotas durante o processo de emulsificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ ABRAHAMSE, A. J.; VAN DER PADT, A.; BOOM, R. M.; HEIJ, W. B. C. Process fundamentals of membrane emulsification: simulation with CFD. **AIChE Journal** 47: 1285–1291, 2001.
- ❖ ALTENBACH-REHM, J.; SUZUKI, K.; SCHUBERT, H. **Production of O/W-emulsions with narrow droplet size distribution by repeated premix membrane emulsification**. Proc. 3rd World Congress on Emulsions, Lyon, 24–27, 2002.
- ❖ BECHER, P. **Emulsion theory and practice**. New York: Oxford University Press, 3th edition. 2001.
- ❖ BIBETE, J.; LEAL-CALDERON, F.; SCHIMITT V. **Emulsion Science: Basic Principles** an Overview, 1 ed. New York, Springer Verlag, 2002.
- ❖ BINKS, B.P. Modern Aspects of Emulsion Science. **Royal Society of Chemistry**, 1-450, 1998.
- ❖ BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.
- ❖ BRITO, J. O.; VITTI, A. M. S. **Óleo essencial de eucalipto**. Documentos Florestais n.17, USP, São Paulo, 2003.
- ❖ CHARCOSSET, C. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. **Journal of Food Engineering**, v.92, n.3, p.241-249, 2009.
- ❖ CHARCOSSET, C.; LIMAYEM, I.; FESSI, H. The membrane emulsification process – a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.79, n.3, p.209-218, 2004.
- ❖ CHENG, C.J.; CHU, L.Y.; XIE, R. Preparation of highly monodisperse w/o emulsions with hydrophobically modified SPG membranes. **J. Coll. Interf. Sci.** 300, 375–382, 2006.
- ❖ CHRISTOV, N.C.; GANCHEV, D.N.; VASSILEVA, N.D.; DENKOV, N.D.; DANOV, K.D.; KRALCHEVSKY, P.A. Capillary mechanisms in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins. **Coll. Surf. A** 209, 83–104, 2002.
- ❖ COMTRADE, 2005 <http://data.un.org/Data.aspx?d=ComTrade&f=11Code%3a34>. Acesso em: Março de 2013.
- ❖ COUTINHO, C. M.; CHIU, M. C.; BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; Gonçalves, L. A. G.; Viotto, L. A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, p. 536–550, 2009.

- ❖ D'ORIA, C.; CHARCOSSET, C.; BARRESI, A. A.; FESSI, H. Preparation of solid lipid particles by membrane emulsification—influence of process parameters. **Colloids Surf. A**, 338, pp. 114–118, 2009.
- ❖ DALGLEISH, D.G. Food emulsions – their structures and structure-forming properties. **Food Hydrocoll.** 20, 415–422, 2006.
- ❖ De LUCA, G.; Di RENZO, A.; Di MAIO, F.P.; DRIOLI, E. Modelling droplet formation in cross-flow membrane emulsification. **Desalination**, 199, 177-9, 2007.
- ❖ De LUCA, G.; DRIOLI, E. Force balance conditions for droplet formation in crossflow membrane emulsifications. **Journal of Colloid Interface Science**, 294, 436-48, 2006.
- ❖ DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**. v.17, n.1, p.25-39, 2003.
- ❖ DRAGOSAVAC, M. M.; HOLDICH, R.G.; VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; SOVILJ, M. N. Stirred cell membrane emulsification for multiple emulsions containing unrefined pumpkin seed oil with uniform droplet size. **J Membr Sci**, 392-393, pp. 122–129, 2012.
- ❖ FERRAZ, J. B. S.; BARATA, L. E. S.; SAMPAIO, P. B.; GIMARÃES, G. P. Perfumes da floresta Amazônica: em busca de uma alternativa sustentável. **Ciência e Cultura**, v. 61, n. 3, p. 45-53, 2009.
- ❖ FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 4ª edição. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 662 p. 1998.
- ❖ FUCHIGAMI, T.; TOKI, M. Membrane emulsification using sol-gel derived macroporous silica glass. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 19, 337-341, 2000.
- ❖ GARGANO, A. C., **Estudo da atividade ansiolítica e sedativa do óleo essencial das cascas de frutos de espécies do gênero *Citrus***. Dissertação de Mestrado, UNESP, São Paulo, 2007.
- ❖ GIJSBERTSEN-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**, v. 230, p. 149–159, 2004.
- ❖ GIORNO, L.; DE LUCA, G.; FIGOLI, A.; PIACENTINI, E.; DRIOLI, E. **Membrane emulsification: principles and applications**. Drioli, E.; Giorno, L. (Eds.), Membrane Operations. Innovative Separations and Transformations, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, pp. 463–494, 2009.
- ❖ GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB', **Journal of the Society of Cosmetic Chemists** 1 (5): 311-326, 1949.
- ❖ GUTIERRÉZ, G.; RAYNER, M.; DEJMEK, P. Production of vegetable oil in milk emulsions using membrane emulsification. **Desalination**, 245, pp. 631–638, 2009.

- ❖ 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, 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.
- ❖ HAO, D. X.; GONG, F. L.; HU, G. H.; ZHAO, Y. J.; LIAN, G. P.; MA, G. H. Controlling factors on droplets uniformity in membrane emulsification: Experiment and modeling analysis, **Ind. Eng. Chem. Res.** 47, 6418–6425, 2008.
- ❖ ICI AMERICAN INC. The HLB System; A time save guide to emulsifier selection. Edited and reprinted from Chemmunique, publication of **ICI AMERICAN INC.**; 1980.
- ❖ ITC, 2005 <http://www.intracen.org/tradstat/sitc3-3d/ip551.htm>. Acesso em: Março de 2014.
- ❖ 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 of membrane science**, 169, 107-17, 2000.
- ❖ KANDORI, K.; KISHI, K.; ISHIKAWA, T. Formation mechanisms of monodispersed W/O emulsions by SPG filter emulsification method. **Colloids Surf**, 61:269–279, 1991.
- ❖ KATOH, R.; ASANO, Y.; FURUYA, A.; SOTOYAMA, K.; TOMITA, M. Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system. **Journal of membrane science**. 113, 131-135, 1996.
- ❖ KOBAYASHI, I.; YASUNO, M.; IWAMOTO, S.; SHONO, A.; SATOH, K.; NAKAJIMA, M. Microscopic observation of emulsion droplet formation from a polycarbonate membrane. **Colloids Surf A** 207:185–196, 2002.
- ❖ KOLTUNIEWICZ, A. B.; FIELD, R. W.; ARNOT, T.C. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. **Journal of Membrane Science**, v.102, p. 193-207, 1995.
- ❖ KUKIZAKI, M. Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification in the absence of shear flow at the membrane surface: influence of surfactant type and concentration, viscosities of dispersed and continuous phases, and transmembrane pressure. **J. Membr. Sci.**, 327, pp. 234–243, 2009.
- ❖ KUKIZAKI, M.; GOTO, M. Preparation and characterization of a new asymmetric type of Shirasu porous glass (SPG) membrane used for membrane emulsification. **J. Membr. Sci.**, 299, pp. 190–199, 2007.

- ❖ LAMBRICH, U.; SCHUBERT, H. Emulsification using microporous systems. **Journal of Membrane Science**, v. 257(1 – 2), p.76 –84, 2005.
- ❖ LANNES, S.C.S. Processamento de Ingredientes Funcionais. **Revista Funcionais e Nutracêuticos**. Ed. Insumos. Disponível em: [http://www.insumos.com.br/funcionais\\_e\\_nutraceuticos/materias/84.pdf](http://www.insumos.com.br/funcionais_e_nutraceuticos/materias/84.pdf). Acesso em 10/03/2013.
- ❖ LAOUINI, A.; FESSI, H.; CHARCOSSET, C. Membrane emulsification: A promising alternative for vitamin E encapsulation within nano-emulsion. **Journal of Membrane Science** 423–424, p. 85–96, 2012.
- ❖ LI, D.; LIU, B.; YANG, F.; WANG, X.; SHEN, H.; WU, D. Preparation of uniform starch microcapsules by premix membrane emulsion for controlled release of avermectin. **Carbohydrate Polymers** 136, 341–349, 2016.
- ❖ LIU, W.; YANG, X. L.; HO, W. S. W. Preparation of uniform-sized multiple emulsions and micro/nano particulates for drug delivery by membrane emulsification. **J. Pharm. Sci.**, 100, pp. 75–93, 2011.
- ❖ MALVERN Instruments Limited. A Basic Guide to Particle Characterization, 2012. Disponível em: [http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization\(2\)\\_1962085150.pdf](http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf).
- ❖ McCLEMENTS, D.J. **Food emulsions: principles, practice, and techniques** (2nd ed.). Boca Raton, CRC Press, 2005.
- ❖ McCLEMENTS, D.J.; DECKER, E.A.; PARK, Y.; WEISS, J. Structural Design Principles for Delivery of Bioactive Components in Nutraceuticals and Functional Foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**.v.49, p. 577-606, 2009.
- ❖ MINE, Y.; SHIMIZU, M.; NAKASHIMA, T. Preparation and stabilisation of simple and multiple emulsions using a microporous glass membrane. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 6, 261-268, 1996.
- ❖ NAKASHIMA T.; SHIMIZU M.; KUKIZAKI M. Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications. **Adv Drug Deliver Rev.** v 45: 47-56, 2000.
- ❖ NAKASHIMA, T.; SHIMIZU, M.; KUKIZAKI, M. Inventors. U.S. Patent number 4657875, 1987.
- ❖ NAKASHIMA, T.; SHIMIZU, M.; KUKIZAKI, M. Inventors. U.S. Patent number 5326484, 1994.
- ❖ NAKASHIMA, T.; SHIMIZU, M.; KUKIZAKI, M. **Membrane emulsification by microporous glass**. Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France, 513, 1991.
- ❖ NAZIR, A.; SCHROËN, K.; BOOM, R. High-throughput premix membrane emulsification using nickel sieves having straight-through pores. **Journal of Membrane Science** 383, p.116– 123, 2011.

- ❖ NAZIR, A.; SCHROËN, K.; BOOM, R. Premix emulsification: A review. **Journal of Membrane Science**, v.362, n.1-2, p.1-11, 2010.
- ❖ NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M., “Biossurfactantes: Propriedades e Aplicação”, **Química Nova**, v. 25, no. 5, pp. 772-776, 2002.
- ❖ OMI, S. Preparation of monodisperse microspheres using the Shirasu porous glass emulsification technique. **Coll. Surf. A** 109, 97–107, 1996.
- ❖ PENG, S.J.; WILLIAMS, R.A. Controlled production of emulsions using a crossflow membrane part I: droplet formation from a single pore. **Trans IChemE**, 76, 894-901, 1998.
- ❖ PIACENTINI, E.; DRIOLI, E.; GIORNO, L. Membrane emulsification technology: Twenty-five years of inventions and research through patent survey. **Journal of Membrane Science**, v.468, p. 410-422, 2014.
- ❖ RIBEIRO, H. S.; RICO, L. G.; BADOLATO, G. G.; SCHUBERT, H. Production of o/w emulsions containing astaxanthin by repeated premix membrane emulsification. **J. Food Sci.**, 70 (2), pp. 117–123, 2005.
- ❖ ROSSEAU, D. “Fat crystal and emulsion stability - a review”, **Food Research International**, v. 33, pp. 3-14, 2000.
- ❖ SANTOS, F. K. G; ALVES, J. V. A; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D.; NETO, E. L.B. Determinação da Concentração Micelar Crítica de Tensoativos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais Para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo. In: **Anais do 4º P & D PETRO**, 2.1.72 – 1-9 p, Campinas-SP: ABPG, 2007.
- ❖ SCHERZE, I.; MARZILGER, K.; MUSCHIOLIK, G. Emulsification using micro porous glass (MPG): surface behaviour of milk proteins. **Colloids Surf B** 12:213–221, 1999.
- ❖ 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.
- ❖ SCHRÖDER, V.; SCHUBERT, H. Production of emulsions using microporous, ceramic membranes. **Coloids and Surfaces**, 152, 103-9, 1999.
- ❖ SCHROËN, C. G. P. H.; VAN RIJN, C. J.; BOOM, R. M. **Membrane emulsification: Current state of affairs and future challenges**. In: Mohanty, K.; Purkait, M. K. (Eds). Membrane technology and applications. Boca Raton: Taylor and Francis group. p. 185-199, 2012.
- ❖ SCHUBERT, H. **Advances in the production of food emulsions**. Proceedings of Engineering and Food at ICEF 7, ICEF-Conference, Academic Press, Brighton, AA82–AA87, 1997.
- ❖ SHAW, D. J., **Introduction to colloid and surface chemistry**, 1ed. London, Butterworths, 1975.

- ❖ SHIMA, M.; KOBAYASHI, Y.; FUJII, T.; TANAKA, M.; KIMURA, Y.; ADACHI, S.; MATSUNO, R. Preparation of fine w/o/w emulsions through membrane filtration of coarse w/o/w emulsion and disappearance of the inclusion of outer solution. **Food Hydrocoll.** 18, 61–70, 2004.
- ❖ SPYROPOULOS, F.; LLOYD, D.M.; HANCOCKS, R. D.; PAWLIK, A. K. Advances in membrane emulsification. Part A: recent developments in processing aspects and microstructural design approaches. **J. Sci. Food Agric.**, 94, pp. 613–627, 2014a.
- ❖ SPYROPOULOS, F.; LLOYD, D.M.; HANCOCKS, R. D.; PAWLIK, A. K. Advances in membrane emulsification. Part B: recent developments in modelling and scale-up approaches. **J. Sci. Food Agric.**, 94, pp. 628–638, 2014b.
- ❖ SURH, J.; VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; MUN, S.; MCCLEMENTS, D. J. Preparation and characterization of water/oil and water/oil/water emulsions containing biopolymer-gelled water droplets. **J. Agric. Food Chem.**, 55, pp. 175–184, 2007.
- ❖ SUZUKI, K.; FUJIKI, I.; HAGURA, Y. Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes. **Food Sci. Technol.** 4, 164–167, 1998.
- ❖ SUZUKI, K.; HAYAKAWA, K.; HAGURA, Y. Preparation of high concentration O/W and W/O emulsions by the membrane phase inversion emulsification using PTFE membranes, **Food Sci. Technol. Res.** 5, p. 234–238, 1999.
- ❖ SUZUKI, K.; SHUTO, I.; HAGURA, Y. Characteristics of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions, **Food Sci. Technol. Int. Tokyo** 2, p. 43–47, 1996.
- ❖ TRAJANO, V. N.; SANTOS, B. H. C. Effectiveness of *Origanum vulgare* L. and *Origanum majorana* L. Essential oils in Inhibiting the Growth of Bacterial Strains Isolated from the Patients with Conjunctivitis. **Brazilian archives of biology and technology**, Curitiba, v. 52, n. 1, p. 45-50, 2009.
- ❖ TRENTIN, A.; DE LAMO, S.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F.; FERRANDO, M. Microfiltration membranes to produce BSA-stabilized O/W emulsions by premix membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, v.356, n.1-2, 2010.
- ❖ TRENTIN, A.; DE LAMO, S.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F.; FERRANDO, M. Protein-stabilized emulsions containing beta-carotene produced by premix membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 267–274, 2011.
- ❖ TUMMONS, E.N.; TARABARA, V.V.; CHEW, J.W.; FANE, A.G. Behavior of oil droplets at the membrane surface during cross flow microfiltration of oil–water emulsions. **Journal of Membrane Science**, 500, 211-224, 2016.
- ❖ VALE, T. G.; FURTADO E. C.; SANTOS JR.; J. G.; VIANA G. S. B. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) N.E.Brown. **Phytomedicine**, v. 9, p. 709-14, 2002.

- ❖ VAN DER GRAAF, S.; SCHROËN, C.G.P.H.; VAN DER SMAN, R.G.M.; BOOM, R.M. Influence of dynamic interfacial tension on droplet formation during membrane emulsification, **J. Colloid Interface Sci.** 277, 456–463, 2004.
- ❖ VAN DER GRAAF, V.; SCHROËN, C.G.P.H.; BOOM, R.M. Preparation of double emulsions by membrane emulsification – a review. **J. Membrane Sci.**, 251, pp. 7–15, 2005.
- ❖ VAN DER ZWAN, E.A.; SCHROËN, C.G.P.H.; BOOM, R.M. Premix membrane emulsification by using a packed layer of glass beads. **AIChE Journal**, v.54, n.8, p.2190-2197, 2008.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; KOBAYASHI, I.; NAKAJIMA, M. Production of uniform droplets using membrane, microchannel and microfluidic emulsification devices. **Microfluid. Nanofluid.** pp. 151–178, 2012.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; Structured microparticles with tailored properties produced by membrane emulsification. **Advances in Colloid and Interface Science**, 225, 53–87, 2015.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T., WILLIAMS, R.A. Manufacture of large uniform droplets using rotating membrane emulsification. **Journal of Colloid and Interface Science**, 299, 396-402, 2006.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; LAMBRICH, U.; NAKAJIMA, M.; SCHUBERT, H. Production of o/w emulsions using SPG membranes, ceramic  $\alpha$ -aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate – a comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.232, n.2-3, p.199-207, 2004a.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; SCHUBERT, H. Preparation and analysis of oil-in-water emulsions with narrow droplet size distribution using Shirasu-porous glass (SPG) membranes. **Desalination**, 144, pp. 167–172, 2002.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; SHIMIZU, M.; NAKASHIMA, T. Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification. **J. Membr. Sci.**, 244, pp. 97–106, 2004b.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; SHIMIZU, M.; NAKASHIMA, T. Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: influence of mean pore size, interfacial tension and continuous phase viscosity. **J. Membr. Sci.**, 284, pp. 373–383, 2006a.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; SURH, J.; McCLEMENTS, J.D. Effect of emulsifier type on droplet disruption in repeated Shirasu porous glass membrane homogenization. **Langmuir**, 22, pp. 4526–4533, 2006b.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; TESCH, S.; SCHUBERT, H. Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibers: influence of some operating parameters on droplet size distribution. **Chemical Engineering and Processing** 41, 231–238, 2002.

- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; WILLIAMS, R.A. Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. **Adv. Coll. Interf. Sci.**, 113, pp. 1–20, 2005.
- ❖ VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; WILLIAMS, R.A. Recent developments in manufacturing particulate products from double-emulsion templates using membrane and microfluidic devices. A. Aserin (Ed.), **Multiple emulsions: technology and applications**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.
- ❖ VON RECUM, A. F. **Handbook of biomaterials evaluation: scientific, technical, and clinical testing of implant materials**. 2nd ed. CRC Press, 1999.
- ❖ VOYUTSKY, S., **Colloid Chemistry**, 1 ed., Moscou, Mir Publishers, 1978.
- ❖ WEISS, J.; DECKER, E.A.; MCCLEMENTS, D. J. Solid Lipid Nanoparticles as Delivery Systems for Bioactive Food Components. **Food Biophysics**, 3:146–154, 2008.
- ❖ WELIN–BERGER, K.; BERGENSTAH, B. “Inhibition of Ostwald ripening in local anesthetic emulsions by using hydrophobic excipients in the disperse phase. International”, **Journal of Pharmaceutics**, v. 200, pp. 249-260, 2000.
- ❖ WILLIAMS, R.A.; PENG, S.J.; WHEELER, D.A.; MORLEY, N.C.; TAYLOR, D.; WHALLEY, M.; HOULDSWORTH, D.W. Controlled production of emulsions using a crossflow membrane part II: Industrial scale manufacture. **Trans IChemE**, 76, 902-910, 1998.
- ❖ YAMAZAKI, N.; YUYAMA, H.; NAGAI, M.; MA, G.H.; OMI, S. A comparison of membrane emulsification obtained using SPG (Shirasu porous glass) and PTFE (polytetrafluoroethylene) membranes. **J. Disper. Sci. Technol.** 23, 279–292, 2002.
- ❖ YASUNO, M.; NAKAJIMA, M.; IWAMOTO, S.; MARUYAMA, T.; SUGIURA, S.; KOBAYASHI, I.; SHONO, A.; SATOH, K. Visualization and characterization of SPG membrane emulsification. **J. Membrane Sci.** 210, 29–37, 2002.
- ❖ YUYAMA, H.; WATANABE, T.; MA, G. H.; NAGAI, M.; OMI, S. Preparation and analysis of uniform emulsion droplets using SPG membrane emulsification technique. **Coll. Surf. A** 168, 159–174, 2000.
- ❖ ZAWALA, J.; SZCZEPANOWICZ, K.; WARSZYNSKI, P. Theoretical and experimental studies of drop size in membrane emulsification – Single pore studies of hydrodynamic detachment of droplets. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 470, 297–305, 2015.
- ❖ ZHOU, Q.Z.; MA, G.H.; SU, Z.G. Effect of membrane parameters on the size and uniformity in preparing agarose beads by premix membrane emulsification, **J. Membr. Sci.** 326, 694–700, 2009.

## ANEXOS

### 1. Comparação Literatura versus Trabalho

A Tabela 1 apresenta uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura. Dados utilizados para construção do gráfico apresentado na Figura 4.7 e 4.33.

**Tabela 1.** Relação entre os diâmetros médios de gota e de poro para os diferentes trabalhos.

<b>Revisão da Literatura – EM <i>premix</i></b>			
<b>Tipo de Membrana</b>	$d_{\text{poro}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{gota}}/d_{\text{poro}}$	<b>Autores</b>
<b>SPG</b>	2,70	1,40	Suzuki, Shuto <i>et Hagura</i> , 1996
	4,20	2,10	
<b>PTFE</b>	1,00	3,05	Suzuki, Fujiki <i>et Hagura</i> , 1998
<b>PTFE</b>	1,00	3,40	Suzuki, Hayakawa <i>et Hagura</i> , 1999
<b>SPG</b>	10,70	0,80	Vladislavljević, Shimizu <i>et Nakashima</i> , 2004b
<b>Acetato de Celulose</b>	0,20	3,50	Shima <i>et al.</i> , 2004
	0,45	1,50	
	0,80	2,40	
	3,00	1,00	
<b>SPG</b>	5,40	1,30	Vladislavljević <i>et al.</i> , 2006
	20,30	0,70	
<b>SPG</b>	8,00	0,85	Vladislavljević, Surh <i>et McClements</i> , 2006b
<b>SPG</b>	8,00	0,30	Surh <i>et al.</i> , 2007
<b>Micropeneiras de Niquel</b>	13,20	0,40	Nazir <i>et al.</i> , 2011
<b>SPG</b>	0,90	0,12	Laouini, Fessi <i>et Charcosset</i> , 2012
<b>Revisão da Literatura – EM direta</b>			
<b>SPG tubular</b>	3,2	3,96	Christov <i>et al.</i> , 2002
<b>SPG tubular</b>	4,8	2,58	Gutiérrez <i>et al.</i> , 2009
<b>SPG tubular</b>	1,8	2,98	Cheng <i>et al.</i> , 2006
	11,1	3,24	
<b>SPG tubular assimétrica</b>	4,7	0,47	Kukizaki & Goto, 2007
<b>SPG tubular</b>	15	2,00	Yasuno <i>et al.</i> , 2002
<b>Testes Preliminares – EM <i>premix</i></b>			
<b>MCE</b>	0,80	2,63	
<b>MCE</b>	8,00	0,30	
<b>PES/PVP</b>	8,00	0,26	
<b>Testes – EM <i>premix</i></b>			
<b>PVDF 800 kDa</b>	0,02	201,4	Valores obtidos a 1,4 bar e $Q_{f. \text{contínua}}$ de 250 L/h
<b>MCE</b>	0,22	14,8	
<b>PES/PVP</b>	8,00	0,36	
<b>Testes – EM direta</b>			
<b>PVDF 800 kDa</b>	0,02	631,4	Valores obtidos a 1,4 bar e $Q_{f. \text{contínua}}$ de 250 L/h
<b>MCE</b>	0,22	71,7	

## 2. Questionamentos surgidos entres os testes preliminares e os testes realizados ao longo do trabalho

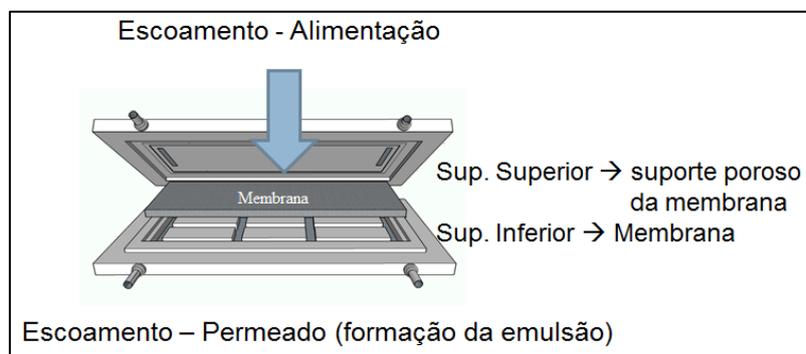
Após superar as limitações ocorridas ao longo dos testes preliminares e início dos testes finais, surgiram algumas indagações:

- Qual a contribuição da membrana na formação da emulsão?
- As gotas são formadas pelo meio poroso usado como suporte ou pela membrana?
- Seria o escoamento, responsável pela formação da emulsão?
- Como produzir escoamento tangencial à membrana (lado permeado) no início dos testes de EM *premix*?

Para responder as perguntas acima, foi necessário a realização de testes, cujos resultados estão apresentados nos itens que se seguem.

### 2.1 Resultados sobre a contribuição da membrana e a influência do meio poroso (suporte) nos testes de EM

A Figura 1 apresenta o esquema da colocação da membrana na célula acrílica. Quando a membrana utilizada era suportada, a montagem era feita de forma que a parte do suporte ficava na superfície superior e a camada da membrana, na superfície inferior, no sentido da formação da emulsão (permeado). Já para as membranas com morfologia isotrópica (simétrica) e que não eram suportadas, não importava o lado para a montagem.



**Figura 1.** Esquema da montagem da membrana na célula.

Abaixo da membrana era usado um meio poroso (parte integrante da célula) com objetivo de dar resistência mecânica às membranas, impedindo assim, que as

membranas rasgassem. No entanto, surgiu a indagação sobre a real participação da membrana na formação da emulsão. Com a finalidade de investigar se a formação das emulsões se dava pela membrana ou pelo meio poroso, foram realizados testes apenas com a membrana de MCE 0,22  $\mu\text{m}$  e testes com a membrana de MCE 0,22  $\mu\text{m}$  e o meio poroso (suporte), utilizando emulsão primária nas mesmas concentrações de óleo e emulsificante utilizadas ao longo da tese. As condições operacionais foram de 1,4 bar e 100 L/h. Os resultados referentes ao tamanho médio das gotas ( $D[4,3]$  e  $D[3,2]$ ) e ao grau de uniformidade (*span*), apresentados na Tabela 2, mostram que o teste realizado apenas com a membrana resultam em emulsões com o tamanho médio de gotas um pouco menor, porém ao acrescentar o meio poroso, as emulsões apresentam uma melhora no grau de uniformidade.

**Tabela 2.** Diâmetros médios de gota e grau de uniformidade para verificar a influência do suporte.

<b>Membrana</b>			
<b>Testes</b>	<b>D[4,3] (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D[3,2] (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><i>Span</i></b>
<b>1</b>	43,96	13,89	2,08
<b>2</b>	43,96	13,96	1,88
<b>3</b>	44,20	14,48	1,89
<b>Membrana + Suporte</b>			
<b>Testes</b>	<b>D[4,3] (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D[3,2] (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><i>Span</i></b>
<b>1</b>	51,21	15,38	1,79
<b>2</b>	48,69	15,94	1,63
<b>3</b>	48,58	14,60	1,61

Na Figura 2 é possível observar, na terceira curva de DTG, uma melhora no grau de uniformidade das emulsões, através da redução na dispersão da distribuição.

No entanto, observa-se que a membrana possui sim sua participação no processo de emulsificação e que o meio poroso auxilia, melhorando o grau de uniformidade da emulsão.

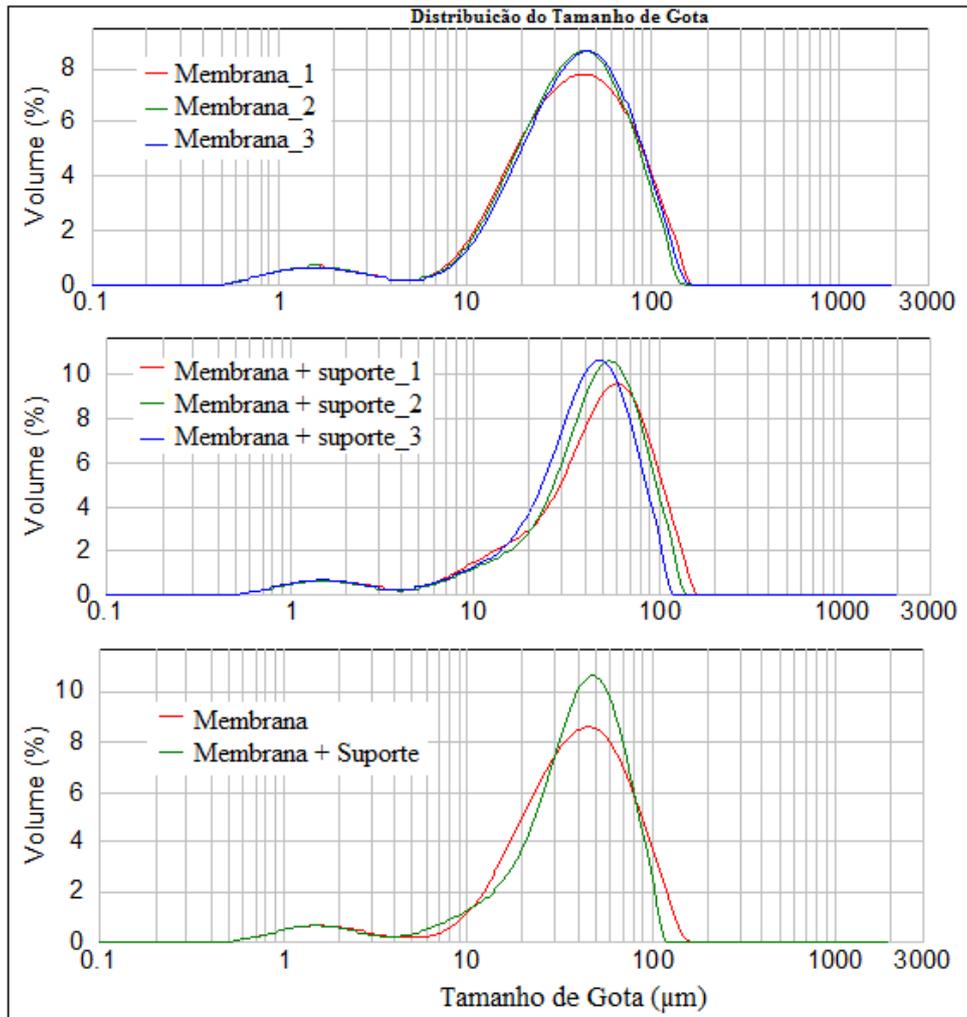
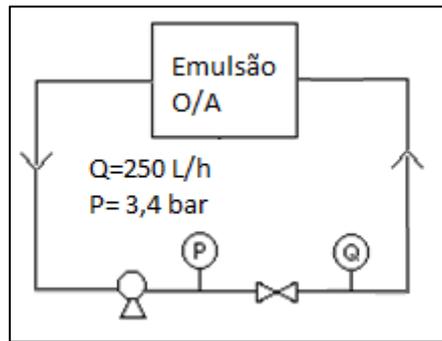


Figura 2. Curvas de DTG para investigação da influência do suporte nos testes de emulsificação.

## 2.2 Resultados sobre o Efeito do Escoamento

A fim de avaliar a influência do escoamento causado pela bomba utilizada foi realizado um teste no aparato experimental desenvolvido para o desenvolvimento desta tese, porém retirando-se da linha a célula com a membrana, conforme o esquema mostrado na Figura 3. Para análise da influência do escoamento foram utilizadas as condições operacionais mais elevadas, ou seja, vazão de escoamento de  $250 \text{ Lh}^{-1}$  e pressão aplicada à membrana de 3,4 bar. O volume usado para alimentar o sistema era de 500 mL, cuja composição era 10 % de óleo de girassol e o restante de solução aquosa (água + 2% de Tween 20).



**Figura 3.** Esquema para verificar influência do escoamento nos testes de emulsificação.



**Figura 4.** Fotos do início e fim do teste realizado para avaliar a influência do escoamento no teste de emulsificação.

Observou-se que o escoamento resultou na formação de uma pequena porção emulsionada, como pode ser visto nas fotos apresentadas na Figura 4. No entanto, verificou-se que, nas condições utilizadas, o escoamento não foi capaz formar emulsão estável, pois a bomba utilizada no sistema trata-se de uma bomba diafragma que trabalha com baixo cisalhamento.

As amostras obtidas no teste não foram analisadas, quanto ao tamanho médio de gotas e DTG, pois não foi possível homogeneizar, o óleo ficava acumulado na superfície, como pode ser visto na terceira foto da Figura 4.

### **2.3 Resultados da avaliação do uso de solução receptora no lado permeado para iniciar os testes de EM *premix***

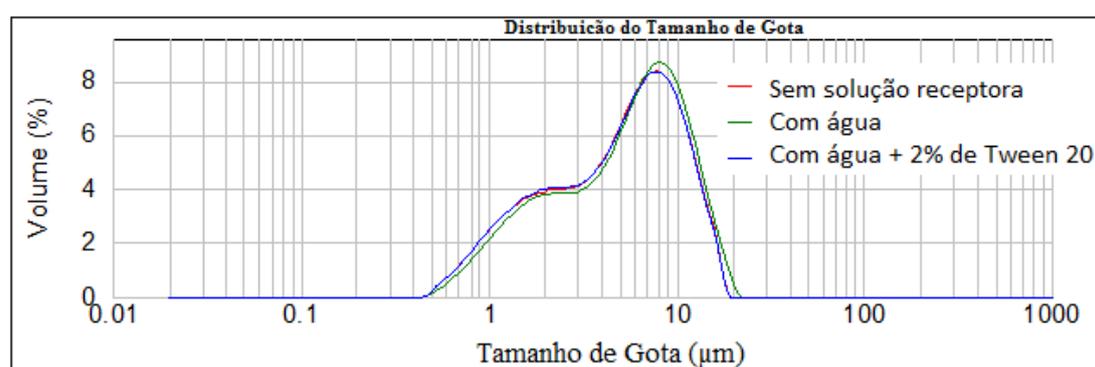
Para realização dos testes de EM *premix* ao longo do trabalho utilizando o aparato experimental III foi necessário a realização de testes para determinar como os testes seriam iniciados, visto que na EM *premix* não teríamos um escoamento tangencial à membrana no lado permeado inicialmente. Foram feitos testes iniciando sem solução receptora, com água como solução receptora e com água + 2% Tween 20 como solução receptora no lado permeado, em quantidade mínima necessária para escoamento.

Os testes de EM *premix* foram realizados a 1,4 bar e 100 L/h. No teste iniciado sem solução receptora observou-se que a vazão de escoamento tangencial à membrana mínima de 50L/h foi atingida apenas após 25 minutos de teste, o que diferenciaria da padronização na realização dos demais testes motivando a realização de testes EM *premix* iniciando com um volume mínimo de solução receptora. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados referentes ao diâmetro médio de gota e grau de dispersão das emulsões obtidas nas diferentes possibilidades de iniciar os testes de EM *premix*. Comparando os resultados dos testes realizados com solução receptora, observa-se que iniciando com solução aquosa de água + 2% de tween 20, apesar do grau de dispersão ser um pouco maior do que iniciando apenas com água, o valor do diâmetro médio é aproximadamente 8% menor.

**Tabela 3.** Diâmetro médio de gota e grau de uniformidade dos testes de EM *premix* realizados com e sem solução receptora no permeado.

	D[4,3] (µm)	Span
<b>Emulsão Primária</b>	14,47	1,74
<b>Sem solução receptora</b>	5,91	1,98
<b>Com água</b>	6,35	1,93
<b>Com água +2% Tween 20</b>	5,88	1,99

Apesar de iniciar os testes de EM *premix* de formas diferentes, ou seja, com e sem solução receptora no lado permeado para promover o escoamento tangencial à membrana, as curvas de DTG das emulsões obtidas apresentam o mesmo comportamento, como pode ser visto na Figura 5.



**Figura 5.** Curvas de DTG dos testes de EM *premix* realizados com e sem solução receptora no permeado.

Diante do observado, optou-se por iniciar os testes de EM *premix* com um volume mínimo (aproximadamente 100 mL) de solução aquosa (água + 2% de tween) no lado permeado, sendo esta solução adicionada ao reservatório do permeado apenas no primeiro ciclo de cada teste de EM *premix*.

### 3. Determinação da velocidade de escoamento e do número de Reynolds para as condições operacionais avaliadas

Com a finalidade de facilitar a comparação com trabalhos da literatura surgiu a necessidade de expressar as vazões de escoamento tangencial à membrana em termos de velocidade de escoamento. Os dados necessários para conversão da vazão em velocidade e para o cálculo do número de Reynolds estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Dados para determinação da velocidade de escoamento e do número de Reynolds.

<b>Área da seção transversal (cm<sup>2</sup>)</b>	16,82
<b>Diâmetro hidráulico (cm)</b>	0,16
<b>μ (g/cm.s)*</b>	0,01364
<b>ρ (g/cm<sup>3</sup>)*</b>	0,99583

\* Dados da emulsão O/A determinados a 20° C.

Os valores do número de Reynolds obtidos nas condições operacionais utilizadas e da velocidade de escoamento tangencial à membrana estão apresentados na Tabela 5. Sabe-se que o número de Reynolds (Re) é um número adimensional usado em mecânica dos fluidos para o cálculo do regime de escoamento de um determinado fluido, podendo ser esse escoamento: laminar, transitório ou turbulento. O número de Reynolds é uma relação entre forças de inércia e forças viscosas, que pode ser expressa por:

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu}$$

Onde ρ é a densidade do fluido, μ, seu coeficiente de viscosidade, v, o módulo da sua velocidade média de escoamento e D, o diâmetro hidráulico.

O escoamento de um fluido pode ser considerado laminar se o número de Reynolds for menor que 2300 e quando for maior que 3000 o escoamento é turbulento. Valores intermediários a 2300 e 3000 para o número de Reynolds indicam que o fluido se encontra em um escoamento instável, ou seja, ora ele pode estar em regime turbulento ora em regime laminar (FOX & MCDONALD, 1998). Observa-se que em todas as condições de vazão avaliadas nesta tese, o escoamento observado é laminar, pois o número de Reynolds é menor que 2300 (Tabela 5).

**Tabela 5.** Vazão de escoamento expressa em velocidade e valor do número de Reynolds (Re).

Q (L/h)	Q (cm <sup>3</sup> /s)	v (cm/s)	Re
100	27,78	1,65	19
200	55,56	3,30	39
250	69,44	4,13	48

#### 4. Determinação da Tensão superficial e interfacial

Para o cálculo da pressão crítica (Eq. 2.2), cujos valores foram apresentados na Tabela 4.2, a tensão interfacial entre a fase aquosa (contínua) e o óleo (dispersa) foi determinada. Os valores de tensão superficial e interfacial para as fases presentes na emulsão estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Tensão superficial e interfacial obtidas para as fases que compõem a emulsão

Fases	Tensão (mN/m)	
	Superficial	Interfacial
Contínua (Água + 2% de Tween 20)	38,50	-
Dispersa (óleo)	24,41	-
Contínua e Dispersa	-	7,47

#### 5. Resultados dos Testes obtidos ao longo do Trabalho

##### 5.1 EM *premix* – Avaliação do Fluxo Permeado

As Tabelas 6 e 7 apresentam os dados de fluxo permeado ao longo do tempo dos testes de EM *premix* para as membranas de PVDF e MCE, respectivamente. Esses dados foram utilizados para construção dos gráficos de fluxo normalizado com o tempo apresentados nas Figuras 4.13 e 4.15 da tese.

**Tabela 6.** Valores de fluxo permeado obtidos ao longo do tempo de teste com a membrana de PVDF

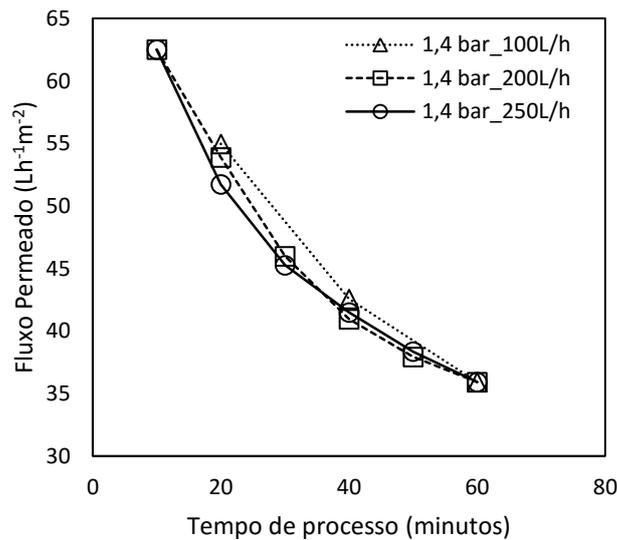
Tempo (minutos)	J <sub>permeado</sub> (L/hm <sup>2</sup> )		
	PVDF_1,4 bar	PVDF_2,4 bar	PVDF_3,4 bar
0			
10	62,50	68,25	73,99
20	53,52	56,03	59,99
30	45,62	49,81	51,72
40	41,67	44,72	47,05
50	38,15	41,09	43,10
55		39,18	
60	35,92		

**Tabela 7.** Valores de fluxo permeado obtidos ao longo do tempo de teste com a membrana de MCE

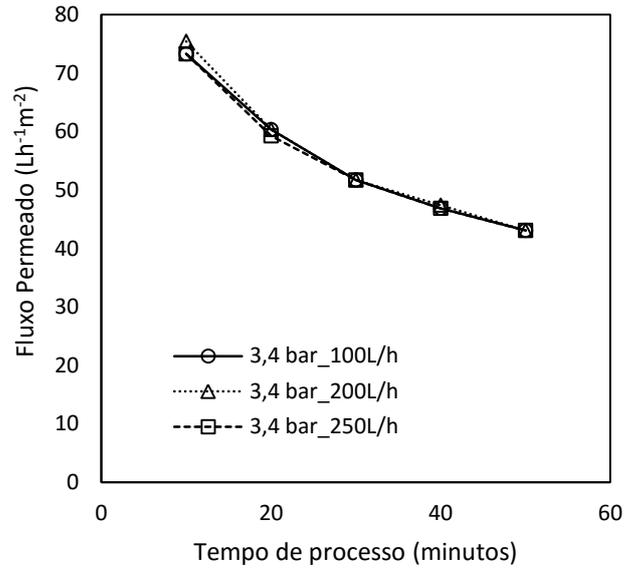
Tempo (minutos)	J <sub>permeado</sub> (L/hm <sup>2</sup> )
-----------------	--

	MCE_1,4 bar	MCE_2,4 bar	MCE_3,4 bar
<b>0</b>			
<b>10</b>	64,66	71,84	80,46
<b>20</b>	56,75	65,37	73,64
<b>30</b>	54,60	63,22	71,84
<b>35</b>		61,58	
<b>40</b>	53,88		

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados os gráficos referentes ao fluxo permeado dos testes de EM *premix* com a membrana hidrofóbica (PVDF) sob influência da variação da vazão da fase contínua nas demais condições de pressão aplicada. Assim como o resultado apresentado na tese (Figura 4.14) observou-se que a vazão de escoamento da fase contínua não tem influência no fluxo permeado para todas as pressões avaliadas.

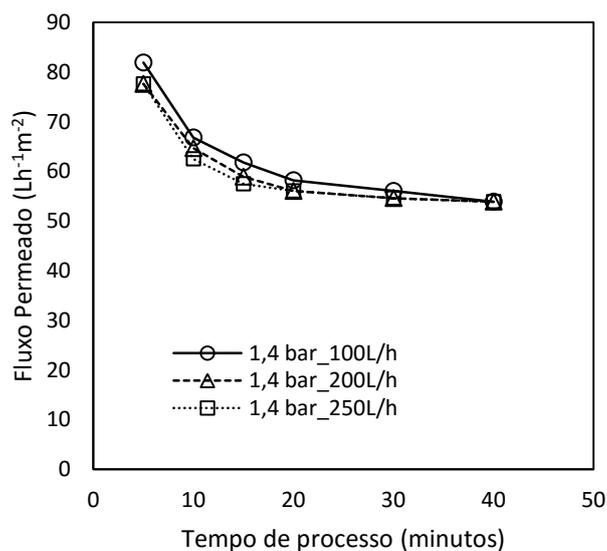


**Figura 6.** Fluxo permeado ao longo do processo de ME *premix* operando a 1,4 bar, utilizando a membrana de PVDF e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua.

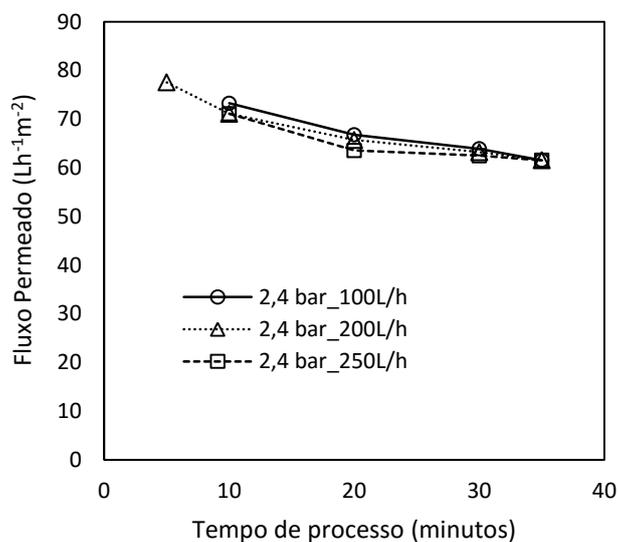


**Figura 7.** Fluxo permeado ao longo do processo de ME *premix* operando a 3,4 bar, utilizando a membrana de PVDF e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua.

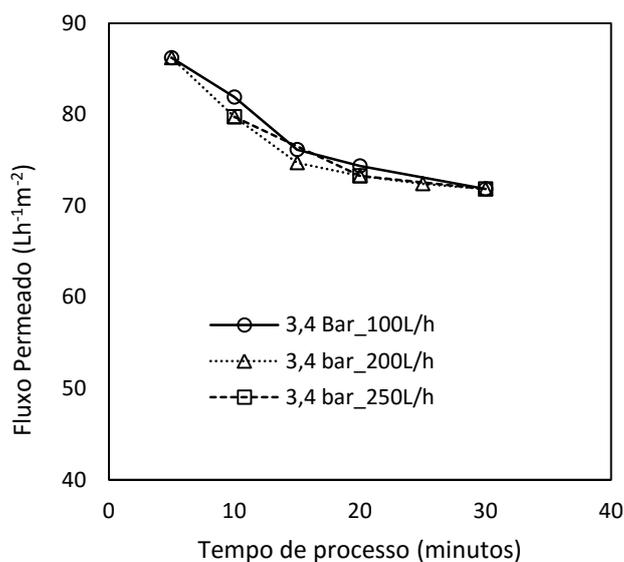
Resultados semelhantes aos obtidos com a membrana de PVDF foram também observados com a membrana hidrofílica (MCE). Nas Figuras 8, 9 e 10 estão apresentados os gráficos referentes ao fluxo permeado obtido nos testes de EM *premix* com a membrana hidrofílica sob influência da variação da vazão da fase contínua nas condições de pressão aplicada, indicando que a vazão de escoamento da fase contínua também não tem influência no fluxo permeado para essa membrana.



**Figura 8.** Fluxo permeado ao longo do processo de ME *premix* operando a 1,4 bar, utilizando a membrana de MCE e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua ( $A=100 \text{ Lh}^{-1}$ ;  $A_i=200 \text{ Lh}^{-1}$  e  $A_{ii}=250 \text{ Lh}^{-1}$ ).



**Figura 9.** Fluxo permeado ao longo do processo de ME *premix* operando a 2,4 bar, utilizando a membrana de MCE e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua.



**Figura 10.** Fluxo permeado ao longo do processo de ME *premix* operando a 3,4 bar, utilizando a membrana de MCE e variando-se a vazão de escoamento da fase contínua.

## 5.2 Estabilidade das emulsões obtidas

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados de diâmetro médio de gotas para as técnicas de EM *premix* e direta, respectivamente, com a membrana de PVDF e utilizando o óleo de girassol como fase dispersa. Os dados foram obtidos ao final dos testes de emulsificação e após 30 dias de armazenamento. Observa-se uma alteração quase que

imperceptível após 30 dias para ambas as técnicas de emulsificação por membranas, corroborando com a ocorrência do processo de cremação observado na análise visual, semelhante aos resultados observados nos testes de EM com OE de limão siciliano.

**Tabela 8.** Estabilidade das emulsões obtidas nos testes de EM *premix*, com a membrana de PVDF utilizando o óleo de girassol, representada pelo diâmetro médio (D[4,3]) e grau de uniformidade (*span*) após 30 dias.

Condição	D[4,3]	Span	D[4,3]	Span
<b>100 Lh<sup>-1</sup></b>	Após 30 dias			
<b>E.Primária</b>	15,73	1,82	15,61	1,82
<b>1º Ciclo</b>	6,14	2,16	6,14	2,16
<b>5º Ciclo</b>	4,76	2,76	4,76	2,76
<b>200 Lh<sup>-1</sup></b>	Após 30 dias			
<b>E.Primária</b>	14,01	1,89	14,00	1,83
<b>1º Ciclo</b>	5,43	2,36	5,28	2,33
<b>5º Ciclo</b>	4,46	2,02	4,42	1,99
<b>250 Lh<sup>-1</sup></b>	Após 30 dias			
<b>E.Primária</b>	13,98	1,95	13,85	1,94
<b>1º Ciclo</b>	4,28	2,07	4,26	1,92
<b>5º Ciclo</b>	3,10	1,88	3,34	1,84

\*Testes conduzidos a 1,4 bar e nas três vazões de escoamento da fase contínua testadas.

**Tabela 9.** Estabilidade das emulsões obtidas no final dos testes de EM direta com a membrana de PVDF utilizando o óleo de girassol representada pelo diâmetro médio (D[4,3]) e grau de uniformidade (*span*) após 30 dias de armazenamento.

Testes	D[4,3] (µm)					
				Após 30 dias		
	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>	100 Lh <sup>-1</sup>	200 Lh <sup>-1</sup>	250 Lh <sup>-1</sup>
<b>1,4 bar</b>	33,76	12,55	9,71	33,73	12,54	9,68
<b>2,4 bar</b>	34,64	13,61	10,15	34,60	13,58	10,09
<b>3,4 bar</b>	36,85	14,23	10,99	36,81	14,20	10,96
	Span					
<b>1,4 bar</b>	1,651	1,867	1,976	1,619	1,855	1,951
<b>2,4 bar</b>	1,592	1,724	1,939	1,585	1,707	1,917
<b>3,4 bar</b>	1,605	1,826	1,872	1,598	1,801	1,844