

MICROEMULSÕES: COMPONENTES, CARACTERÍSTICAS, POTENCIALIDADES EM QUÍMICA DE ALIMENTOS E OUTRAS APLICAÇÕES

José Dilson F. da Silva^{a,b}, Yara P. da Silva^c, Clarisse M. S. Piatnicki^c, Wolmir José Böckel^d e Carla R. B. Mendonça^{a,*}

^aCentro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário, CP 354, 96010-900 Pelotas – RS, Brasil

^bDepartamento de Nutrição, Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre, Rua Sarmento Leite, 245, Centro Histórico, 90050-170 Porto Alegre – RS, Brasil

^cInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

^dCentros de Ciências Exatas e Tecnológicas, Univates, Rua Avelino Tallini, 171, Bairro Universitário, 95900-000 Lajeado – RS, Brasil

Recebido em 16/01/2015; aceito em 18/06/2015; publicado na web em 12/08/2015

MICROEMULSIONS: COMPONENTS, CHARACTERISTICS, POTENTIALITIES IN FOOD CHEMISTRY AND OTHER APPLICATIONS. Microemulsions (MEs) are thermodynamically stable systems consisting of nanosized droplets dispersed in a solvent continuous medium (known as pseudo-phase), which is immiscible with the dispersed phase. These systems consist of water, a hydrophobic solvent called “oil,” an amphiphile and often, a co-surfactant that is normally a medium chain alcohol. A large number of publications describe the importance of MEs in many branches of chemistry, and there is an intensive search for new applications. In addition, MEs have been applied in many areas, including oil extraction, removal of environmental pollutants from soils and effluents, dissolution of additives in lubricants and cutting oils, cleaning processes, dyeing and textile finishing, as nanoreactors to obtain nanoparticles of metals, semiconductors, superconductors, magnetic and photographic materials, and latex. However, only some studies indicate the potential applications of MEs in food and even fewer evaluate their chemical behavior. Potential applications of MEs in food comprise dissolution of lipophilic additives, stabilization of nutrients and biologically active compounds, using as an antimicrobial agent and to maximize the efficiency of food preservatives. This work consists of a literature review focusing on composition and physical and chemical characteristics of microemulsions. Despite the small number of studies on the subject reported in the literature, we demonstrate some potential applications of MEs in food chemistry.

Keywords: thermodynamically stable systems; organized environments; O/W microemulsion; W/O microemulsion.

INTRODUÇÃO

Microemulsões (MEs) são sistemas termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes, isotrópicos e de baixa viscosidade, constituídos por gotículas de tamanho nanométrico dispersas em uma fase contínua de um solvente imiscível com a fase dispersa. Elas são formadas por água, um solvente hidrofóbico que é chamado de “óleo”, um tensoativo e, frequentemente, também um co-tensoativo, normalmente um álcool de cadeia média.^{1,2} Estudos recentes descrevem o preparo de microemulsões denominadas livres de surfactante, em que a fase óleo, formada por moléculas com propriedades tensoativas, faz, provavelmente, esse duplo papel.³ As microemulsões têm sido alvo de numerosos estudos durante as últimas décadas, principalmente devido ao seu elevado poder de solubilização.⁴ Em razão da baixa tensão interfacial entre as fases contínua e dispersa, normalmente menor do que 0,001 dina cm⁻¹, há uma efetiva mistura das microfases água ou óleo com a fase dominante, tornando possível a dissolução de espécies apolares, polares e iônicas, desde que sua composição seja adequadamente ajustada.⁵⁻⁷ Esta propriedade é similar à de soluções micelares, porém, a capacidade de solubilização simultânea de substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas das microemulsões é muito maior do que a das micelas.⁸

Em razão de suas propriedades especiais, aliadas à preocupação em preservar o meio ambiente, como alternativas para o uso de solventes orgânicos,^{5,8,9} o número de publicações abordando o tema tem crescido continuamente, assim com seu campo de aplicação, tanto na pesquisa como na indústria. Ainda, em razão do aumento da condutividade

elétrica do sistema, principalmente em consequência da presença de água, as microemulsões são capazes de viabilizar procedimentos eletroanalíticos em amostras de óleos vegetais.¹⁰⁻¹² Estudos revelam potencialidades de aplicações tecnológicas de microemulsões na área de alimentos, destacando-se: promoção da mistura de compostos imiscíveis,¹³⁻¹⁵ aumento da estabilidade de nutrientes¹⁶⁻¹⁸ e de compostos biologicamente ativos,¹⁹⁻²¹ aumento da eficiência de conservantes²²⁻²⁴ e otimização de métodos analíticos.^{9,10,11,25}

Este trabalho consiste de uma revisão bibliográfica sobre microemulsões, enfocando suas características, descrição de seus componentes, aplicações e potencialidades na química de alimentos.

BREVE HISTÓRICO

A mistura de um líquido orgânico e de um composto tensoativo com água forma, geralmente, uma emulsão leitosa-turva que, após algum tempo, separa-se em duas fases. Em 1943, Hoar e Schulman²⁶ observaram que essa emulsão turva e instável podia ser convertida em um líquido opticamente transparente e termodinamicamente estável por adição de um álcool. No entanto, somente em 1959 o termo microemulsão foi empregado pela primeira vez para designar este sistema.^{27,28}

A ação detergente dos tensoativos é conhecida há séculos, mas o uso doméstico de uma mistura de água, óleo de eucalipto, flocos de sabão e aguarrás (mistura de orgânicos voláteis) data dos primórdios do século 20; já a primeira microemulsão comercial foi a cera líquida,²⁷ que data de 1928. No entanto, o mecanismo pelo qual ocorre a remoção de resíduos por esses sistemas só foi esclarecido quando o

*e-mail: carlaufpel@hotmail.com

processo de auto-organização dos surfactantes foi progressivamente elucidado.

O primeiro registro de um agregado de surfactante em solução aquosa remonta ao trabalho de McBain,²⁹ que, em 1913, sugeriu a existência de íons em meio coloidal de palmitato de sódio. Já o modelo esférico de auto-organização micelar dos surfactantes foi proposto em 1936 por Hartley,³⁰ que considerou uma micela como um objeto esférico caracterizado por uma interface carregada constituída pela dupla camada elétrica. Por outro lado, desenvolvimentos importantes sobre as forças intermoleculares, que constituem a base para o conceito do efeito hidrofóbico e da auto-organização dos surfactantes, foram primeiramente publicados em 1923 por Debye e Hückel³¹ e os primeiros trabalhos sobre a estabilidade de colóides,³²⁻³⁵ entre 1934 e 1948. Estas obras foram a base do livro de Tanford³⁶ “O efeito hidrofóbico: Formação de micelas e membranas biológicas” publicado em 1973 e re-editado em 1980, o qual, segundo Clarke³⁷ “... introduz a ideia inicial para a curvatura espontânea da interface polar-apolar e, conseqüentemente, a forma e o tamanho do agregado supramolecular”.

Outras descobertas, como a existência de uma organização de longo alcance nos cristais líquidos formados por surfactantes,³⁸ avanços na técnica de difração de raios-X a baixo ângulo³⁹ e os estudos de Ekwall e Mandell^{40,41} sobre sistemas ternários, constituídos por água, surfactante e solvente apolar, deram origem à Escola Escandinava de ciência dos colóides e dos surfactantes, de fundamental importância na área. Modernamente, a auto-organização do surfactante, como proposta por Tanford, baseia-se nos estudos de Israelachvili *et al.*⁴² e Mitchell *et al.*,⁴³ que estabeleceram as restrições termodinâmicas, tanto de equilíbrios de energia livre como de forças intermoleculares (reciprocidade entre interações de forças eletrostáticas e de Van der Waals), para a curvatura interfacial dos surfactantes que precede o conceito de auto-organização.

DEFINIÇÃO, CONSTITUINTES E TEORIA DE FORMAÇÃO DAS MES

Definição

O termo “microemulsão” foi empregado pela primeira vez na literatura em 1959.²⁸ A definição mais amplamente aceita considera que esses sistemas representam soluções termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes e isotrópicas, constituídas de água, óleo e um surfactante.⁴⁴ Segundo Danielsson e Lindman,⁴⁴ o termo designa a) solução aquosa de um surfactante na qual é solubilizado um lipídeo (microemulsão óleo/água, O/A); b) solução não aquosa de um surfactante na qual é solubilizada água (microemulsão água/óleo, A/O); c) sistemas que apresentam uma transição contínua entre solução aquosa e solução não aquosa do surfactante (microemulsão bicontínua) e d) sistemas característicos de surfactantes não iônicos

os quais, dependendo da temperatura, podem apresentar uma continuidade tanto com a fase aquosa como com a fase não aquosa.

Nas microemulsões, a fase dispersa pode adotar diferentes formatos, em função das proporções dos seus componentes e de fatores físico-químicos,^{2,45} conforme mostra a Figura 1.

No entanto, apesar do progresso contínuo nos campos da ciência e tecnologia das microemulsões, há equívocos na literatura relacionados ao uso do termo, em razão, principalmente, do prefixo “micro” utilizado para denotar esses sistemas e ao crescente uso do prefixo “nano” para este mesmo fim.⁴⁶ Outra razão é o fato de haver algumas semelhanças entre as microemulsões e as nanoemulsões. Na realidade, as dimensões que caracterizam as microemulsões encontram-se não em escala micrométrica, mas sim em escala nanométrica.⁴⁷ Ainda, apesar de ambas apresentarem componentes (uma fase aquosa, uma fase oleosa, um agente surfactante e um co-surfactante) e estruturas semelhantes, as microemulsões diferem das nanoemulsões por apresentarem maior estabilidade termodinâmica, enquanto as nanoemulsões são cineticamente estáveis. Além disso, as proporções dos constituintes utilizados são diferentes (a proporção de surfactante nas microemulsões é maior) e podem ou não apresentar a fase dispersa em formato esférico.^{46,48} Adicionalmente, microemulsões são sistemas translúcidos e apresentam partículas com dimensões menores do que as formadas nas nanoemulsões.⁴⁵

Diferenças marcantes entre microemulsões e nanoemulsões estão relacionadas às suas propriedades físicas e físico-químicas, sendo um aspecto relevante a diferença de comportamento dos dois sistemas em relação à diluição e/ou às variações de temperatura. Estes fatores afetam mais expressivamente as microemulsões do que as nanoemulsões, sendo relevante considerá-los segundo a aplicação desejada. Por exemplo, no caso de administração parenteral de medicamentos, em que ocorre diluição pela corrente sanguínea, apenas nanoemulsões são adequadas para uso, uma vez que as gotículas permanecem estáveis frente às mudanças ambientais sofridas.⁴⁵ Por outro lado, com a manutenção da composição, as microemulsões apresentam vantagem pela maior estabilidade temporal.⁴⁵ Outro ponto fundamental, muitas vezes negligenciado para determinar se um sistema constitui uma nanoemulsão ou uma microemulsão, é a influência da ordem com que os diferentes componentes são misturados durante a formulação. Nas nanoemulsões inicialmente o surfactante é misturado com o óleo, pois a razão óleo/surfactante controla o tamanho da nanoestrutura.⁴⁵ Por outro lado, uma microemulsão será idêntica, após o tempo de equilíbrio, qualquer que seja a ordem com que os componentes são misturados. Por fim, observa-se na literatura que o termo “microemulsão” vem sendo utilizado, principalmente, face à consagração do termo desde sua introdução,^{46,47} ainda que em contradição com as dimensões nanométricas do sistema disperso.

Nesta revisão o termo microemulsão designa sistemas termodinamicamente estáveis.

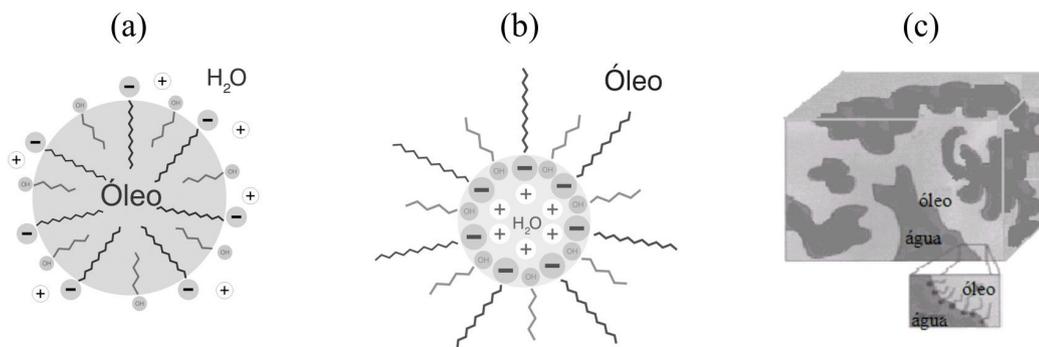


Figura 1. Representação esquemática das três microestruturas de microemulsões mais comumente encontradas: (a) ME óleo em água (O/A) e (b) ME água em óleo (A/O), empregando surfactante aniônico e álcool de cadeia média, e (c) ME bicontínua

Constituintes das microemulsões

Comumente, as microemulsões são constituídas de água, óleo, surfactante e, frequentemente, de um co-surfactante. Além de água, soluções salinas diversas também podem ser empregadas em seu preparo, como fase aquosa. Dependendo da aplicação, esta fase pode conter diversos aditivos, como tampões, bactericidas e agentes isotônicos.⁴⁹ Nas microemulsões denominadas livres de surfactante, a fase óleo é formada por compostos com natureza anfifílica que desempenham, portanto, dupla função, dispensando a adição suplementar de surfactante.³ A seguir, são abordadas as características dos componentes das microemulsões.

Água

A água é um solvente anfiprótico neutro estruturado, caracterizado por apresentar auto associação entre as moléculas via ligação hidrogênio, mantendo a estrutura cristalina do estado sólido a distâncias da ordem de grandeza molecular.⁵⁰ No estado líquido, as moléculas de água estão ordenadas na forma de “gaiolas”, cavidades em cujo interior solutos podem ser retidos sem que haja quebra de ligações de hidrogênio. O volume da cavidade é, aparentemente, variável e ajusta-se ao tamanho da molécula do soluto. Assim, em uma solução diluída de um composto hidrofóbico, como por exemplo, n-pentanol, a estrutura do agregado das moléculas de água é realçada e acompanhada de uma diminuição da entropia. Com o aumento da concentração de solutos aparecem novas estruturas na solução aquosa, influenciadas pela natureza daqueles. Embora essas modificações de estrutura não estejam completamente esclarecidas, elas são evidenciadas pela alteração de propriedades volumétricas como a densidade e a viscosidade.⁵¹

Segundo Tanford,³⁶ no estado líquido, as estruturas das moléculas de água em torno de moléculas não polares devem apresentar distorções aleatórias que se sobrepõem às ligações hidrogênio e levam à formação de redes poliédricas de moléculas de água. No entanto, ainda que a cadeia apolar de um anfifílico (composto cujas estruturas moleculares apresentam duas regiões, uma polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica)^{52,53} não dê origem a uma cavidade completamente fechada no solvente, suas propriedades termodinâmicas devem ser semelhantes às de um hidrocarboneto. Assim, a estrutura da água nas cavidades será perturbada por variações de qualquer ordem que ocorram no seu entorno, como por exemplo, a presença de um anfifílico competindo pelas ligações hidrogênio entre as moléculas de água.

A piscina de água no núcleo de micelas reversas de bis (2-etil) sulfossuccinato (AOT) foi investigada por Bharat Baruah *et al.*⁵⁴ A formação de micelas reversas e a solubilização da água no solvente foram evidenciadas em um sistema água/AOT/iso-octano, mostrando estruturas de água cercada por grupos polares do surfactante. Variando a quantidade de água ($[H_2O] / [AOT]$) varia também o tamanho da piscina de água no interior das micelas. Para micelas pequenas, as características físicas da água intramicelar diferem substancialmente das da água pura. No entanto, quando o tamanho da piscina de água aumenta, as propriedades da água intramicelar se aproximam das propriedades da água pura.

Estes exemplos evidenciam que as propriedades físicas e químicas da água contribuem, juntamente com as dos tensoativos, co-tensoativos e óleos para definir as características das microemulsões.

Óleos

O tamanho da cadeia alquílica do óleo influencia fortemente a distribuição do co-surfactante nas fases óleo e água, bem como a composição e as propriedades físico-químicas das microemulsões.^{52,55} Relatos da literatura mostram que, em presença de surfactantes não iônicos e catiônicos, a partição do álcool (co-surfactante) na interface

das gotículas é favorecida pelo emprego de óleos com cadeias carbônicas longas.^{52,55}

As substâncias mais empregadas como fase oleosa são: n-alcenos, em geral com cadeias contendo de 6 a 12 átomos de carbono; compostos aromáticos, como benzeno e tolueno;^{52,56} álcoois de cadeia média, como octanol e decanol;⁵⁶ ainda, substâncias como ácidos graxos e triacilgliceróis também são exemplos de fase oleosa em microemulsões.⁵⁷

No preparo de microemulsões biocompatíveis os óleos totalmente apolares, como triacilgliceróis de cadeia média ou longa são preferidos ao invés de óleos com certa polaridade, pois solubilizam melhor os princípios ativos. Os óleos vegetais, como o de soja e rícino, também são bastante usados.^{10,11,12,25,52}

Para aplicações em alimentos, álcoois e ácidos graxos, acilglicérolis e óleos vegetais representam bons exemplos de componentes possíveis de serem utilizados.

Surfactantes

Surfactantes ou tensoativos são compostos anfifílicos, orgânicos ou organometálicos, ou seja, substâncias caracterizadas pela presença em suas estruturas moleculares de duas regiões, uma polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica,^{52,53} que possibilitam a interação entre meios que apresentam polaridades diferentes como, por exemplo, água e óleo. Os representantes mais importantes desse tipo de sistema são as moléculas de surfactantes e alguns polímeros.^{58,59} No entanto, nem todo anfifílico é surfactante. Para isso, é necessário haver certo equilíbrio entre a hidrofobicidade e a hidrofílicidade da molécula.⁶⁰

A estrutura dos surfactantes iônicos, de uma forma geral, pode ser expressa como R-X, na qual R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8–18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça (polar ou iônico). Dependendo da natureza de X, os tensoativos podem ser classificados como não iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros.^{53,61}

Um surfactante catiônico apresenta, em geral, a fórmula $R_nX_m^+Y_m^-$, na qual R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento ou um grupo de elementos capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi ou um halogênio.⁶² Os sais de amônio quaternário formam uma das classes mais conhecidas de surfactantes catiônicos, como por exemplo: brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB), cloreto de cetilpiridínio (CICP) e cloreto de benzalcônio (BKC).^{63,64}

Entre os surfactantes aniônicos mais frequentemente utilizados estão os sais de ácidos carboxílicos (graxos), monopróticos ou polipróticos, com metais alcalinos ou alcalino-terrosos e ácidos como sulfúrico, sulfônico ou fosfórico, contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado. Exemplo destes surfactantes são: dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfonato de sódio (DDBS), bis (2-etil hexil) sulfosuccinato sódico (Aerossol OT) e di-hexadecil fosfato (DHF)⁶⁴ e os sais biliares como colato de sódio (CS) e deoxicolato de sódio (SDC).⁶⁵

Os surfactantes anfóteros apresentam ambos os grupos, aniônico e catiônico e, dependendo do pH da solução e da estrutura química, pode prevalecer tanto a espécie aniônica como a catiônica ou a neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaína e sultaína, como também álcool amino fosfatidil. Exemplos desta categoria são: 3-(dodecildimetil amônio) propano-1-sulfato (SB-12), 4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB), bem como diversas lecitinas.^{64,66}

Os tensoativos não iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoois, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas

graxas. Exemplos destes compostos são: polioxietileno (9-10) p-tercitol fenol (Triton® X-100), polioxietileno (23) dodecanol (Brij® 35), polioxietileno-10-dodecil éter ($C_{12}E_{10}$), polioxidoetileno-10-oleil éter ($C_{18:1}E_{10}$ ou Brij® 97), N,N-dimetildodecilamina-N-óxido (DDAO) e N,N-dimetiloctilamina-N-óxido (DOAO), polissorbatos, como polioxietileno (20) mono-oleato de sorbitano (Tween® 80) e polioxietileno (20) monoestearato de sorbitano (Tween® 60).^{64,67}

Já entre os surfactantes usados no preparo de microemulsões biocompatíveis citam-se os fosfolipídios (lecitinas), que podem ser administrados a pacientes por via parenteral, cutânea, oral ou ocular. Triton® X-100, Span® 20, Tween® 80 e Tween® 60 também são outros exemplos de surfactantes fisiologicamente aceitáveis.^{68,69}

Cabe considerar que os surfactantes anfóteros, como as lecitinas e os não iônicos, como alguns polissorbatos, os ésteres de ácidos graxos e de carboidratos, bem como os monoglicerídeos, mostram boas potencialidades para aplicações em microemulsões alimentares. Mais detalhes sobre estas aplicações e características estruturais destes compostos serão abordadas no item “aplicações de microemulsões em alimentos”.

As principais características do uso de surfactantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados.⁶² Em função da presença dos grupos hidrofílico e hidrofóbico na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo). A formação de um filme molecular ordenado nas interfaces reduz a tensão interfacial e superficial, que é a responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes.⁵³ Desta maneira, é possível formar microemulsões do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), as quais são definidas principalmente pelo equilíbrio entre as partes polar e apolar da molécula do surfactante, denominado tecnicamente de balanço hidrofílico-lipofílico (BHL).^{70,71} O BHL é numericamente representado em uma escala de valores, introduzida para caracterizar os tensoativos não iônicos, em função do tamanho da cadeia polar do surfactante; valores inferiores a dez indicam a predominância da parte apolar, tornando-os adequados para o preparo de microemulsões do tipo A/O; por outro lado, valores superiores a dez apontam a prevalência da região polar, indicando o emprego dessas substâncias na obtenção de microemulsões O/A.^{62,63}

Surfactantes iônicos como dodecil sulfato de sódio, que apresentam BHL maior do que 20, frequentemente requerem a presença de um co-surfactante para reduzir o BHL efetivo, o que possibilita o enquadramento dentro da faixa requerida para a formação de microemulsões.⁶³

Apesar do recurso do balanço hidrofílico-lipofílico, é muito difícil prever com exatidão quais combinações de surfactante/co-surfactante e óleo serão capazes de produzir microemulsões. Além disto, o método do BHL não considera os efeitos da temperatura, da presença de eletrólitos no meio e da contribuição dos outros constituintes, além de falhar ao prever a quantidade de surfactante necessária e apresentar limitações para os tensoativos iônicos.^{62,68,72}

Co-surfactantes

Os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial, necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões, além de promoverem a fluidificação do filme interfacial formado pelo surfactante, que impede a elevação significativa da viscosidade do sistema.⁵² Adicionalmente, a presença de um álcool pode influenciar a solubilidade das fases aquosa e oleosa, devido à sua partição entre ambas.^{12,63}

Por outro lado, a repulsão das cargas dos grupos polares nos surfactantes iônicos impede a existência de um empacotamento eficiente, já que a tensão superficial não está suficientemente reduzida. A adição de um co-surfactante reduz a tensão superficial do sistema a quase

zero, levando à formação de uma camada interfacial mais estável e, conseqüentemente, aumenta a estabilidade das microemulsões.^{52,73}

Os principais co-surfactantes utilizados no preparo de microemulsões são álcoois e glicóis, de massa molecular pequena ou média, que apresentam uma cadeia contendo entre dois e dez carbonos.^{52,73,74} Os álcoois mais usados são: 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 1-pentanol e 1-hexanol.^{12,65} Entretanto, destaca-se que para emprego em sistemas alimentares, o etanol e alguns glicóis são os que apresentam menores restrições.

Há três teorias que explicam a formação de uma microemulsão: a teoria da solubilização, a teoria da tensão interfacial e a teoria termodinâmica. Esta última descreve mais claramente o comportamento das microemulsões. Sendo assim, a formação e estabilidade desses sistemas têm sido suficientemente explicadas com base na termodinâmica.⁶³

A transformação de um sistema em uma microemulsão (assim como qualquer processo) é acompanhada pela variação da energia livre de Gibbs, ΔG . Numericamente, essa função prediz a tendência da sua espontaneidade. Um processo espontâneo ocorrerá na direção da diminuição da energia livre do sistema, ou seja, o processo será espontâneo quando $\Delta G < 0$.⁷⁵ A energia livre de formação de uma microemulsão (ΔG_f) pode ser representada como $\Delta G_f = \gamma \Delta A - T \Delta S$. Nessa equação, ΔG_f depende da capacidade do surfactante de reduzir a tensão superficial na interface água-óleo (γ), da variação da entropia (ΔS) do sistema (neste caso, entropia de dispersão) e da variação da área superficial da gotícula (ΔA), à temperatura (T) constante. A formação de uma microemulsão é acompanhada por um grande aumento da entropia (S) do sistema e (pela formação de um grande número de gotículas, ao mesmo tempo, da ΔA (em função do aumento da área superficial das gotículas). A tensão superficial será, portanto, o principal parâmetro que definirá a formação da microemulsão, devendo, assim, apresentar um valor baixo (no caso de gotículas maiores, pela otimização do balanço hidrofílico-lipofílico). Na maioria dos casos faz-se necessário o uso de surfactantes e co-surfactantes para minimizar a tensão superficial da gotícula. Neste caso, observadas as concentrações suficientes desses agentes, o processo será termodinamicamente espontâneo e estável.⁶³ Deve-se recordar que ΔG é um parâmetro físico-químico que prevê apenas se o processo ocorrerá espontaneamente, mas não com que rapidez ele ocorre. De fato, o processo de formação de microemulsões é tão lento, devido à ocorrência de barreiras cinéticas e/ou transporte de massa que, na prática, ele não é consolidado. A fim de se superar tais barreiras, aplica-se energia ao sistema, tal como, energia mecânica ou térmica.⁴⁶

Diagrama de fases

Formulações de microemulsões são geralmente desenvolvidas utilizando diagramas de fase pseudoternários.⁷⁶ Por meio deles, é possível identificar os componentes mais adequados e suas proporções relativas para a obtenção de sistemas fisicamente estáveis.⁷⁶

Diagramas de fases pseudoternários apresentam a forma de um triângulo equilátero, sendo representados nos vértices cada um dos componentes, e em cada um dos lados as variações nas concentrações dos componentes (de 0 a 100%). Sua análise possibilita encontrar as regiões de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e A/O e, conseqüentemente, determinar as concentrações mínimas de cada componente para obter uma microemulsão.⁷⁷

A formulação ideal de uma microemulsão corresponde àquela necessária para que o sistema resultante tenha as propriedades físico-químicas desejadas, tais como viscosidade, estabilidade, pH e área específica da fase dispersa, com aplicação eficiente do ponto de vista tecnológico^{76,77} e, evidentemente, que demande custos mínimos.⁷⁸

A Figura 2 apresenta um diagrama de fases típico de uma mistura

pseudoternária composta por água, óleo, surfactante e co-surfactante. Por meio destes diagramas os autores avaliaram a influência da concentração de etanol (co-surfactante) sobre a eficiência do surfactante, na formação de microemulsões de triacilgliceróis formados por ácidos graxos de cadeia média em água (O/A), e verificaram que, quanto maior a concentração de etanol no sistema, menor a quantidade do surfactante necessária, e que a microemulsão se formava somente na presença do co-surfactante.⁷⁹

A construção desses gráficos requer o delineamento de um amplo número de amostras, resultando numa tarefa demorada, o que torna necessária a busca de métodos alternativos que contornem tais problemas e que, ao mesmo tempo, sejam tão eficientes quanto o método tradicional. Sugeriu-se, então, o método do “Desenvolvimento Experimental de Misturas”, em que formulações com diferentes balanços de massa são submetidas à análise de superfície de resposta.⁷⁶ A resposta, ou seja, a intensidade do parâmetro que se busca no sistema, é uma função das proporções dos diferentes componentes na mistura. O resultado é expresso em um mapa de superfície de resposta e, a partir de sua análise, é possível identificar as proporções de cada componente e as condições que resultem em um sistema com as características tecnológicas mais adequadas.⁸⁰ Essa metodologia, como instrumento para se determinar regiões estáveis de microemulsões foi aplicada pela primeira vez em 2011, demonstrando eficácia, semelhantemente à metodologia de diagrama de fases. Neste caso, a principal vantagem observada foi a rapidez na definição das melhores proporções dos componentes para obter um sistema estável, além de economia no delineamento experimental, já que o número necessário de amostras é significativamente menor.⁷⁶

APLICAÇÕES DE MICROEMULSÕES EM ALIMENTOS

Determinadas etapas de fabricação de alimentos requerem comumente a solubilização de ingredientes lipofílicos, dada a sua importância nutricional e funcional (do ponto de vista fisiológico e tecnológico), tais como vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais e carotenoides, aditivos de baixa polaridade, representados por aromas, corantes, conservantes e antioxidantes.^{15,19,46,81}

Sabe-se, entretanto, da dificuldade enfrentada pela indústria em incorporar esses ingredientes em formulações de caráter predominantemente hidrofílico. Outros problemas enfrentados pela indústria são a baixa estabilidade química desses compostos, já que muitos deles são importantes substratos às reações oxidativas,⁸² e a necessidade de métodos químicos de análise altamente sensíveis, de baixo custo, rápidos e ambientalmente corretos.⁹ Esses entraves revelam-se como razões para se aplicar a tecnologia de microemulsões à área de alimentos.^{14,83}

O interesse em aplicar microemulsões à indústria de alimentos é recente, quando comparado a outros campos, tal como a indústria farmacêutica. Data do início da década de 1990, quando se discutiam “As microemulsões de grau alimentício e emulsões”.¹⁹ Ao longo desses anos, as pesquisas se concentraram na busca de melhorar a solubilização e a estabilidade de ingredientes, problemas diariamente enfrentados por essa indústria. O que chama atenção, porém, é que, apesar de mais de duas décadas de estudos, há um número limitado de trabalhos em que se avalia o comportamento dessas microemulsões em sistemas alimentares propriamente ditos. Ao invés disso, utilizam-se sistemas com uma composição controlada e com propriedades físico-químicas que, em muitos casos, não se aproximam daquelas que caracterizam muitos alimentos.^{13,19,84,85} No entanto, não se pode contestar o mérito desses trabalhos, muitos deles inéditos, e que têm servido e servirão como fundamentos para o estudo sobre o comportamento de microemulsões em alimentos. A seguir serão apresentadas as potencialidades apontadas até o momento.

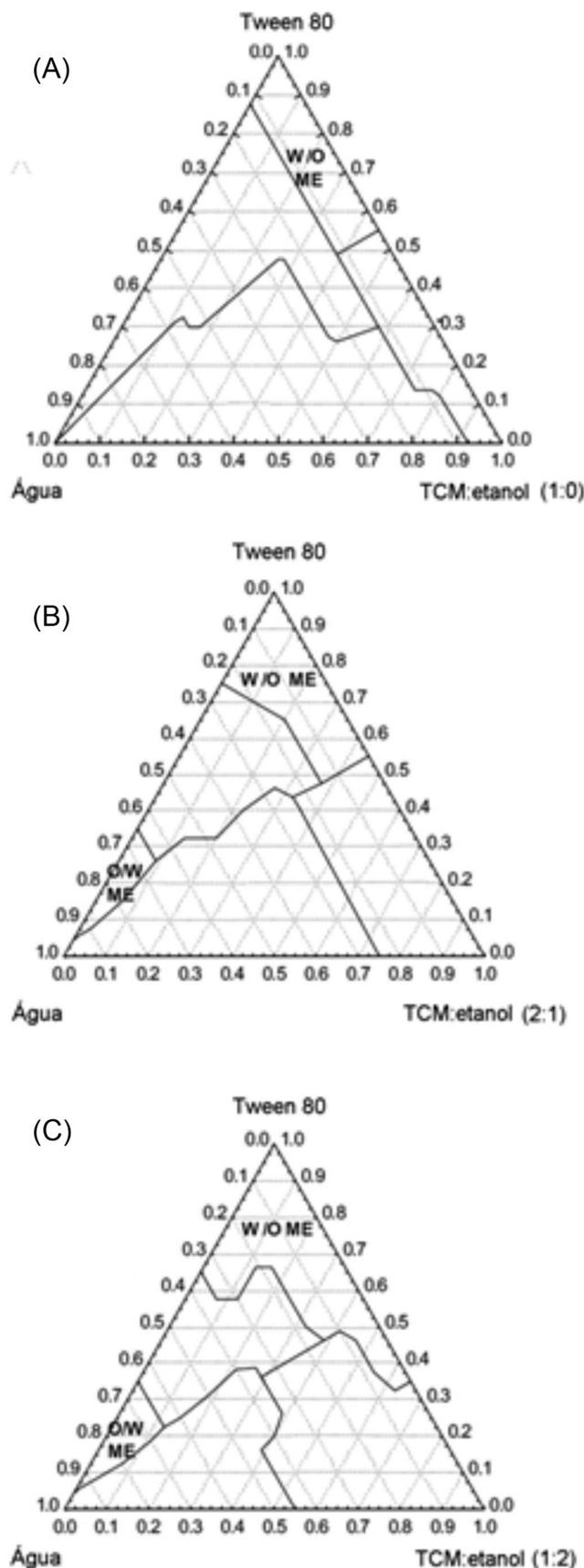


Figura 2. Diagramas de fases de diferentes sistemas pseudoternários (A, B e C), demonstrando a influência da concentração de um co-surfactante (etanol, neste caso) sobre as regiões de formação de microemulsões óleo em água (O/A ME) e água em óleo (A/O ME). TCM: triglicerídeos de cadeia média⁷⁹

Solubilização e estabilidade de nutrientes e compostos bioativos

Microemulsões do tipo O/A têm demonstrado ser um eficiente veículo para a incorporação de nutrientes lipofílicos em sistemas aquosos, devido ao aumento de solubilidade que proporcionam.¹⁷ Estudos têm relatado a adição de vitamina E,^{12,14} retinol,⁴³ óleo de peixe e ômega 3,^{15,58} beta-caroteno⁸⁶ e outros carotenoides nestes sistemas.^{86,87}

A solubilidade e estabilidade de compostos bioativos e de vitaminas em microemulsões têm sido estudadas. Licopeno pode ser solubilizado em concentração até 10 vezes maior em microemulsão, comparativamente a sua dissolução em sistema estritamente lipofílico.⁶⁴ Foi também demonstrado que a estabilidade do composto foi aumentada: quando microemulsionado apresentou percentual de degradação entre 34,5 a 52%, após 72 dias de armazenamento, enquanto que, no mesmo período, o controle (licopeno não microemulsionado) apresentou 100% de degradação.⁸⁸ Em água, a solubilidade da luteína nas formas não esterificada ou esterificada é menor que 10 ppm; em contrapartida, a capacidade de solubilização desse carotenoide em uma microemulsão chegou a 1520 ppm (forma esterificada) e 390 ppm (forma não esterificada) em um sistema com 64% de fase hidrofílica composta por água e glicerol.⁸⁷ A adição de curcumina, pigmento amarelo natural, oriundo do açafrão da Índia (*Curcuma longa* L.), foi possível em uma microemulsão do tipo O/A contendo água, oleato de etila (fase oleosa) e Tween® 80 + lecitina (ambos surfactantes), até a concentração de 4,1 mg mL⁻¹.²⁰ Uma microemulsão de vitamina E, do tipo O/A, contendo água, butirato de etila (fase oleosa), polioxil 35 (surfactante) e etanol (co-surfactante), apresentou estabilidade física e resistência a variações da temperatura, sendo indicada como um potencial veículo de liberação desta vitamina em alimentos.¹⁸ Demonstrou-se também que a estabilidade oxidativa da vitamina E é ampliada quando esta é preparada na forma de microemulsão (O/A), obtida com o uso de surfactantes não iônicos (polioxietileno mono-n-alquil éter - C₁₀E_x e C₁₁E_x), comparativamente a emulsões obtidas com surfactante aniônico (dodecil sulfato de sódio - SDS); no preparo destes sistemas adicionou-se a vitamina E em soluções aquosas dos surfactantes, alternando-se a concentração do tensoativo, o tipo e o tempo de agitação, sendo o acompanhamento da estabilidade da vitamina E realizado por espectroscopia de absorção molecular no UV, entre 200 e 400 nm.¹⁶

Recentemente, relatou-se a solubilização de até 25% de óleo de peixe em microemulsão com liberação controlada do tipo O/A, contendo água, oleato de etila como fase oleosa e Tween® 80 como surfactante. O sistema proporcionaria um possível aumento da estabilidade à oxidação e da biodisponibilidade, bem como o mascaramento do *off-flavor*, efeito sensorial típico de óleo de peixe.⁸¹ Microemulsões do tipo A/O compostas de ômega 3 de óleo de peixe (na forma de etil ésteres e triglicerídeos), propilenoglicol e Tween® 80 apresentaram elevada solubilidade em água, reforçando o potencial das microemulsões como um sistema de liberação dessas substâncias bioativas em alimentos.¹⁹ Apesar dessas vantagens, são extremamente escassos os estudos sobre microemulsões aplicadas a ácidos graxos insaturados, tais como ácidos graxos essenciais⁸⁵ e óleo de peixe.⁸¹

Liberação de compostos flavorizantes e conservantes

A tecnologia de microemulsões têm sido aplicada à solubilização de aditivos alimentares lipofílicos.¹⁵ Além da solubilização, outras vantagens foram relatadas, tais como racionamento e substituição de solventes em preparações de aromas,¹³ estabilidade química de flavorizantes⁸⁹ e aumento da eficiência de antimicrobianos.²²⁻²⁴

Estudos sobre microemulsões aplicadas a compostos flavorizantes têm se concentrado na solubilização de óleos cítricos, importantes

flavorizantes utilizados na indústria de bebidas.¹⁵ Outros compostos flavorizantes, tais como óleo de menta⁹⁰ e aroma de banana¹³ foram estudados. Apesar de escassos, esses estudos sugerem que essas aplicações resultam no aumento da estabilidade química, diminuição de perdas por volatilização desses compostos⁹⁰ e redução do uso de solventes, necessários à sua solubilização.¹³

Quanto ao aumento da atividade antimicrobiana de conservantes em microemulsões, a literatura reporta testes realizados com monolaurato de glicerol^{22,24} e lactato de sódio,²⁴ importantes aditivos antimicrobianos em alimentos. Esses aditivos apresentaram maior atividade antimicrobiana quando incorporados em microemulsões do que na sua forma livre.^{22,24} Tal efeito pode estar relacionado à sua maior solubilização e difusão e, conseqüentemente, maior contato com os micro-organismos.^{23,24} Sugeriu-se, também, que esse incremento é resultante da indução de alterações na permeabilidade da membrana plasmática do micro-organismo pelo surfactante, melhorando a adsorção do antimicrobiano na superfície celular.²² Além do surfactante, álcoois utilizados como co-surfactante na formulação dessas microemulsões contribuem para induzir modificações estruturais e funcionais na membrana. Entretanto, sugerem-se estudos mais aprofundados quanto à contribuição de surfactantes e co-surfactantes sobre a atividade antimicrobiana de microemulsões.⁹⁰

Microemulsões como sistemas antimicrobianos

A atividade antimicrobiana de microemulsões foi relatada na década de 1980, apesar de, nesse período, existirem poucas evidências que apoiassem tal teoria. Sugeriu-se, então, o desenvolvimento de pesquisas que fundamentassem esse fenômeno, sendo os sistemas farmacêuticos inicialmente utilizados como modelo⁹¹ e, mais recentemente, sistemas alimentícios. Apesar de um pequeno número de estudos,^{92,93} tem-se comprovado a eficácia das microemulsões contra uma gama de micro-organismos de interesse da saúde pública, incluindo bactérias, bolores e leveduras.⁹²⁻⁹⁶

A atividade antimicrobiana de microemulsões O/A à base de água, oleato de etila, Tween® 80 e álcoois de baixo peso molecular (pentanol ou ciclo-hexanol) foi testada contra uma cultura de *Pseudomonas aeruginosa* e de *Staphylococcus aureus*, tendo-se verificado que o sistema foi altamente eficaz contra ambas as culturas, resultando numa redução de 90% da população por um tempo de 15 s. Esses resultados sugerem que as microemulsões são agentes antimicrobianos altamente eficazes que atuam sobre a integridade estrutural da membrana plasmática causando sua desestruturação.⁹² Os autores estenderam os estudos desse efeito à formação de biofilmes de *Pseudomonas aeruginosa*, observando a diminuição dessa capacidade,⁹⁵ sendo o foco desses estudos direcionados inicialmente para preparações farmacêuticas e cosméticas.^{92,95} Mais tarde, a partir de 2007, esses estudos passaram a ser voltados para a indústria de alimentos. O mesmo sistema de microemulsão⁹² foi também testado contra micro-organismos comumente encontrados em alimentos e em equipamentos de processamento de alimentos, tais como *Salmonella* spp., *Escherichia coli* 0157:H7, *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*, e para impedir a formação de biofilmes de *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*. Imediatamente após a exposição desses patógenos aos sistemas, houve uma redução de 99% da viabilidade, confirmando a alta atividade antimicrobiana. Em relação ao potencial de diminuir a formação de biofilmes, verificou-se que as microemulsões reduziram aqueles formados por *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*, enquanto que o biofilme formado por *Listeria monocytogenes* apresentou resistência.⁹³ A avaliação antimicrobiana de microemulsões demonstrou que esses sistemas apresentaram eficiência semelhante à de agentes antimicrobianos convencionalmente utilizados

na indústria de alimentos.⁹⁴

Como citado anteriormente, a ação antimicrobiana das microemulsões parece ocorrer em nível da membrana plasmática das bactérias.^{92,94,97} Provavelmente, a interação entre a microemulsão e a referida membrana resulta na desestruturação da sua bicamada fosfolipídica, afetando, assim, sua fluidez, o que levaria à morte celular.⁹⁷ A exposição de micro-organismos a esses sistemas causa aumento da permeabilidade da membrana plasmática e da sua hidrofobicidade, conduzindo à perda de soluto para o meio extracelular^{94,97} e à consequente perda de viabilidade bacteriana.⁹⁷ O surfactante e o co-surfactante, componentes das microemulsões, parecem ser os responsáveis pelo aumento da permeabilidade da membrana,^{24,91} apesar de ainda haver poucas evidências nesse sentido.⁹¹

Quanto ao mecanismo de ação contra fungos, tem-se observado resultado semelhante ao que ocorre em bactérias. No entanto, estudos evidenciam que o efeito antimicrobiano contra fungos é menor. A ruptura e disfunção das membranas biológicas e paredes celulares foi observada em estudos com fungos, resultando em perda de conteúdo celular (*C. albicans*, *A. niger* e *P. expansum*), semelhantemente ao que foi observado para bactérias.⁹⁴ Um recente estudo propôs como mecanismo de ação a perturbação e disfunção da estrutura da membrana citoplasmática, seguindo-se modificações da parede celular, coagulação do citoplasma, interrupção do metabolismo intracelular e morte celular.⁹⁶

Aplicações de microemulsões na análise química de alimentos

Dados na literatura revelam que uma das razões pelas quais as microemulsões têm sido aplicadas em análise de alimentos é devido ao aumento da sensibilidade de métodos analíticos, tais como métodos espectrométricos^{9,97,98} e cromatográficos.⁹⁹⁻¹⁰¹ Esse fato está relacionado à capacidade com que microemulsões conseguem extrair o analito da amostra, de modo mais eficientemente do que solventes convencionais usados para esse fim e/ou sem o uso de qualquer procedimento em condições drásticas (tais como altas temperaturas ou meio ácido) ou demorados,⁹ que resultam em menores perdas do analito por evaporação ou destruição térmica (no caso de compostos termolábeis).¹⁰²

O uso de microemulsões como método de separação do analito dispensa quaisquer outros procedimentos anteriores de pré-tratamento da amostra, implicando em menores fontes de erro.^{10,11,101} A análise, assim, torna-se simples e rápida, além de dispensar o consumo de solventes orgânicos como diluentes.⁹ Ao contrário destes, os componentes que constituem as microemulsões representam menor impacto ambiental, já que, geralmente, são de baixo custo, biodegradáveis, atóxicos e menos inflamáveis.^{9,101}

O preparo de amostras na forma de microemulsão tem possibilitado o aumento da sensibilidade, otimização e reprodutibilidade de análises de traços de metais e aditivos em óleos vegetais,^{9,10,11,101} metais em chocolates¹⁰¹ e contaminantes, aditivos e compostos bioativos em bebidas.^{100,102}

Cabe considerar que muitas das limitações do emprego de microemulsões na área de alimentos, especialmente para fins tecnológicos, são dadas pelas restrições impostas aos ingredientes e suas quantidades, que devem ser adequados ao consumo humano. Neste contexto, verifica-se um aumento recente nas pesquisas aplicando compostos que cumpram estes requisitos. Como exemplo citam-se o emprego de fosfolipídios,^{20,78,103} ésteres de sacarose,^{13,83,104} ésteres de ácidos graxos,¹⁰⁵ monoglicerídeos,¹⁰⁵ polissorbatos,^{78,79,105} compostos derivados de óleos naturais e saponinas,⁵³ que atuam eficientemente como surfactantes, além de propilenoglicol, ácidos graxos de cadeia média, citronelol e limoneno, que podem atuar com êxito como co-surfactantes.^{103,106}

Os fosfolipídeos ou lecitinas, polissorbatos, alguns ésteres de ácidos graxos, acilgliceróis e ésteres de sacarose (Tabela 1), são aprovados como aditivos ou ingredientes por órgãos regulamentadores de referência mundial como *Food and Drug Administration* (FDA) e Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (AESA), bem como pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Pela legislação brasileira, com exceção dos polissorbatos e dos ésteres de sacarose, os demais surfactantes citados, em grande parte dos produtos alimentícios, podem ser utilizados em quantidade necessária para se alcançar o efeito desejado (*qsp*).¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Entretanto, a quantidade de surfactante requerida para estabilizar microemulsões em sistemas alimentícios, propriamente ditos, tem sido raramente discutida nas pesquisas levantadas. Portanto, essas informações práticas merecem ser mais exploradas. Salienta-se que os estudos têm reportado o comportamento de microemulsões em sistemas com uma composição controlada e com propriedades físico-químicas que, em muitos casos, não se aproximam daquelas que caracterizam muitos alimentos.^{13,19,84,85}

OUTRAS APLICAÇÕES DAS MICROEMULSÕES

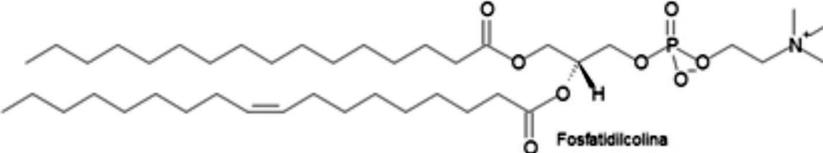
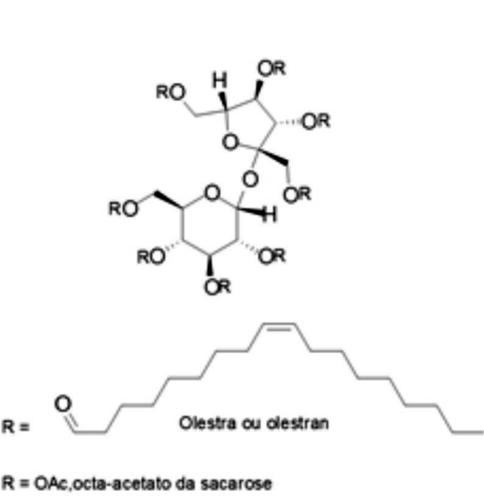
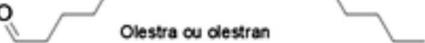
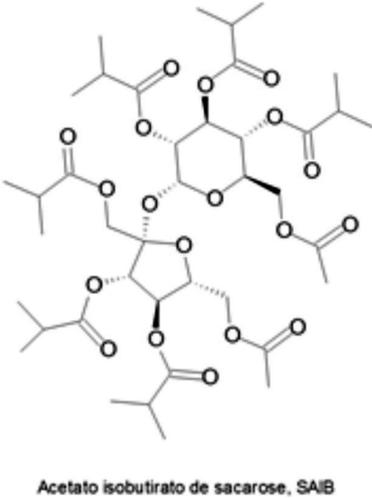
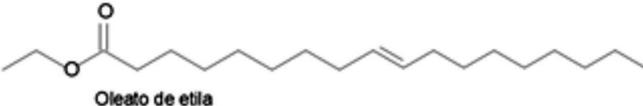
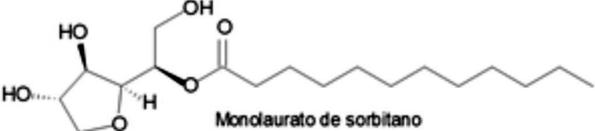
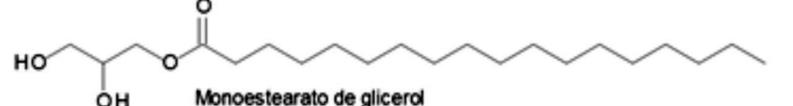
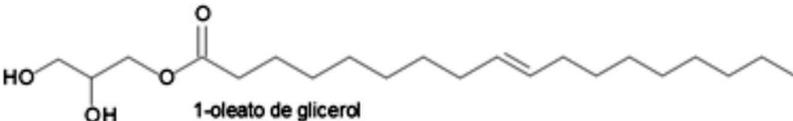
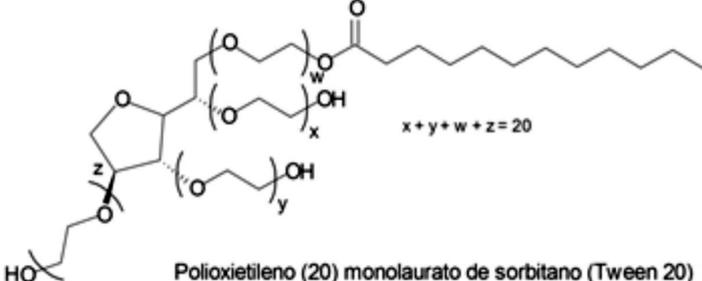
As microemulsões preparadas com componentes biocompatíveis têm sua principal aplicação nas indústrias farmacêutica e de cosméticos. A utilização das microemulsões na tecnologia farmacêutica é relativamente recente e tem despertado grande interesse como sistema de liberação de drogas no organismo.^{52,68,73,110,111} Este interesse justifica-se, entre outras razões, pelas facilidade de sua preparação e por apresentarem elevadas taxas de difusão e penetração na pele além da maximização da estabilidade dos fármacos e cosméticos na estocagem.⁵

A principal desvantagem das microemulsões em relação às emulsões é a utilização de concentrações elevadas de surfactantes e co-surfactantes, possibilitando a ocorrência de irritação local.⁵² Entretanto, esta limitação varia dependendo do uso pretendido para a preparação em questão, havendo maior disponibilidade de substâncias para produtos que visam a administração cutânea, sendo mais restritivas as aplicações parenterais e oftálmicas.⁷³

Entre as demais aplicações importantes das microemulsões, citam-se as análises de combustíveis, biocombustíveis e lubrificantes, evidenciadas pela estabilização da amostra na determinação de, por exemplo: metais em gasolina;¹¹² análise direta de Cd, Pb e Tl em biodiesel;¹¹³ estudos eletroanalíticos para monitoramento da estabilidade de biocombustíveis¹¹⁴ e na extração de petróleo, baseada na baixa tensão interfacial e boa propriedade emoliente das microemulsões, que aumenta consideravelmente a mobilização das gotículas de óleo aprisionadas nos poros dos reservatórios.¹¹⁵ Destaca-se também: a extração líquido-líquido e extração em duas fases de metais nobres de minérios com baixo teor, com extratores orgânicos dissolvidos na microemulsão;^{5,116} pesquisa de poluentes ambientais em amostras de solo e efluentes, por extração com microemulsões;¹¹⁷ emprego como aditivos em lubrificantes e óleos de corte. Neste caso, dois efeitos benéficos são potencializados, a inibição na corrosão, em função da presença do surfactante, e a elevação da capacidade térmica sem alterar a estabilidade termodinâmica do meio, devido ao incremento do conteúdo de água proporcionado pelas microemulsões. O primeiro sistema utilizado para esta finalidade foi patenteado em 1930,⁵ sendo empregado em processos de limpeza de tecidos ou superfícies sólidas, em razão da baixa tensão interfacial favorecer a remoção de contaminantes.^{57,71,73} com ótimos resultados, bem como a melhoria na qualidade dos processos de tingimento e acabamento têxtil, devido a fatores como economia de corante, maior fixação e uniformidade do tingimento.¹¹⁸

Já nas áreas de produção de nanopartículas de materiais como

Tabela 1. Principais categorias de surfactantes aprovados para uso alimentar e exemplos de estruturas químicas

Categorias	Exemplos de estruturas
Fosfolipídeos ou lecitinas	 <p style="text-align: center;">Fosfatidilcolina</p>
Ésteres de sacarose	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="491 455 975 953">  <p>R =  Olestra ou olestran</p> <p>R = OAc, octa-acetato da sacarose</p> </div> <div data-bbox="1050 455 1422 953">  <p>Acetato isobutirato de sacarose, SAIB</p> </div> </div>
Ésteres de ácidos graxos	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div data-bbox="694 981 1337 1087">  <p>Oleato de etila</p> </div> <div data-bbox="635 1119 1166 1225">  <p>Monolaurato de propilenoglicol</p> </div> <div data-bbox="571 1247 1166 1378">  <p>Monolaurato de sorbitano</p> </div> </div>
Monoglicéridos	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div data-bbox="560 1417 1353 1523">  <p>Monoestearato de glicerol</p> </div> <div data-bbox="560 1555 1353 1676">  <p>1-oleato de glicerol</p> </div> </div>
Polissorbatos	 <p style="text-align: center;">$x + y + w + z = 20$</p> <p style="text-align: center;">Polioxiétileno (20) monolaurato de sorbitano (Tween 20)</p>

metais, supercondutores, materiais magnéticos e fotográficos, látex, entre outros, utilizando microemulsões como nanoreatores,¹¹⁹⁻¹²³ estudos vêm sendo desenvolvidos desde a década de 80.

Por outro lado, devido à estrutura polifásica, microemulsões quando usadas como fase móvel representam uma ferramenta poderosa para a cromatografia líquida. O uso de microemulsão como eluente fornece um sistema de partição adicional, representado pelas gotículas de microemulsão e o meio contínuo e, portanto, oferece maior capacidade de separação dos componentes da mistura. Por exemplo, no caso de microemulsão óleo em água, as substâncias insolúveis em água irão se distribuir e solubilizar nas gotículas de óleo, enquanto as substâncias hidrofílicas permanecerão na fase aquosa contínua. Vemić e colaboradores estudaram os aspectos físico-químicos que regulam a partição de Pramipexol e sua impurezas por cromatografia líquida, utilizando microemulsão como fase móvel, e observaram que a retenção de impurezas foi influenciada pela composição da fase móvel.¹²⁴

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As numerosas aplicações, bem como o aumento do número de grupos de pesquisa engajados no estudo de microemulsões, demonstram sua importância em muitos ramos da química, com uma expectativa de intensificação de seu uso em um futuro próximo.

A aplicação de microemulsões na ciência e tecnologia de alimentos é temática bastante sugerida pela literatura, porém a maior parte dos trabalhos testando essas aplicações reporta dados incompletos, ou mesmo parciais, evidenciando a necessidade de novos estudos. A influência de parâmetros físico-químicos, tais como temperatura, composição química, concentração, salinidade, condutividade elétrica, pressão osmótica e pH sobre a estabilidade de microemulsões tem sido relatada na literatura, entretanto, em condições diferentes das encontradas nos alimentos. Neste caso, uma vez fazendo parte das formulações, as microemulsões devem resistir às diferentes variações físicas e químicas que um produto pode experimentar ao longo das etapas de processamento, tais como flutuações de pressão e temperatura, forças mecânicas de agitação, fluxo e vibrações, variações no pH, força iônica, interações entre ingredientes, exposição ao oxigênio e a micro-organismos. Há, portanto, a necessidade de se verificar a influência de diferentes operações unitárias sobre a estabilidade e comportamento de microemulsões quando essas se encontram dissolvidas em alimentos.

Do ponto de vista de segurança alimentar, a aplicação de microemulsões em alimentos requer o uso de ingredientes de grau alimentício. Esse fato é bastante desafiador, visto que raros são os surfactantes e co-surfactantes biocompatíveis disponíveis no mercado. Buscando-se contornar esse problema, houve, ao longo dos últimos anos, um crescente número de pesquisas sobre a aplicação de novos ingredientes com essas funções. Adicionalmente, merecem atenção estudos que esclareçam melhor o mecanismo de ação de microemulsões e de conservantes microemulsionados como agentes antimicrobianos, que elucidem o sinergismo entre microemulsões e conservantes alimentares, e que demonstrem a estabilidade de nutrientes e aditivos alimentares microemulsionados frente a diferentes variáveis. A solução desses questionamentos é fundamental à otimização da aplicação de microemulsões no desenvolvimento e processamento de produtos alimentícios.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- Solans, C.; Pons, R.; Kunieda, H.; *Industrial Applications of Microemulsions*, Dekker: New York, 1997.
- Fanun, M.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 306.
- Xu, J.; Yin, A.; Zhao, J.; Li, D.; Hou, W.; *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 450.
- Gullón, J. S.; Montiel, V. R.; Clavilier, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 273.
- Schwuger, M. J.; Schomäcker, R.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 849.
- Klier, J.; Tucker, C. J.; Kalantar, T. H.; Green, D. P.; *Adv. Mater* **2000**, *12*, 1751.
- Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2613.
- Romero, J. S. E.; Afonso, E. F. S.; Alvarez-Coque, M. G. G.; Ramos, G. R.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *235*, 317.
- Burguera, J. L.; Burguera, M.; *Talanta* **2012**, *96*, 11.
- Mendonça, C.R.B.; Bica, C. I. D.; Piatnicki, C. M. S.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, G.; *Electrophoresis* **2005**, *26*, 858.
- Mendonça, C. R. B.; Bica, C. I. D.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, G.; Piatnicki, C. M. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 775.
- Mendonça, C. R.B.; Silva, Y. P.; Böckel, W. J.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, G.; Piatnicki, C. M. S.; Bica, C. I. D.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 579.
- Edris, A. E.; Malone, C. R.; *Procedia Food Sci.* **2011**, *1*, 1821.
- Rao, J.; McClements, D. J.; *Food Hydrocolloids* **2012**, *26*, 268.
- Ziani, K.; Fang, Y.; McClements, D. J.; *Food Res. Int.* **2012**, *46*, 209.
- Chiu, Y. C.; Yang, W. L.; *Colloids Surf.* **1992**, *63*, 311.
- Drach, M.; Narkiewicz-Michalek, J.; Sienkiewicz, A.; Szymula, M.; Bravo-Diaz, C.; *Colloids Surf., A* **2011**, *379*, 79.
- Feng, J. -L.; Wang, Z. -W.; Zhang, J.; Wang, Z. -N.; Liu, F.; *Colloids Surf., A* **2009**, *339*, 1.
- Deutch-Kolevzon, R.; Aserin, A.; Garti, N.; *Chem. Phys. Lipids* **2011**, *164*, 654.
- Lin, C.-C.; Lin, H.-Y.; Chen, H.-C.; Yu, M.-W.; Lee, M.-H.; *Food Chem.* **2009**, *116*, 923.
- Loveday, S. M.; Singh, H.; *Trends Food Sci. Technol.* **2008**, *19*, 657.
- Fu, X.; Feng, F.; Huang, B.; *Int. J. Pharm.* **2006**, *321*, 171.
- Gaysinsky, S.; Davidson, P. M.; *Food Biophysics* **2008**, *3*, 54.
- Zhang, H.; Shen, Y.; Bao, Y.; He, Y.; Feng, F.; Zheng, X.; *Food Res. Int.* **2008**, *41*, 495.
- Mendonça, C. R. B.; Bica, C. I. D.; Piatnicki, C. M. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *4*, 628.
- Hoar, T. P.; Schulman, J. H.; *Nature* **1943**, *152*, 102.
- Langevin, D.; *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 255.
- Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M.; *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1677.
- McBain J. W.; *Trans. Faraday Soc.* **1913**, *9*, 99.
- Hartley G. S.; *Aqueous solutions of paraffin-chain salts: a study in micelle formation*, Hermann & Cie: Paris, 1936.
- Debye P., Huckel E.; *Phys. Z.* **1923**, *24*, 185.
- Derjaguin, B. V.; *Kolloid-Z.* **1934**, *69*, 155.
- London, F.; *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8b.
- Levine, S.; Dube, G. P.; *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 1125.
- Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Publishing Co: New York, 1948.
- Tanford, C.; *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*, 2nd ed., John Wiley: New York, 1980.
- Clarke, S.; *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, A246.
- Rosevear, F. B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31*, 628.
- Mandell, L.; Fontell, K.; Ekwall, P. In *Ordered Fluids and Liquid Crystals*; Porter, R. S.; Johnson, J. F., eds.; American Chemical Society: Washington, 1967, p. 89-124.
- Ekwall, P.; Mandell, L.; *Kolloid Z. Z. Polym.* **1969**, *233*, 938.

41. Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K.; *Liquid crystals*, Gordon and Breach: London, 1969.
42. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 72, 1525.
43. Mitchell, D. J.; Ninham, B. W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, 77, 601.
44. Danielsson, I.; Lindman, B.; *Colloids Surf.* **1981**, 3, 391.
45. Anton, N.; Vandamme, T. F.; *Pharm. Res.* **2011**, 28, 978.
46. McClements, D. J.; *Soft Matter* **2012**, 8, 1719.
47. Solans, C.; Aramaki, K.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 195.
48. Bruxel, F.; Laux, M.; Wild, L. B.; Fraga, M.; Koester, L. S.; Teixeira, H. F.; *Quim. Nova*, **2012**, 35, 1827.
49. Vandamme, T. F.; *Prog. Retinal Eye Res.* **2002**, 21, 15.
50. Popovych, O.; Tomkins, R.; *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley: New York, 1981.
51. Chodzinska, A.; Zdziennicka, A.; Janczuk, B.; *J. Solution Chem.* **2012**, 41, 2226.
52. Kalaitzaki, A.; Emo, M.; Stébé, M. J.; Xenakis, A.; Papadimitriou, V.; *Food Res. Int.* **2013**, 54, 1448.
53. Yang, Y.; McClements, D. J.; *Food Chem.* **2013**, 141, 473
54. Baruah, B.; Roden, J. M.; Sedgwick, M.; Correa, N. M.; Crans, D. C.; Levinger, N. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12758.
55. Watarai, H.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 780, 93.
56. Lopez-Quintela, M. A.; Tojo, C.; Blanco, M. C.; Garcia-Rio, L.; Leis, J. R.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, 9, 264.
57. Nitschke, M.; Pastore, G. M.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 772.
58. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, Vol. 1, 7ª ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2001.
59. Atkins, P. W.; *Físico-Química*, Vol. 1, LTC, Editora: Rio de Janeiro, 1999.
60. Salager, J. L. In *Emulsions and emulsion stability*; Johan Sjoblom, ed.; CRC Press: Boca Raton, 2006, cap. 4.
61. West, C. C.; Harwell, J. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 2324.
62. Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 87.
63. Lawrence, M. J.; Rees, G. D.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2000**, 45, 89.
64. Moulik, S. P.; Digout, L. G.; Alyward, W. M.; Palepu, R.; *Langmuir* **2000**, 16, 3101.
65. Herrero-Martínez, J. M.; Simó-Alfonso, E. F.; Mongay-Fernández, C.; Ramis-Ramos, G.; *J. Chromatogr. A* **2000**, 895, 227.
66. Fattal, E.; Couvreur, P.; Puisieux, F. Em *Méthodes de préparation des liposomes*; Delattre, J.; Couvreur, P.; Puisieux, F.; Phillipot, J. R.; Schuber, F., eds; Les liposomes, Les Editions INSERM: Paris, 1993, Cap. 2.
67. Warisnoicharoen, W.; Lansley, A. B.; Lawrence, M. J.; *Int. J. Pharm.* **2000**, 198, 7.
68. Radomska, A.; Dobrucki, R.; *Int. J. Pharm.* **2000**, 196, 131.
69. Kalaitzaki, A.; Pouloupoulou, M.; Xenakis, A.; Papadimitriou, V.; *Colloid. Surf. A* **2014**, 442, 80.
70. Capek, I.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 110, 49.
71. Li, X.; Kunieda, H.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 327.
72. Davis, H.T.; *Colloids Surf. A* **1994**, 91, 9.
73. Altria, K. D.; *J. Capillary Electrophor. Microchip Technol.* **2002**, 7, 11.
74. Singh, H. N.; Prasad, Ch. D.; Kumar, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, 70, 69.
75. Atkins, P.; Jones, L.; *Chemical Principles: The Quest for Insight*, Freeman: New York, 1999.
76. Furlanetto, S.; Cirri, M.; Piepel, G.; Mennini, N.; Mura, P.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2011**, 55, 610.
77. Singla, M.; Patanjali, P. K.; *Ind. Crops Prod.* **2013**, 44, 421.
78. Lin, C.-C.; Lin, H.-Y.; Chi, M.-H.; Shen, C.-M.; Chen, H.-W.; Yang, W.-J.; Lee, M.-H.; *Food Chem.* **2014**, 154, 282.
79. Santana, R. C.; Fasolin, L. H.; Cunha, R. L.; *Colloids Surf., A* **2012**, 398, 54.
80. Furlanetto, S.; Orlandini, S.; Marras, A. M.; Mura, P.; Pinzaut, S.; *Electrophoresis* **2006**, 27, 805.
81. Zheng, M.-Y.; Liu, F.; Wang, Z.-W.; Baoyindugurong, J.-H.; *Colloid J.* **2011**, 73, 319.
82. Fennema, O. R.; *Química de alimentos*, 4ª ed., Artmed: Porto Alegre, 2010.
83. Rao, J.; McClements, D. J.; *Food Hydrocolloids* **2011**, 25, 1413.
84. Liu, F.; Wang, Z. W.; *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21, 105.
85. Szymula, M.; *J. Dispersion Sci. Technol.* **2004**, 25, 129.
86. Amar, I.; Aserin, A.; Garti, N.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 4775.
87. Spornath, A.; Yagmur, A.; Aserin, A.; Hoffman, R. E.; Garti, N.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 6917.
88. Garti, N.; Yagmur, A.; Aserin, A.; Spornath, A.; Elfakess, R.; Ezrahi, S.; *Colloids Surf., A* **2004**, 230, 183.
89. Zhong, F.; Yu, M.; Luo, C.; Shoemaker, C. F.; Li, Y.; Xia, S.; Ma, J.; *Food Chem.* **2009**, 115, 539.
90. Ferreira, J. P.; Alves, D.; Neves, O.; Silva, J.; Gibbs, P. A.; Teixeira, P. C.; *Food Control* **2010**, 21, 227.
91. Al-Adham, I. S. I.; Khalil, E.; Al-Hmoud, N. D.; Kierans, M.; Collier, P. J.; *J. Appl. Microbiol.* **2000**, 89, 32.
92. Teixeira, P. C.; Leite, G. M.; Domingues, R. J.; Silva, J.; Gibbs, P.; Ferreira, J. P.; *Int. J. Food Microbiol.* **2007**, 118, 15.
93. Zhang, H.; Cui, Y.; Zhu, S.; Feng, F.; Zheng, X.; *Int. J. Pharm.* **2010**, 395, 154.
94. Al-Adham, I. S. I.; Al-Hmoud, N. D.; Khalil, E.; Kierans, M.; Collier, P. J.; *Lett. Appl. Microbiol.* **2003**, 36, 97.
95. Al-Adham, I. S. I.; Ashour, H.; Al-Kaissi, E.; Khalil, E.; Kierans, M.; Collier, P. J.; *Int. J. Pharm.* **2013**, 454, 226.
96. Zhang, H.; Shen, Y.; Weng, P.; Zhao, G.; Feng, F.; Zheng, X.; *Int. J. Food Microbiol.* **2009**, 135, 211.
97. Ieggli, C. V. S.; Bohrer, D.; Nascimento, P. C.; Carvalho, L. M.; Gobo, L. A.; *J. Food Compos. Anal.* **2011**, 24, 465.
98. Nunes, L. S.; Barbosa, J. T. P.; Fernandes, A. P.; Lemos, V. A.; Santos, W. N. L.; Korn, M. G. A.; Teixeira, L. S. G.; *Food Chem.* **2011**, 127, 780.
99. Huang, H.-Y.; Chuang, C.-L.; Chiu, C.-W.; Yeh, J.-M.; *Food Chem.* **2005**, 89, 315.
100. Noguera-Ortí, J. F.; Villanueva-Camañas, R. M.; Ramis-Ramos, G.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, 387, 127.
101. Romero, L.; Keunchkarian, S.; Reta, M.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 565, 136.
102. Liotta, E.; Gottardo, R.; Seri, C.; Rimondo, C.; Miksik, I.; Serpelloni, G.; Tagliaro, F.; *Forensic Sci. Int.* **2012**, 220, 279
103. Ting, Y.; Jiang, Y.; Ho, C. -T.; Huang, Q.; *J. Funct. Foods* **2014**, 7, 112.
104. Fisher, S.; Wachtel, E. J.; Aserin, A.; Garti, N.; *Colloids Surf., B* **2013**, 107, 35.
105. Zhang, H.; Shen, Y.; Bao, Y.; He, Y.; Feng, F.; Zheng, X.; *Food Res. Int.* **2008**, 41, 495.
106. Klossek, M. L.; Marcus, J.; Touraud, D.; Kunz, W.; *Colloids Surf., A* **2014**, 442, 105.
107. Brasil. Resolução RDC nº 45, de 03 de novembro de 2010. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/11707300474597459f3df3fbc4c6735/Resolu%C3%A7%C3%A3o-da-Diretoria-Colegiada-+-RDC+n+++45+de+03+de+novembro+de+2010.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 29 de julho de 2015.
108. Brasil. Resolução RDC nº 33, de 09 de março de 2001. Disponível em http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/ee559000474595999d72dd3fbc4c6735/RDC_33_2001.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em 29 de julho de 2015.
109. Brasil. Resolução RDC nº 8, de 06 de março de 2013. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1cac3e004edacb17a9e8ab8a610f4177/RDC+N+08++2013+Aditivos+frutas+e+vegetais.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 29 de julho de 2015.

110. Silva, J. A.; Santana, D. P.; Bedor, D. G. C.; Borba, V. F. C.; Lira, A. A. M.; Egito, E. S. T.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1389.
111. Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Correa, M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 131.
112. Santos, D. S. S.; Korn, M. G. A.; Guida, M. A. B.; Santos, G. L.; Lemos, V. A.; Teixeira, L. S. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 552.
113. Silva, J. S. A.; Chaves, E. S.; Santos, É. J.; Saint'Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 620.
114. Silva, Y. P.; Dalmoro, V.; Ruiz, Y. P. M.; Capeletti, L. B.; Mendonça, C. R. B.; Santos, J. H. Z.; Piatnicki, C. M. S.; *Anal. Methods* **2014**, *6*, 9212.
115. Bera, A.; Kumar, T.; Ojha, K.; Mandal, A.; *Fuel* **2014**, *121*, 198.
116. Zhu, T.; *Hydrometallurgy* **1991**, *27*, 231.
117. Dantas Neto, A. A.; Dantas, T. N. de C.; Moura, M. C. A.; *J. Hazard. Mater.* **2004**, *114*, 115.
118. Paul, R.; Solans, C.; Erra, P.; *Colloids Surf., A* **2005**, *253*, 175.
119. Gutiérrez-Becerra, A.; Martínez-Martínez, F.; Bárcena-Soto, M.; Casillas, N.; Ceja, I.; Prévost, S.; Gradzielski, M.; Escalant, J. I.; *Colloids Surf., A* **2014**, *444*, 63.
120. Pillai, V.; Kumar, P.; Hou, M. J.; Ayyub, P.; Shah, D. O.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *55*, 241.
121. Pulišová, P.; Kováč, J.; Voigt, A.; Raschman, P.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *341*, 93.
122. Husein, M. M.; Rodil, E.; Vera, J. H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 457.
123. Fernandes, M. T. C.; Kawachi, E. Y.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1242.
124. Vemić, A. M.; Malenović, A. M.; Rakić, T. M.; Kostić, N. M.; Jančić-Stojanović, B. S.; Ivanović, D. P.; Medenica, M. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 2084.