

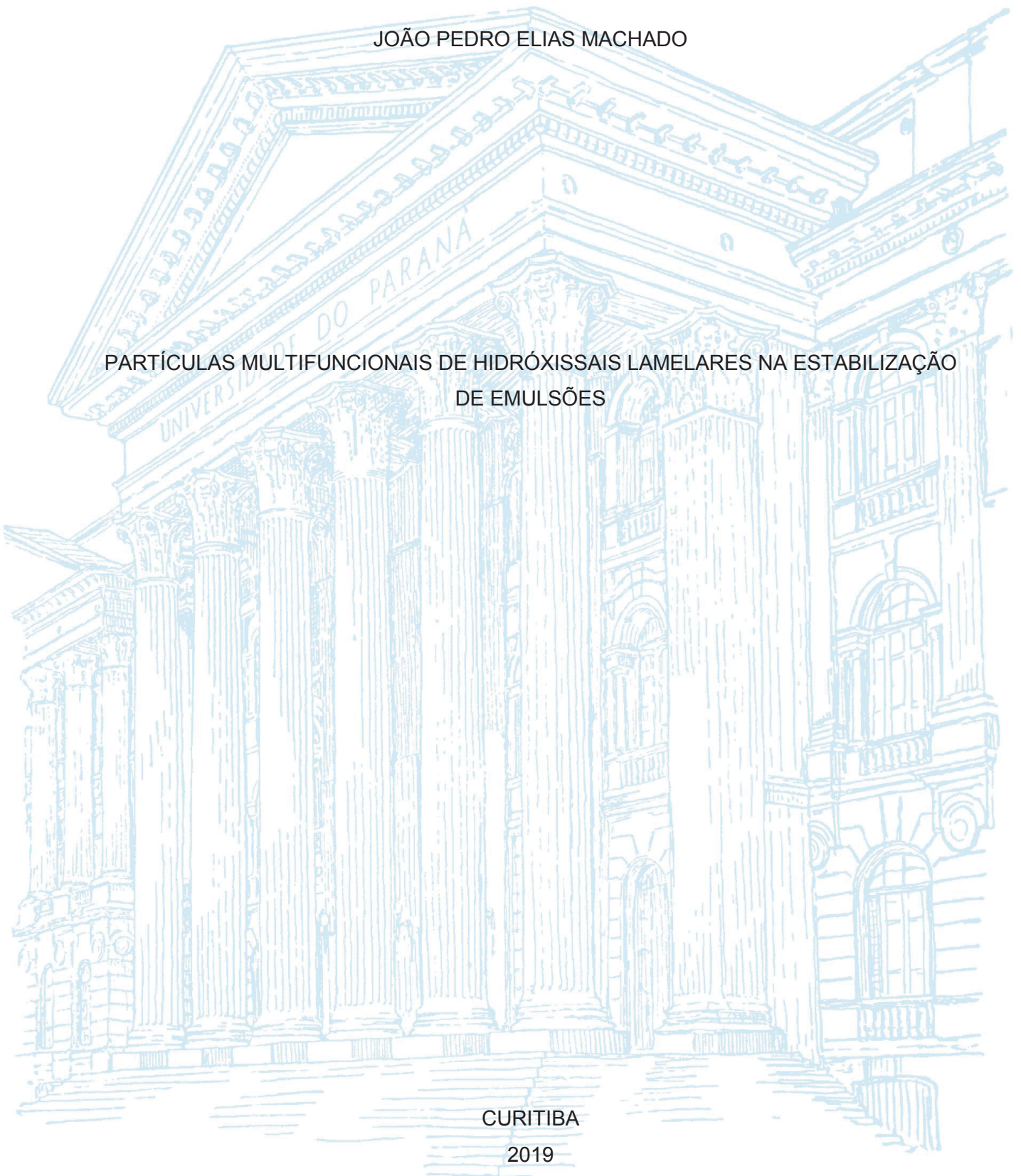
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO PEDRO ELIAS MACHADO

PARTÍCULAS MULTIFUNCAIONAIS DE HIDRÓXISSAIS LAMELARES NA ESTABILIZAÇÃO
DE EMULSÕES

CURITIBA

2019



JOÃO PEDRO ELIAS MACHADO

PARTÍCULAS MULTIFUNCIONAIS DE HIDRÓXISSAIS LAMELARES NA ESTABILIZAÇÃO
DE EMULSÕES

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, Setor de Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M149p

Machado, João Pedro Elias

Partículas multifuncionais de hidróxissais lamelares na estabilização de emulsões [recurso eletrônico] / João Pedro Elias Machado. – Curitiba, 2019.

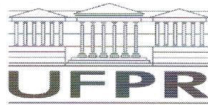
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Rilton Alves de Freitas – Coorientador: Fernando Wypych.

1. Argilominerais. 2. Hidroxicloreto de zinco. 3. Emulsões. I. Universidade Federal do Paraná. II. Freitas, Rilton Alves de. III. Wypych, Fernando. IV. Título.

CDD: 553.61

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOÃO PEDRO ELIAS MACHADO** intitulada: **Partículas multifuncionais de hidroxissais lamelares na estabilização de emulsões**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 08 de Janeiro de 2019.


RILTON ALVES DE FREITAS

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Avaliador Interno (UFPR)


DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
Avaliador Externo (USP)


EDUARDO LEMOS DE SÁ
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por me incentivar a sempre buscar respostas, investigar e me esforçar. E, acima de tudo, fazer-me procurar a Olívia enquanto devia estar escrevendo este relatório.

Ao meu pai, por me dar todo o suporte necessário a uma educação de qualidade desde o princípio.

À minha família, pelo suporte e incentivo a sempre buscar conhecimento.

Ao Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas, pelas conversas, discussões frutíferas e construtivas e pelo incentivo a buscar sempre uma explicação para as observações experimentais. Além disso, por ser uma pessoa pela qual possuo grande apreço desde que conheci.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pelas discussões construtivas, pelo suporte técnico-científico oferecido e principalmente por me mostrar um nicho científico que me identifiquei.

À Prof^a. Dr^a. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata, por acompanhar esse projeto desde o início até a sua conclusão, sempre com comentários pertinentes.

À Prof^a. Dr^a. Denise Freitas Siqueira Petri, por me proporcionar experiências científicas valiosíssimas por meio da participação em escolas de coloides, cuja relevância é inestimável para a formação de um cientista crítico.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e seus profissionais, que auxiliaram em análises fundamentais para a construção deste documento.

Ao Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência (CTAF), que forneceram imagens essenciais para a interpretação dos resultados. Um agradecimento especial ao técnico Israel Bini, pela imensa paciência e ajuda em momentos cruciais.

À Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki e ao Prof. Dr. Roberto Pontarolo pela utilização do DRUV-Vis e pelo FTIR-ATR, respectivamente.

Aos doutorandos Anne Raquel, Karen Mary e ao João Stival pela ajuda na utilização e aquisição de resultados nos equipamentos de XRD e DRUV-Vis.

Ao laboratório BioPol e todos os seus integrantes, por me acolherem, apoiarem científico e emocionalmente. Em especial a pessoas pelas quais eu tenho um carinho muito grande e tive o prazer de conhecer: Gabriela Parchen, Joslaine Jacumazo e Bianca Hazt.

Ao laboratório LAQMA, por me acolher e permitir a realização de experimentos.

À agência de fomento CAPES, por fornecer amparo financeiro à esta pesquisa

RESUMO

Argilominerais lamelares são partículas submicrométricas que consistem de lamelas empilhadas e separadas por um espaço interlamelar, que pode ou não conter íons. Quando são dispersas em água, essas partículas possuem diversas características que poderiam torná-las bons emulsificantes de Pickering, como por exemplo o tamanho na escala coloidal, a viscosidade das dispersões aquosas e a possibilidade de serem passivas a reações de troca iônica. Apesar de todas essas características, até o momento poucos trabalhos contemplaram a aplicação e uma descrição minuciosa do papel que essas partículas têm na estabilização de emulsões. Além disso, especificamente uma classe chamada hidroxissais lamelares (LHS) nunca foi empregada com essa finalidade. Portanto, neste trabalho, partículas de dois LHS chamados de hidrocloreto de zinco (ZHC) e gordaíta de sódio (NaG) foram sintetizadas, caracterizadas por difração de raios X de pó (XRD) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e modificadas com os fotoprotetores ácido 2 - fenilbenzimidazol - 5 - sulfônico (PBSA), benzofenona-4 (BFN) e salicilato de 2-etilhexila (EHS), com a finalidade de que essas partículas modificadas possuíssem a capacidade de estabilizar emulsões de óleo mineral e água e ainda fossem capazes de abrigar fotoprotetores, gerando assim uma partícula multifuncional. Após a modificação, realizou-se espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta (DRUV-Vis). Notou-se por difração de raios X (XRD) que a BFN não se adsorveu no espaço interlamelar do ZHC, assim como os íons de amônio quaternário não foram inseridos na matriz de NaG. Observou-se que somente o PBSA foi inserido no ZHC com sucesso (ZHC-PBSA) e a absorção na região do ultravioleta passou a ocorrer na faixa de 340-200 nm, enquanto que para o PBSA puro a absorção era de 300-200 nm. Tornando o ZHC-PBSA um material fotoprotetor UVB e UVC. Então, as partículas de ZHC e ZHC-PBSA foram empregadas como estabilizantes de emulsões de óleo mineral e água. Primeiramente, não foi observado alteração da tensão interfacial com o aumento da concentração de partículas. Além disso, notou-se a formação de emulsões somente quando a concentração de partículas era igual ou superior a 0,1 % m/m. Para investigar o mecanismo de estabilização das emulsões, foi empregada a técnica de microscopia confocal laser de varredura (CLSM). Curiosamente, apesar da maior fração de óleo nas formulações, as emulsões em que havia 70 % m/m de óleo consistiam de emulsões óleo mineral em água, nas quais partículas recobriam parcialmente a interface da gotícula e criaram redes na fase contínua aquosa que dava sustentação às gotículas e impediam a coalescência por um período de até 2 meses.

Palavras-chave: Argilominerais. Hidroxissais lamelares. Hidroxicloreto de zinco. Fotoprotetores. Emulsões de Pickering.

ABSTRACT

Layered clay minerals and layered double hydroxides are submicrometer particles consisted of continuous stacking layers separated by an interlamellar space. They may or may not contain ions inside the interlayer domain. In relation to their structures and properties, when dispersed in water, these particles possess several features that could regard them as good emulsifiers, such as: they are usually in the colloidal size range, they impart a controllable viscosity, and they may undergo grafting, surface adsorption and ionic exchange reactions to modulate the hydrophobicity. Despite all these features, currently only a very few number of works contemplate the application of these particles as emulsifiers and describe a thorough study of the role played by them in the formulations. Moreover, a close related class of particles (layered hydroxide salts-LHS), which can be regarded as synthetical analogues of layered clay minerals, have never been reported as emulsifiers. Therefore, this is an unexplored and promising field of research. We intent to explore the application of modified LHS particles in paraffin-water mixtures. In this work LHS particles of zinc hydroxide chloride (ZHC) and sodium gordaite (NaG) were synthesized, modified with 2-Phenyl-3H-benzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA), 2-Ethylhexyl 2 – hydroxybenzoate (EHS) and Sodium 5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzenesulfonate (BFN) by means of ionic exchange, surface adsorption and/or hydrophobic interactions. We evidenced the modification by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Vis and Fourier transform infrared spectroscopy (DRUV-Vis and FTIR). Then, we intent to study macroscopically the emulsions stability and use confocal laser scanning (CLSM) and interface tension measurements to propose the emulsions' stabilization mechanism. We noticed that PBSA was successfully inserted in the ZHC matrix, whereas BFN did not and EHS could not be adsolubilized in NaG. Both ZHC and the product after being modified with PBSA (ZHC-PBSA) were employed as emulsifiers in the paraffin-water mixtures. It was observed emulsification only when the particle concentration was greater than or equal to 0.1 wt. %. The emulsions with 70 wt.% had 95 % of emulsified volume and consisted of oil-in-water emulsions. The mechanism of stabilization was proposed to be a partial cover of the droplets in addition to a formation of a network in the continuous phase that struttred the droplets without changing the interfacial tension of the mixture. It was noticed that emulsions were stale until 2 months. Ultimately, we were able to produce a suitable value-added material that can be insert in a pharmaceutical formulation that can act as both emulsifier and photoprotective ingredient, developing a multifunctional excipient for industrial applications.

Keywords: Clay minerals. Layered hydroxide salts. Zinc hydroxide chloride. Sunscreen. Pickering emulsions.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 EFEITO PICKERING	8
1.2 ARGILOMINERAIS LAMELARES E ANÁLOGOS SINTÉTICOS COMO ESTABILIZANTES DE EMULSÕES.....	11
1.2.1 Aspectos gerais	11
1.2.2 Mineral gordaíta de sódio	14
1.2.3 Hidroxicloreto de Zinco.....	15
1.2.4 Fotoprotetores	16
1.2.5 Objetivo geral	18
1.2.6 Objetivos específicos.....	18
2 MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS	19
2.2 MODIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS	19
2.2.1 Modificação do ZHC com PBSA e BFN.....	19
2.2.2 Modificação da NaG com os sais de amônio quaternários.....	20
2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS.....	21
2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	21
2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	21
2.3.3 Difração de raios X (XRD)	21
2.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	21
2.3.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-Vis)	22
2.4 INVESTIGAÇÃO DA INTERFACE ENTRE ÓLEO MINERAL E ÁGUA	22
2.5 PREPARO E AVALIAÇÃO DAS EMULSÕES POR MICROSCOPIA.....	23
2.5.1 Avaliações macroscópicas	23
2.5.2 Marcação com os fluoróforos	23
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DO HIDROXICLORETO DE ZINCO	24
3.2 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA GORDAÍTA DE SÓDIO	32
3.3 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE PARTÍCULA NA ESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES	35

3.3.1 Estudo macroscópico fotográfico	35
3.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE PARTÍCULA NA INTERFACE ÓLEO MINERAL/ÁGUA..	40
3.4.1 Estudo com microscopia confocal de varredura a laser	43
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO.....	49
5 JUSTIFICATIVA DA SOLICITAÇÃO DE MUDANÇA DE NÍVEL	50
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS.....	58
ANEXO 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	59

1 INTRODUÇÃO

1.1 EFEITO PICKERING

A utilização de partículas sólidas como emulsificantes é, atualmente, um campo de pesquisa muito revisitado e explorado pelas mais distintas áreas, tais como nas indústrias alimentícia, cosmética, farmacêutica, agrícola e do petróleo (Berton-Carabin e Schroën, 2015; Chevalier e Bolzinger, 2013; Marto et al., 2016; Yang et al., 2017). Curiosamente, a observação de que partículas sólidas são capazes de estabilizar emulsões ocorreu há mais de cem anos, por meio das análises feitas primeiramente por Ramsden (1904). Posteriormente, Pickering (1907) conduziu experimentos mais minuciosos estabilizando emulsões de parafina e água na presença de diminutas partículas de calcário. Portanto, mesmo não sendo o primeiro a notar tal fenômeno, emulsões de Pickering ou efeito Pickering é o nome dado à estabilização de emulsões por meio da utilização de partículas sólidas.

Contudo, foram necessárias quase duas décadas até que surgissem as primeiras hipóteses para explicar o que foi observado pelos cientistas pioneiros. Finkle et al. (1923) propuseram que para uma partícula ficar aderida na interface de uma emulsão, ela devia ser molhada pelos dois líquidos possuindo um ângulo de contato finito entre a interface e o sólido. A partir dessa proposição, seria possível indicar para qual líquido a interface tenderia a ser direcionada, ou seja, qual tipo de emulsão seria formada.

Para entender a proposta de Finkle podemos supor um sistema genérico formado por duas fases α e β termodinamicamente incompatíveis entre si, sendo α mais polar que β . Ao serem devidamente misturadas na presença de partículas hipoteticamente sólidas e esféricas, molhadas preferencialmente por α , a interface se curvará na direção de β e, portanto, uma emulsão de β em α será estabelecida como mostrado na FIGURA 1A.

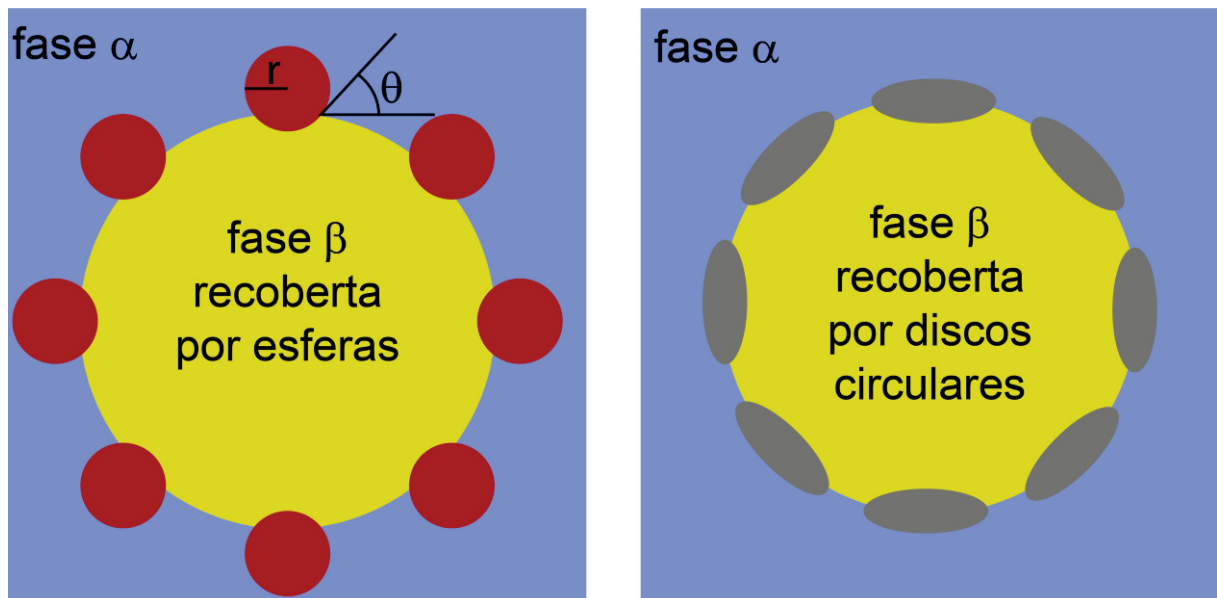
Matematicamente, há uma expressão genérica (EQUAÇÃO 1) para estimar a energia de desorção (ΔG_{des}) necessária para remover – em direção a qualquer uma das fases – uma partícula representada em vermelho na FIGURA 1A que se encontra inicialmente na interface (Colloidal Particles at Liquid Interfaces, 2006).

$$\Delta G_{des} = \pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} (1 \pm |\cos \theta|)^2 \quad (1)$$

Onde r é o raio da partícula, $\gamma_{\alpha\beta}$ é a tensão interfacial entre as fases e θ é o ângulo formado pelo contato das 3 fases (partícula, α e β), o qual, por convenção, é sempre medido em direção à fase mais polar.

Como dito anteriormente, a EQUAÇÃO 1 representa uma expressão genérica que pode expressar qualquer situação de remoção de uma partícula da interface, seja ela provável ou não. Isto é, para uma partícula molhada preferencialmente por α , a situação mais provável seria a remoção da partícula em direção a esta mesma fase (α); portanto o sinal de \pm será negativo, fornecendo um menor valor de ΔG_{des} . Supondo uma situação não preferencial à mesma partícula (remoção em direção à fase β), o sinal \pm será positivo, fornecendo um maior valor de ΔG_{des} , e portando uma situação mais desfavorável termodinamicamente.

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EFEITO PICKERING, EM QUE PARTÍCULAS SÓLIDAS ESFÉRICAS (A) E NO FORMATO DE DISCOS CIRCULARES (B) ESTABILIZAM DUAS FASES IMISCÍVEIS POR MEIO DO EFEITO PICKERING.



FONTE: O autor (2018).

Um aspecto fundamental que torna emulsões de Pickering únicas reside no fato de que ao se aderir à interface, pode-se considerar que a partícula fica irreversivelmente adsorvida, uma vez que ΔG_{des} apresenta ordens de grandeza mais elevadas que a energia térmica, o que fornece grande resistência à desestabilização.

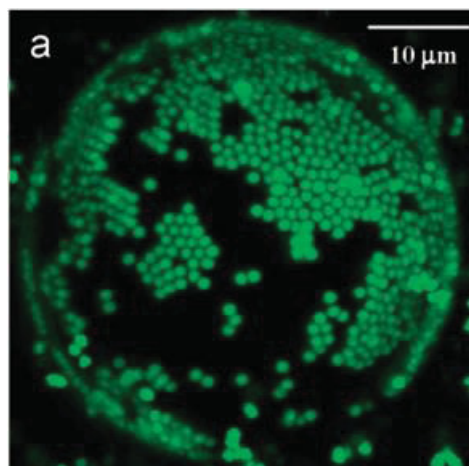
A adsorção considerada irreversível é um aspecto observado justamente de maneira oposta quando se trata de uma emulsão estabilizada por meio de moléculas anfifílicas, as quais usualmente se encontram em um equilíbrio constante, ora estando adsorvidas, ora não (Colloidal Particles at Liquid Interfaces, 2006; Aveyard et al., 2003; Aveyard et al., 2003).

Usualmente, a resistência contra a coalescência observada em uma emulsão de Pickering é atribuída ao impedimento estérico fornecido pela presença do recobrimento completo das gotículas por uma monocamada de partículas. Porém outros mecanismos de estabilização já foram propostos (Colloidal Particles at Liquid Interfaces, 2006). Por exemplo,

é possível obter emulsões estáveis pela formação de uma rede bi ou tridimensional de partículas que recobrem parcialmente a interface criando apenas o suporte necessário para a estabilização das gotículas (Tarimala e Dai, 2004; Tieme et al., 1999).

Tarimala e Dai (2004) observaram a estabilização de gotículas de óleo em água na presença de partículas de poli(dimetilsiloxano). Curiosamente, mesmo empregando excesso de partícula, esta não recobria completamente a superfície da gotícula (FIGURA 2). Observou-se que uma certa quantidade das partículas se aderiu à interface, enquanto a outra formou uma rede na fase contínua. Ainda não há uma explicação razoável para a estabilização cinética de gotículas que ainda mantêm áreas expostas à fase contínua, por isso, apesar de ser reconhecidamente um mecanismo de estabilização, a compreensão da estabilização de gotículas por recobrimento parcial de partículas ainda é incipiente.

FIGURA 2 – GOTÍCULA DE ÓLEO EM ÁGUA PARCIALMENTE RECOBERTAS POR PARTÍCULAS DE POLI(DIMETILSILOXANO)



FONTE: reimpresso com permissão Tarimala e Dai (2004). Direitos autorais da Sociedade Americana de Química.

Além de haver diversos mecanismos de estabilização, cabe aqui ressaltar parâmetros que podem ser manipulados para se aumentar a eficiência da estabilização. Por exemplo, ao se analisar a EQUAÇÃO 1, é evidente que o aumento do raio da partícula é proporcional à energia de desorção. Porém, se o raio das partículas ultrapassar alguns micrometros, a gravidade começa a se tornar um fator determinante na sedimentação das mesmas e o aumento desse parâmetro torna-se prejudicial (Binks, 2002).

Além do tamanho e da composição que se relacionam, respectivamente, com o raio e a molhabilidade (associada ao ângulo θ), o formato é outro aspecto interessante a ser analisado. Supondo que uma partícula esférica fosse achatada até que se torne um disco circular aderido com suas faces opostas paralelas à interface (FIGURA 1B), adiciona-se um

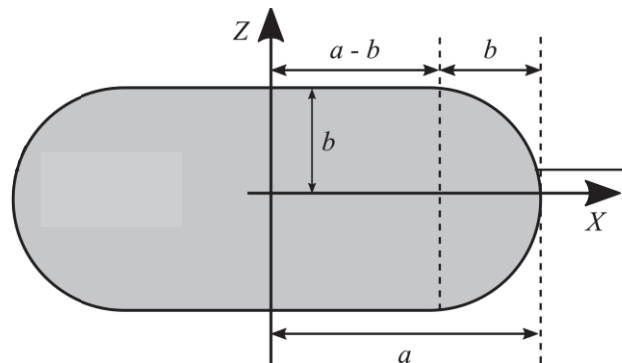
termo positivo que multiplicaria o lado direito da EQUAÇÃO 1, dando origem às EQUAÇÕES 2 e 3, que fornecem as energias de dessorção da partícula mencionada para as fases A e B, respectivamente. Esse termo está relacionado com o aumento da área de contato entre a partícula e a fase dispersa (Colloidal Particles at Liquid Interfaces, 2006).

$$\Delta G_{des,pol} = \gamma_{AB} \pi b^2 (1 - \cos \theta)^2 \left[1 + \frac{(a/b-1)^2}{1-\cos \theta} + \frac{2(a/b-1)(\sin \theta - \theta \cos \theta)}{(1-\cos \theta)^2} \right] \quad (2)$$

$$\Delta G_{des,apol} = \Delta G_{des,pol} + 2\gamma_{AB} \pi b^2 \cos \theta \left[\left(\frac{a}{b} - 1 \right)^2 + \pi \left(\frac{a}{b} - 1 \right) + 2 \right] \quad (3)$$

Onde a e b são constantes relacionadas à geometria da partícula (FIGURA 1 FIGURA 3) e os termos $\Delta G_{des,pol}$ e $\Delta G_{des,apol}$ se referem à energia de dessorção da partícula para as fases polar (A) e apolar (B), respectivamente (FIGURA 1B).

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CORTE TRANSVERSAL AO LONGO DO EIXO QUE CONTÉM AS FACES PARALELAS DE UMA PARTÍCULA EM FORMATO DE DISCO, EVIDENCIANDO OS PARÂMETROS a E b .



FONTE: o autor (2019)

1.2 ARGILOMINERAIS LAMELARES E ANÁLOGOS SINTÉTICOS COMO ESTABILIZANTES DE EMULSÕES

1.2.1 Aspectos gerais

Argilominerais lamelares são partículas notavelmente anisotrópicas, como será visto e descrito a seguir. Segundo a Associação Internacional de Estudos de Argilas (AIPEA), argilominerais são minerais filossilicatos ou minerais que fornecem plasticidade à argila e os quais endurecem sob aquecimento ou secagem (Guggenheim et al., 2006). Uma parte do texto original é apresentada na FIGURA 4.

FIGURA 4 – PARTE EXTRAÍDA DO TEXTO ORIGINAL DO RESUMO DAS RECOMENDAÇÕES DE NOMENCLATURA RELEVANTES À MINERALOGIA DE ARGILAS

The term ‘clay mineral’ refers to “phyllosilicate minerals and to minerals which impart plasticity to clay and which harden upon drying or firing”. This definition expands the previous definition of Brindley and Pedro (1972) by relating clay minerals to the properties of clays.

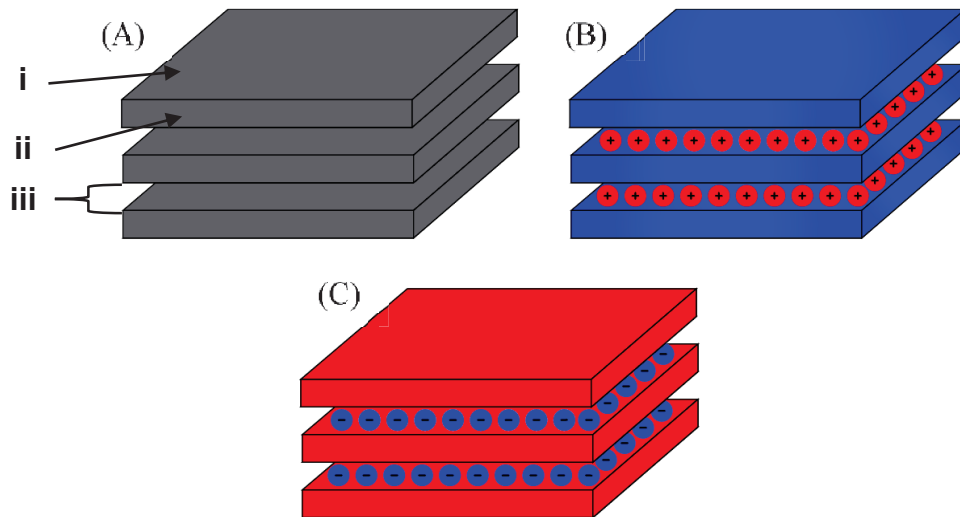
FONTE:Guggenheim *et al.* (2006)

A estrutura dos argilominerais lamelares é formada por lamelas separadas por espaços interlamelares, onde as lamelas por sua vez são construídas a partir de folhas tetraédricas contínuas compostas de M_2O_5 , em que M é usualmente Al, Si ou Be. As folhas tetraédricas se unem às folhas octaédricas ou aos cátions, os quais podem ou não estar coordenados a ânions distintos (Bailey, 1980).

Argilominerais lamelares estão incluídos na família dos óxidos lamelares e podem ser divididos entre aqueles que contém ou não carga nas lamelas, as quais são contrabalanceadas pela presença de íons (FIGURA 5).

Argilominerais lamelares podem ser superficialmente modificados por adsorção, troca iônica ou formação de ligações covalentes, um processo denominado enxertia ou *grafting* (Breen *et al.*, 2002; Guimarães *et al.*, 2000; He *et al.*, 2005). Esse processo busca inserir moléculas, usualmente orgânicas, nas superfícies lamelares modificáveis por meio da formação de ligações químicas. Tais superfícies incluem as externas (basal e bordas) e o espaço interlamelar (Forano *et al.*, 2006) e estão apresentadas na FIGURA 5. O espaço interlamelar dos argilominerais lamelares apresentam dimensão na ordem de nanômetros, portanto capaz de abrigar diversas moléculas.

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE ARGILOMINERAIS LAMELARES COM AS LAMELAS: NEUTRAS (A), COM CARGAS NEGATIVAS (B) E COM CARGAS POSITIVAS (C). EM NÚMEROS ROMANOS SE EVIDENCIAM AS SUPERFÍCIES EXTERNAS BASAIS (I) E DAS BORDAS (II) E O ESPAÇO INTERLAMELAR (III).



FONTE: O autor (2018).

Um número considerável de livros relata a utilização de argilominerais em formulações farmacêuticas (Harry, 2000; Laba, 1993; Lieberman, 1998; Niazi, 2009; Viseras et al., 2007). Isso certamente se deveu a dois fatores inter-relacionados: às propriedades das partículas que são geralmente na escala coloidal (Zhou e Keeling, 2013), ambientalmente favoráveis e pouco custosas (Guillot et al., 2009); e às propriedades das dispersões aquosas delas, as quais podem ter suas viscosidades controladas (Torres et al., 2007).

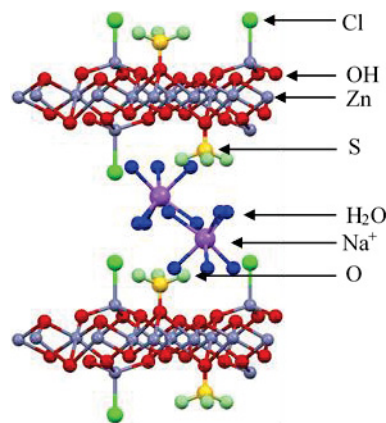
Curiosamente, uma classe de análogos sintéticos de argilominerais, os hidroxissais lamelares (*layered hydroxide salts* – LHS), nunca foram reportados como estabilizante de emulsões, mesmo apresentando algumas das características mencionadas anteriormente (Arizaga et al., 2007). Nesses materiais, surfactantes, íons orgânicos e inorgânicos já foram inseridos no espaço interlamelar, o qual é possível de ser ampliado devido à essa modificação (Cursino et al., 2010; Cursino et al., 2001; Maruyama et al., 2017; Newman e Jones, 1999). Além dessas espécies, moléculas neutras já foram inseridas no espaço interlamelar por meio de uma abordagem muito perspicaz. Inicialmente, troca-se os ânions interlamelares inerentes de um LHS por um surfactante aniônico. Esse, por sua vez, por meio de sua cauda hidrofóbica, é responsável por fornecer um sítio hidrofóbico dentro de um espaço antes hidrofílico. Esse processo foi chamado de adsolubilização e foi primeiramente descrito por Dekany et al. (1997), trabalho no qual notou-se o aumento do espaço interlamelar de um hidróxido duplo lamelar de Ca-Al-NO_3 (LDH) previamente intercalado com um surfactante aniônico. Esse aumento foi atribuído ao contato do LDH com tolueno, benzeno, n-propanol e n-heptano.

Utilizando essa abordagem, fármacos e vários fotoprotetores neutros foram inseridos em matrizes lamelares e, para o caso destes, tiveram seu espectro de absorção da radiação ultravioleta aumentada (Cursino et al., 2013; Cursino et al., 2015; Farías et al., 2010). Outros autores também observaram o aumento do espectro de absorção ao se intercalar fotoprotetores em matrizes de LDH (Cursino et al., 2013; Perioli et al., 2006). Segundo Cursino et al. (2001) o aumento se deve à imobilização das moléculas do fotoprotetor dentro da matriz bidimensional do material lamelar.

1.2.2 Mineral gordaíta de sódio

Relatada pela primeira vez na região de *Sierra Gorda* (Chile), o mineral de fórmula $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}]$ tem seu nome derivado do local da primeira ocorrência (Adiwidjaja et al., 1997). Trata-se de um exemplar raro de um LHS trocador catiônico em que a substituição de parte das hidroxilas por grupos SO_4^{2-} leva ao aparecimento de cátions Na^+ hidratados para garantir a neutralidade (FIGURA 6). O espaço interlamelar para esse mineral é de 1,303 nm (banco de dados da *webmineral*).

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA NAG VISTA AO LONDO DO EIXO CRISTALOGRAFICO B



FONTE: O autor (2018).

O domínio lamelar e intralamelar são representados por $[\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}]^-$ e $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, respectivamente. Como sua primeira ocorrência é relativamente recente, poucos trabalhos foram observados relatando alguma aplicação ou modificação de tal mineral (Maruyama et al., 2017; Stanimirova et al., 2016; Stanimirova et al., 2017). Mesmo assim, recentemente, Maruyama et al. (2017) propuseram uma rota de síntese muito simples para esse mineral e obtiveram êxito. Como resultado, o material obtido possuiu uma cristalinidade

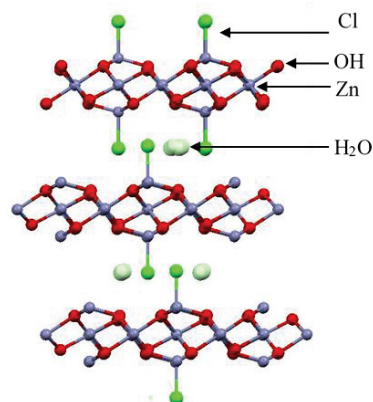
excepcional e com os parâmetros cristalográficos muito semelhantes ao mineral de ocorrência natural.

1.2.3 Hidroxicloreto de Zinco

De ocorrência muito anterior à NaG, o ZHC foi primeiramente relatado por Nowacki e Silverman (1962), os quais obtiveram o ZHC por meio da troca de ânions de um composto similar chamado hidroxinitrato de zinco.

A estrutura do ZHC é descrita como sendo lamelas de Zn^{2+} coordenados às hidroxilas, as quais foram parcialmente substituídas por íons cloreto (FIGURA 7). Anos mais tarde, a primeira síntese do ZHC foi relatada a partir da troca dos íons NO_3^- do hidroxinitrato de zinco por íons Cl^- (Sthälin e Oswald, 1970). Este mineral foi explorado como hospedeiro de poucas moléculas, dentre elas aminoácidos, amônia e corantes já foram reportados (Arízaga, 2012; Zimmermann et al., 2013). Assim como o mineral de ocorrência natural *Simonkollite*, o ZHC, que possui uma estrutura idêntica, tem uma distância interlamelar de 0,788 nm. (banco de dados da *webmineral*).

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO ZHC AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO B



FONTE: O autor (2018).

Estudos de análise termogravimétrica de ZHC e de compostos similares foram reportados por (Garcia-Martinez et al., 1994; Kozawa et al., 2011). Neles são apresentadas propostas da reação de conversão de ZHC à ZnO com o aumento da temperatura. Primeiramente, a perda de moléculas de água de hidratação ocorre entre 107-180 °C independente da utilização de ar ou N_2 como atmosfera. Entretanto, quando a reação ocorre em N_2 , a conversão de ZHC à ZnO ocorre em temperaturas mais baixas (200-225 °C).

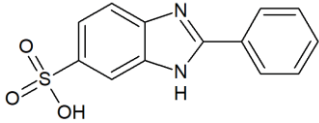
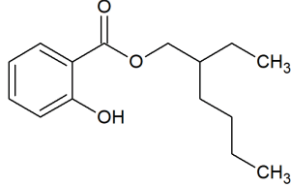
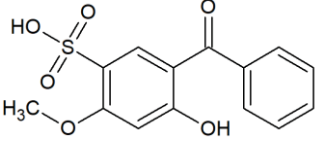
1.2.4 Fotoprotetores

Moléculas ou compostos que são capazes de interagir com a radiação solar e diminuir os efeitos danosos causados por esta, são denominados protetores solares (Wong e Orton, 2011). Tais moléculas ou compostos são categorizados com relação ao mecanismo de proteção contra a radiação ultravioleta (UV) em classe de agentes químicos e físicos. A classe de agentes químicos apresenta em sua composição ligações π conjugadas que permitem a absorção de radiação. Já a classe dos agentes físicos tem a característica de refletirem a radiação incidente. Dentro da categoria dos agentes químicos, ainda há mais uma classificação, dessa vez quanto à faixa de absorção do espectro de UV. Protetores UVC, UVB e UVA absorvem respectivamente as seguintes faixas de comprimento de onda: 100-290 nm, 290-320 nm, 320-400 nm (Kockler et al., 2012). Diversos fotoprotetores já foram reportados como causadores de algum tipo de dermatite (Wong e Orton, 2011). Dentre as possíveis causas de tal condição, a formação de radicais de oxigênio é a mais provável (ALLEN *et al.*, 1996; PETER e KNOWLAND, 1997; SHEN, 2015).

A agência de vigilância sanitária brasileira (ANVISA) tornou público a resolução RDC nº 69, de 23 de março de 2016, que dispõe sobre o regulamento técnico do mercosul sobre a lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos. Nesta resolução, são apresentados os filtros UV permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Alguns deles estão presentes no QUADRO 1.

Como exposto nos parágrafos anteriores, sólidos lamelares análogos aos argilominerais têm ampla capacidade de troca iônica e são capazes de abrigar moléculas fotoprotetoras e por vezes ampliar o espectro de proteção contra a radiação solar. Além dessa vantagem, possivelmente os fotoprotetores teriam sua toxicidade cutânea reduzida pelo fato de se encontrarem entre as lamelas de um sólido lamelar, o que impediria o seu contato direto com a pele.

QUADRO 1 – FILTROS SOLARES PERMITIDOS NO BRASIL, SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS PERMITIDAS, ESTRUTURA E FAIXAS DE ABSORÇÃO

Nome comercial/ científico/ abreviação	Concentração máxima permitida (%)	Estrutura	pKa	Faixa de absorção
Ácido 2 - fenilbenzimidazol - 5 - sulfônico e seus sais/ <i>2-Phenyl-3H- benzimidazole-5- sulfonic acid/</i> PBSA	8 (expresso como ácido)		*pKa ₁ =4,00 *pKa ₂ =11,90	UVB
Salicilato de 2- etilhexila/ <i>2-Ethylhexyl 2 - hydroxybenzoate/</i> EHS	5		†pKa=9,72	UVB
Benzofenona-4/ <i>Sodium 5-benzoyl-4- hydroxy-2- methoxybenzenesulfon ate/</i> BFN	5 (expresso como ácido)		†pKa ₁ = ‡pKa ₂ =	UVA e UVB

FONTE: adaptada de BRASIL (2016) e CABRAL *et al.* (2013).

*Ji, (2014), †Scifinder e ‡De Laurentis *et al.*(2013).

Outrossim, foram apresentados diversos argumentos que favorecem a aplicação de análogos de argilominerais lamelares em emulsões voltadas à indústria de cosméticos. Entretanto, nunca foram unidas a capacidade de se inserir um fotoprotetor em um LHS com a sua habilidade de estabilização de uma emulsão em um único trabalho. Portanto, esse projeto tem como finalidade unir a capacidade emulsificante de uma partícula combinada com a possibilidade de abrigar moléculas fotoprotetoras, a fim de produzir um material bidimensional e multifuncional.

1.2.5 Objetivo geral

Síntese de partículas análogas à argilominerais modificadas com fotoprotetor para a estabilização de emulsões.

1.2.6 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar a NaG e o ZHC.
- Modificar a superfície do ZCH com PBSA ou BFN e a superfície da NaG com EHS.
- Caracterizar as partículas de ZHC e NaG modificadas com os fotoprotetores.
- Preparar emulsões de óleo mineral e água e avaliá-las na presença das partículas precursoras e modificadas.
- Investigar a estabilização das emulsões e propor um mecanismo condizente com as observações experimentais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se cloreto de zinco (ZnCl_2), óleo mineral e ácido clorídrico (HCl) da empresa BIOTEC. Hidróxido de sódio (NaOH) em pastilhas e o cloreto de sódio (NaCl) da marca ReaTec. Sulfato de zinco (ZnSO_4) foi comprado da Neon, o óxido de zinco (ZnO) da Synth. Os fotoprotetores empregados: ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfônico (PBSA), salicilato de 2-etilhexila (EHS) e o ácido 5-benzoil-4-hidroxil-5-benzenosulfonato (BFN), assim como a dodecilamina (DOA), a hexilamina (HEX) e a fluoresceína (FLU) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Cloridrato de hexilamina (CLO-HEX) foi adquirido da Farmaquim. Exceto quando mencionado, a água utilizada nesta seção foi destilada e decarbonatada previamente aos experimentos por meio de aquecimento até fervura seguido de resfriamento sob fluxo de N_2 .

2.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS

O hidroxicloreto de zinco (ZHC) foi obtido pelo método de coprecipitação alcalina. Para isso, 70 mL de uma solução de cloreto de zinco ($0,57 \text{ mol L}^{-1}$) foram titulados com aproximadamente 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) até que pH 6,80 fosse atingido. Logo após o ajuste de pH, separou-se o sólido do sobrenadante por meio de centrifugação a 4000 rpm por 7 min. Esse procedimento foi repetido 5 vezes e entre cada centrifugação o sólido foi lavado com água. Por fim, o sólido, após secar na estufa a 60°C , foi triturado com almofariz e pistilo e armazenado na forma de pó em um pote plástico.

A gordaíta de sódio (NaG) foi obtida por meio da mistura de 15 mL de uma solução $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com 15 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 feita a partir do sal $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A mistura foi mantida sob agitação por 5 dias em temperatura ambiente. Ao final, o sólido foi separado por centrifugação a 4000 rpm por 7 min em temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido 5 vezes e entre cada centrifugação o sólido ainda úmido foi redisperso em água com o auxílio de um bastão de vidro. Por fim, o sólido, após secar em dessecador, foi triturado e armazenado, como mencionado anteriormente.

2.2 MODIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS

2.2.1 Modificação do ZHC com PBSA e BFN

Foi empregada a reação de troca iônica para modificar o ZHC com PBSA ou BFN. Durante essa etapa, as dispersões e soluções onde se realizaram as reações foram abrigadas de luz visível. Primeiramente, soluções contendo excesso de PBSA e BFN foram preparadas. A razão em mol das moléculas dos fotoprotetores em relação aos íons cloreto do ZHC foi de

2:1, para isso, utilizou-se a fórmula ideal do ZHC como $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Os pHs destas soluções foram ajustados para aproximadamente 5,00, 7,00 e 9,00 com uma solução de NaOH (4 mol L^{-1}) e lidos em um medidor de pH mPA210.

Em seguida adicionou-se ZHC na proporção mencionada (1,08:2,16 mmol de ZHC para mmol de PBSA ou BFN) e a dispersão foi mantida sob agitação por 72 h em 60°C . Após esse período, separou-se o sólido seguindo a metodologia de centrifugação e lavagem já descrita anteriormente. As partículas modificadas obtidas pela modificação do HCZ com PBSA e BFN foram denominadas ZHC-PBSA pH X e ZHC-BFN pH X, respectivamente. Nestas, o termo "X" se refere aos pHs iniciais da reação de troca iônica (5, 7 e 9).

O rendimento da intercalação dos fotoprotetores nas matrizes lamelares foi determinado de modo indireto, ou seja, determinou-se o quanto de fotoprotetor não permaneceu na solução que continha as partículas. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro BIOSPECTRO SP-220 em um comprimento de onda ajustado para 305 e 290 nm para quantificar PBSA e BFN, respectivamente.

Foi construída uma curva analítica a partir da solubilização de BFN em tampão fosfato de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 somado à $0,0317 \text{ mol Na}_2HPO_4$. Para a BFN o pH das soluções padrão foi ajustado para 7,40. Já o PBSA foi solubilizado em tampão fosfato de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ somado à $0,0126 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 , com pH ajustado para 7,00. Quantificou-se então os sobrenadantes obtidos a cada lavagem da etapa de modificação das partículas com os fotoprotetores desta seção, os quais também foram diluídos no mesmo tampão do parágrafo acima.

2.2.2 Modificação da NaG com os sais de amônio quaternários

Por ser um LHS trocador catiônico, foi necessário primeiro inserir moléculas anfífilas na estrutura da NaG para que fosse possível a adsolubilização de EHS.

Para realizar a primeira etapa, utilizou-se DOA e HEX em solução e o CLO-HEX. As reações consistiram em primeiro solubilizar as moléculas anfífilas, ajustar o pH para 6 com HCl concentrado ou NaOH ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). Foi considerada a fórmula estrutural $Zn_4(SO_4)(OH)_6Cl \cdot Na(H_2O)_6$ para que a proporção molar entre os íons Na^+ e as moléculas anfífilas fosse de 1:3. A reação foi deixada sob agitação por 48 h, então o sólido foi separado por centrifugação como mencionado na seção 2.1.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para esta análise, dispersões das amostras ($0,4 \text{ g L}^{-1}$ em água destilada) foram depositadas sobre uma fita adesiva de cobre dupla face. Previamente à deposição, a dispersão passou por um processo de sonicação a 30% de amplitude numa potência líquida na saída de 750 W com frequência de 20 kHz (marca: Sonics, modelo: Vibra Cell) por 30 s. Após evaporar o solvente em temperatura ambiente, a amostra foi metalizada com um vapor de ouro para a aquisição das imagens. Por fim, utilizou-se um microscópio TESCAN VEGA3 LMU para se obter as imagens. As imagens foram processadas e analisadas no software Gwyddion.

2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para realizar as análises de TEM utilizou-se um microscópio JEOL JEM 1200EX-II. O preparo de amostras consistiu de gotejar uma dispersão de aproximadamente $0,4 \text{ g L}^{-1}$ em água destilada em uma grade de cobre de 400 *mesh* revestidas com formvar para análise. Antes de gotejar, a dispersão passou por um processo de sonicação igual ao mencionado na seção 2.3.1.

2.3.3 Difração de raios X (XRD)

Para realizar essa técnica de caracterização, o pó dos materiais obtidos foi espalhado uniformemente sobre um porta-amostras de vidro e analisado em um difratômetro de raios X da Shimadzu modelo XRD 6000 operando a 20 mA e 40 kV, com uma FONTE de radiação CuK_α de 0,15418 nm. A varredura de ângulos foi de 3 a 60° . Para mensurar o espaço interlamelar, foi empregada equação de Bragg: $2d\sin\theta = n\lambda$. Nessa equação d representa a distância entre dois planos idênticos, θ é o ângulo de incidência, n é um número inteiro do comprimento de onda utilizado e λ é o comprimento de onda.

2.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Utilizou-se um equipamento da marca Bruker (modelo: VERTEX 70) com reflectância total atenuada para realizar as medidas de FTIR-ATR. Para cada amostra, foram utilizadas

16 acumulações de espectro numa faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-Vis)

Para a análise de DRUV-Vis se utilizou o equipamento VARIAN Cary 100 equipado com esfera de integração. O pó das amostras foi depositado em um porta-amostras de teflon e analisado numa faixa de 250 a 800 nm em intervalos de 0,5 nm. Os espectros de reflectância foram convertidos para a função de remissão de *Kubelka-Munk* definida como $f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$. Onde R é a reflectância em dada em %, k e s são os coeficientes adimensionais de absorção e espalhamento, respectivamente. Politetrafluoroetileno foi empregado como padrão de reflectância certificado.

2.4 INVESTIGAÇÃO DA INTERFACE ENTRE ÓLEO MINERAL E ÁGUA

Para investigar a interface das fases, misturas de óleo e água, sendo esta última na presença ou não de partículas foram preparadas na proporção de óleo mineral e água de 1:9 em volume. Previamente à união das duas fases, à fase aquosa foi adicionado ZHC ou ZHC-PBSA X (X= 5, 7 ou 9) na concentração de 0,01 %m/m de então a suspensão foi sonicada seguindo os procedimentos já apresentados. Essa mistura foi aquecida a 55 °C por 1 h para favorecer a solubilidade do óleo mineral em água (Marinova et al., 1996). Após esse intervalo o aquecimento foi cessado e permitiu-se que a mistura voltasse à temperatura ambiente. A fase aquosa então foi retirada com cuidado e nela, devido ao decréscimo da solubilidade do óleo mineral com o resfriamento, formou-se gotículas deste óleo em água, as quais foram analisadas em seguida em um titulador automático Stabino da Particle Metrix, no qual o potencial zeta das gotículas foi monitorado em função do tempo. O mesmo equipamento foi empregado para investigar o potencial zeta das partículas em função do pH com o incremento da força iônica. Neste experimento, utilizou-se uma concentração de partículas igual à 0,01% m/m da mistura total de água e óleo mineral.

Empregou-se um tensiômetro OCA 15+ da Dataphysics GmbH, no qual se monitorou a tensão interfacial entre óleo mineral e água – contendo ou não as partículas – em função do tempo por meio do software SCA20. Utilizou-se uma agulha de aço inoxidável de 0,60 mm de diâmetro interno para mergulhada em uma cubeta vidro óptico que continha óleo mineral, para formar uma gota da amostra (água ou suspensão aquosa) que foi monitorada por 1000 s em vídeo. A tensão interfacial foi determinada por meio da equação de Laplace para concentrações de 0,0008 a 1 % m/m das suspensões.

2.5 PREPARO E AVALIAÇÃO DAS EMULSÕES POR MICROSCOPIA

2.5.1 Avaliações macroscópicas

As emulsões utilizadas para avaliar o efeito das partículas (ZHC e ZHC-PBSA pH X) como estabilizantes foram formadas a partir da mistura de óleo mineral (densidade =0,874 g cm⁻³ a 25 °C) e água purificada em sistema Milli-Q (densidade=0,997 g cm⁻³). A proporção de óleo nas emulsões foi: 10, 30, 50, 70 e 90 % m/m. A quantidade de partícula adicionada foi avaliada nas proporções de: 0,005, 0,01, 0,1 e 1 % m/m.

Para investigar o efeito de sal na emulsificação, adicionou-se NaCl à fase aquosa da emulsão (0,001 e 0,1 mol L⁻¹) cuja fase oleosa representava 70% m/m e na presença de 1% m/m de ZHC. Além disso, variou-se a concentração de partícula (0,1 e 1 % m/m) para uma mesma concentração de NaCl (0,001 mol L⁻¹) na fração de óleo de 50% m/m.

Todos as misturas foram agitadas em um agitador de tubos do tipo Vórtex por 1 min e mantidas em um ambiente com temperatura constante e igual a 22 °C. Então, um estudo macroscópico das emulsões foi conduzido por meio da obtenção de fotografias em função do tempo após o preparo. Além dessa avaliação, a medição da altura do volume emulsionado foi feita digitalmente por meio da comparação de cada tubo com o volume total antes da agitação.

2.5.2 Marcação com os fluoróforos

Para fazer uma investigação microscópica das emulsões formadas, utilizou-se a fluoresceína (FLU) como fluoróforo de contraste na microscopia confocal de varredura a laser (CLSM). A marcação procedeu da seguinte maneira: uma solução de fluoresceína foi preparada na concentração de 1 mg/ml em etanol. Essa solução foi adicionada à fase aquosa da emulsão para atingir no final uma concentração de 0,03 mg/g de emulsão.

O comportamento das partículas na interface foi investigado por CLSM em um Ti Nikon A1RSiMP com um laser de He-Ne operando num comprimento de onda de excitação e emissão de 488 e 518 nm, respectivamente. Todas as amostras foram depositadas em uma câmera da CellviewTM e as imagens obtidas foram processadas e analisadas no software Nis-Elements Viewer.

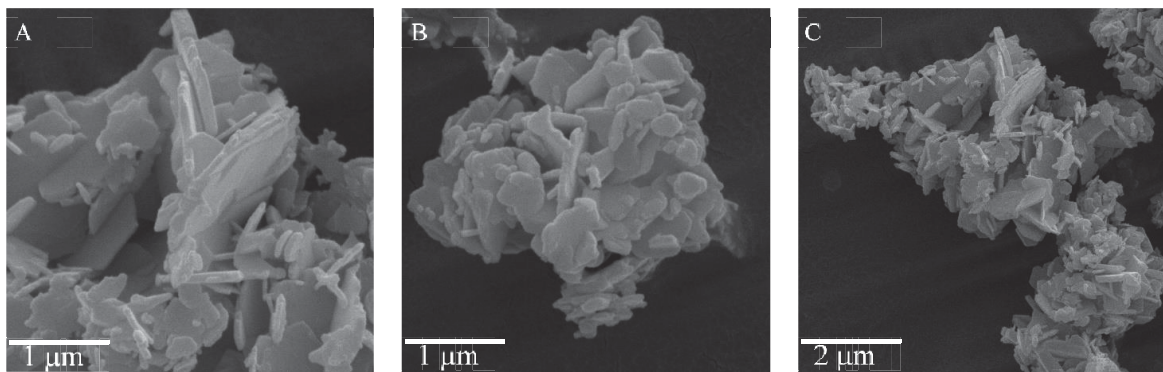
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DO HIDROXICLORETO DE ZINCO

Após a síntese do ZHC, cujo rendimento foi de 88 %, a análise de SEM (FIGURA 8) permitiu a observação da característica típica de compostos lamelares. Macroscopicamente, observa-se um pó branco opaco e microscopicamente os formatos bastante regulares e na forma de placas geométricas, que são muito comuns para esses sólidos, foram facilmente percebidos. As partículas são polidispersas, visto que suas maiores dimensões possuem tamanho de 349 ± 167 nm (número amostral = 32) e espessura de 71 ± 23 nm (número amostral = 18). Nota-se também a presença de partículas maiores na escala micrométrica nas micrografias, porém estas não foram incluídas na determinação do tamanho, pois aparecem sempre recobertas por outras partículas menores, que a mensuração das dimensões de forma adequada.

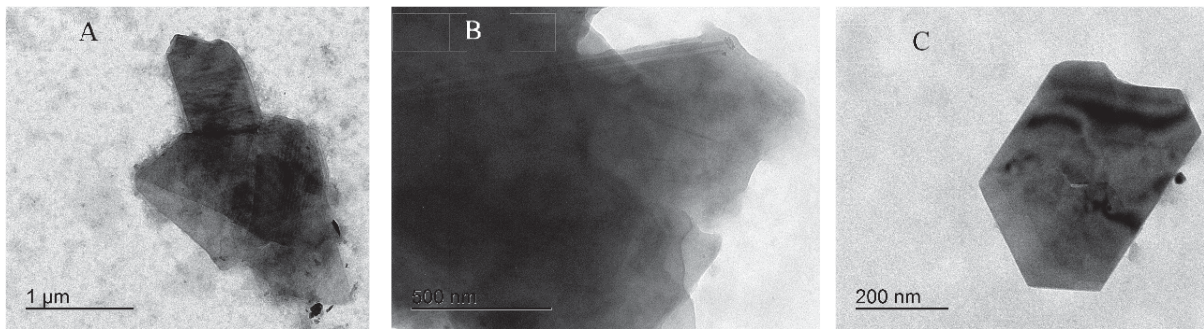
A dispersão de tamanhos observada pode ser uma característica interessante para a utilização dessas partículas como emulsificantes, uma vez que já foi notado que a estabilização da superfície de uma gotícula ou de uma espuma foi favorecida pela presença de partículas cujos tamanhos eram dispersos (Alargova et al., 2004; Lam et al., 2014). Isso porque possivelmente partículas menores acabavam se adsorvendo aos interstícios de partículas maiores, favorecendo o recobrimento da interface.

FIGURA 8 – MICROGRAFIAS DE SEM DO ZHC NAS MAGNIFICAÇÕES DE 75 (A, B) E 30 (C) KX



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 9 – MICROGRAFIA DE TEM DO HCZ COM MAGNIFICAÇÕES DE 6 (A), 15 (B) E 25 (C) KX



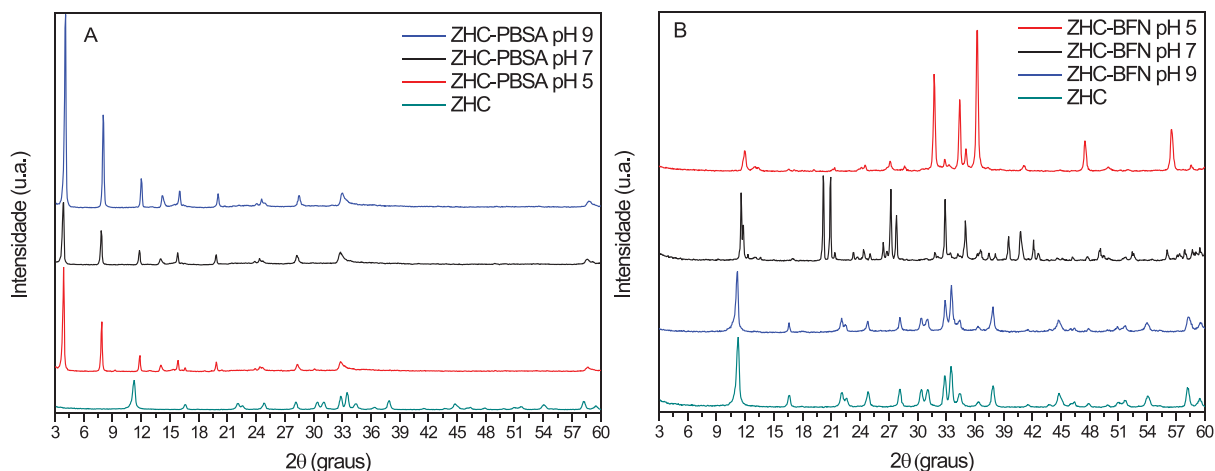
FONTE: O autor (2018).

Micrografias de TEM auxiliaram na confirmação a observação de que as partículas sintetizadas possuíam bordas bastante regulares (FIGURA 9). Nelas, é possível ver as bordas bem definidas das partículas. Além disso, nota-se que a composição homogênea das lamelas é homogênea, uma vez que não se observa diferenças de densidades eletrônicas.

A comprovação de que o sólido formado se tratava do ZHC adveio da análise conjunta dos padrões de XRD e dos espectros de FTIR. No difratograma apresentado na FIGURA 10 foi possível indexar todos os picos presentes com os de um mineral de ocorrência natural (*simonkolleite*) análogo ao ZHC, utilizando o banco de dados *WebMineral*. O pico de maior intensidade se refere à distância interlamelar do ZHC, a qual, por meio da equação de *Bragg* foi 0,787 nm, muito próximo do encontrado para esse mesmo mineral na literatura, que é de 0,788 nm (Rudolf, 1968).

O distanciamento das lamelas devido à intercalação das moléculas dos fotoprotetores foi evidenciado pelo deslocamento do pico basal para menores valores de 2θ no caso da modificação com o PBSA (ZHC-PBSA pH 5, 7 e 9). Para se determinar o valor de d dessas amostras, utilizou-se o maior múltiplo inteiro (n da equação de Bragg igual a 6) para o pico cujo valor inicial em 2θ foi de $3,94^\circ$. Dessa forma, obteve-se um d igual à 2,178 nm (FIGURA 10A). Esse aumento é condizente com o que já foi reportado para a inserção de PBSA em matrizes de HDL de Mg, Zn-Al-Cl em um trabalho feito por Perioli et al. (2006). Além dessa evidência, foi notado a manutenção de um pico não basal de índice 110 para todas as tentativas de intercalação do PBSA em $2\theta = 28,17^\circ$, o que é uma evidência da manutenção da estrutura da lamela.

FIGURA 10 – DIFRATOGRAMAS DO HZC COMPARADO COM AS MODIFICAÇÕES COM PBSA (A) E BFN (B)



FONTE: O autor (2018).

Para a espécie de BFN não foi observada intercalação pela técnica de DRX em nenhum pH estudado (FIGURA 10B), isso porque o pico referente à distância basal foi mantido em todas as tentativas. Isso talvez tenha ocorrido pela baixa temperatura de reação ou pela quantidade de BFN insuficiente para deslocar os íons cloreto da estrutura do ZHC, dois fatores que foram identificados em trabalhos prévios (Feng et al., 2006; Tian-Bao et al., 2014).

Além disso, nota-se na amostra ZHC-BFN pH 5 picos muito semelhantes em intensidade e posição àqueles do mineral ZnO (obtidas no banco de dados da *WebMineral*). A conversão de cristais ZHC em cristais de ZnO já foi realizada por Zhang e Yanagisawa (2007) quando, após serem dissolvidos em temperaturas próximas a 200 °C, cristais de ZHC foram precipitados na forma de óxido de zinco, segundo a reação química apresentada na EQUAÇÃO 4. É curioso notar, que a ocorrência da reação acima não foi observada para as partículas modificadas com PBSA e que a temperatura necessária para tal conversão é excessivamente alta para as condições de reação utilizadas.

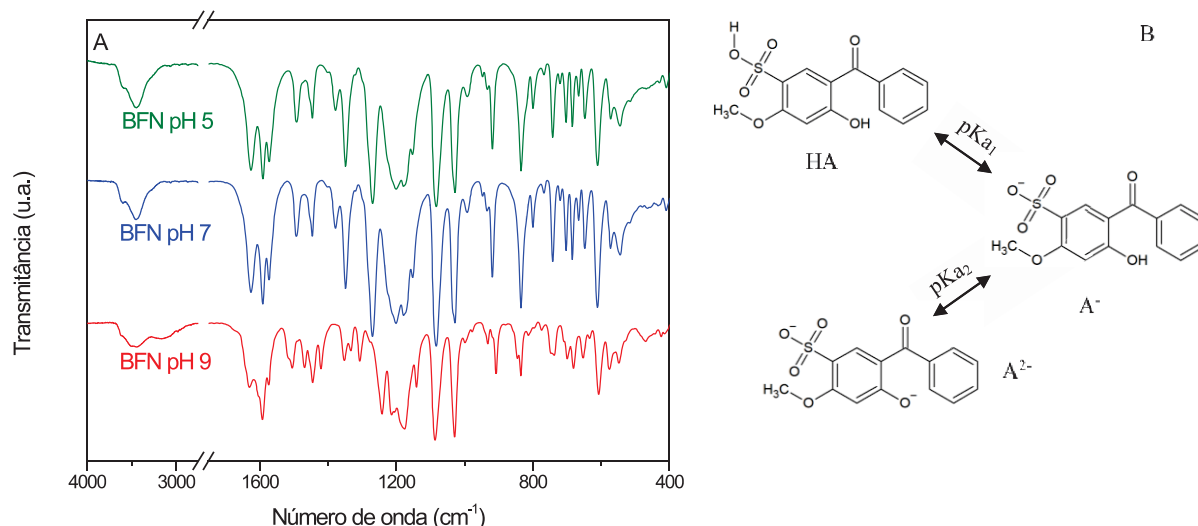


Com o intuito de atribuir os sinais de espectros de FTIR presentes no material modificado com as bandas referentes aos fotoprotetores, espectros da BFN e do PBSA foram obtidos em diferentes pHs e são apresentados na FIGURA 11A e FIGURA 12A, respectivamente.

Na FIGURA 11A é possível observar as principais vibrações dos grupos funcionais que identificam a molécula e concordam com trabalhos prévios. O esquema apresentado na FIGURA 11B, apresenta os equilíbrios ácido-base com da BFN com valores de $\text{pK}_{a1} = -0,70$ (retirado de *Scifinder*) e $\text{pK}_{a2} = 7,30$ (De Laurentiis et al., 2013). Esse esquema auxilia na

interpretação das principais bandas do espectro de FTIR para essa amostra, as quais estão dispostas na TABELA 1.

FIGURA 11 – ESPECTROS DE FTIR DA BFN EM DIFERENTES PHs (A) E ESQUEMA DE EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE PARA ESSA MOLÉCULA ONDE $pK_{a1}=-0,70$ E $pK_{a2}=7,30$.



FONTE: O autor (2018).

TABELA 1 – BANDAS CARACTERÍSTICAS PARA A BFN EM DIFERENTES PHs E AS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES

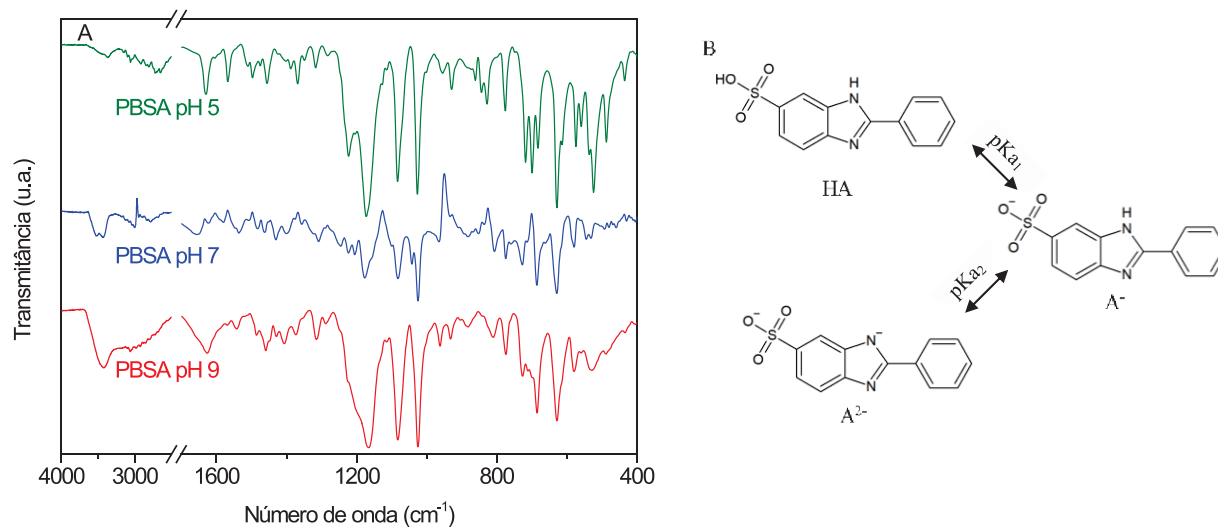
Número de onda (cm^{-1}) e características das bandas			Atribuição da banda
pH 5	pH 7	pH 9	
3597 (o)	3597 (o)	3616 (o)	Deformação axial da ligação O-H ^a
3449 (m/l)	3449 (m/l)	3449 (f/l)	Deformação axial da ligação O-H ^b
1378 (m)	1378 (m)	1352 (m)	Deformação axial da ligação S(=O) ₂
1270 (m)	1270 (m)	1244 (m)	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C
1082 (m)	1083 (m)	1085 (m)	Deformação axial simétrica da ligação S(=O) ₂
1028 (m)	1028 (m)	1029 (m)	Deformação axial simétrica da ligação C-O-C

FONTE: Silverstein *et al.* (2005).

LEGENDA: deformação axial relacionada a hidroxilas “livres” ^a e devido à presença de ligações de hidrogênio ^b. Intensidades: m= média e f=fraca. Aparência: o=ombro e l=larga.

Os espectros da molécula de PBSA em diferentes pHs é apresentado na FIGURA 12A. Bandas que identificam grupos funcionais presentes nesse fotoprotetor foram encontradas e são apresentadas na TABELA 2.

FIGURA 12 – ESPECTROS DE FTIR DO PBSA EM DIFERENTES PHs (A) E ESQUEMA DE EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE PARA ESSA MOLÉCULA ONDE $pK_{a1}=4,00$ E $pK_{a2}=11,90$.



FONTE: O autor (2018).

TABELA 2 – BANDAS CARACTERÍSTICAS PARA O PBSA EM DIFERENTES PHs E AS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES

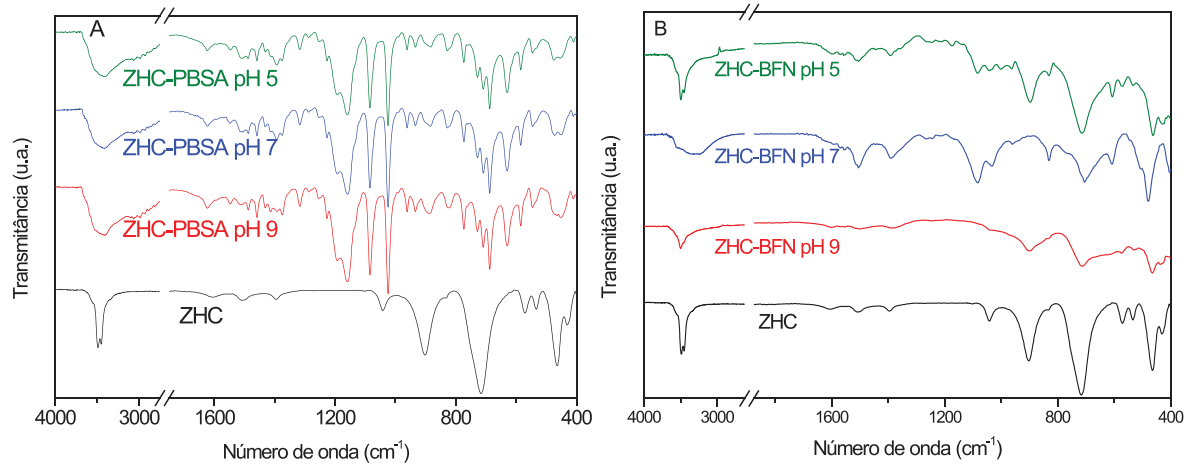
Número de onda (cm^{-1}) e características das bandas			Atribuição da banda
pH 5	pH 7	pH 9	
3361 (f/l)	3425 (f)	3425 (m/l)	Deformação axial simétrica e assimétrica da ligação N-H
1410-1288 (f)	1410-1288 (f)	1410-1288 (f)	Deformações axiais simétricas e assimétricas da ligação C-N ^a
1223 (f)	1223 (mf)	1223 (f)	Dobramento da ligação N-H fora do plano
1082 (m)	1083 (m)	1085 (m)	Deformação axial simétrica da ligação S(=O) ₂

FONTE: Ramasamy (2015) e Silverstein *et al.* (2005).

LEGENDA: a banda de deformação axial assimétrica da ligação S(=O)₂ deve estar nessa região, porém sobreposta^a. Intensidades: m=média, f=fraca e mf=muito fraca. Aparência: l=larga.

O esquema que é apresentado na FIGURA 12B auxilia na interpretação dos espectros da FIGURA 12A. Nele os valores de pK_{a1} e pK_{a2} são iguais a 4,00 e 11,9 (Ji, 2014). Fazendo um raciocínio análogo ao feito para o equilíbrio ácido-base da BFN, pode-se notar que em todos os pHs estudados (5, 7 e 9) há uma predominância da espécie A⁻, isso justifica a semelhança dos espectros entre si.

FIGURA 13 – ESPECTROS DE FTIR PARA O ZHC COMPARADO COM A MODIFICAÇÃO COM PSBA (A) E BFN (B)



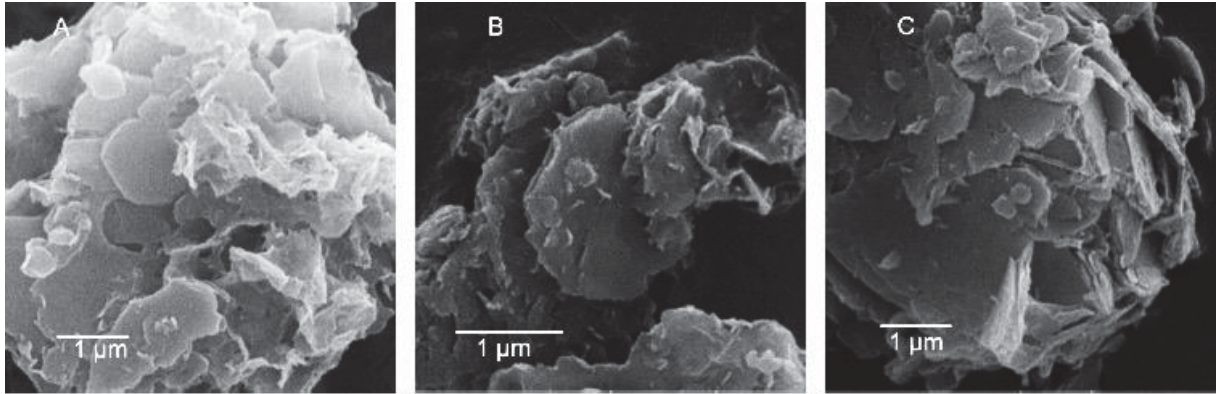
FONTE: O autor (2018).

A análise do espectro de FTIR para o ZHC (FIGURA 13) permite mostrar vibrações típicas para esse sólido que são apresentadas a seguir. Bandas largas de média intensidade são observadas na região de vibrações de grupos hidroxila, 3490 e 3450 cm^{-1} , essas são devido a modos de estiramento fundamentais da ligação O-H de moléculas de água (Srivastava e Secco, 1967). As bandas de média (900 cm^{-1}) e grande (720 cm^{-1}) intensidade que aparecem no espectro do ZHC ocorrem devido às vibrações rotacionais em torno do eixo principal do arranjo Zn-O-H (Sithole et al., 2012).

Após a reação de troca iônica com PBSA (FIGURA 13A), nota-se o aparecimento das bandas características dessa molécula no material modificado ($3361, 1410-1288, 1223\text{ cm}^{-1}$). Entretanto, a única banda característica do material do ZHC que se mantém após a modificação é a referente às vibrações rotacionais em torno do eixo principal do conjunto de átomos Zn-O-H que ocorre em 900 cm^{-1} .

Após a tentativa de intercalação com BFN (FIGURA 13B), nota-se que poucas bandas para este fotoprotetor em pH 5, 7 e 9 (FIGURA 11) aparecem no material modificado, supõe-se então que a modificação do ZHC com BFN não ocorreu e, dessa forma, as micrografias de SEM foram obtidas somente para os ZHC-PBSA pH 5, 7 e 9.

FIGURA 14 – MICROGRAFIAS DE SEM DAS PARTÍCULAS MODIFICADAS COM PBSA EM PH 5 (A), 7 (B) E 9 (C), CUJAS MAGNIFICAÇÕES FORAM 50, 75 E 50 KX, RESPECTIVAMENTE

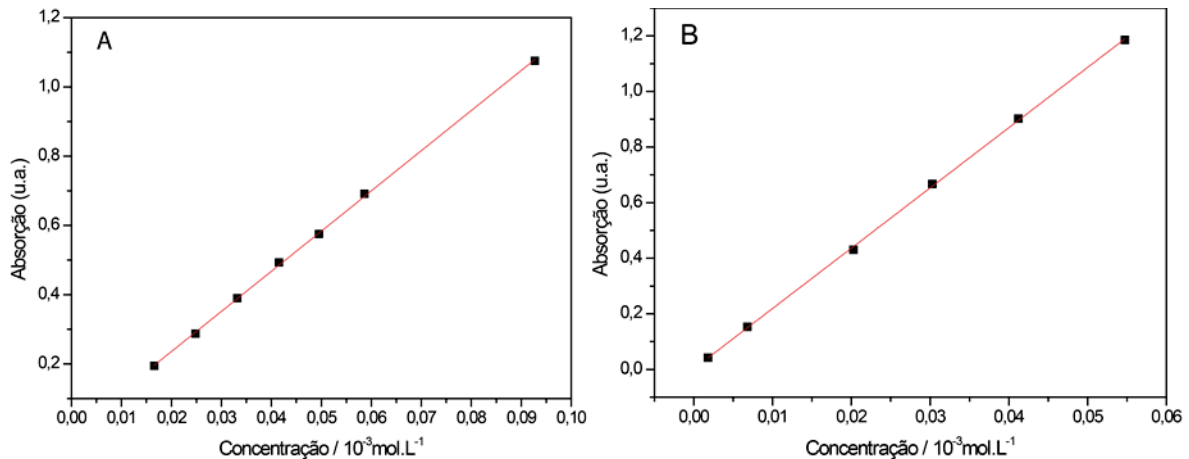


FONTE: O autor (2018).

Nota-se na FIGURA 14 que foi mantido o aspecto característico das partículas lamelares ao mesmo tempo que se observa bordas menos regulares dos que as observadas para o material precursor, ZHC (FIGURA 8). Portanto, as reflexões observadas na FIGURA 10A concordam com a estrutura lamelar do material obtido.

A determinação de BFN e PBSA intercalados na matriz de ZHC é discutida em seguida. As curvas analíticas para os dois fotoprotetores são apresentadas na FIGURA 15.

FIGURA 15 – CURVAS ANALÍTICAS PARA A BFN EM TAMPÃO PH 7,40 LIDO EM 290 NM (A) E PARA O PBSA EM TAMPÃO PH 7,00 LIDO EM 305 NM



FONTE: o autor (2019)

As equações que descrevem as melhores retas que unem os pontos nas FIGURA 15A e FIGURA 15B são $f(x) = 0,00434 + 11581,9x$, cujo $r^2 = 0,99962$ e $f(x) = 0,00249 + 21679,3x$ de $r^2 = 0,99966$, respectivamente. A partir desses valores foi possível determinar as quantidades de BFN e PBSA que foram intercaladas de maneira indireta (TABELA 3).

TABELA 3 – RESULTADO DA INTERCALAÇÃO DOS FOTOPROTETORES BFN E PBSA NA MATRIZ DAS PARTÍCULAS DE ZHC

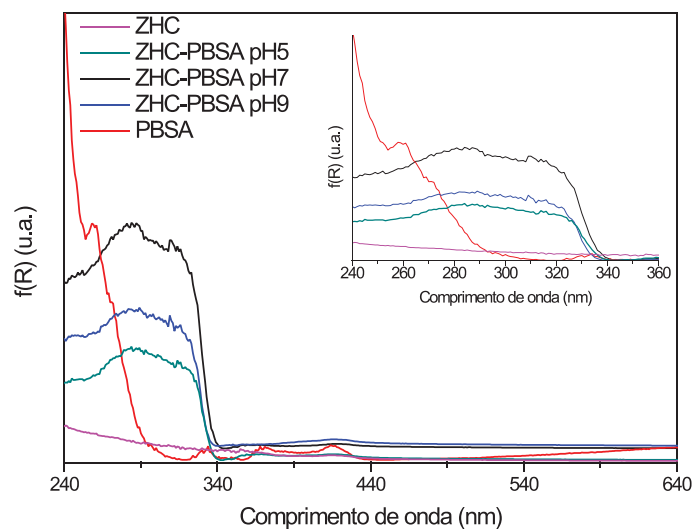
Fotoprotetor	pH de intercalação	Quantidade intercalada (%)*
BFN	5	4,1
	7	30,6
	9	84,1
PBSA	5	26,4
	7	76,8
	9	50,4

* A quantidade intercalada foi expressa na forma: $((g_{foto\ inicial} - g_{foto\ determinado}) / g_{sólido}) \times 100$. Onde $g_{foto\ inicial}$, $g_{foto\ determinado}$ e $g_{sólido}$ são as quantidades em gramas do fotoprotetor utilizado no início do experimento, a quantidade determinada por espectrofotometria e a quantidade de sólido inicial.

Apesar do resultado apresentado com relação à intercalação do fotoprotetor BFN em ZHC, a modificação não foi observada pela técnica de DRX. Acredita-se que, ao invés de ter sido intercalada, a BFN pode ter sido simplesmente adsorvida à superfície do material e, portanto, concordaria com a não modificação do espaçamento basal observado na FIGURA 10B.

Por fim, a modificação da matriz do ZHC com o PBSA fez com que o espectro de absorção da radiação UV fosse aumentado (FIGURA 16).

FIGURA 16 – ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM PBSA, DO PRECURSOR ZHC E DO PBSA SEM INTERCALAR E UM INSERTO DA REGIÃO DE 240 A 360 nm



FONTE: O autor (2018).

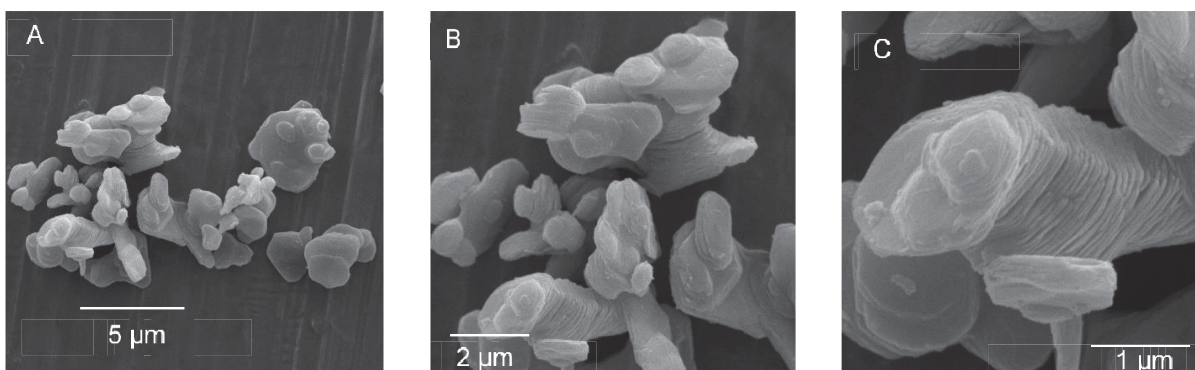
Tal efeito já foi notado e como comentado se deve possivelmente à fixação das moléculas do fotoprotetor aos espaços bidimensionais da matriz lamelar (Cursino et al., 2010; Cursino et al., 2001). Dentro dos domínios lamelares na presença de PBSA, interações supramoleculares (ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e eletrostáticas) entre PBSA e ZHC e entre as próprias espécies de PBSA (Chai et al., 2008; Cui et al., 2010) podem ser as responsáveis pelas alterações das regiões de absorção no UV. Inicialmente, o PBSA absorvia a região correspondente à absorção UVB e uma parte da UVC (312-240 nm). Após ser inserido no ZHC, todos os novos materiais modificados com PBSA passaram a absorver uma parte do espectro de UVA (340-240 nm).

3.2 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA GORDAÍTA DE SÓDIO

As imagens de microscopias eletrônicas auxiliam na visualização das partículas com morfologias características desses sólidos. Placas de cujas dimensões das superfícies basais variam entre 1 a 3 μm foram encontradas em maior quantidade para a NaG, porém partículas com tamanhos menores do que 1 μm também foram observadas (FIGURA 17).

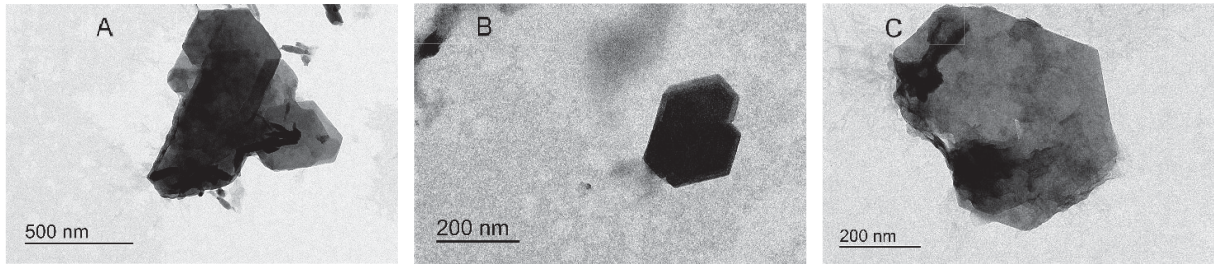
As imagens obtidas por TEM (FIGURA 18) também apresentaram partículas com características bastante típicas, como bordas bem e com formatos aproximadamente hexagonais.

FIGURA 17 – MICROGRAFIA DE SEM DA A GORDAÍTA DE SÓDIO NAS MAGNIFICAÇÕES DE 15, 30 E 75 kx



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 18 – MICROGRAFIAS DE TEM DA A GORDAÍTA DE SÓDIO NAS MAGNIFICAÇÕES DE 12, 20 E 25 kx

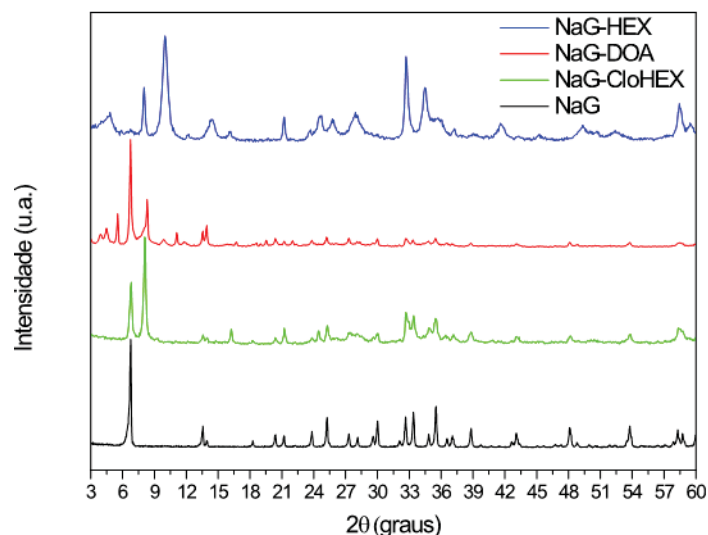


FONTE: O autor (2018).

A síntese da NaG foi confirmada pela atribuição de todos os picos obtidos pela difração de raios X (FIGURA 19) e pelo espectro de FTIR característico que será discutido em seguida. Além disso, a distância basal calculada de 1,307 nm fica muito próxima da reportada em literatura de 1,308 nm (Nasdala et al., 1998). É interessante ressaltar que não houve a presença de picos referentes a um outro mineral muito semelhante chamado *osakaite*, a qual já foi encontrada seguindo o mesmo processo de síntese (Maruyama et al., 2017).

Como a NaG se trata de um sólido lamelar trocador catiônico, foi necessária uma primeira etapa de adsorubilização para criar domínios hidrofóbicos dentro dos espaços interlamelares por meio de alquilaminas, para que depois fosse possível inserir moléculas orgânicas neutras nos mesmos.

FIGURA 19 – DIFRATOGRAMAS PARA A GORDAÍTA DE SÓDIO MODIFICADA COM ALQUILAMINAS



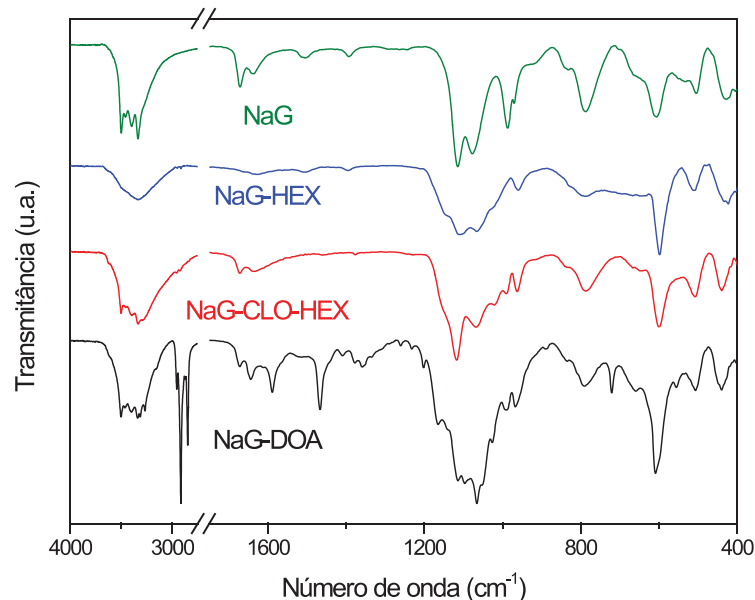
FONTE: O autor (2018).

A tentativa de utilizar um precursor na forma de sal (NaG-CLO-HEX) não apresentou troca iônica, isso porque o pico inicial da NaG cujo d é 1,307 nm se manteve. O pico basal da NaG também foi mantido para a amostra NaG-DOA.

Comportamento contrário foi notado para a NaG-HEX, o pico que indica um aumento do valor do espaço interlamelar apresenta valor de d igual a 1,83 nm. Esse valor é próximo do valor reportado na literatura (Huang et al., 2003; Nethravathi e Rajamathi, 2006). Além dessa evidência, picos não basais de índice hkl igual a 120 e 140 se mantiveram após a síntese, indicando a preservação da estrutura da NaG em valores de 2θ iguais a $32,68^\circ$ e $58,36^\circ$.

Inicialmente, foi suposto que os picos em $2\theta=8,04^\circ$ para as amostras NaG-CLO-HEX e NaG-HEX se tratavam de uma fase desidratada do mineral precursor, entretanto os valores de d obtidos diferem dos já reportados em literatura, cujas fases desidratadas possuem d iguais a 1,25, 0,98 e 0,72 nm (Maruyama et al., 2017). Foi notado o surgimento de picos cujos valores de d são maiores do que o do espaço basal precursor para a NaG-DOA. Entretanto, tais picos que possuem os valores de d iguais à 2,271, 1,976 e 1,610 nm são menores do que o esperado para o íon dodecilamônio. Assim, o aparecimento de diversos picos estreitos se deve possivelmente à cristalização de algum sal e não à intercalação do íon dodecilamônio.

FIGURA 20 – ESPECTROS DE FTIR PARA A GORDAÍTA DE SÓDIO E OS MATERIAIS MODIFICADOS COM ALQUILAMINAS



FONTE: O autor (2018).

A síntese da NaG também pôde ser evidenciada pela presença vibrações características para esse mineral (FIGURA 20). Por exemplo, bandas em 1671 e 1638 cm^{-1} são referentes às vibrações de dobramento da estrutura H-O-H das moléculas de água de

hidratação interlamelares. Dentre as bandas referentes ao grupo SO_4^{2-} , foram notadas as bandas em 1114, 1074 e 986 cm^{-1} que ocorrem devido ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação S(=O)_2 . Em 608 e 430 cm^{-1} são observadas bandas referentes ao dobramento da ligação S(=O)_2 . Além dessas bandas, uma banda de média intensidade em 785 cm^{-1} foi atribuída como devido às vibrações rotacionais em torno do eixo principal do arranjo Zn-O-H. Outras bandas referentes aos modos de alongamento fundamentais da ligação O-H foram observados e estão de acordo com o que já foi reportado para a NaG e se encontram em 3332, 3401, 3456 e 3500 cm^{-1} .

Após a tentativa de hidrofobização, nota-se que as bandas em 785 cm^{-1} referentes às vibrações da ligação Zn-OH e às do grupo SO_4^{2-} são preservadas. Curiosamente a única amostra que apresenta bandas referentes às vibrações de grupos metila é a NaG-DOA, cujas absorções em 2955, 2911 e 2855 cm^{-1} se devem respectivamente às deformações axiais: de C-H, simétrica de CH_3 e assimétrica de CH_2 . Em 1464 cm^{-1} é também possível observar a banda de deformação angular de H-C-H só para a amostra NaG-DOA.

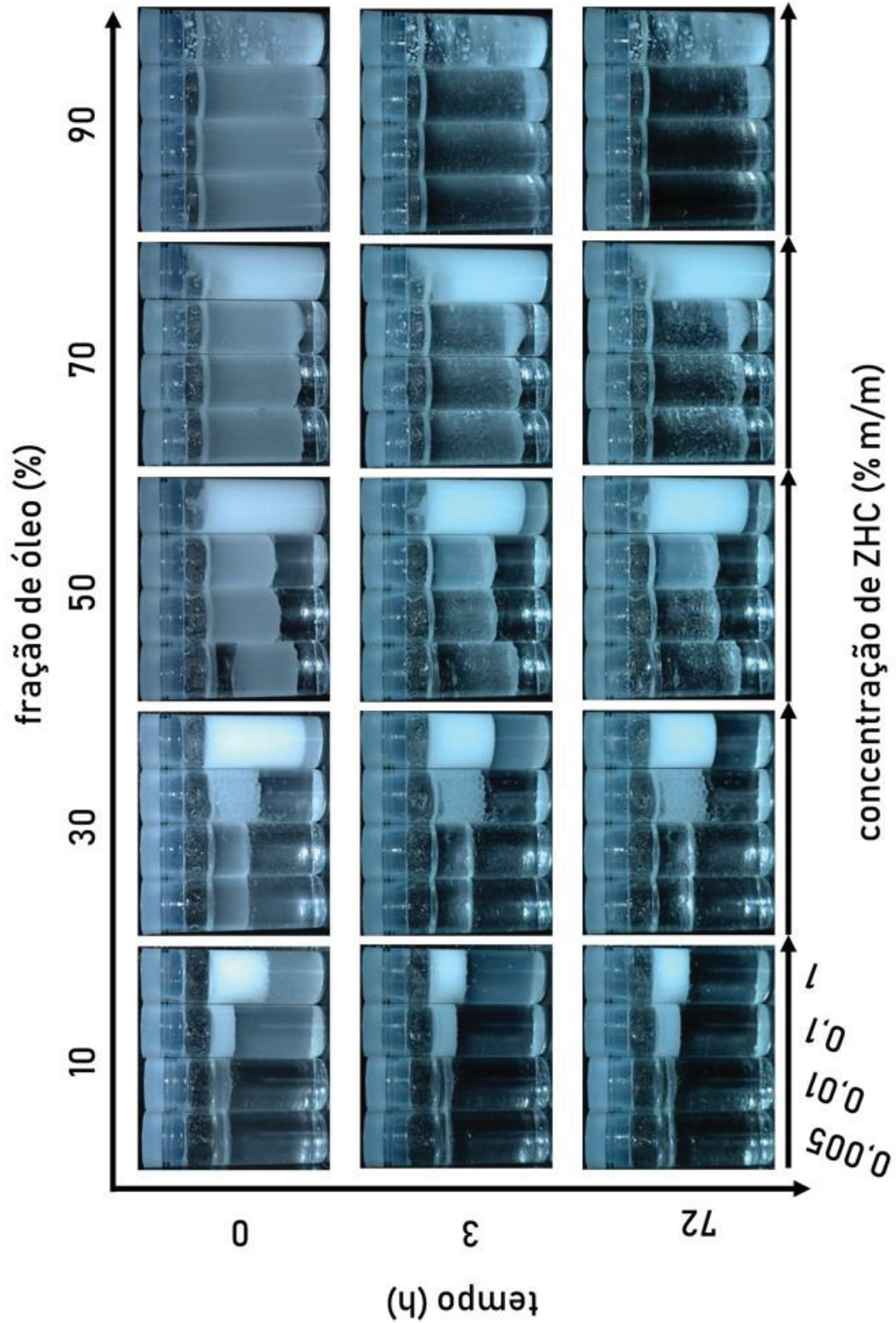
3.3 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE PARTÍCULA NA ESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES

3.3.1 Estudo macroscópico fotográfico

A separação de fases de misturas contendo somente óleo mineral e água ocorre rapidamente, cerca de 10 min após a agitação dos tubos a separação de fases é cessada. Apesar disso, e do potencial zeta do ZHC e das gotículas serem de mesmo sinal, há emulsificação em alguns casos (FIGURA 21).

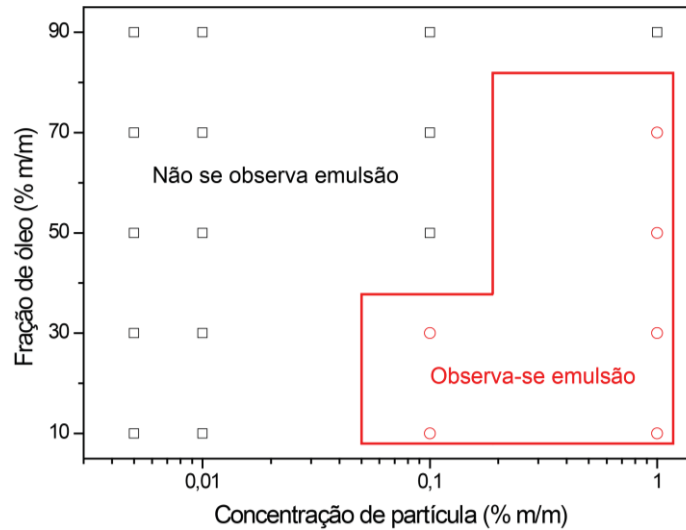
É possível verificar que há uma concentração mínima necessária de ZHC para a formação de emulsão que é igual ou superior à 0,1% m/m para todas as frações de óleo. Exceto em 90 % m/m, onde não se observa emulsão em nenhuma concentração de partícula avaliada FIGURA 22. Adicionalmente, vale ressaltar que nos tubos em que se observa emulsão, há a presença de um corpo de fundo de partículas, indicando que há um excesso de ZHC.

FIGURA 21 – AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE FASES DA MISTURA DE ÓLEO MINERAL E ÁGUA. CADA CONJUNTO DE 4 TUBOS APRESENTA UMA ORDEM CRESCENTE DA ESQUERDA PARA A DIREITA DE CONCENTRAÇÃO ZHC DE 0,005, 0,01, 0,1, E 1% M/M.



FONTE: O autor (2018).

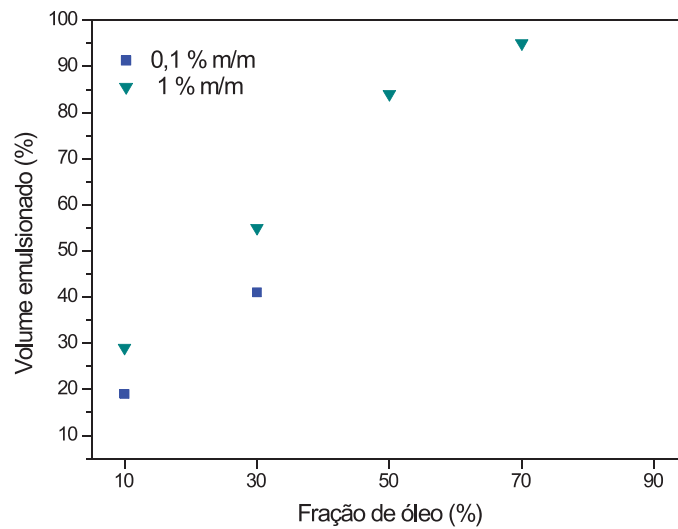
FIGURA 22 – DIAGRAMA DE FASES PARCIAL DE MISTURAS DE ÓLEO MINERAL E ÁGUA A 25° C NA AUSÊNCIA DE FORÇA IÔNICA. A CAIXA VERMELHA REPRESENTA AS AMOSTRAS QUE APRESENTARAM VOLUME EMULSIONADO. NA REGIÃO EXTERNA, AS AMOSTRAS QUE EM QUE NÃO FOI OBSERVADO EMULSÃO. O TEMPO CONSIDERADO PARA CONSTRUÇÃO O DIAGRAMA FOI DE 72 H, APÓS A MISTRUA A 20°C



FONTE: O autor (2018).

Por meio da medição da altura de volume emulsionado, foi possível observar houve um aumento do volume emulsionado com o aumento da quantidade de partícula somente nas concentrações 0,1 e 1 % m/m. Para a primeira concentração de ZHC, essa proporcionalidade ocorreu somente para as proporções de óleo de 10 e 30% m/m. Já para a concentração de 1% m/m ZHC, a proporcionalidade ocorreu na faixa de 10 a 70 % m/m de óleo. Pode-se confirmar que há uma concentração mínima de ZHC necessária para emulsificação. Além disso, pode-se propor que a partícula seja hidrofílica, uma vez que não se observa emulsão na proporção de 90% de óleo (FIGURA 23).

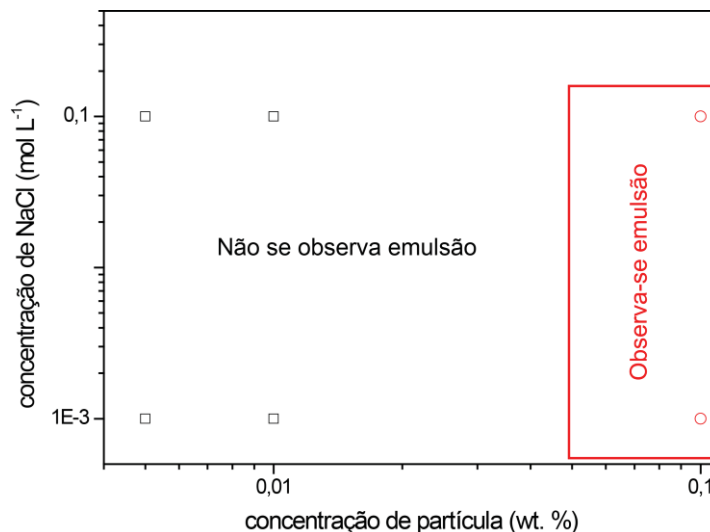
FIGURA 23 – VOLUME EMULSIONADO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE ÓLEO MINERAL EM % m/m PARA AS CONCENTRAÇÕES DE 0,1 E 1 % M/M DE ZHC CALCULADO APÓS 72 H EM TEMPERATURA DE 20°C



FONTE: O autor (2018).

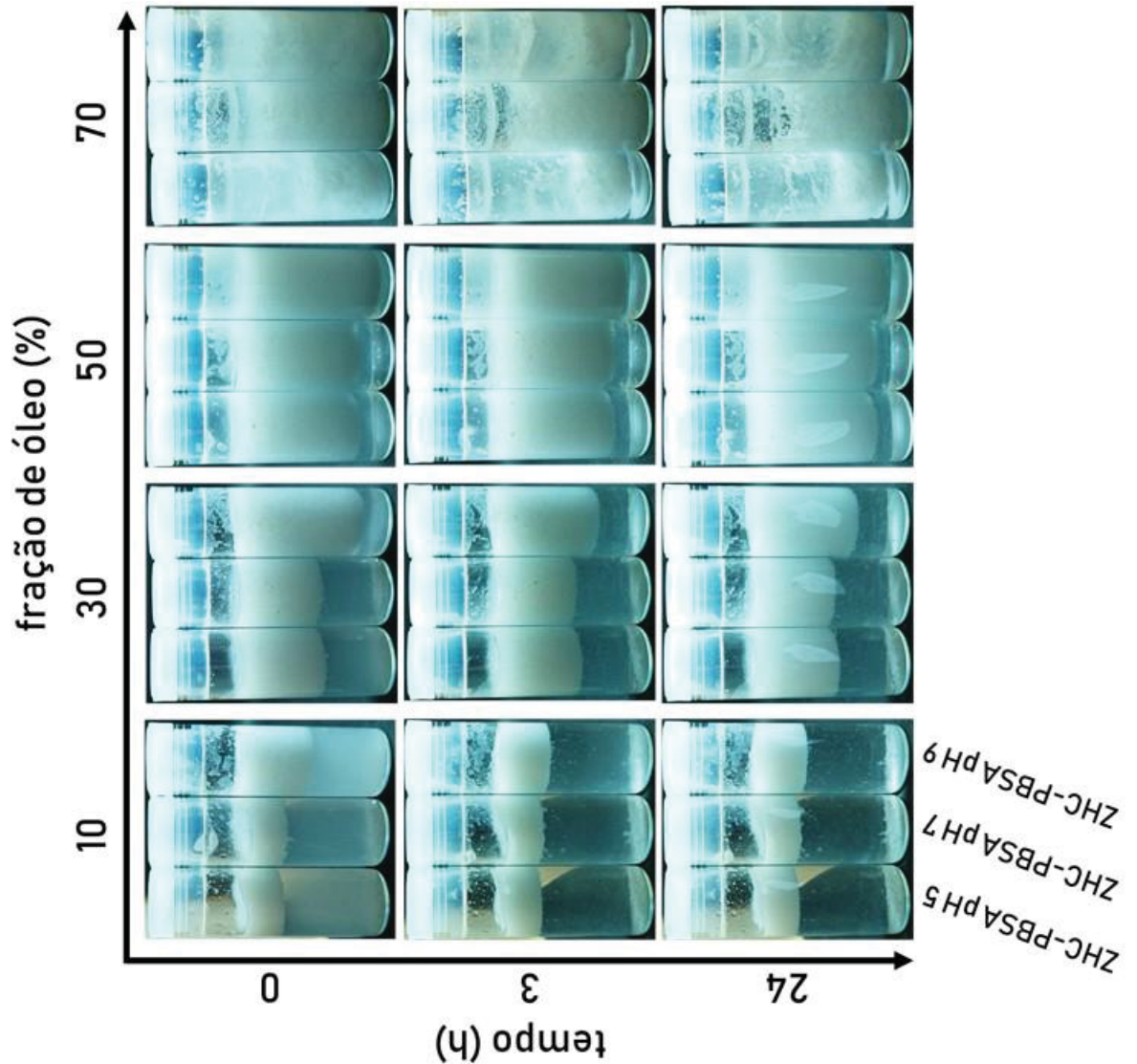
O efeito causado pela adição de NaCl é apresentado graficamente na FIGURA 24. Nela é possível notar que é possível se emulsificar uma mistura na proporção de 50% m/m de óleo, na concentração de 0,1 % m/m de ZHC. Essa mudança de comportamento pode ser atribuída ao efeito de blindagem da carga superficial das partículas na presença de NaCl, contudo as gotículas formadas em ambas as emulsões da FIGURA 24 eram possíveis de serem observadas a olho nu. Portanto, a presença de NaCl, claramente modificou o aspecto macroscópico das misturas de água e óleo mineral na fração de 50% m/m de óleo, e a investigação microscópica dessa variação será apresentada em seguida.

FIGURA 24 – EFEITO DA ADIÇÃO DE SAL EM EMULSÕES COM 50% m/m DE ÓLEO MINERAL EM ÁGUA.



Após a modificação com PBSA, as partículas foram adicionadas às misturas de óleo mineral e água somente nas proporções em que foram observadas emulsões para o ZHC, ou seja, ZHC 1% m/m e fração de óleo de 10 a 70 % m/m (FIGURA 25).

FIGURA 25 – AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE FASES DA MISTURA DE ÓLEO MINERAL E ÁGUA. CADA CONJUNTO DE 3 TUBOS APRESENTA UMA ORDEM DA ESQUERDA PARA A DIREITA DA UTILIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS ZHC-PBSA 5, 7 E 9 EM CONCENTRAÇÃO 1% M/M.



FONTE: O autor (2018).

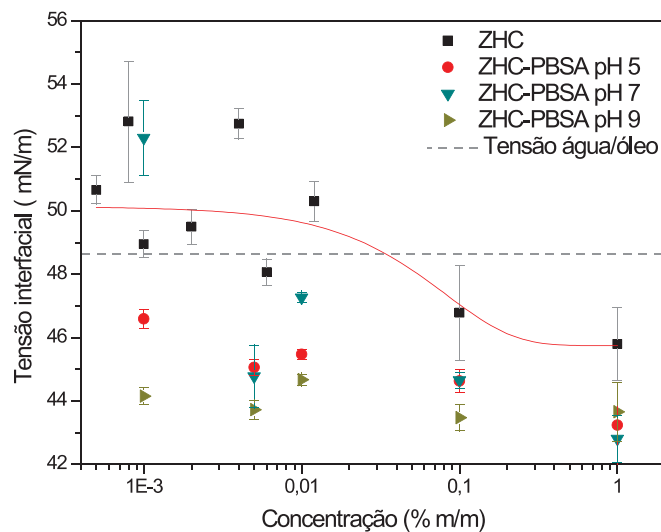
Após 24 h o volume emulsionado foi medido e nota-se que na fração de óleo de 70% m/m não houve emulsificação. Resultado contrário do que se observa para a partícula sem modificação. Isso aponta para uma modificação da molhabilidade da partícula, entretanto tais resultados ainda precisam ser confirmados.

Além disso, é possível perceber que excepcionalmente a partícula ZHC-PBSA pH 9 emulsiona uma maior quantidade de óleo. Tal efeito deve estar associado aos valores de potencial zeta das partículas uma vez que com um recobrimento de partículas de ZHC-PBSA pH 9, as gotículas têm seu potencial zeta diminuído em maior magnitude em relação àquelas recobertas por ZHC -PBSA pH 5 e 7.

3.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE PARTÍCULA NA INTERFACE ÓLEO MINERAL/ÁGUA

Foram realizadas medidas da tensão interfacial entre óleo mineral e a água na presença de partículas para investigar se havia ou não o recobrimento completo da gotícula, ou seja, efeito Pickering (FIGURA 26).

FIGURA 26 – AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL COM A ADIÇÃO DE PARTÍCULAS MODIFICADAS OU NÃO, ONDE A LINHA TRACEJADA EM CINZA REPRESENTA A TENSÃO INTERFACIAL DA MISTURA DE ÓLEO MINERAL E ÁGUA E A LINHA EM VERMELHO REPRESENTA UMA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA FORMA $f(x) = y_0 + Ae^{-x}/t$ QUE NÃO POSSUI SIGNIFICADO FÍSICO EM QUE y_0 , A E t SÃO CONSTANTES



FONTE: O autor (2018).

A tensão interfacial medida para o óleo mineral em água pura foi de $48,6 \pm 0,2$ mN m^{-1} , muito próximo do valor encontrado na literatura (Kim e Burgess, 2001). As partículas sólidas empregadas como estabilizantes de emulsões por efeito Pickering podem causar um decréscimo da tensão interfacial, caso fiquem alocadas na interface, diminuindo a área de contato entre as duas fases. Na FIGURA 26 é possível observar apenas uma leve tendência à redução da tensão interfacial até concentrações de 0,1% m/m de ZHC ($p > 0,05$) e uma redução de tensão interfacial para concentrações de 1% m/m de ZHC ($p < 0,05$). Portanto, o decréscimo sutil da tensão interfacial entre água pura e óleo com o aumento da concentração

de partícula não aponta para um recobrimento completo da interface entre água e óleo dentro das concentrações de partículas empregadas, como prevê o efeito Pickering.

Com base no apresentado supõe-se que as partículas não estariam alocadas exatamente na interface, mas possivelmente próximas a ela e dispersas em uma das duas fases (óleo ou água). Tal hipótese será testada abaixo em estudos de potencial zeta e de CLSM.

O potencial zeta para as partículas de ZHC surge possivelmente da dissociação de grupos funcionais superficiais e da adsorção preferencial de íons em solução à superfície das partículas. Especificamente o valor negativo deriva da adsorção preferencial de íons OH^- que se adsorvem durante a síntese do ZHC. Mattson e Pugh (1934) observaram que o potencial zeta de suspensões de hidróxidos de metais de transição formados pela precipitação de soluções de cloretos destes metais por adição de OH^- era dependente do ambiente iônico presente na síntese. Eles observaram que se o material precipitado fosse dialisado por membranas semipermeáveis o resultado do potencial zeta da suspensão era positivo. Por outro lado, quando houve um excesso de OH^- durante a síntese, o resultado do potencial zeta da suspensão foi negativo. Na ausência de NaCl adicionado as dispersões de ZHC possuem potencial zeta igual a $-24,0$ mV (TABELA 4), valor condizente com a adsorção preferencial de OH^- supracitada.

Com a adição de apenas $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, o potencial zeta do ZHC é rapidamente invertido, provavelmente devido à adsorção preferencial de íons Na^+ , causando um desbalanceamento de cargas superficiais que culminam num potencial zeta positivo. Acima desta primeira concentração, o potencial tende a se aproximar de 0, ocasionado pelo efeito de blindagem do eletrólito (Hiemenz e Rajagopalan, 1997).

TABELA 4 –POTENCIAL ZETA DE SUSPENSÕES DE ZHC A $0,26 \text{ g L}^{-1}$ EM FUNÇÃO DE NaCl ADICIONADO MEDIDO EM pH 7,00.

Concentração de NaCl (mol L^{-1})	Potencial zeta (mV)
0	-24,0
0,001	+2,6
0,01	+7,0
0,1	-0,9

FONTE: O autor (2018).

Para investigar a suposição de que as partículas não se aderiam à interface, como proposto pelo experimento de tensão interfacial, o potencial zeta de gotículas de óleo mineral dispersas em fase aquosa foi analisado. Gotículas de óleos compostos de cadeias de alcanos não ramificados– como é o caso do óleo mineral, composto majoritariamente de alcanos

lineares – o potencial zeta reportado em literatura é negativo (Marinova et al., 1996). Essa observação ainda é debatida em literatura, porém, os que admitem a autenticidade do potencial negativo, acreditam que a orientação preferencial de moléculas de água com o átomo de oxigênio voltado para a fase oleosa cause um dipolo elétrico e/ou um ponto de ligações de hidrogênio que causariam uma adsorção preferencial de íons OH^- na interface. Uma explicação muito semelhante é atribuída à observação de um potencial zeta negativo em interfaces água-ar (CONWAY, 1977; STILLINGER JR e BEN-NAIM, 1967).

Para gotículas de alcanos como hexadecano e dodecano em água, o potencial zeta se aproxima de valores de -60 mV, dependendo da técnica de medição empregada (Franks et al., 2005; Marinova et al., 1996). Através do potencial de fluxo (a mesma utilizada na seção 2.4), gotículas de hexadecano em água na ausências da adição de sal têm um potencial zeta de aproximadamente -22 mV (Beattie et al., 2009).

TABELA 5 – VALORES DE POTENCIAL ZETA DAS GOTÍCULAS NA PRESENÇA OU NÃO DE PARTÍCULAS NA CONCENTRAÇÃO DE 0,01% M/M DA EMULSÃO

Descrição da amostra	Potencial zeta (mV)	Desvio padrão (mV)
Óleo em água	-20,5	0,1
Recobertas por ZHC	-6,1	< 0,1
Recobertas por ZHC-PBSA pH 5	-11,5	< 0,1
Recobertas por ZHC-PBSA pH 7	-11,3	0,1
Recobertas por ZHC-PBSA pH 9	-1,7	< 0,1

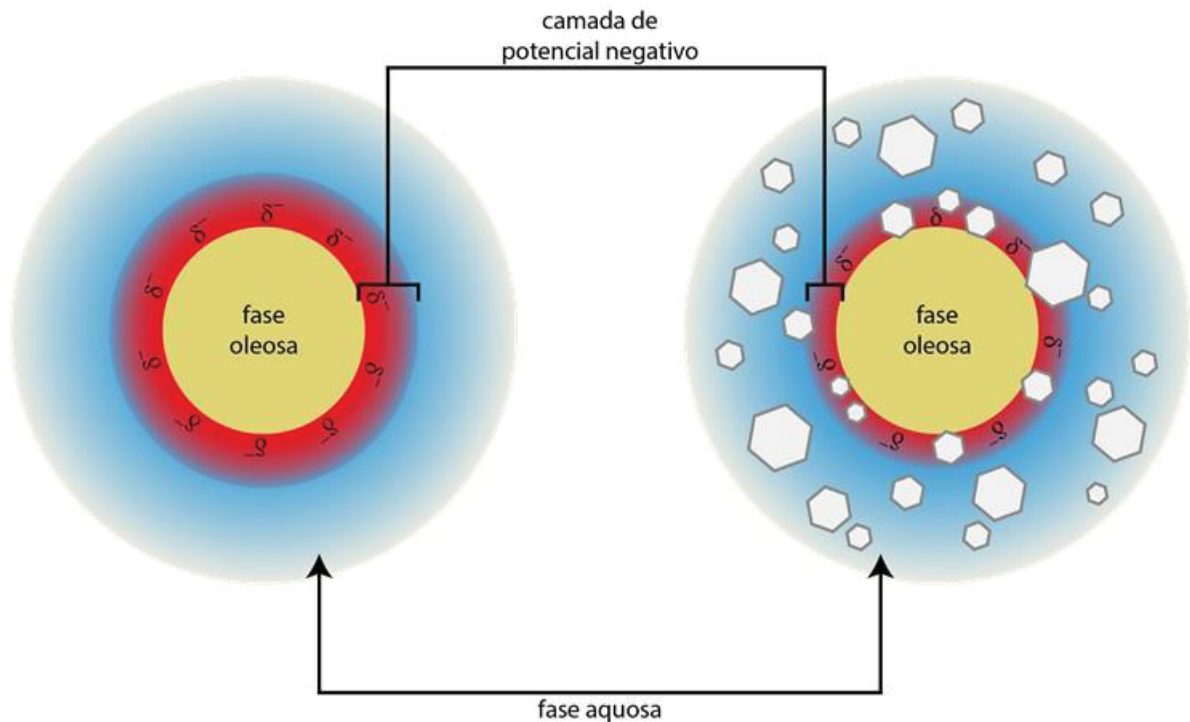
FONTE: O autor (2018)

Como pode ser observado na TABELA 5, o potencial zeta das gotículas de óleo mineral em água na ausência de partículas é $-20,5 \pm 0,1$ mV, um valor muito compatível com o apresentado na literatura. Nota-se ainda, que após a adição de partículas, o potencial zeta das gotículas cobertas por ZHC teve um aumento discreto, provavelmente devido ao recobrimento parcial das gotículas pelo ZHC, apesar de as duas espécies possuírem potencial zeta com mesmo sinal.

Assim, o pequeno aumento do potencial zeta da gotícula e a queda sutil da tensão da tensão interfacial, ambos na presença de ZHC, podem estar relacionados a um recobrimento parcial da interface.

Um esquema proposto para expor a hipótese que sumariza os resultados obtidos até o momento é apresentado na FIGURA 27, onde é possível notar que a dupla camada elétrica de sinal negativo (em vermelho) é comprimida após a adição de ZHC.

FIGURA 27 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO POTENCIAL CRIADO DEVIDO À ADIÇÃO DE ÓLEO MINERAL EM ÁGUA NA AUSÊNCIA (À ESQUERDA) E NA PRESENÇA (À DIREITA) DE PARTÍCULAS. NELE É EVIDENCIADO O RECOBRIMENTO PARCIAL DA INTERFACE



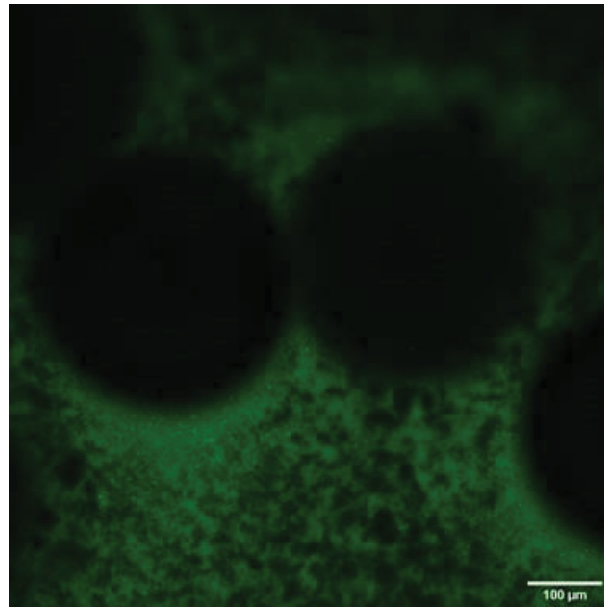
FONTE: O autor (2018).

3.4.1 Estudo com microscopia confocal de varredura a laser

Primeiramente, é importante salientar que com a adição do fluoróforo FLU não causou nenhuma mudança macroscópica no volume emulsificado, bem como na cinética da separação de fases. Portanto, acredita-se que as micrografias obtidas para a amostra analisada (concentrações de óleo mineral e ZHC 70 e 1 % m/m, respectivamente) representem o mesmo comportamento na ausência do fluoróforo.

Nas micrografias obtidas por CLSM é possível observar emulsões do tipo óleo (área escura) em água (fluorescente esverdeada), apesar da maior proporção de óleo (FIGURA 28). Sabe-se que a porção em verde representa a fase aquosa, devido à baixa solubilidade de FLU em óleo mineral, quando comparada em água (Diehl e Markuszewski, 1985). Adicionalmente, a inversão de fases nas emulsões pode estar associada a uma preferência das partículas pela fase aquosa, favorecendo um processo de inversão de fase catastrófica e formação de emulsões óleo em água. Além disso, foi possível notar que parte de FLU se adsorveu à superfície do ZHC, uma vez que agregados que aparecem com fluorescência esverdeada na FIGURA 29 são atribuídos a essas partículas.

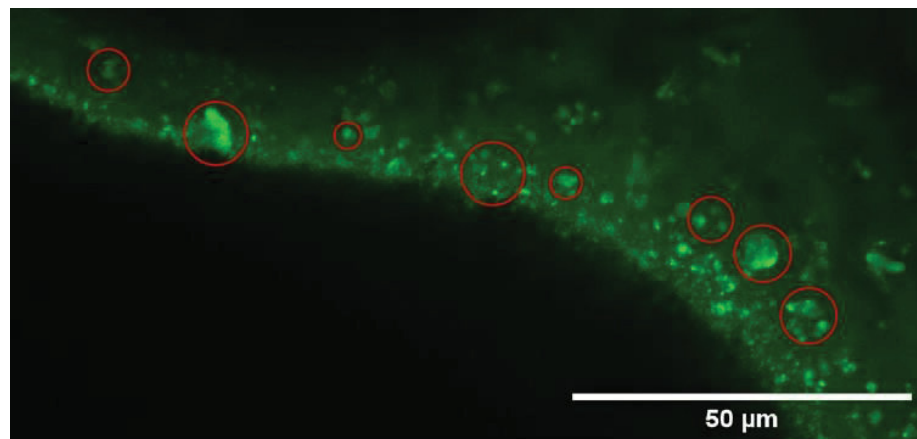
FIGURA 28 – MICROGRAFIA DE CLSM PARA A AMOSTRA NA FRAÇÃO DE ÓLEO DE 70 % M/M E 1 % M/M DE ZCH NO AUMENTO DE 20 X LOGO APÓS A AGITAÇÃO



FONTE: O autor (2018)

Ao se investigar a interface da emulsão formada, é possível notar a presença de partículas majoritariamente na fase aquosa, porém difusas nas proximidades da região interfacial. Isso concorda com o esquema proposto na FIGURA 27 e com as outras observações experimentais já apresentadas, porém contrapõe a hipótese inicial deste projeto que propunha a estabilização das emulsões apenas por efeito Pickering. O que se observa na realidade é a presença das partículas difundidas na fase aquosa, porém próximas da interface sem recobrir completamente a superfície da gotícula de óleo, como pode ser visto na FIGURA 29. O resultado microscópico do efeito da adição de NaCl nas emulsões é apresentado a seguir.

FIGURA 29 – MICROGRAFIA DE CSLM DA INTERFACE DA EMULSÃO APRESENTADA NA FIGURA 28 COM MAGNIFICAÇÃO DE 60 X. OS CÍRCULOS VERMELHOS INDICAM A PRESENÇA DE AGREGADOS DE ZHC

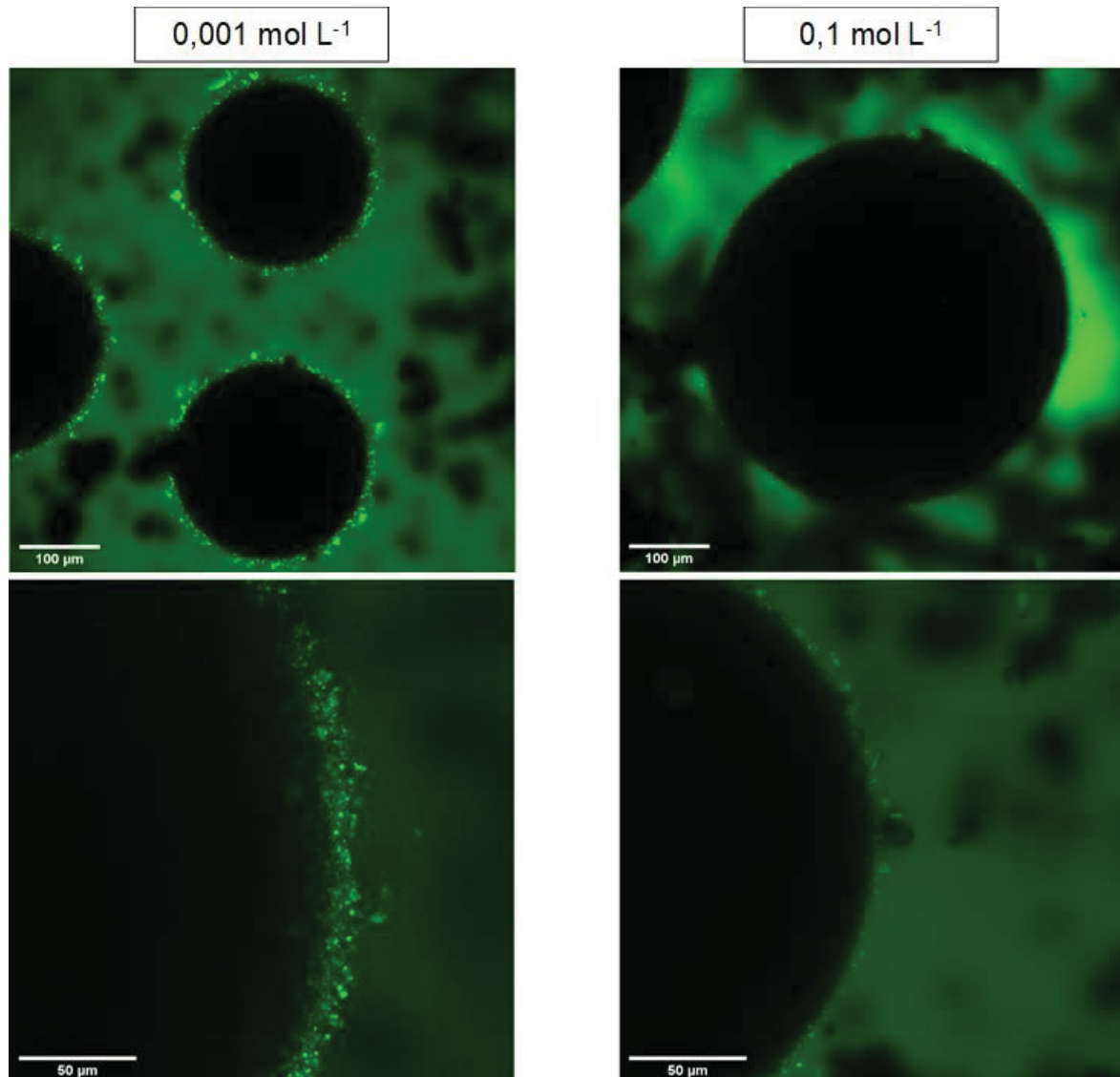


FONTE: O autor (2018).

Mantendo a concentração de ZHC (1 % m/m) e fração de óleo (70 % m/m) constantes, enquanto se aumenta a concentração de NaCl na fase aquosa de 0,001 para 0,1 mol L⁻¹, nota-se que o efeito de recobrimento deixa de ser tão evidente (FIGURA 30). Esse comportamento pode ser racionalizado da seguinte maneira. Primeiramente, quando a concentração de NaCl na fase aquosa é de 0,001 mol L⁻¹, há um evidente aumento do recobrimento da interface, que deve estar associado à inversão do potencial da partícula, como observado na TABELA 4. Nessa situação a interação entre as gotículas e as partículas seria de caráter eletrostático atrativo.

Em seguida, quando a concentração de NaCl é 0,1 mol L⁻¹, o potencial zeta das partículas é -0,9 mV e o recobrimento fica menos evidente. Nesse cenário, a partícula tem seu potencial quase completamente blindado por íons, e assim, há uma maior tendência à agregação das mesmas, culminando na retirada delas da interface devido ao processo de sedimentação por agregação. Curiosamente, a possível sedimentação das partículas, aparentemente não impediu a formação nem interferiu na estabilidade das gotículas formadas.

FIGURA 30 – MICROGRAFIAS DE CLSM QUE APRESENTAM O EFEITO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NO RECOBRIMENTO DA INTERFACE DAS EMULSÕES. EMULSÕES COM 1% m/m DE ZHC E NA FRAÇÃO DE 70% DE ÓLEO LOGO APÓS A AGITAÇÃO

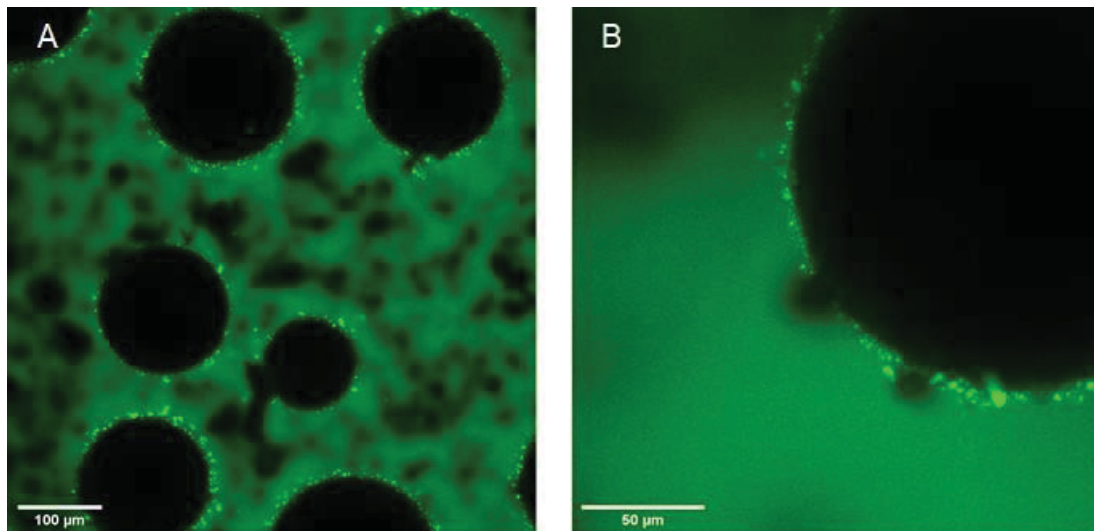


FONTE: O autor (2018).

Também foi investigado a ampliação da faixa de emulsificação em função da adição de NaCl, que foi visto na seção 3.3.1. Na presença de respectivamente 1 e 50 % m/m de ZHC e óleo, notou-se a presença de partículas na interface de emulsões de óleo em água sem o recobrimento completo, assim como foi visto nas figuras anteriores (FIGURA 31). A emulsão que não era contemplada na ausência de sal nas condições mencionadas acima, foi observada por CLSM e nela é possível identificar gotículas de água em óleo, comportamento oposto ao observado em todos os outros experimentos (FIGURA 32). Notam-se gotículas com formatos distintos de esferas e ainda não foram atribuídas explicações para essa observação, porém acredita-se que redes fracas são formadas na fase aquosa e são facilmente rompidas

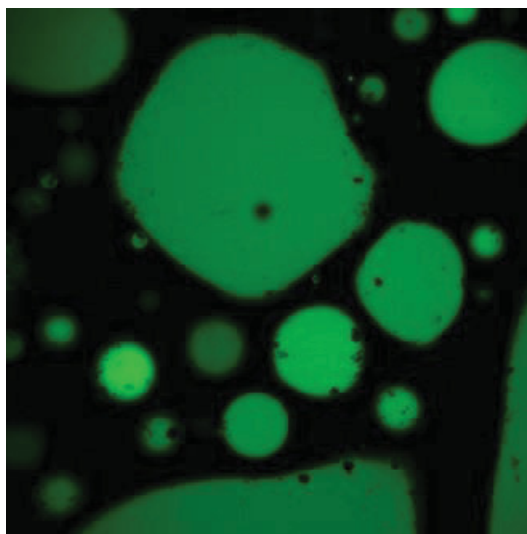
pela presença de um cisalhamento baixo e, portanto, poderiam ser detectadas por equipamentos de baixo cisalhamento (Albiston et al., 1996). Tais comportamentos podem estar relacionados à baixa concentração de partículas, como previsto teoricamente e observado experimentalmente por Binks et al. (2005) e Binks et al. (2010), os quais atribuem esse comportamento à molhabilidade intermediária da partícula.

FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DE CLSM DA AMOSTRA COM 1 E 50 % M/M DE ZHC E ÓLEO, RESPECTIVAMENTE EM AMPLIAÇÕES DE 20 (A) E 60 (B) X



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 32 – MICROGRAFIAS DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO NA PRESENÇA DE 0,1% m/m DE ZHC E 50 % m/m DE ÓLEO, RESPECTIVAMENTE E ADIÇÃO DE 0,001 mol L⁻¹ DE NaCl LOGO APÓS A AGITAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Após as observações e discussões apresentadas, pode-se notar que o efeito de estabilização das emulsões não passa por um completo recobrimento da interface pelas partículas de ZHC, ou seja, por efeito Pickering, mas sim parcial. Curiosamente, não foram observadas em nenhuma das situações agregados de partículas na fase contínua que dariam suporte às gotículas por meio da criação de uma rede como foi já notado como possível meio de estabilização adicional. Dessa forma, mesmo sem o recobrimento completo da interface - contrariando o que era esperado para uma situação mais favorável termodinamicamente – gotículas de óleo mineral em água ou o inverso, são estabilizadas pela presença de partículas de ZHC e ZHC modificado com fotoprotetores.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Matrizes lamelares de NaG e HCZ foram adequadamente sintetizadas e caracterizadas. Reações de troca iônica dos íons cloretos por PBSA foram identificadas pelo aumento do espaçamento basal e por bandas características de FTIR. Já a BFN não foi intercalada possivelmente devido às condições brandas de reação. O material ZHC-PBSA pH X, onde X é 5, 7 ou 9, apresentou uma ampliação do espectro de absorção do UV em relação ao fotoprotetor não intercalado

Pela primeira vez emulsões de óleo mineral em água e o inverso foram estabilizadas por um hidroxissal lamelar. Somente foi observado emulsões em concentrações iguais ou superiores à 0,1% m/m e em concentrações de óleo mineral de entre 10 a 70% m/m. 95 % de volume emulsionado foi obtido para as maiores proporções de partícula e óleo testadas. O efeito causado pela adição de NaCl em pontos específicos do diagrama de fases foi estudado macro e microscopicamente.

Um mecanismo de estabilização foi proposto, cuja principal observação foi o recobrimento parcial da interface da gotícula é capaz de produzir emulsões estáveis contra a coalescência.

5 JUSTIFICATIVA DA SOLICITAÇÃO DE MUDANÇA DE NÍVEL

O aluno requisitou a solicitação de mudança de nível pois já havia concluído os créditos necessários com média igual ou superior a B para realizar a defesa do mestrado. Escreveu e publicou desde a sua ingressão no mestrado um artigo científico originário de seu tema de dissertação. Além disso, recebeu uma oportunidade de realizar uma co-tutela de doutorado com a *Le Mans Université* sob orientação conjunta dos professores Rilton Alves de Freitas e Taco Nicolai.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Referente à intercalação de alquilaminas na matriz de NaG, uma abordagem alternativa pode ser racionalizada a partir de um trabalho de Nethravathi e Rajamathi (2006), onde um alquilaminas foram intercaladas em óxido de grafeno (GO). A reação ocorreu em n-hexano, que favorece a solubilidade das alquilaminas e é inerte em relação ao GO. Uma reação parecida foi proposta por Huang et al. (2003), onde o solvente utilizado para inserir alquilaminas nas matrizes de aluminofosfatos foi uma mistura de água e álcoois distintos. Portanto, essa substituição do solvente da reação tem como intuito aumentar a solubilidade das alquilaminas mantendo a dispersão das partículas.

Para a BFN não foi possível notar a intercalação na matriz de ZCH. Isso ocorreu possivelmente devido às condições brandas de reação. Possivelmente a energia de ativação do processo não foi atingida e por isso não foi possível inserir essa molécula.

Para dar mais fundamento à proposta do mecanismo de estabilização das emulsões óleo mineral em água, técnicas como microscopia eletrônica de transmissão criogênica e microscopia eletrônica de varredura em modo ambiental seriam candidatas excelentes para visualizar as gotículas com o mínimo de dano estrutural.

Estudos de citotoxicidade e ensaio *in vitro* fotoproteção proporcionariam mais conhecimento sobre a eficiência de absorção da radiação UV pelas partículas modificadas. Realização do teste de detecção de radicais livres em celular pelo método DPPH.

Com relação à elucidação do mecanismo de estabilização de emulsões de óleo mineral e água, acredita-se que redes fracas formadas preferencialmente na fase aquosa são responsáveis por uma sustentação adicional das gotículas que cria uma barreira contra a coalescência. Reômetros com maior sensibilidade em baixas taxas de cisalhamento ($0,01-1 \text{ s}^{-1}$) forneceriam argumentos mais consistentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adiwidjaja, G. et al. The crystal structure of gordaite $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 212, p. 704-707 1997.
- Alargova, R. G. et al. Foam Superstabilization by Polymer Microrods. **Langmuir**, v. 20, n. 24, p. 10371-10374 2004.
- Albiston, L. et al. Rheology and microstructure of aqueous layered double hydroxide dispersions. **J. Mater. Chem.**, v. 6, n. 5, p. 871-877 1996.
- Allen, J. M.; Gossett, C. J.; Allen, S. K. Photochemical Formation of Singlet Molecular Oxygen in Illuminated Aqueous Solutions of Several Commercially Available Sunscreen Active Ingredients. **Chemical Research in Toxicology**, v. 9, n. 3, p. 605-609 1996.
- Arizaga, G.; Satyanarayana, K.; Wypych, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15-18, p. 1143-1162 2007.
- Arízaga, G. G. C. Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: Ammonia and amino acids. **Journal of Solid State chemistry**, v. 185, p. 150-155 2012.
- Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 503-546 2003.
- Aveyard, R.; Clint, J. H.; Horozov, T. S. Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 11, p. 2398-2409 2003.
- Bailey, S. W. Summary Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. **Clay minerals**, v. 15, p. 85-93 1980.
- Beattie, J. K.; Djerdjev, A. M.; Warr, G. G. The surface of neat water is basic. **Faraday Discussions**, v. 141, n. 0, p. 31-39 2009.
- Berton-Carabin, C. C.; Schroën, K. Pickering Emulsions for Food Applications: Background, Trends, and Challenges. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 263-297 2015.
- Binks, B. P. Particles as surfactants—similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 1-2, p. 21-41 2002.
- Binks, B. P. et al. Phase inversion of particle-stabilised perfume oil–water emulsions: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 38, p. 11954-11966 2010.
- Binks, B. P.; Philip, J.; Rodrigues, J. A. Inversion of Silica-Stabilized Emulsions Induced by Particle Concentration. **Langmuir**, v. 21, n. 8, p. 3296-3302 2005.

Brasil. **Regulamento técnico mercosul sobre lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil 2016.

Breen, C.; D'mello, N.; Yarwood, J. The thermal stability of mixed phenylphosphonic acid/water intercalates of kaolin and halloysite. A TG-EGA and VT-DRIFTS study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 273-278 2002.

Cabral, L. D. D. S.; Pereira, S. D. O.; Partata, A. K. FILTROS SOLARES E FOTOPROTETORES – UMA REVISÃO. **2013**, v. 25, n. 2, p. 4 2013.

Chai, H. et al. Synthesis and UV Absorption Properties of 2-Naphthylamine-1,5-disulfonic Acid Intercalated Zn-Al Layered Double Hydroxides. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 2855-2860 2008.

Chevalier, Y.; Bolzinger, M.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 23-34 2013.

Colloidal Particles at Liquid Interfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

Conway, B. E. The state of water and hydrated ions at interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 8, n. 2, p. 91-211 1977.

Cui, G.-J. et al. Synthesis and UV Absorption Properties of 5,5'-Methylenedisalicylic Acid intercalated Zn-Al Layered double Hydroxides. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 448-453 2010.

Cursino, A. C.; Gardolinski, J. E.; Wypych, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **J Colloid Interface Sci**, v. 347, n. 1, p. 49-55 2010.

Cursino, A. C. T. et al. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. **J Colloid Interface Sci**, v. 397, p. 88-95 2013.

Cursino, A. C. T. et al. Effect of Confinement of Anionic Organic Ultraviolet Ray Absorbers into two-dimensional zinc hydroxide nitrates galleries. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1183-1191 2001.

Cursino, A. C. T. et al. Layered Zinc Hydroxide Salts Intercalated with Anionic Surfactants and Adsorbed with UV Absorbing Organic Molecules. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015.

De Laurentiis, E. et al. Photochemical processes involving the UV absorber benzophenone-4 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid) in aqueous solution: Reaction pathways and implications for surface waters. **Water Research**, v. 47, n. 15, p. 5943-5953 2013.

Dekany, I. et al. Hydrophobic layered double hydroxides (LDHs): Selective adsorbents for liquid mixtures. **Colloid Polymer Science**, v. 275, n. 7, p. 681-688 1997.

Diehl, H.; Markuszewski, R. Studies on fluorescein—II22Part I— Talanta, 1980, 27, 937.: The solubility and acid dissociation constants of fluorescein in water solution. **Talanta**, v. 32, n. 2, p. 159-165 1985.

Fariás, T. et al. Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, n. 2, p. 421-426 2010.

Feng, Y. et al. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn–Al layered double hydroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 789-794 2006.

Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H. The Theory of Emulsification. **Journal of American Chemical Society**, v. 45, p. 2780-2788 1923.

Forano, C. et al. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2006.

Franks, G. V.; Djerdjev, A. M.; Beattie, J. K. Absence of Specific Cation or Anion Effects at Low Salt Concentrations on the Charge at the Oil/Water Interface. **Langmuir**, v. 21, n. 19, p. 8670-8674 2005.

Garcia-Martinez, O. et al. On the thermal decomposition of the zinc(II) hydroxide chlorides $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ and $B-Zn(OH)Cl$. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 20, p. 5429-5434 1994.

Guggenheim, S. et al. **Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006**. 2006.

Guillot, S. et al. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles. **J Colloid Interface Sci**, v. 333, n. 2, p. 563-569 2009.

Guimarães, J. L. et al. Covalent Grafting of Ethylene Glycol into the Zn–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide. **J Colloid Interface Sci**, v. 227, n. 2, p. 445-451 2000.

Harry, R. G. **Harry's cosmeticology**. 1 Ed. Chemical Publishing Company, 2000.

He, H. et al. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **J Colloid Interface Sci**, v. 288, n. 1, p. 171-176 2005.

Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3. Taylor & Francis, 1997.

Huang, Q. et al. Delamination and intercalation of layered aluminophosphate with $[Al_3P_4O_{16}]^{3-}$ stoichiometry in water/alcohol/amine solutions. **J Colloid Interface Sci**, v. 257, n. 2, p. 268-275 2003.

Ji, Y. **Photochemical and photocatalytic degradation of pharmaceutical and personal care products (PPCPS) in aqueous solution : a case study of atenolol and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid**. 2014. Université Claude Bernard - Lyon I

Kim, H.; Burgess, D. J. Prediction of Interfacial Tension between Oil Mixtures and Water. **J Colloid Interface Sci**, v. 241, n. 2, p. 509-513 2001.

Kockler, J. et al. Photostability of sunscreens. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 1, p. 91-110 2012.

Kozawa, T. et al. Effect of water vapor on the thermal decomposition process of zinc hydroxide chloride and crystal growth of zinc oxide. **Journal of Solid State chemistry**, v. 184, n. 3, p. 589-596 2011.

Laba, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries**. 1 Ed. New York: Marcel Dekker, 1993.

Lam, S.; Velikov, K. P.; Velev, O. D. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 490-500 2014.

Lieberman, H. A. **Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems**. 2 Ed. Informa Healthcare, 1998.

Marinova, K. G. et al. Charging of Oil-Water Interfaces Due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions. **Langmuir**, v. 12, p. 2045-2051 1996.

Marto, J. et al. Pickering emulsions: challenges and opportunities in topical delivery. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 13, n. 8, p. 1093-1107 2016.

Maruyama, S. A. et al. Synthesis, cation exchange and dehydration/rehydration of sodium gordaite: $NaZn_4(OH)_6(SO_4)Cl \cdot 6H_2O$. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 100-105 2017.

Maruyama, S. A. et al. Immobilization of a cationic manganese(III) porphyrin on lithium gordaite ($LiZn_4(OH)_6(SO_4)Cl \cdot 6H_2O$), a layered hydroxide salt with cation exchange capacity. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 108-111 2017.

Mattson, S.; Pugh, A. J. THE LAWS OF SOIL COLLOIDAL BEHAVIOR, XIV. THE ELECTROKINETICS OF HYDROUS OXIDES AND THEIR IONIC EXCHANGE. **Soil Science**, v. 38, n. 4, p. 299-314 1934.

Nasdala, L. et al. Gordaite $[Zn_4Na(OH)_6(SO_4)Cl \cdot 6H_2O]$ Second occurrence in the Juan de Fuca ridge, and new data. **American Mineralogist**, v. 83, p. 1111-1116 1998.

Nethravathi, C.; Rajamathi, M. Delamination, colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols. **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2635-2641 2006.

Newman, S. P.; Jones, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State chemistry**, v. 148, p. 26-40 1999.

Niazi, S. K. **Handbook of Pharmaceutical Manufacturing Formulations**. 2 Ed. Informa Healthcare, 2009.

Nowacki, W.; Silverman, J. Nachtrag zur Arbeit Kristallstruktur von Zinkhydroxychlorid II, $Zn_5(OH)_8 Cl_2 \cdot 1H_2O$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 117, p. 238-240 1962.

Perioli, L. et al. Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: Hydrotalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 5-6, p. 1079-1083 2006.

Peter, M. J.; Knowland, J. Characterization of DNA Damage Inflicted by Free Radicals from a Mutagenic Sunscreen Ingredient and Its Location Using an in vitro Genetic Reversion Assay. **Photochemistry and Photobiology**, v. 66, n. 2, p. 276-281 1997.

Pickering, S. U. Emulsions. **Journal of Chemical Society Transactions**, v. 91, p. 2001-2021 1907.

Ramasamy, R. **Vibrational spectroscopic studies of imidazole**. 2015.

Ramsden, W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions and mechanical coagulation).-Preliminary account **Proc. R. Soc. Lond.**, v. 72, p. 156-164 1904.

Rudolf, A. Verfeinerung der Struktur des Zinkhydroxidchlorids II, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 126, n. 5-6, p. 417-426 1968.

Shen, L. Photophysical and photosensitizing characters of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid. A theoretical study. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 150, p. 187-189 2015.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7 Ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2005.

Sithole, J. et al. Simonkolleite nano-platelets: Synthesis and temperature effect on hydrogen gas sensing properties. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 20, p. 7839-7843 2012.

Srivastava, O. K.; Secco, E. A. Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analyses of zinc derivatives ϵ -Zn(OH)₂, Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O, β -ZnOHCl, and ZnOHF. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 579-583 1967.

Staminirova, T.; Petrova, N.; Kirov, G. Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 85-96 2016.

Stanimirova, T.; Kerestedjian, T.; Kirov, G. Dehydration and rehydration of Zn-hydroxy sulfate minerals with interrupted decorated hydroxide sheets. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 16-26 2017.

Sthälin, W.; Oswald, H. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, Zn(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O. **Acta Cryst.**, v. 26, 1970.

Stillinger Jr, F. H.; Ben-Naim, A. Liquid—Vapor Interface Potential for Water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 11, p. 4431-4437 1967.

Tarimala, S.; Dai, L. L. Structure of Microparticles in Solid-Stabilized Emulsions. **Langmuir**, v. 20, n. 9, p. 3492-3494 2004.

Tian-Bao, Z. et al. **Preparation and Characterization of 2-Hydroxy-4-Methoxy Benzophenone-5-Sulfonic Acid Intercalated MgAl Layered Double Hydroxides**. 2014.

Tieme, J.; Lagaly, G.; Abend, S. Aggregation in Pickering emulsions. **Colloid and Polymer Science**, v. 277, p. 257-260 1999.

Torres, L. G. et al. Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1, p. 439-448 2007.

Viseras, C. et al. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1, p. 37-50 2007.

Wong, T.; Orton, D. Sunscreen allergy and its investigation. **Clin Dermatol**, v. 29, n. 3, p. 306-310 2011.

Yang, Y. et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. **Frontiers in Pharmacology**, v. 8, p. 287 2017.

Zhang; Yanagisawa, K. Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 9, p. 2329-2334 2007.

Zhou, C. H.; Keeling, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3-9 2013.

Zimmermann, A. et al. Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into high-density polyethylene composites: first insights. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 9, p. 224 2013.

ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS

Disciplina	Código	Data de realização	Crédito(s)	Conceito	Professores responsáveis
Tópicos especiais em química IV	CQU-7049	2016/2	1	B	Christophe Chassenieux, Rilton Alves de Freitas
Seminários M1-A	CQU-7043	2017/2	1	A	Maria Rita Sierakowski
Seminários M2-A	CQU-7044	2017/2	1	A	Bruno José da Silva
Prática de docência em química A	CQU-7025	2017/2	1	A	Jaísa Fernandes Soares
Nanoquímica e nanomateriais A	CQU-7024	2017/2	4	A	Aldo José Zarkin
Físico-química avançada A	QUIM-7010	2018/1	4	B	Harley Paiva, Izabel Riegel, Elisa Orth
Microscopia em ciência dos materiais	ECMA-7022	2018/1	4	A	Ney Mattoso
Coloides e química de superfície	QUIM-7003	2018/2	4	A	Izabel Riegel

ANEXO 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Participação na escola de coloides e superfícies (USP-SP)
- Trabalho apresentado na Escola Avançada de Coloides -Campinas/SP-out/nov de 2018- Multifunctional particles as emulsifiers – João Pedro Elias Machado, Rilton Alves de Freitas e Fernando Wypych.
- Artigo publicado intitulado “Layered clay minerals and synthetic layered double hydroxides and hydroxides salts applied as Pickering emulsifiers” <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.007>.
- Artigo em fase de escrita sobre as observações experimentais da pesquisa de mestrado