

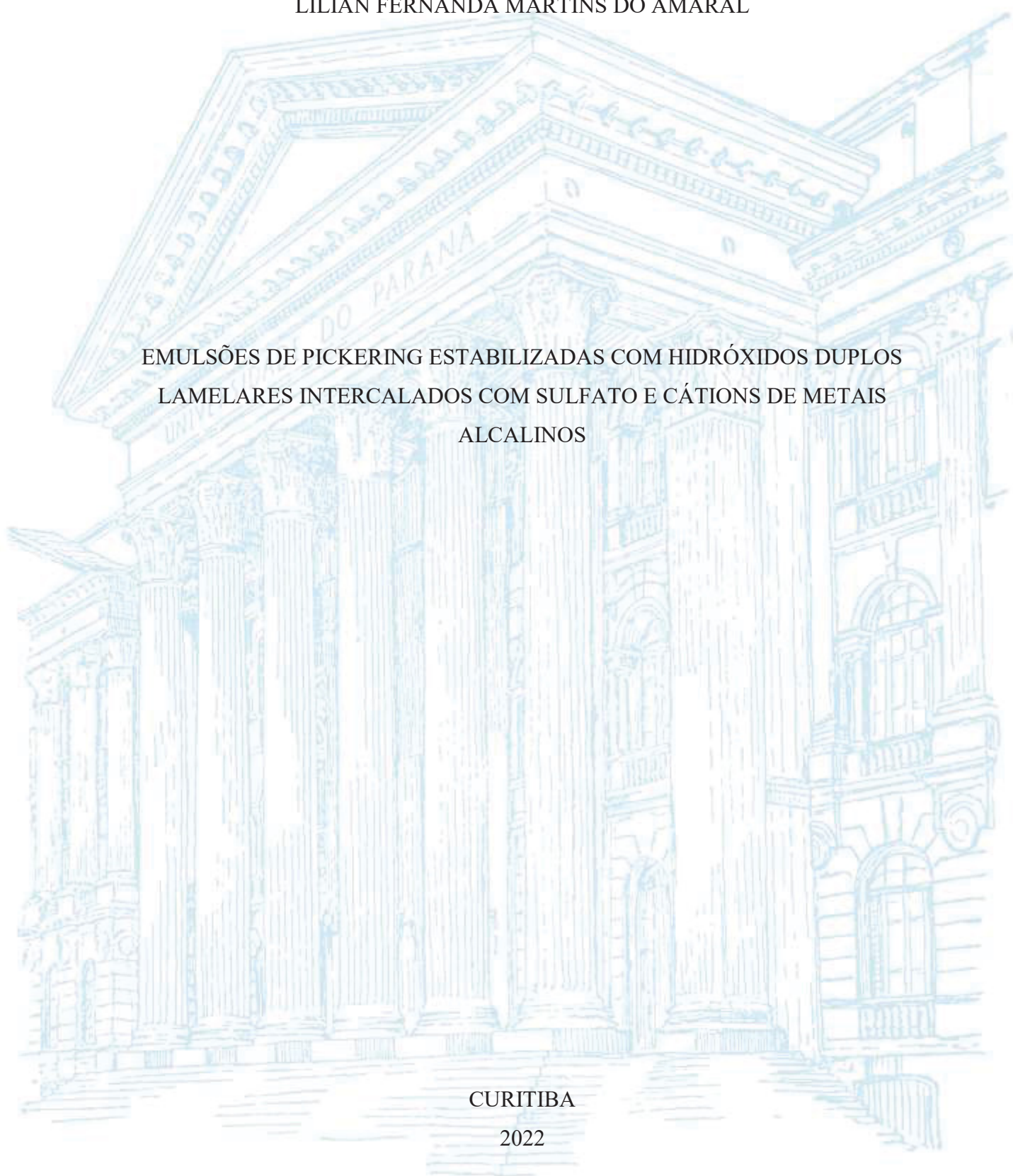
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LILIAN FERNANDA MARTINS DO AMARAL

EMULSÕES DE PICKERING ESTABILIZADAS COM HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES INTERCALADOS COM SULFATO E CÁTIONS DE METAIS  
ALCALINOS

CURITIBA

2022



LILIAN FERNANDA MARTINS DO AMARAL

EMULSÕES DE PICKERING ESTABILIZADAS COM HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES INTERCALADOS COM SULFATO E CÁTIOS DE METAIS  
ALCALINOS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do  
Paraná, como requisito parcial à obtenção do título  
de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Amaral, Lilian Fernanda Martins do.

Emulsões de *pickering* estabilizadas com hidróxidos duplos lamelares intercalados com sulfato e cátions de metais alcalinos. / Lilian Fernanda Martins do Amaral. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych.

Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas.

1. Química. 2. Emulsões. 3. Hidróxidos. 4. Nanopartículas. I. Wypych, Fernando. II. Freitas, Rilton Alves de. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
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 QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LILIAN FERNANDA MARTINS DO AMARAL** intitulada: **EMULSOES DE PICKERING ESTABILIZADAS COM HIDROXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM SULFATO E CATIONS DE METAIS ALCALINOS**, sob orientação do Prof. Dr. **FERNANDO WYPYCH**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 16 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

11/01/2023 13:40:27.0

FERNANDO WYPYCH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

11/01/2023 15:42:35.0

GIOVANA GIOPPO NUNES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

11/01/2023 22:26:09.0

EDUARDO LEMOS DE SA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

07/02/2023 15:53:36.0

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

11/01/2023 22:26:39.0

AGNES DE PAULA SCHEER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: [cpgquim@ufpr.br](mailto:cpgquim@ufpr.br)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 247032

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 247032

À Deus, aos meus pais, irmãos e amigos e a todos  
que acreditaram no meu potencial e me ajudaram  
a concretizar esse sonho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus queridos pais pelo apoio incondicional.

À minha querida avó Anália Vaz do Amaral.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pela orientação, ensinamentos, paciência e exemplo de professor.

Ao Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas pela orientação, por todo o conhecimento transmitido e por confiar em mim me dando a oportunidade de desenvolver parte deste trabalho no Biopol.

Agradeço a todos os amigos do Laqma e Biopol, pela amizade, risadas, cafés e por terem contribuído para minha formação.

À UFPR.

Ao programa de pós-graduação em química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro, concedido por meio de bolsa de doutorado.

Mas a humanidade também precisa de sonhadores  
para os quais o desenvolvimento de uma tarefa é  
tão cativante que é impossível prender a sua  
atenção para o seu próprio benefício.

(Marie Curie 1867-1934)

Apesar de você amanhã há de ser outro dia  
Você vai ter que ver  
A manhã renascer e esbanjar poesia

Chico Buarque (1970)

## RESUMO

A presente tese consiste na investigação de emulsões convencionais (óleo em água - o/w ou água em óleo - w/o) e não convencionais de Pickering (o/o, anídras e emulsões múltiplas), estabilizadas com partículas lamelares de hidróxidos duplos lamelares (HDL) não convencionais do tipo shigaita. Inicialmente foram sintetizados HDL, intercalados com íons sulfato e cátions ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) com a composição ideal  $[\text{M}^{2+}_{0,666}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{0,222}\text{Na}_{0,111}(\text{H}_2\text{O})_{0,666}].0,666\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $\text{Mn}^{2+}$  (shigaita),  $\text{Zn}^{2+}$  (natroglaucocerinita) e  $\text{Mg}^{2+}$  (motukoreaíta), utilizando a metodologia de co-precipitação com pH crescente. Todos os HDL foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além disso, o diâmetro hidrodinâmico foi analisado usando um equipamento Zetasizer e os estudos de dissolução e tamponamento foram realizados em meio ácido. Partículas de dimensões micrométricas ao longo do plano basal e nanométricas em espessura aumentaram de tamanho na ordem  $\text{Mg}/\text{Al} < \text{Zn}/\text{Al} < \text{Mn}/\text{Al}$ , foram aplicadas na estabilização de emulsões de Pickering. A microscopia confocal de varredura a laser foi usada para monitorar a formação e estabilidade das emulsões ao longo do tempo. As dimensões das partículas e os efeitos da solubilidade foram usados para explicar a formação das emulsões e o efeito tampão produzido pela lenta dissolução do HDL submetida ao meio ácido, com preservação do meio emulsionado contra pequenas variações de pH. Na sequência, as superfícies das partículas da shigaita foram funcionalizadas com octadeciltrimetoxissilano (OTMS) e após análises da área superficial específica (BET), FTIR, EDS e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), foram utilizadas na estabilização de emulsões de Pickering do tipo w/o e o/o. O processo de funcionalização das partículas polares permitiu uma melhor compatibilidade com líquidos apolares. As partículas de natroglaucocerinita foram submetidas a reação de troca catiônica com excesso de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em diferentes pHs, onde parte do  $\text{Na}^+$  foi substituído por  $\text{Ag}^+$ . As análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) indicaram também uma mistura de  $\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do HDL e as análises de ICP confirmaram que as partículas sintetizadas em pH 5,5 apresentaram maior quantidade de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  adsorvidas nas partículas, enquanto que nas partículas sintetizadas em pH 7,6, quase toda prata encontrava intercalada na forma de íons  $\text{Ag}^+$ , substituindo parcialmente os íons  $\text{Na}^+$ . Em seguida, essas partículas contendo prata foram utilizadas na estabilização de emulsões de Pickering do tipo o/w e as formulações com frações de óleo de 0,3 e 0,25% em peso de partículas foram investigadas como agentes microbianos em *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* e *Candida albicans*. Os ensaios indicaram que as emulsões estabilizadas com partículas lamelares contendo prata apresentaram maior atividade microbiana em relação ao material em pó disperso, sugerindo que as microemulsões favoreceram as interações das nanopartículas com os microrganismos, potencializando o seu efeito.

Palavras chaves: Emulsões o/w, Emulsões o/o, Emulsões de Pickering, Hidróxidos duplos lamelares.



## ABSTRACT

The present thesis consists of the investigation of conventional emulsions (oil in water - o/w or water in oil - w/o) and unconventional Pickering emulsions (o/o, anhydrous and multiple emulsions), stabilized with layered particles of unconventional Shigaite-like layered double hydroxides (LDH). Initially, LDH was synthesized, intercalated with sulfate ions and alkali metal cations ( $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ ) with the ideal composition  $[\text{M}^{2+}_{0,666}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{0,222}\text{Na}_{0,111}(\text{H}_2\text{O})_{0,666}]\cdot 0,666\text{H}_2\text{O}$ , being  $\text{Mn}^{2+}$  (shigaite),  $\text{Zn}^{2+}$  (natroglaucocerinite) and  $\text{Mg}^{2+}$  (motukoreaite), using the co-precipitation with increasing pH. All LDH were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, the hydrodynamic diameter was analyzed using a Zetasizer equipment and dissolution and buffering studies were performed in acid medium. Particles of micrometric dimensions along the basal plane and nanometric in thickness increased in size in the order  $\text{Mg}/\text{Al} < \text{Zn}/\text{Al} < \text{Mn}/\text{Al}$ , were applied in the stabilization of Pickering emulsions. Confocal laser scanning microscopy was used to monitor the formation and stability of emulsions over time. The particle dimensions and solubility effects were used to explain the formation of emulsions and the buffer effect produced by the slow dissolution of LDH submitted to the acid medium, preserving the emulsified medium against small pH variations. Next, the surfaces of the shigaite particles were functionalized with octadecyltrimethylsilane (OTMS) and after analysis of the specific surface area (BET), FTIR, EDS and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), were used in the stabilization of Pickering emulsions of w/o and o/o. The process of functionalization of polar particles allowed a better compatibility with nonpolar liquids. The natroglaucocerinite particles were submitted to cation exchange reaction with excess of  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  at different pHs, where part of  $\text{Na}^+$  was replaced by  $\text{Ag}^+$ . X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) analyses also indicated a mixture of  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$  adsorbed on the LDH surfaces and the ICP-EOS analyses confirmed that the particles synthesized at pH 5.5 showed a higher amount of  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  adsorbed in the LDH particles, while in particles synthesized at pH 7.6, almost all silver was intercalated in the form of  $\text{Ag}^+$  ions, partially replacing  $\text{Na}^+$  ions. Then, these silver-containing particles were used in the stabilization of o/w Pickering emulsions and the formulations with oil fractions of 0.3 and 0.25% of particles by weight were investigated as microbial agents in *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* and *Candida albicans*. The essays indicated that the emulsions stabilized with layered particles containing silver showed higher microbial activity in relation to the dispersed powder material, suggesting that the microemulsions favored the interactions of the nanoparticles with the microorganisms, potentiating their effect.

Keywords: Emulsions o/w, Emulsions o/o, Pickering emulsions, Layered double hydroxides.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

W/O	Emulsão de água em óleo
O/W	Emulsão de óleo em água
O/O	Emulsão de óleo de silicone em óleo de mamona
OTMS	Octadeciltrimetoxissilano
HDL	Hidróxido duplo lamelar
S-Na/SO <sub>4</sub>	Shigaita intercalada com íons sódio e sulfato
S-K/SO <sub>4</sub>	Shigaita intercalada com íons potássio e sulfato
N-Na/SO <sub>4</sub>	Natroglaucocerinita intercalada com íons sódio e sulfato
M-Na/SO <sub>4</sub>	Motukoreaita intercalada com íons sódio e sulfato
S-OTMS	Shigaita intercalada com íons sódio e sulfato e superfície modificada com octadeciltrimetoxissilano
N-Ag5.5	Natroglaucocerinita intercalada com íons sódio, sulfato e prata sintetizado em pH 5,5
N-Ag7.6	Natroglaucocerinita intercalada com íons sódio, sulfato e prata sintetizado em pH 7,6
CMI	Concentração mínima inibitória

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO COM RAZÃO MOLAR $M^{2+}/M^{3+}$ DE 2:1: (A) VISÃO LATERAL E (B) VISÃO SUPERIOR DE UMA LAMELA (MANTOVANI, 2015).....	22
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DOS TRÊS POLITIPIS MAIS COMUMENTE OBSERVADOS EM HDL (COLOMBO, 2017). .....	23
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE SÍNTESE DO HDL PELO MÉTODO DO PH VARIÁVEL. ....	24
FIGURA 4: FAIXA DE pH ÓTIMO PARA A SÍNTESE DE ALGUNS HDL TRADICIONAIS COM COMPOSIÇÃO $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$ (ROY et al, 1992). ....	26
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA SHIGAITA: (A) VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO a E (B) VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO c (SOTILES, 2021). ....	27
FIGURA 6: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA EMULSÃO (A) ÓLEO EM ÁGUA; (B) ÁGUA EM ÓLEO. AS CORES REPRESENTAM: AMARELO (ÓLEO) E AZUL (ÁGUA). (ADAPTADO DE BRUN et al. 2011).....	30
FIGURA 7: ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE FASE EM EMULSÕES (ADAPTADO DE HU et al., 2017). ....	31
FIGURA 8: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES DE PICKERING O/W (AMARAL et al., 2020), W/O (SIEBEN et al., 2021) E W/W (HAZT et al., 2020). ....	33
FIGURA 9: ILUSTRAÇÃO DE UMA PARTÍCULA ESFÉRICA NA INTERFACE ÓLEO EM ÁGUA E O ÂNGULO DE CONTATO ASSOCIADO ÀS TRÊS TENSÕES SUPERFICIAIS. ....	34
FIGURA 10: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) PARA DIFERENTES MORFOLOGIAS DE PARTÍCULAS E IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (CRIO-TEM) DE PARTÍCULAS NA INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO. (a,b) MORFOLOGIA TIPO ESFERA (VIGNATI et al., 2003), (c,d) MORFOLOGIA TIPO PLACA (AMARAL et al., 2020)(GUILLOT et al., 2009), (e,f) FIBRA MORFOLOGIA TIPO CUBO (KALASHNIKOVA et al., 2013) E (g,h) MORFOLOGIA TIPO CUBO (FOLTER et al., 2014).....	39
FIGURA 11: REATOR UP CONTROL COM CONTROLE DE pH E TEMPERATURA, UTILIZADO NAS SÍNTESES (SOTILES, 2021). ....	43
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAR AS PARTÍCULAS DE HDL $M^{+2}/Al = S-K/SO_4$ ou $S-Na/SO_4$ - SHIGAITA; $N-Na/SO_4$ - NATROGLAUCOCERINITA; $M-Na/SO_4$ - MOTUKOREAITA.....	44
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAR AS PARTÍCULAS DE N-Ag5.5 E N-Ag7.6...45	45
FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAR AS PARTÍCULAS DE S-OTMS.....	46
FIGURA 15: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA PREPARAR AS EMULSÕES DE PICKERING. ....	47
FIGURA 16: FLUXOGRAMA DOS CAPÍTULOS (1) SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS E (2) APLICAÇÃO EM EMUSÃO DE PICKERING.....	53
FIGURA 17: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (a), ESPECTROS DE FTIR (b), IMAGENS DE MEV COM AMPLIAÇÕES DE 20 KX (c) E 50 KX (d) E ESPECTROS DE EDS (e)	

DAS PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> . INSERTO DA FIGURA (a) COM EXPANSÃO DO EIXO DE INTENSIDADE PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO.....	55
FIGURA 18: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV (a-c) E MET (d-f) DAS PARTÍCULAS DE N-Na/SO <sub>4</sub> (a,d), M-Na/SO <sub>4</sub> (b,e) E S-Na/SO <sub>4</sub> (c,f). .....	56
FIGURA 19: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HDL CONTENDO SULFATO E SÓDIO (a) NATROGLAUCOCERINITA (N-Na/SO <sub>4</sub> ) (b) MOTUKOREAITA (M-Na/SO <sub>4</sub> ) E (c) SHIGAITA (S-Na/SO <sub>4</sub> ). .....	57
FIGURA 20: ESPECTROS DE FTIR DOS HDL CONTENDO SULFATO E SÓDIO (a) S-Na/SO <sub>4</sub> , (b) N-Na/SO <sub>4</sub> E (c) M-Na/SO <sub>4</sub> .....	58
FIGURA 21: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS (a) E CURVAS DO POTENCIAL ZETA vs. pH (b) DAS PARTÍCULAS DE HDL DE M-Na/SO <sub>4</sub> (CÍRCULOS), N-Na/SO <sub>4</sub> (TRIÂNGULOS) E S-Na/SO <sub>4</sub> (QUADRADOS). A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (8,80 mmol L <sup>-1</sup> ) FOI TITULADA SOBRE UMA SOLUÇÃO DE 1 g L <sup>-1</sup> DE HDL DISPERSO EM UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L <sup>-1</sup> ).....	59
FIGURA 22: CURVAS DE pH vs [H <sup>+</sup> ] DAS PARTÍCULAS DISPERSAS DE: S-Na/SO <sub>4</sub> (QUADRADOS), N-Na/SO <sub>4</sub> (TRIÂNGULOS), E M-Na/SO <sub>4</sub> (CÍRCULOS). A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (8,80 mmol L <sup>-1</sup> ) FOI TITULADA SOBRE UMA SOLUÇÃO DE 1 g L <sup>-1</sup> DE HDL DISPERSO EM UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L <sup>-1</sup> ). .....	60
FIGURA 23: CURVAS CINÉTICAS (pH vs t) DAS PARTÍCULAS DISPERSAS: S-Na/SO <sub>4</sub> (QUADRADOS), N-Na/SO <sub>4</sub> (TRIÂNGULOS), E M-Na/SO <sub>4</sub> (CÍRCULOS). A MISTURA DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (0,80 mmol L <sup>-1</sup> ) E 0,1 g L <sup>-1</sup> DE HDL DISPERSADO EM UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L <sup>-1</sup> ). .....	61
FIGURA 24: CINÉTICA DE CAPTAÇÃO DE PRÓTONS (Γ <sub>H</sub> vs. t) DAS DISPERSÕES DE S-Na/SO <sub>4</sub> (SÍMBOLO QUADRADO), N-Na/SO <sub>4</sub> (SÍMBOLO TRIÂNGULO) E M-Na/SO <sub>4</sub> (SÍMBOLO CÍRCULO). A MISTURA DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (0,80 mmol L <sup>-1</sup> ) e 0,1 g L <sup>-1</sup> DE HDL DISPERSO EM CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L <sup>-1</sup> ). .....	62
FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DE S-Na/SO <sub>4</sub> (a) E S-OTMS (b). .....	64
FIGURA 26: CURVAS BET DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N <sub>2</sub> PARA PARTÍCULAS DE S-Na/SO <sub>4</sub> E E S-OTMS. .....	65
FIGURA 27: IMAGEM DE MEV (a) E MET DE UM ÚNICO CRISTAL (b), ESPECTROS EDS (c) E O MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS CORRESPONDENTES (d) DAS PARTÍCULAS DE S-OTMS. .....	65
FIGURA 28: IMAGENS DE MEV INDICANDO PONTOS DE EDS ANALISADOS DAS PARTÍCULAS N-AG5.5 (a) E N-AG7.6 (b) E ESPECTROS DE EDS DAS PARTÍCULAS N-AG5.5 (c) E N-AG7.6 (d).....	66
FIGURA 29: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE DISPERSÃO DE LUZ DINÂMICA DAS PARTÍCULAS (a) E POTENCIAL ZETA VS. CURVAS DE pH (b). N-NA/SO <sub>4</sub> (LINHA AZUL), N-Ag7.6 (LINHA VERMELHA) E N-Ag5.5 (LINHA PRETA). A SOLUÇÃO DE HCl (10 MMOL L <sup>-1</sup> ) FOI ADICIONADA À SOLUÇÃO DE 1 G L <sup>-1</sup> DE HDL DISPERSO EM NaCl (1 MMOL L <sup>-1</sup> ). INSERTO DA FIGURA (a) COM DELIMITAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS. ....	68
FIGURA 30: MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS) DAS PARTÍCULAS N-Ag5.5. ....	69
FIGURA 31: ASPECTO VISUAL DAS EMULSÕES APÓS 24h DE PREPARO COM UMA MISTURA DA FASE OLEOSA (Φ <sub>o</sub> =0,5), FASE AQUOSA (Φ <sub>w</sub> =0,5) E 0,5% DE	

PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> . PROCESSO DE AGITAÇÃO: (a) SONICAÇÃO, (b) MANUAL E (c) VÓRTEX POR 1 min. ....	71
FIGURA 32: ASPECTO VISUAL DAS EMULSÕES APÓS 72 h DE PREPARO. FORMULAÇÃO CONTENDO UMA $\Phi_o=0,5$ E 0,5% M/M DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> EM DIFERENTES TEMPOS DE SONICAÇÃO: (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s, (d) 180 s, (e) 240 s. ....	72
FIGURA 33: FRAÇÃO OLEOSA DE 0,5 EM ÁGUA ESTABILIZADA PELA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE K-SHIGAITA VARIANDO DE 0,005 A 1,0% M/M. ZERO É O CONTROLE SEM PARTÍCULAS DE HDL.....	73
FIGURA 34: FOTOGRAFIAS DIGITAIS DOS TUBOS DE EMULSÕES CONTENDO $\Phi_o$ VARIANDO DE 0,1 A 0,7 ESTABILIZADA POR PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> (0,01 A 0,75% M/M) APÓS 6 DIAS (8640 min).....	74
FIGURA 35: VOLUME DE EMULSÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE S-K/SO <sub>4</sub> PARA DIFERENTES FRAÇÕES DE ÓLEO ( $\Phi_o$ ).....	74
FIGURA 36: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO PARAFINA LÍQUIDA ( $\Phi_o=0,3$ ) E 0,75% M/M DE PARTÍCULAS APÓS 24 h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X).....	76
FIGURA 37: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA $\Phi_o = 0,1$ E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M NA PREPARAÇÃO DE 24 H (AMPLIAÇÃO DE 200X). ....	76
FIGURA 38: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA $\Phi_o=0,3$ E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M APÓS 24h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X). ....	77
FIGURA 39: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA $\Phi_o = 0,5$ E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M APÓS 24h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X). ....	78
FIGURA 40: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA $\Phi_o = 0,7$ E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M APÓS 24h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X). ....	79
FIGURA 41: FRAÇÃO DE EMULSÃO ( $\Phi_e$ ) VERSUS A FRAÇÃO DE ÓLEO ( $\Phi_o$ ) DE 0,1; 0,3; 0,5 E 0,7 EM ÁGUA ESTABILIZADA POR PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES. CONCENTRAÇÃO DE S-K/SO <sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1% (PRETO), 0,25% (VERMELHO), 0,5% (AZUL) E 0,75% M/M (ROXO).....	80
FIGURA 42: REPRESENTAÇÕES DA EVOLUÇÃO DA CURVA DE TENSÕES INTERFACIAIS VS CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS S-K/SO <sub>4</sub> (EM ESCALA ln). EFEITO DO TEMPO INSERIDO NA TENSÃO INTERFACIAL. ....	81
FIGURA 43: REPRESENTAÇÕES DA EVOLUÇÃO DE 1/D (D SENDO O DIÂMETRO MÉDIO DAS GOTÍCULAS) - ■ - VS CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> (% M/M) VS COBERTURA DE SUPERFÍCIE (C) - ○ - COM FRAÇÃO DE ÓLEO MINERAL DE $\Phi_o = 0,5$ . ....	82
FIGURA 44: IMAGENS DO TUBO DE EMULSÃO (A) E FRAÇÃO DE EMULSÃO ( $\Phi_e$ ) VERSUS CONCENTRAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE (B) N-Na/SO <sub>4</sub> (TRIÂNGULOS), M-Na/SO <sub>4</sub> (CÍRCULOS) E S-Na/SO <sub>4</sub> (QUADRADOS). $\Phi_o = 0,5$ E VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 0,1-1,0% M/M. AS LINHAS ENTRE OS PONTOS NA FIGURA B SÃO MERAMENTE GUIAS PARA OS OLHOS. ....	85
FIGURA 45: IMAGEM MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DE EMULSÕES CONTENDO VASELINA ( $\Phi_o = 0,5$ ): 0,1; 0,5 E 1,0% M/M DAS PARTÍCULAS (A) S-Na/SO <sub>4</sub> , (B) M-Na/SO <sub>4</sub> E (C) N-Na/SO <sub>4</sub> APÓS 24 h (AMPLIAÇÃO DE 200X). AS PARTÍCULAS FORAM MARCADAS COM RODAMINA, E A FLUORESCÉINA FOI USADA PARA MARCAR A ÁGUA. ....	86

FIGURA 46: CURVA DA TENSÃO INTERFACIAL vs CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS (ESCALA EM ln).....	88
FIGURA 47: EFEITO DO TEMPO NA TENSÃO SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS DE N-Na/SO <sub>4</sub> 0,005 E 0,0075% m/m (SIMBOLO TRIÂNGULO), S-Na/SO <sub>4</sub> 0,005 E 0,0075% m/m (SIMBOLO QUADRADO), M-Na/SO <sub>4</sub> 0,005 E 0,0075% m/m (SIMBOLO CÍRCULO).....	88
FIGURA 48: RELAÇÃO ENTRE O pH DA EMULSÃO E O EFEITO TAMPÃO DAS PARTÍCULAS NA ESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA. (A) CURVAS DE pH vs. TEMPO E (B) CURVAS DE pH vs. CONCENTRAÇÃO DE H <sup>+</sup> . FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE ÓLEO ( $\Phi=0,5$ ) E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 0,5% M/M. A QUEDA DE pH OCORRE PELA ADIÇÃO DE 200 $\mu$ L DE HCl (4,4 mmol L <sup>-1</sup> ) A CADA 2000 s. ....	89
FIGURA 49: IMAGENS MACROSCÓPICAS DO TUBO DE EMULSÃO ESTABILIZADO COM PARTÍCULAS DE 0,1, 0,25 E 0,50% M/M DE N-Ag5.5 E N-Ag7.6. FRAÇÃO OLEOSA ( $\Phi$ ) VARIANDO DE 0,3-0,7 A 25 °C. ....	91
FIGURA 50: MEDIÇÃO DA FRAÇÃO DE EMULSIONADA ( $\Phi_E$ ) VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE N-Ag5.5 E N-Ag7.6. UMA FRAÇÃO OLEOSA COM $\Phi_{0,3}$ (QUADRADOS), $\Phi_{0,5}$ (CÍRCULOS) E $\Phi_{0,7}$ (TRIÂNGULOS) E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS VARIANDO DE 0,1-0,5% M/M. AS LINHAS PONTILHADAS SÃO APRESENTADAS COMO UM GUIA PARA OS OLHOS. ....	92
FIGURA 51: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO VASELINA ( $\Phi_o = 0,30, 0,50$ E $0,70$ ) E 0,25% M/M DAS PARTÍCULAS N-Ag5.5 E N-Ag7.6 APÓS 24 h (AMPLIAÇÃO DE 200X) (a). FOTOGRAFIAS DOS TUBOS INCLINADOS (b). DIÂMETROS DE GOTÍCULAS MEDIDOS POR MICROSCÓPIO ÓPTICO (c).....	93
FIGURA 52: COMPORTAMENTO DINÂMICO DA TENSÃO SUPERFICIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DAS PARTÍCULAS DE N-Na/SO <sub>4</sub> , N-Ag5.5 E N-Ag7.6 QUE ESTABILIZAM AS GOTÍCULAS DE ÓLEO DE PARAFINA LÍQUIDA. CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE 0,005 E 0,01% M/M.....	95
FIGURA 53: ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE SISTEMAS EMULSIONADOS (N-Na/SO <sub>4</sub> , N-Ag5.5 E N-Ag7.6) E NÃO EMULSIONADOS (PÓ DOS MATERIAIS N-Na/SO <sub>4</sub> , N-Ag5.5 E N-Ag7.6). A LINHAGEM DAS BACTÉRIAS: (a) E. coli e (b) S. aureus E LINHA FÚNGICA: (c) C. albicans e (d) A. niger. <sup>a</sup> DIFERENÇA ENTRE TODAS AS AMOSTRAS E EMULSÃO O/A (p<0,05); <sup>b</sup> DIFERENÇA ENTRE TODAS AS AMOSTRAS E EMULSÕES DE N-Na/SO <sub>4</sub> (p<0,05); <sup>c</sup> DIFERENÇA ENTRE PÓS E EMULSÕES (p<0,05); <sup>d</sup> DIFERENÇA ENTRE PÓ DE N-Ag5.5 COM PÓ DE N-Ag7.6 E EMULSÃO DE N-Ag5.5 COM EMULSÃO DE N-Ag7.6 (p<0,05). ....	98
FIGURA 54: EMULSÕES DE ÓLEO (COR AMARELA) EM ÁGUA (COR AZUL) ESTABILIZADAS COM NANOPARTÍCULAS DE HDL (COR VERMELHA) (A). REPRESENTAÇÃO DAS POSSÍVEIS AÇÕES ANTIBACTERIANAS DAS EMULSÕES DE PICKERING (EMULSÃO HDL CONTENDO Ag) (B) (BASEADO EM WANG et al., 2017). ....	100
FIGURA 55: REAÇÃO PROPOSTA DE UM TRIALCOXISILANO COM GRUPOS HIDROXILAS DE SUPERFÍCIE DO HDL.....	101
FIGURA 56: (a) IMAGEM MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES CONTENDO PARTÍCULAS DE S-OTMS VARIANDO DE 0,1-1,0% M/M APÓS 15 DIAS. FRAÇÃO OLEOSA DE 0,3; 0,5; 0,7 E (b) FRAÇÃO EMULSIONADA APÓS 24h DE PREPARO E (c) DIÂMETRO MÉDIO DE GOTÍCULAS MEDIDAS POR MICROSCÓPIO ÓPTICO. ....	103

FIGURA 57: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO VASELINA ( $\Phi_o = 0,30, 0,50$ E $0,70$ ) E PARTÍCULAS DE S-OTMS VARIANDO DE $0,1-1,0\%$ M/M APÓS 24 h (AMPLIAÇÃO DE 200X) (a). AS PARTÍCULAS FORAM CORADAS COM RODAMINA B ( $2,5$ PPM) E A ÁGUA COM FLUORESCÉINA ( $2,5$ PPM). .....	104
FIGURA 58: FOTOGRAFIAS DOS TUBOS DE EMULSÃO APÓS 30 DIAS CONTENDO VOLUMES IGUAIS DE ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE SILICONE E PARTÍCULAS VARIANDO DE $0,1-1\%$ M/M.....	106
FIGURA 59: AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DA EMULSÃO CONTENDO ÓLEO DE SILICONE, ÓLEO DE MAMONA E PARTÍCULAS.....	107
FIGURA 60: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DA EMULSÃO CONTENDO ÓLEO DE SILICONE ( $\Phi_{s0,3}$ ) E ÓLEO DE MAMONA E $0,75\%$ M/M DE PARTÍCULAS DE S-Na/SO <sub>4</sub> APÓS 24 h DE PREPARO.....	109
FIGURA 61: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO ÓLEO DE SILICONE VARIANDO DE $0,3-0,7$ E ÓLEO DE MAMONA COM CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE S-Na/SO <sub>4</sub> VARIANDO DE $0,1$ A $1,0\%$ M/M APÓS 24 h DE PREPARO. ....	109
FIGURA 62: IMAGEM CRYO-MET DE UMA EMULSÃO DE SILICONE EM MAMONA ESTABILIZADA POR $0,50\%$ M/M DE S-NA/SO <sub>4</sub> E VOLUMES IGUAIS DOS ÓLEOS APÓS 24H DE PREPARAÇÃO.....	110
FIGURA 63: (A) IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO ÓLEO DE SILICONE VARIANDO DE $0,3-0,7$ E ÓLEO DE MAMONA COM CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE S-OTMS VARIANDO DE $0,1$ A $1,0\%$ M/M APÓS 24 h DE PREPARO. A BARRA DE ESCALA É DE $50\mu\text{M}$ . (B) IMAGEM TOTAL DO TUBO (MODO GRANDE) DA EMULSÃO CONTENDO $\Phi_s$ DE $0,5$ E $1,0\%$ DE PARTÍCULAS.....	111
FIGURA 64: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO PARA AMOSTRAS: ÓLEO DE SILICONE, ÓLEO DE MAMONA, PARTÍCULAS DISPERSAS EM ÓLEOS PUROS E EMULSÃO (CONTENDO UMA $\Phi_s$ DE $0,5$ E $0,5\%$ M/M DE S-Na/SO <sub>4</sub> (a) OU S-OTMS (b))......	112
FIGURA 65: DADOS DE REOLOGIA PARA EMULSÕES ESTABILIZADAS COM (a) S-Na/SO <sub>4</sub> E (b) S-OTMS EM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE $0,1$ A $1,0\%$ M/M: (■) $0,1\%$ , (▲) $0,5\%$ , (●) $1,0\%$ E MÓDULO ELÁSTICO ( $G'$ , SÍMBOLOS SÓLIDOS) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ , SÍMBOLOS ABERTOS) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA (Hz).....	113

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS E EMULSÕES.....	42
TABELA 2: CONCENTRAÇÕES MOLARES, pH INICIAL E FINAL DURANTE A SÍNTESE DO HDL.....	44
TABELA 3: PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PARA A CINÉTICA DE CAPTAÇÃO DE PRÓTONS DE $M^{2+}$ /AI HDL. SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO ( $0,88 \text{ mmol L}^{-1}$ E $0,1 \text{ g L}^{-1}$ DE HDL DISPERSO EM CLORETO DE SÓDIO ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ))......	62
TABELA 4: ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS REALIZADA POR ICP-OES.....	70
TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PARTÍCULAS DE S-K/SO <sub>4</sub> PRODUZIDOS NA INTERFACE ÓLEO-ÁGUA EM TERMOS DE ESPESSURA DE FILME ( $\mu\text{M}$ ), DIÂMETRO MÉDIO DE GOTA E VOLUME DE ÓLEO INCLUÍDO NA EMULSÃO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.....	82
TABELA 6: ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A ÁGUA E O AR, VASELINA E O AR E O ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DA GOTA DE ÁGUA IMERSO EM ÓLEO DE VASELINA MEDIDO EM PARTÍCULAS S-Na/SO <sub>4</sub> , N-Na/SO <sub>4</sub> , M-Na/SO <sub>4</sub> .....	84
TABELA 7: VALORES DE CIM DE EMULSÕES DE HDL E PÓS DE HDL.....	97
TABELA 8: ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A ÁGUA E O AR, VASELINA E O AR E O ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DA GOTA DE ÁGUA IMERSO EM ÓLEO DE VASELINA MEDIDO EM PARTÍCULAS HIDROFÍLICAS (S-Na/SO <sub>4</sub> ) OU HIDROFÓBICAS (S-OTMS).....	102
TABELA 9: ÂNGULO DE CONTATO DE ÓLEOS NO AR E ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DE GOTAS DE ÓLEO DE SILICONE SUBMERSO EM ÓLEO DE MAMONA MEDIDO EM PARTÍCULAS HIDROFÍLICAS (S-Na/SO <sub>4</sub> ) OU HIDROFÓBICAS (S-OTMS).....	107



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
2.1 COMPOSTOS LAMELARES .....	21
2.1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares .....	22
2.1.2 Novas composições de HDL .....	26
2.1.2.1 Shigaita ( $Mn^{2+}$ ) .....	27
2.1.2.2 Natroglaucocerinita ( $Zn^{2+}$ ) .....	28
2.1.2.3 Motukoreaita ( $Mg^{2+}$ ) .....	28
2.2 EMULSÕES .....	29
2.2.1 Emulsões convencionais .....	29
2.2.2 Emulsões não convencionais .....	31
2.2.3 Emulsificação .....	32
2.2.4 Emulsões de Pickering .....	33
2.2.4.1 Razão entre as fases .....	35
2.2.4.2 Concentração de partículas .....	36
2.2.4.3 Cargas superficiais .....	37
2.2.4.4 Morfologia das partículas de Pickering .....	37
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	41
3.1 OBJETIVO GERAL .....	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
4.1 MATERIAIS .....	42
4.2 PREPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS .....	43
4.2.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares .....	43
4.2.2 Síntese de troca catiônica das partículas de N-Na/SO <sub>4</sub> .....	44

4.2.3 Funcionalização da superfície do HDL S-Na/SO <sub>4</sub> .....	45
4.3 PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES.....	
4.3.1 Emulsões do tipo o/w ou w/o .....	46
4.3.2 Emulsões do tipo o/o .....	46
4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA .....	47
4.4.1 Difração de raios X de pó (DRX).....	47
4.4.2 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) .....	47
4.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	48
4.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	48
4.4.6 Análise de tamanho de partículas .....	48
4.4.7 Dissolução das partículas de HDL.....	49
4.4.8 Microscopia confocal de varredura a laser .....	49
4.4.9 Cobertura da interface óleo-água.....	50
4.4.10 Tensiometria .....	50
4.4.11 Ângulo de contato.....	51
4.4.12 Efeito tampão.....	51
4.4.13 Atividade antimicrobiana .....	51
4.4.14 Comportamento de fluxo das emulsões.....	52
4.4.15 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X.....	52
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>53</b>
<b>5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS .....</b>	<b>54</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HDL CONTENDO SULFATO E POTÁSSIO .....	54
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO HDL CONTENDO SULFATO E SÓDIO .....	56
5.2.1 Dissolução do HDL contendo sulfato e sódio .....	60
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO HDL FUNCIONALIZADO COM OTMS .....	63

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO HDL CONTENDO PRATA.....	66
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	71
<b>6 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADAS COM HDL</b> .....	71
6.1 DETERMINAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DAS EMULSÕES .....	71
6.2 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADA COM S-K/SO <sub>4</sub> .....	75
6.2.1 Organização das partículas S-K/SO <sub>4</sub> na interface .....	80
6.3 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADA COM S-Na/SO <sub>4</sub> , N-Na/SO <sub>4</sub> , M-Na/SO <sub>4</sub> .....	83
6.3.1 Estudo macroscópico das emulsões.....	84
6.3.2 Estudo microscópico das emulsões .....	85
6.3.3 Tensão superficial.....	87
6.3.4 Efeito do tamponamento.....	89
6.4 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADA COM N-Ag5.5 e N-Ag7.6 .....	91
6.4.1 Atividade antimicrobiana .....	95
6.5 EMULSÃO DE PICKERING W/O ESTABILIZADA COM S-OTMS.....	100
6.6 EMULSÃO DE PICKERING O/O ESTABILIZADA COM S-OTMS.....	105
6.6.1 Análise microscópica.....	108
6.6.2. Estudo reológico das emulsões.....	112
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	115
<b>8 PERSPECTIVAS</b> .....	116
<b>9 REFERÊNCIAS</b> .....	117
<b>ANEXOS</b> .....	125

## 1 INTRODUÇÃO

As emulsões de Pickering são formulações como óleo-em-água (o/w), água-em-óleo (w/o) ou emulsões múltiplas estabilizadas por partículas sólidas usadas principalmente como sistemas eficientes de liberação de medicamentos em produtos farmacêuticos, cosméticos, químicos e alimentícios (CHEVALIER e BOLZINGER, 2013; FUJISAWA et al., 2017). Esses sistemas são livres de surfactantes moleculares e são estabilizadas por micro ou nanopartículas como minerais, polissacarídeos, polímeros sintéticos e proteínas (PICKERING, 1903; CHEVALIER e BOLZINGER, 2013; CALABRESE et al., 2018).

As emulsões de Pickering apresentam vantagens como a alta estabilidade contra coalescência e envelhecimento das formulações, sendo este considerado seu principal aspecto e que justifica seu uso tecnológico (SACANNA; KEGEL; PHILIPSE, 2007). Apesar de descobertas no início do século passado, não foram muito exploradas naquele momento, porém, o interesse tem aumentado nos últimos 10 anos (GONZALEZ ORTIZ et al., 2020; CHEN et al. 2020; MCCLEMENTS e ÖZTÜRK, 2021), devido ao vasto campo de aplicabilidade em especial, em produtos farmacêuticos e cosméticos.

Uma grande variedade de partículas de Pickering são usadas para estabilizar emulsões, dentre elas a morfologia de plaquetas seriam adsorvidas com mais eficiência na interface das gotículas, formando emulsões de Pickering e protegendo contra a coalescência (MACHADO; FREITAS; WYPYCH, 2019). As aplicações potenciais das partículas de compostos lamelares, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL) como emulsificante não estão relacionadas apenas à sua morfologia lamelar, mas também às suas propriedades quando dispersas na água, incluindo o tamanho controlável das partículas, capacidade fácil de troca de cátions e ânions (SOTILES et al., 2019a; SOTILES e WYPYCH, 2019), modulação de molhabilidade (JIANG et al., 2011; SILVA et al., 2018), composição química controlável, formação de redes tridimensionais, alta razão de aspecto (razão entre as dimensões das placas ao longo do plano das lamelas e espessura das partículas), alta área superficial e síntese de baixo custo. Além disso, muitos HDL são produzidos com elementos químicos atóxicos, o que os habilita para aplicações em áreas como indústrias de alimentos e cosméticos, administração de medicamentos, tratamento de águas residuais e recuperação de óleos em derramamentos acidentais (ALBERT et al., 2019; DUFFUS et al., 2016; TANG; QUINLAN; TAM, 2015; WEI; CHENG; HUANG, 2019).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPOSTOS LAMELARES

As estruturas dos compostos lamelares são formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais de um ou mais átomos de espessura (lamelas) ligados umas às outras por forças fracas e/ou eletrostáticas. A maioria dos sólidos lamelares apresenta a habilidade de reter espécies com cargas elétricas opostas às das lamelas do sólido, ocasionando expansão ou contração do espaço interlamelar (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007). O grande atrativo envolvido na utilização destes compostos é a possibilidade da modificação do espaçamento interlamelar, sendo que esta modificação pode ser controlada a fim de obter materiais com as propriedades e composições desejadas (CLEARFIELD et al., 1991). Além disso, os compostos lamelares podem ser utilizados em reações de delaminação/esfoliação, reações de intercalação de diferentes espécies carregadas por reações de troca catiônica e aniônica, funcionalização de suas superfícies, etc (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

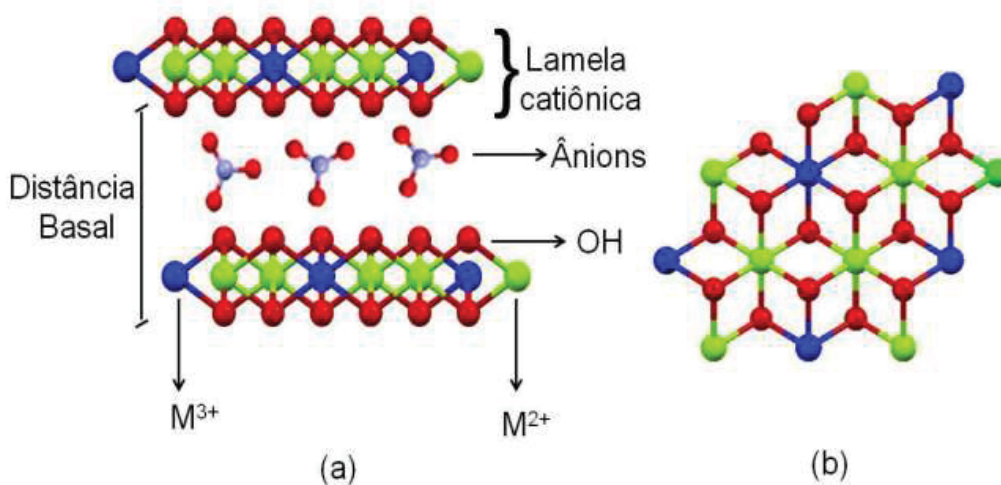
De um modo geral, os compostos lamelares podem ser classificados de acordo com a presença (ou não) e tipos de cargas elétricas residuais presentes nas suas lamelas (MÜLLER-WARMUTH; SCHÖLLHORN, 1994): a) compostos lamelares catiônicos – carregados negativamente (trocares de cátions) como, por exemplo, o argilomineral montmorilonita; b) compostos lamelares aniônicos – carregados positivamente (trocares de ânions) como por exemplo os hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e c) compostos neutros - como é o caso da grafita e vários hidróxidos de metais com estado de oxidação  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  como por exemplo  $Mg(OH)_2$  e  $Al(OH)_3$ .

Dentre os compostos cujas lamelas são carregadas positivamente, os hidroxissais lamelares (HSL) e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) representam as classes de compostos que vem sendo estudadas com maior ênfase nos últimos anos, sendo altamente eficazes como suportes para biomoléculas (TOUISNI et al., 2013), DNA (BALCOMB; SINGH; SINGH, 2015), aminoácidos e peptídeos (NAKAYAMA; WADA; TSUHAKO, 2004), proteínas e enzimas (BENAISSI et al., 2011; CHARRADI et al., 2010; DJEBBI et al., 2016; SILVA DIAS et al., 2019) principalmente devido a suas propriedades versáteis em termos de composição química, basicidade, densidade de carga controlável, alta área superficial, hidrofiliabilidade e morfologia.

### 2.1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) possuem uma estrutura do tipo brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , lamelas neutras), o qual tem lamelas carregadas positivamente, devido à substituição isomórfica parcial dos metais  $\text{M}^{2+}$  em sítios octaédricos coordenados às hidroxilas, por metais  $\text{M}^{3+}$  com raio iônico próximo do metal  $\text{M}^{2+}$  (Figura 1). Os HDL resultantes possuem lamelas separadas por uma distância interlamelar e para manter a eletroneutralidade, o domínio interlamelar deve ser ocupado por ânions, geralmente hidratados, que possuem uma relação estequiométrica direta com os cátions  $\text{M}^{3+}$  da lamela. Estes compostos são representados pela fórmula geral  $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{2+}$  (Mg, Ni, Co, Zn ou Cu), o  $\text{M}^{3+}$  (Al, Cr ou Fe) e  $\text{A}^{n-}$  é o ânion interlamelar (DUAN; EVANS, 2006; FORANO, 2013), o qual normalmente está intercalado na sua forma hidratada.

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO COM RAZÃO MOLAR  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  DE 2:1: (A) VISÃO LATERAL E (B) VISÃO SUPERIOR DE UMA LAMELA (MANTOVANI, 2015).



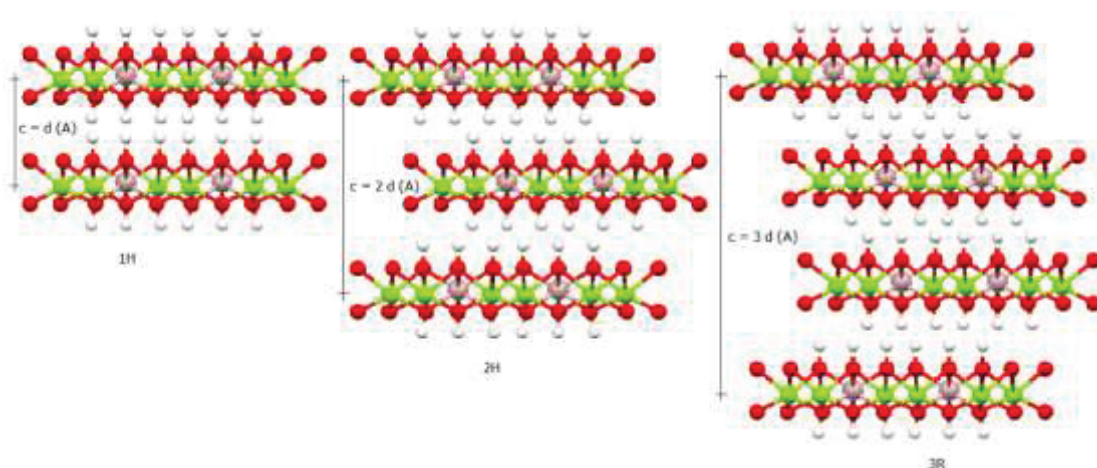
A variação da razão molar entre os cátions di e trivalentes nos HDL ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) ocorre em uma faixa de 1 a 6, na fórmula geral, o que corresponde à valores de  $x$  na faixa de 0,14 a 0,5. Entretanto, estudos recomendam que a faixa ideal para se obter um material puro e cristalino seria entre 2 e 4 (ou seja, valores de  $x$  na faixa de 0,20 a 0,333) (FORANO, 2013).

A razão molar  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  é um fator determinante na densidade de carga na lamela do HDL, uma vez que a substituição de alguns cátions divalentes por cátions trivalentes na preparação do HDL dá origem ao excesso de carga positiva presente nas lamelas. Alterando-se a razão entre  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ , muda-se o grau em que a lamela está positivamente carregada, visto que

uma baixa razão  $M^{2+}/M^{3+}$  implicará em lamelas altamente carregadas positivamente (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998).

As células unitárias dos HDL são normalmente de simetria hexagonal, com exceção da razão  $M^{2+}/M^{3+} = 1$  (célula unitária é ortorrômbica), além de outras simetrias mais raramente descritas. Ao ser analisado pela técnica de difração de raios X de pó, observa-se para os HDL um padrão típico nos planos de difração para esta família de sólido. Pela ordem de empilhamento no sistema hexagonal é possível obter vários politipos que se diferem no parâmetro de rede basal  $c$  (Figura 2), sendo que três desses politipos são representados na Figura 2, a saber: 1H: distância basal igual ao parâmetro de rede basal  $c$ ; difícil de ser encontrado e está associado a HDL altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato (Figura 2a); 2H: distância basal igual a ao parâmetro de rede basal  $c/2$ ; raro de ser encontrado na forma de mineral e geralmente está associado à formação em altas temperaturas e pressões (Figura 2b); 3R: distância basal igual ao parâmetro de rede basal  $c/3$ ; encontrado na grande maioria dos HDL naturais ou sintéticos (Figura 2c).

FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DOS TRÊS POLITIPOS MAIS COMUMENTE OBSERVADOS EM HDL (COLOMBO, 2017).



Os ânions intercalantes dos HDL mais comumentes encontrados são os divalentes (carbonato ou sulfato) ou monovalentes (hidróxido, cloreto, nitrato, etc.). A natureza desses íons intercalantes como, por exemplo, sua carga e o seu tamanho, irá influenciar na formação de um HDL mais ou menos cristalino e quanto a ele ser mais ou menos estável com relação aos processos de troca iônica. Por exemplo, um HDL intercalado com íons  $\text{NO}_3^-$  será mais susceptível à troca iônica que um HDL intercalado com íons  $\text{CO}_3^{2-}$ , devido as atrações

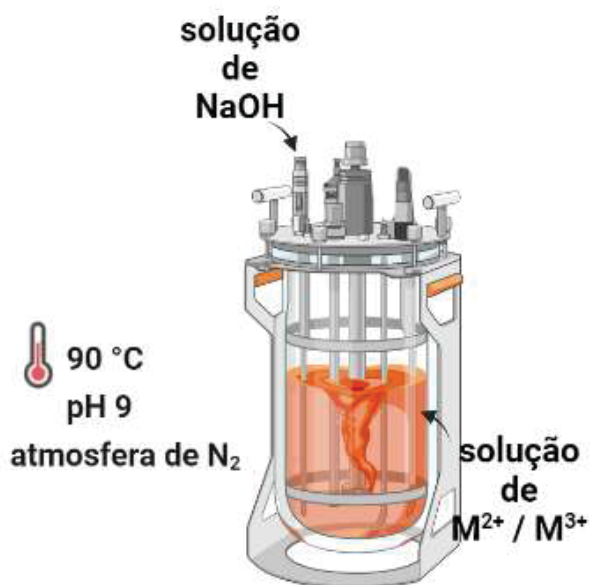
eletrostáticas mais fortes no último ânion (OCCELLI; ROBSON, 1992). Essa é uma das razões de que a maioria dos minerais de HDL ocorrem intercalados com esse íon.

Existem diferentes métodos de síntese para a preparação do HDL sendo os mais comumente empregados a troca aniônica de um HDL precursor, síntese por co-precipitação direta em pH constante ou variável, sal óxido e através de processo hidrotermal. Um problema rotineiramente encontrado em todos os métodos é uma possível co-intercalação de ânions carbonato devido a presença de íons carbonato em meio alcalino derivados do CO<sub>2</sub> do ar, consequentemente, é utilizada água descarbonatada e desionizada além de uma atmosfera de gás inerte, de forma a reduzir essa contaminação (DUAN; EVANS, 2006).

O método de co-precipitação é o mais utilizado na preparação de HDL (NEWMAN; JONES, 1998). Essa síntese pode ocorrer por três metodologias diferentes: pH decrescente, crescente e constante. Os valores de pH das sínteses são variáveis já que dependem das constantes de hidrólise dos cátions envolvidos além das constantes de solubilidade dos hidróxidos precipitados.

- Co-precipitação em pH variável: A síntese em pH decrescente consiste na adição de uma solução dos cátions di e trivalentes sobre uma solução em pH alcalino contendo íons hidróxido e/ou o ânion a ser intercalado (Figura 3).

FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE SÍNTESE DO HDL PELO MÉTODO DO PH VARIÁVEL.



FONTE: O autor (2021).



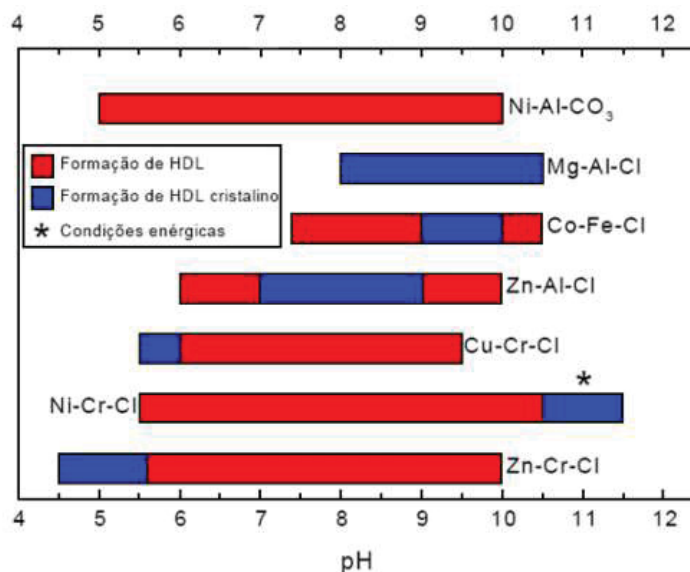
Esse método é pouco adequado porque em valores de pH superiores a 9, o carbonato passa a existir no equilíbrio ( $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) o que leva a sua intercalação. O processo de síntese também pode ser realizado em pH crescente, conhecido como método de titulação, nesse caso ocorre o inverso, a solução da base é adicionada sobre a solução ácida dos metais di e trivalentes. Embora esse método não produza materiais mais cristalinos e misturas de hidróxidos simples possam ser precipitadas, é o método mais comumente utilizado na literatura.

- **Co-precipitação em pH constante:** Nessa síntese, ocorre a adição simultânea da solução dos sais dos cátions di e trivalentes e a solução alcalina. Em relação à co-precipitação a pH variável, são obtidos sólidos mais cristalinos e com pureza mais elevada. Uma dificuldade encontrada nesse método é a necessidade de um aparato experimental mais sofisticado, já que envolve a manutenção do valor fixo do pH durante a adição das soluções. Além disso, para minimizar alterações do valor do pH, soluções bastante diluídas (normalmente menores que  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) precisam ser utilizadas o que gera pequenas quantidades de material em grandes volumes de solução.

A síntese via co-precipitação na maioria dos casos é realizada em temperatura ambiente, mas também existem estudos utilizando temperaturas elevadas, porém, sempre abaixo da temperatura de ebulição da água (NEWMAN; JONES, 1998). A concentração das soluções normalmente varia entre  $0,1-0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e a adição das soluções dos cátions metálicos deve ocorrer lentamente (da ordem de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) para obter-se uma baixa saturação, evitando desta forma a nucleação, favorecendo o crescimento dos cristais. Uma maior velocidade de adição acarreta uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, em grande número de partículas de tamanho reduzido e com estrutura menos organizada. Caso necessário, para aumentar a cristalinidade dos materiais, normalmente as dispersões são submetidas a um tratamento hidrotérmico ou simples repouso à temperatura ambiente para a maturação de Ostwald dos cristais (cristais ricos em defeitos são dissolvidos e cristais ordenados crescem as suas custas).

As pesquisas envolvendo o controle de pH foram realizadas a fim de se mostrar a dependência do pH com a formação dos HDL (Figura 4). Determinadas faixas de pH apresentam cristais de HDL bem ordenados para uma determinada composição. Este estudo foi realizado envolvendo vários valores de pH, obtendo-se faixas de valores onde ocorre a formação do HDL (FAN et al., 2014). Apesar de não serem facilmente encontrados na natureza, os HDL são facilmente obtidos em laboratório e a sua síntese em geral é de baixo custo.

FIGURA 4: FAIXA DE pH ÓTIMO PARA A SÍNTESE DE ALGUNS HDL TRADICIONAIS COM COMPOSIÇÃO  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$  (ROY et al, 1992).



### 2.1.2 Novas composições de HDL

Novos HDL com composição química semelhante à do mineral shigaita de sódio, intercalado com cátions sulfato e metais alcalinos  $[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na(H_2O)_6].6H_2O$  ( $M^{2+} = Zn, Mn, Mg, Co, Cu$  e  $Ni$ ) ou na fórmula reduzida  $[M^{2+}_{0,666}Al_{0,333}(OH)_2][(SO_4)_{0,222}Na_{0,111}(H_2O)_{0,666}].0,666H_2O$  foram recentemente sintetizados por nosso grupo de pesquisa (SOTILES et al., 2019a, 2019b; 2019c; SOTILES; WYPYCH, 2019, 2020). Esses novos materiais são diferentes dos HDL tradicionais, os quais apresentam uma composição  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$  (SHERMAN, 2015; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). No entanto, são baseados na estrutura do tipo brucita ( $Mg(OH)_2$ ), onde cada cátion metálico ocupa o centro do octaedro cujos vértices contêm ânions hidróxido. Os octaedros compartilham as arestas para construir lamelas bidimensionais, que são empilhadas ao longo do eixo basal. Em ambas as estruturas dos HDL, parte dos cátions  $M^{2+}$  na estrutura do tipo brucita são substituídos pelos cátions  $M^{3+}$ , gerando um excesso de cargas positivas na lamela. Esse excesso de cargas positivas é compensado pela intercalação de ânions no espaço entre as lamelas.

Nos HDL tradicionais qualquer ânion orgânico ou inorgânico pode ocupar o espaço interlamelar, mas quando os ânions divalentes são intercalados como já observado para  $SO_4^{2-}$  e  $HPO_4^{2-}$  e quando são utilizadas as razões molares  $M^{2+}:M^{3+}$  de 2:1, foram observadas intercalações não somente dos íons sulfato mas também dos metais alcalinos, o que foge à regra geral da nomenclatura dos HDL, que são conhecidos também como argilas trocadoras

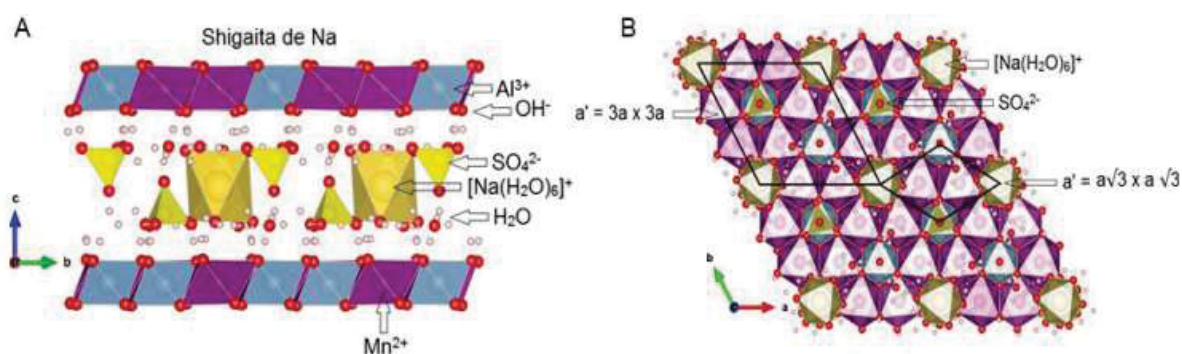
aniônicas. Essa nova classe de compostos sintéticos é representada por minerais isoestruturais, variando apenas o metal  $M^{2+}$  e combinando com  $Al^{3+}$  temos a shigaita ( $Mn^{2+}$ ), natroglaucocerinita ( $Zn^{2+}$ ), motukoreaita ( $Mg^{2+}$ ) (COOPER; HAWTHORNE, 1996; HUMINICKI; HAWTHORNE, 2003; RODGERS et al., 1977; WITZKE, T.; PÖLLMANN, H.; VOGEL, 1995) e também a nikischerita ( $Fe^{2+}$ ) não contemplada nesse trabalho.

Nessas estruturas, os domínios lamelares  $[M^{+2}_6Al_3](OH)_{18}]^{3+}$  são contrabalançados pelos domínios interlamelares com composição  $[Na(SO_4)_2(H_2O)_{12}]^{3-}$  ou  $[(SO_4).NaSO_4(H_2O)_{12}]^{3-}$ . Cada cátion sódio hexahidratado é cercado por três sulfatos e cada sulfato está ligado a um cátion de alumínio, coordenado na geometria octaédrica por seis ânions hidróxido, como mostrado na Figura 5.

### 2.1.2.1 Shigaita ( $Mn^{2+}$ )

A shigaita é um mineral com morfologia de placas hexagonais formado por lamelas constituídas de manganês e alumínio e intercaladas com ânions sulfato e cátions de sódio (Figura 5), que ocorre naturalmente como cristais com coloração que pode variar do amarelo brilhante ao amarelo dourado. O mineral foi descoberto inicialmente na mina de Ioi em Ritto, uma cidade localizada na província de Shiga, Japão, e posteriormente foi encontrado em outras minas como Iron Monarch, no sul da Austrália e N'Chwaning, na África do Sul (COOPER; HAWTHORNE, 1996; MILLS et al., 2012).

FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA SHIGAITA: (A) VISTA AO LONGO DO EIXO CRYSTALOGRAFICO a E (B) VISTA AO LONGO DO EIXO CRYSTALOGRAFICO c (SOTILES, 2021).



A shigaita possui uma estrutura bem ordenada, com fórmula  $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][[(SO_4)_2Na(H_2O)_6]].6H_2O$  e estrutura do tipo 3R com os parâmetros de rede  $a = b = 9,512 \text{ \AA}$  e  $c = 33,074 \text{ \AA}$ . Os domínios lamelares são formados por  $[Mn^{+2}_6Al_3](OH)_{18}]^{3+}$ ,

com metais de  $Mn^{2+}$  em torno dos metais de  $Al^{3+}$ , e contrabalançados pelos domínios interlamelares com espécies  $[Na(H_2O)_6]^+$  e  $[SO_4]^{2-}$  gerando um espaçamento próximo a 11 Å (MILLS et al., 2012). Embora nos minerais os ordenamento dos íons sódio ou íons sulfato (Figura 5B) gerem uma superestrutura do tipo  $3a' \times 3a'$  ( $a'$  = distância média entre os metais na lamela), nos análogos sintéticos, somente superestruturas do tipo  $a' \sqrt{3} \times a' \sqrt{3}$  foram observadas em todos os casos, sendo atribuídas ao ordenamento dos metais na lamela (SOTILES et al., 2019a, 2019b; 2019c; SOTILES; WYPYCH, 2019, 2020). Mesmo que os materiais sejam quimicamente equivalentes, essas diferenças das superestruturas ainda não possuem uma explicação plausível.

#### 2.1.2.2 Natroglaucocerinita ( $Zn^{2+}$ )

A natroglaucocerinita é um mineral descoberto no início de 1995 nas minas de Lavrion, uma cidade na parte sudeste da Ática, na Grécia. Com fórmula semelhante à shigaita, formado por lamelas constituídas de zinco e alumínio e intercaladas com ânions sulfato e cátions de sódio ( $[Zn_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na(H_2O)_6].6H_2O$ ), com parâmetro de rede de  $a=3,082$  Å, mas apresenta maior conteúdo de  $Na^+$  e de  $SO_4^{2-}$  e menor teor de água do que a shigaita (WITZKE, 1995; MILLS et al., 2012).

#### 2.1.2.3 Motukoreaita ( $Mg^{2+}$ )

A motukoreaita é um mineral que foi descoberto inicialmente em Motukorea, uma pequena ilha da Nova Zelândia (RODGERS et al., 1977). Esse mineral é composto por magnésio, alumínio, sulfato e sódio, com estrutura similar à shigaita, apresentando a fórmula  $[Mg_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na(H_2O)_6].6H_2O$  com os parâmetros de  $a=9,172$  Å e  $c=33,51$  Å.

A estrutura química de todos esses minerais não é exatamente uma novidade, uma vez que foram relatados na literatura e todos eles são isoestruturais e possuem a mesma fórmula geral, diferindo somente nos metais divalentes. No entanto, apenas recentemente, os análogos a esses minerais foram sintetizados, incluindo também outros elementos da série como  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  (SOTILES et al., 2019a, 2019b; 2019c; SOTILES; WYPYCH, 2019). Além disso, devido à versatilidade das composições, outros metais alcalinos além do  $Na^+$  também foram trocados como  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  e  $Ag^+$  (GOMEZ; SOTILES; WYPYCH, 2020; SOTILES; WYPYCH, 2020), caracterizando essa classe de materiais como trocadores catiônicos. O sulfato também foi trocado por  $HPO_4^{2-}$  e o metal alcalino foi mantido o mesmo ou não, indicando também que essa classe de material também pode trocar ânions, cátions ou até ambos

simultaneamente, fato que não ocorre nos HDL tradicionais (GOMEZ; SOTILES; WYPYCH, 2020).

Devido as propriedades versáteis dos HDL, uma variedade de trabalhos têm investigado o armazenamento e a liberação sustentada das substâncias intercaladas no seu espaço interlamelar ou imobilizados nas suas superfícies, como os fármacos anti-inflamatórios (GORDIJO et al., 2005), drogas no tratamento do câncer (TYNER; SCHIFFMAN; GIANNELIS, 2004), reguladores de crescimento vegetal (HASHIM et al., 2014), metaloporfirinas para uso em terapia fotodinâmica (NAKAYAMA; WADA; TSUHAKO, 2004), aminoácidos, moléculas de DNA na terapia genética (NAKAYAMA; HATAKEYAMA; TSUHAKO, 2010), somente para citar alguns exemplos. Além disso recentemente aplicações na formulação de emulsões de Pickering foram relatadas com os HDL chamados tradicionais (ZHANG; ZHANG; SUN, 2015; ZHANG et al., 2018). Por outro lado, os novos HDL recém-sintetizado podem trocar cátions e/ou ânions (SOTILES et al., 2019a, 2019b; SOTILES; WYPYCH, 2019) possibilitando novas composições estruturais com diferentes propriedades que podem contribuir ativamente para a estabilização das emulsões.

## 2.2 EMULSÕES

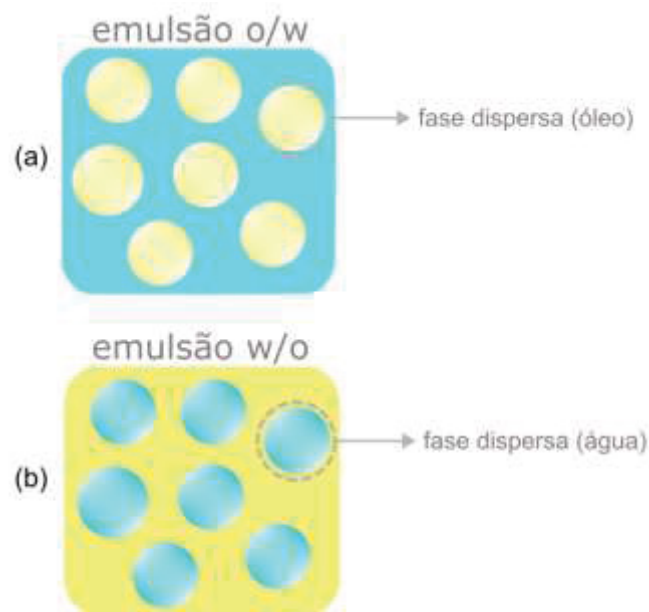
### 2.2.1 Emulsões convencionais

Emulsões são dispersões coloidais fluídas, compostas por uma fase líquida dispersa e uma fase líquida contínua, conforme definido pela IUPAC (PAC, 1972). Algumas dispersões coloidais são termodinamicamente estáveis e são formadas espontaneamente, enquanto outras necessitam do emprego de processos que as tornem estáveis, como homogeneização, aquecimento, arrefecimento ou até congelamento (LEAL-CALDERÓN, 2007; MCCLEMENTS, 2005).

As emulsões convencionais compostas de óleo e água são frequentemente encontradas na indústria cosmética, alimentícia, agrícola, tintas, revestimentos, farmacêutica, sendo ainda explorados na área petrolífera. Na indústria cosmética geralmente apresentam benefícios funcionais, que podem variar desde a limpeza, proteção da pele contra a luz UV, prevenção da perda de água e administração de medicamentos às camadas internas da pele (KILPATRICK, 2012; AZIZOGLU et al. 2017). Em vista disso, torna-se necessário investigar seus comportamentos em termos moleculares e interfaciais. A característica específica desejada para uma emulsão depende do tipo e da concentração adequadas dos materiais a serem usados (óleo, água, emulsificante, estabilizante, ácidos, bases, minerais etc.) (MCCLEMENTS, 2005).

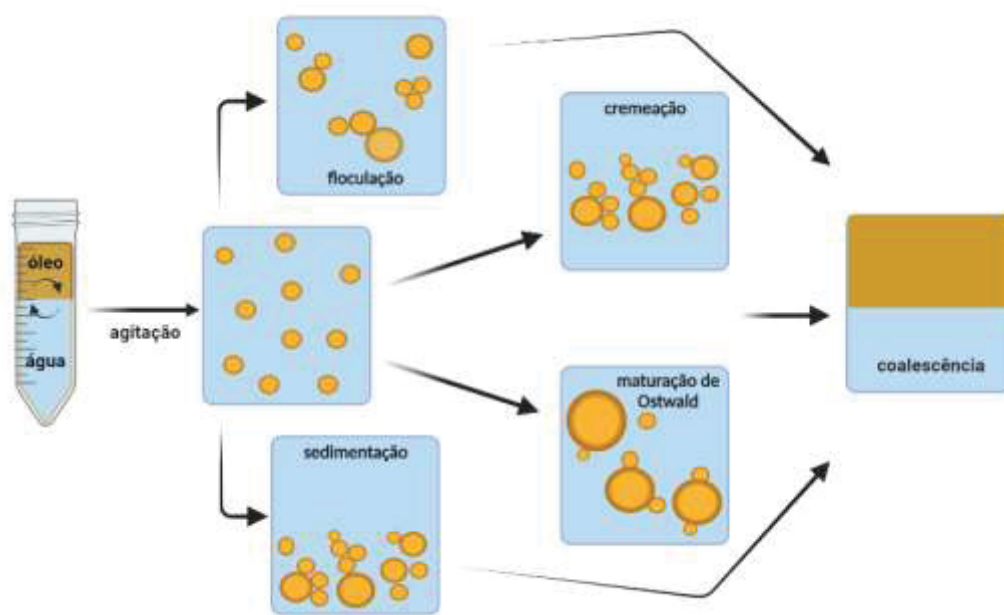
Uma emulsão é constituída a partir de dois componentes imiscíveis, de modo que uma fase do componente é dispersa em outra fase, chamada de fase contínua. Os dois exemplos clássicos de emulsão são as emulsões do tipo água em óleo (w/o, em que a água é a fase dispersa) e do tipo óleo em água (o/w, em que a água é a fase dispersa) (Fig. 6). Como as emulsões são termodinamicamente instáveis e há uma heterogeneidade no meio, associada à energia livre interfacial de mistura positiva, observa-se uma separação de fases em função do tempo (BRUN et al., 2011).

FIGURA 6: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA EMULSÃO (a) ÓLEO EM ÁGUA; (b) ÁGUA EM ÓLEO. AS CORES REPRESENTAM: AMARELO (ÓLEO) E AZUL (ÁGUA). (ADAPTADO DE BRUN et al. 2011)



A desestabilização de uma emulsão pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos. Os principais listados são a separação por coalescência (o desaparecimento do limite entre duas partículas - geralmente gotículas ou bolhas- em contato, seguido por mudanças de forma levando a uma redução da área de superfície total, ou seja, o sistema se separa em fases de óleo e água), floculação (agregação das gotículas, mas mantendo a interface íntegra), a cremação e a sedimentação (ambos ocorrem devido às diferentes densidades de ambas as fases e estão associadas à ação da gravidade sobre a emulsão) e a maturação de Ostwald (gotículas maiores crescem às custas das gotículas menores, resultando na diminuição da pressão interna associado à redução da área superficial/interfacial) (TCHOLAKOVA et al., 2006), como ilustrado na Figura 7.

FIGURA 7: ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE FASE EM EMULSÕES (ADAPTADO DE HU et al., 2017).



Vários métodos de estabilização de emulsões foram desenvolvidos a fim de alterar as propriedades interfaciais do sistema. Surfactantes ou agentes tensoativos, polímeros neutros e polieletrólitos são exemplos tradicionais de materiais usados como emulsificantes, pois promovem a diminuição da tensão interfacial entre as fases imiscíveis, reduzindo assim a energia livre interfacial (TADROS, 2013). As emulsões podem ser estabilizadas, termodinamicamente e cineticamente, pela adição de tensoativos moleculares que se adsorvem à interface óleo/água e inibem a fusão das gotículas em colisão. Entretanto, demonstrou-se que partículas sólidas adsorvidas a interface também podem estabilizar emulsões, as quais são chamadas por emulsões de Pickering (BINKS; HOROZOV, 2008; PICKERING, 1907).

### 2.2.2 Emulsões não convencionais

Algumas emulsões não convencionais ainda não são encontradas em produtos comerciais, embora possam ter composições diferentes que estão associadas a muitas propriedades atraentes. Por exemplo, emulsões água em água (w/w) são compostas por dois polímeros solúveis em água e que são termodinamicamente incompatíveis entre si, possuindo a vantagem intrínseca de serem formulações isentas de óleo (DICKINSON, 2019). Por outro lado, existem as interfaces líquido-líquido não-aquosas que podem ser emulsões compostas de um óleo e um solvente polar, conhecidas como emulsões anidras, além das emulsões

verdadeiramente compostas por dois óleos (o/o). No caso das emulsões anidras, o óleo apolar é misturado com um solvente polar não aquoso associado a uma alta constante dielétrica, enquanto as emulsões o/o requerem dois óleos apolares imiscíveis com baixa permissividade dielétrica (FERNANDEZ-RODRIGUEZ et. al., 2017; BINKS e TYOWUA, 2016). Outra classe de emulsões não convencionais são as emulsões múltiplas, podendo apresentar diferentes morfologias como óleo-em-água-em-óleo (o/w/o), água-em-óleo-em-água (w/o/w), ou ainda sistemas menos comuns, como óleo-em-óleo-em-água (o/o/w).

Essas emulsões não convencionais são sistemas interessantes para muitas aplicações onde a presença de um tipo de solvente deve ser evitada ou controlada. Alguns avanços foram relatados recentemente, a partir do desenvolvimento de microcápsulas contendo nutrientes/ativos, revestimentos superhidrofóbicos e liberação controlada de drogas com potencial aplicação na indústria farmacêutica e alimentícia (ALBERT et al., 2019).

### 2.2.3 Emulsificação

A formação das emulsões geralmente depende da agitação vigorosa dos seus componentes (água, óleo, fases aquosas ou não aquosas incompatíveis), e considerando que a separação de fase tende a evoluir com o tempo, gerando emulsões termodinamicamente instáveis (KABALNOV, 1998). A incompatibilidade termodinâmica entre as duas fases imiscíveis pode ser expressa pela equação de Gibbs (COSGROVE, 2009), por meio da energia livre de Gibbs para um sistema antes e depois do processo de emulsificação (Equação 1).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

A partir da equação pode-se notar que a energia livre da mistura de emulsão  $\Delta G_{mix}$  é sempre positiva. Dessa forma, o termo correspondente à tensão interfacial ( $\gamma$ ) multiplicado pela energia interfacial ( $A$ ) entre as duas fases sempre aumenta após homogeneização ( $\gamma\Delta A_{mix} \approx \Delta H_{mix}$ ) (COSGROVE, 2009; SARKER, 2013). O termo entrópico ( $-T\Delta S_{mix}$ ) é sempre negativo, pois após a formação da emulsão aumenta-se o número de estados possíveis. Normalmente, o termo  $-T\Delta S_{mix}$  pode ser desprezado quando comparado ao termo entálpico, que é muito maior devido ao aumento da energia interfacial com a formação das gotas (MCCLEMENTS, 2016).

Termodinamicamente, a excessão das microemulsões, todas as demais emulsões são instáveis, sendo mantidas em um estado de metaestabilidade a partir de aspectos cinéticos, pois

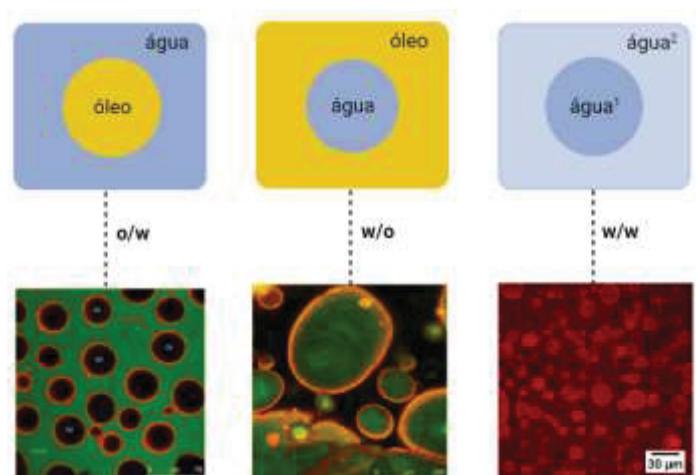


embora em um ponto as emulsões separem as fases, elas podem apresentar estabilidade por um intervalo de tempo razoável – que pode ser meses ou anos – permitindo que as emulsões estejam presentes na indústria cosmética com um prazo aceitável de validade dos produtos. Uma forma de evitar alguns processos de desestabilização seria usar sistemas em que micro ou nanopartículas se adsorvam fortemente na interface das gotículas da fase dispersa, conhecida como efeito Pickering, que serão discutidos mais adiante.

#### 2.2.4 Emulsões de Pickering

As emulsões de Pickering são aquelas estabilizadas por partículas ao invés de um surfactante e podem ser do tipo w/o, o/w, o/o, w/w ou múltiplas, conforme representado nas Figura 8 (BINKS; HOROZOV, 2008; PICKERING, 1907). Essas emulsões podem ser estáveis por longos períodos de tempo, uma vez que a adsorção de partículas na interface pode ser irreversível, adicionando uma estabilidade de longo prazo contra os mecanismos de separação de fases (TAN e MCCLEMENTS, 2021).

FIGURA 8: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES DE PICKERING O/W (AMARAL et al., 2020), W/O (SIEBEN et al., 2021) E W/W (HAZT et al., 2020).

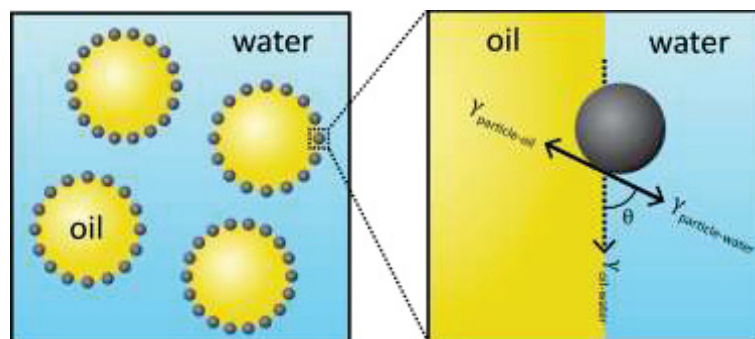


Tais emulsões estabilizadas por partículas estão documentadas desde o início do século XX, mas ainda têm sido pouco exploradas. W. Haynes em 1860 e os irmãos Bessel em 1877 foram pioneiros no estudo de partículas sólidas como potenciais estabilizadores de interface. Em 1903 Ramsden também observou a separação de sólidos nas superfícies de suspensões. Spencer U. Pickering (1907) após seus estudos relatou emulsões formadas a partir de água, óleo mineral e minerais presentes no calcário, resultando na atribuição de seu sobrenome para as

emulsões Pickering (RAMSDEN, 1903; PICKERING, 1903). Finkle et al. (1923) estudaram a capacidade de uma partícula sólida aderir na interface de dois líquidos imiscíveis e propuseram que esta partícula tem um grau de molhabilidade entre os dois líquidos e um ângulo de contato finito entre sua superfície e a interface.

A afinidade relativa das partículas que estabilizam as emulsões de Pickering são equivalentes ao balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), usados para surfactantes (GRIFFIN, 1949). Geralmente, o tipo de emulsão está diretamente relacionado ao valor de ângulo de contato  $\theta$  conforme apresentado na Figura 9 ( $\theta < 90^\circ$ , as partículas são hidrofílicas, estabilizando emulsões do tipo o/w,  $\theta > 90^\circ$ , as partículas são hidrofóbicas, estabilizando emulsões do tipo w/o, entretanto, em muitos casos essa regra não é seguida (AVEYARD; BINKS; CLINT, 2003). Quando os valores de  $\theta$  são iguais a  $90^\circ$  (ou valores muito próximos) ocorre a formação de emulsões duplas, devido a capacidade das partículas adsorverem em ambas as interfaces (o/w e w/o) (BINKS et al., 2010).

FIGURA 9: ILUSTRAÇÃO DE UMA PARTÍCULA ESFÉRICA NA INTERFACE ÓLEO EM ÁGUA E O ÂNGULO DE CONTATO ASSOCIADO ÀS TRÊS TENSÕES SUPERFICIAIS (HAZT et al., 2022).



Considerando o sistema convencional (Fig. 9) contendo óleo e água, a molhabilidade dependerá de como as partículas se projetam contra esses líquidos, ou seja, quando a partícula for molhada preferencialmente pela fase aquosa, o ângulo  $\theta$  deve situar-se entre  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , o que aumenta as chances de formação de uma emulsão o/w. Se o valor de  $\theta$  estiver entre  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , a partícula é molhada pela fase oleosa, favorecendo a formação de uma emulsão de w/o (BINKS e HOROZOV, 2006; FINKLE et al., 1923).

O ângulo  $\theta$  também se relaciona com as três tensões superficiais que ocorrem no sistema, quando se considera uma partícula sólida esférica na interface entre a água e o óleo, por exemplo. Esses parâmetros podem ser relacionados usando a equação de Young (Equação 2),

na qual  $\gamma_{w/o}$  é a tensão interfacial entre as fases, e  $\gamma_{P/w}$  e  $\gamma_{P/o}$  são as tensões interfaciais da partícula sólida com as fases água ou óleo, respectivamente.

$$\gamma_{w/o} \cos \theta = \gamma_{P/w} - \gamma_{P/o} \quad (2)$$

A estabilidade física observada em muitas emulsões estabilizadas por partículas pode ser explicada pela redução da energia livre interfacial que ocorre quando partículas esféricas são aderidas à superfície das gotículas da fase dispersa. A energia mínima necessária para desorver uma partícula esférica da interface é representada por  $\Delta_{des}G$  (Equação 3).

$$\Delta_{des}G = \pi R^2 \gamma_{o/w} (1 \pm |\cos \theta|)^2 \quad (3)$$

O valor de  $\Delta_{des}G$  está relacionado ao quadrado do raio R das gotas, à tensão interfacial entre as fases  $\gamma_{o/w}$  e também ao valor de  $\theta$ , que é o ângulo que a partícula faz com a interface mais polar (a aquosa, para sistemas formado por óleo e água) (NGAI e BON, 2015).

A equação fornece informações sobre a redução da área interfacial exposta observada para sistemas emulsionados. Por exemplo, da equação pode-se inferir que o valor de energia para a desorção de uma partícula hidrofílica da interface para a fase oleosa é maior do que para a desorção para a aquosa.

Dependendo da morfologia da partícula, as propriedades das emulsões podem ser moduladas, ou seja, a forma específica das partículas governa seu comportamento na interface entre dois líquidos, modulando sua capacidade de estabilizar a emulsão (NALLAMILLI E BASAVARAJ, 2017; SILVA et al., 2018). Nas seções seguintes, descreveremos os diferentes parâmetros como: razão entre a fase oleosa e a fase aquosa; concentração e a carga da partícula; bem como o tamanho e forma da partícula podem influenciar as propriedades de molhabilidade das partículas e, conseqüentemente, a emulsão obtida e sua estabilidade. Embora esses parâmetros permitam o ajuste das propriedades e características da emulsão, avaliar cada parâmetro e sua contribuição separadamente é complicado.

#### 2.2.4.1 Razão entre as fases

Com relação à razão da fase oleosa e fase aquosa, e a sua composição, o tipo de óleo usado na emulsificação está diretamente relacionado com as tensões interfaciais ( $\gamma_{w/o}$  ou  $\gamma_{o/w}$ ),

dessa forma, a escolha e a natureza do óleo pode afetar diretamente os valores do ângulo de contato  $\theta$  (FOURNIER; FRADETTE; TANGUY, 2009; TSABET; FRADETTE, 2015a). Os estudos dirigidos por Binks e Lumsdon (2000), mostraram que a polaridade do óleo pode alterar o tipo da emulsão formada. Eles observaram que a estabilização de emulsão usando nanopartículas de sílica foi modificada trocando apenas a fase oleosa, quando foram usados óleos não polares na formulação, o tipo de emulsão formada foi de o/w e quando foram usados óleos mais polares a emulsão foi do tipo w/o.

Outro fator que pode influenciar a estabilidade das emulsões de Pickering é a viscosidade da fase oleosa. Os estudos conduzidos por Fournier et al. (2009), demonstraram que o volume emulsionado aumentava quando a viscosidade do óleo diminuía para uma concentração fixa de nanopartículas de ferro e para um mesmo tempo de emulsificação. Dessa forma, a viscosidade do óleo pode ser um fator limitante para a adesão das partículas na interface óleo/água, pois diminui a taxa de difusão e adsorção das partículas, principalmente quando a fase oleosa é a fase contínua.

A proporção da fase oleosa e fase aquosa também pode afetar o tamanho da gota e o tipo de emulsão formada. He et al. (2013) observaram que o tamanho das gotículas da emulsão aumentava à medida que aumentava a fração oleosa, com uma concentração constante de partículas de óxido de grafeno. Assim, um aumento no volume da fase dispersa pode levar a uma diminuição da área interfacial e conseqüentemente, um aumento no tamanho da gotícula. Adicionalmente, quando as partículas são previamente dispersas na fase aquosa pode ocorrer a formação de emulsão do tipo o/w, caso contrário, quando dispersas na fase oleosa, emulsões do tipo w/o são preferidas (BINKS, LUMSDON, 2000).

#### 2.2.4.2 Concentração de partículas

A correlação entre a concentração de partículas e o tamanho das gotículas é discutida em diversos trabalhos (FRELICHOWSKA; BOLZINGER; CHEVALIER, 2010; HE et al., 2013; NGAI; BEHRENS; AUWETER, 2005; RIDEL et al., 2016).

Em concentrações baixas de partículas, é observada uma alta instabilidade, gerada pela quantidade muito pequena de partículas recobrando a gotícula e conseqüentemente, as gotículas coalescem antes mesmo das partículas conseguirem estabilizá-las (JUÁREZ; WHITBY, 2012).

Em concentrações médias de partículas, a área da interface formada é um pouco maior do que aquela que a quantidade de partículas é capaz de estabilizar. Dessa forma, ocorre a coalescência das gotículas até o ponto que as gotículas estejam suficientemente cobertas.

Também existe o fenômeno de coalescência limitada, obtido quando o tamanho de gotícula pode ser controlado pela concentração de partículas no meio, dessa forma o tamanho das gotículas diminui à medida que a concentração de partículas aumenta (ARDITTY et al., 2003). Nesse caso, as emulsões apresentam uma distribuição homogênea do tamanho das gotículas que está relacionado à massa de partículas e à cobertura das gotículas.

Em altas concentrações de partículas existe um grande excesso das mesmas, quando comparado com a área interfacial da gotícula, resultado na estabilização rápida das gotículas durante o processo de emulsificação, o que pode causar a formação heterogênea das gotículas ou também pode ocorrer a formação de uma rede de partículas na fase contínua do sistema, resultando na formação de gotículas homogêneas, que pode melhorar a sua estabilidade (DESTRIBATS et al., 2014).

#### 2.2.4.3 Cargas superficiais

A estabilidade das emulsões de Pickering também é influenciada pela carga superficial da partícula. Ridel et al. (2016) observaram uma melhora na estabilidade das emulsões com a diminuição da carga superficial. Eles também notaram que a estabilização foi melhor com a diminuição na densidade da carga superficial da partícula do que quando aumentando a força iônica do meio. Além disso, as repulsões eletrostáticas entre partículas e gotículas induzem uma taxa lenta de adsorção de partículas e, conseqüentemente, baixa estabilidade das emulsões.

As cargas das partículas podem ser moduladas pela modificação do pH do meio ou na concentração de sal, e dessa forma, muitos estudos correlacionando esses parâmetros são usados para avaliar a estabilidade das emulsões de Pickering. Outro parâmetro relacionado à mudança no pH são as emulsões sensíveis ao estímulo (NGAI; BEHRENS; AUWETER, 2005), ou seja, as partículas respondem ao pH através de estímulos, induzindo mudanças significativas nas propriedades e na estabilidade da emulsão.

#### 2.2.4.4 Morfologia das partículas de Pickering

A estabilidade das emulsões de Pickering pode ser alcançada utilizando-se partículas com raio maior que 10 nm, pois sua energia de ligação é uma ordem de magnitude maior que a energia cinética das partículas ( $\sim k_B T$ ) a temperatura ambiente. Assim, é bem conhecido que partículas coloidais (dimensões entre 10 nm a 1  $\mu$ m) têm a tendência de se aderir a uma interface óleo em água e, por consequência, reduzir a energia livre interfacial e criar uma estabilidade cinética (BINKS e HOROZOV, 2008; PICKERING, 1907).

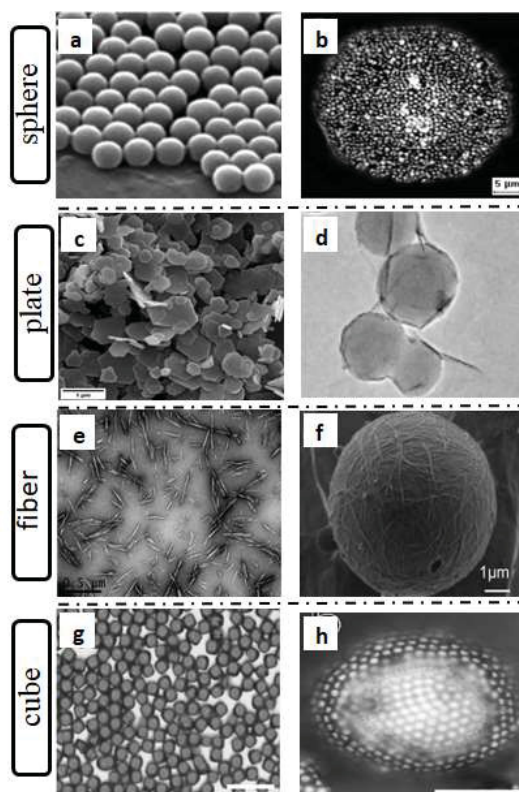
Usualmente, as partículas pequenas devem possuir uma ordem de grandeza menor que o diâmetro da gota, permitindo uma estabilização eficiente das emulsões (GUPTA; ROUSSEAU, 2012). Quando as partículas maiores/similares ao tamanho da gotícula são introduzidas no processo de emulsificação, apenas as partículas menores participam efetivamente na estabilização da gotícula e as maiores sedimentam (HE et al., 2013). A estabilidade da emulsão e o tamanho da gotícula também dependem do tamanho das partículas, ou seja, o tamanho da gotícula tende a aumentar à medida que aumenta o tamanho da partícula e quanto maior o tamanho dessa partícula maior será a energia de desorção da interface óleo/água.

Existem várias partículas usadas na estabilização de emulsões de Pickering, no entanto, os estudos iniciais de Pickering foram realizados com partículas esféricas, e desde então, partículas com morfologias variadas vem sendo estudadas e seu uso dependerá da aplicação (FOLTER et al., 2014). Conforme mostrado na Figura 10, as partículas podem adotar, por exemplo, morfologia esférica (Fig. 10a), a mais comum entre as partículas, morfologia na forma de placas (aqui são incluídas as partículas de HDL utilizadas nessa trabalho) (Fig. 10c), na forma de fibras ou nanocristais (Fig. 10e), ou na forma de cubos (Fig. 10g).

A morfologia das partículas pode induzir mudanças no tipo de emulsão formada, bem como interações entre partículas como estéricas e eletrostáticas, apresentando diferentes mecanismos de adsorção às partículas rígidas (DESHMUKH et al., 2015), impactando diretamente na estabilidade das emulsões. Os mecanismos de estabilização para as partículas não esféricas ainda não são bem elucidados e a energia de adsorção dessas partículas são mais complexas quando comparadas às partículas esféricas (VIGNATI et al., 2003). Além disso, a estabilidade da emulsão pode ser afetada pelo modo como essas partículas adsorvem e se organizam na interface.

As emulsões de Pickering também podem ser estabilizadas com materiais bidimensionais (2D), que são partículas na forma de placas ou discos, que são materiais considerados anisotrópicos (HE et al., 2013). A equação teórica para a energia ( $\Delta_{des}G$ ) (visto na seção 2.2.4) pode ser adaptada para essa morfologia de partículas, uma vez que possuem uma razão de aspecto mais alta que outras morfologias. Nesse caso, mais dois parâmetros  $a$  e  $b$  aparecem na equação, sendo constantes positivas relacionadas à geometria da partícula, onde  $a$  é o valor do maior e  $b$  o menor valor do comprimento do meio eixo da partícula (BINKS e HOROZOV, 2006; MACHADO et al., 2019).

FIGURA 10: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) PARA DIFERENTES MORFOLOGIAS DE PARTÍCULAS E IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (CRIO-TEM) DE PARTÍCULAS NA INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO. (a,b) MORFOLOGIA TIPO ESFERA (VIGNATI et al., 2003), (c,d) MORFOLOGIA TIPO PLACA (AMARAL et al., 2020)(GUILLOT et al., 2009), (e,f) FIBRA MORFOLOGIA TIPO CUBO (KALASHNIKOVA et al., 2013) E (g,h) MORFOLOGIA TIPO CUBO (FOLTER et al., 2014).



Assim, partículas em forma de placas ou discos devem ser mais aderentes do que partículas esféricas à interface óleo-água, e a forma de placa (simetria circular) tornaria o termo  $\Delta_{des}G$  maior por causa da área de contato. Dadas essas propriedades específicas de partículas semelhantes a placas, incluindo argilominerais, óxido de grafeno (GO) (HE et al., 2013; ZHU et al., 2020), materiais lamelares foram identificados como bons candidatos para a estabilização interfacial líquido-líquido e seu desempenho como agentes emulsificantes está sendo recentemente explorado (CREIGHTON et al., 2014).

Guillot et ai. (2009) relataram emulsões estabilizadas por partículas de argilominerais (montmorilonita e laponita). Ou autores prepararam um sistema emulsificado contendo diferentes teores de óleo na fase dispersa (trioleato de glicerol, R-(+)-limoneno e estireno) e água na fase contínua. A possibilidade de emulsificação utilizando nanopartículas lamelares de argilominerais na estabilização de gotículas de óleo foi avaliada variando o teor de fase interna e a concentração de partículas. Uma possível visualização por imagem de microscopia de

transmissão das gotas seccionadas mostrou a existência de uma estrutura interna dessas partículas. Reger et al. (2012) utilizaram uma mistura de partículas de laponita e surfactantes para formar uma emulsão de Pickering gelificada. A formação do gel ocorreu devido à maior área superficial do material lamelar, possibilitando o recobrimento de moléculas anfifílicas naquela superfície e uma maior atração entre as gotículas.

Além disso, Silva et al. (2018) investigaram a interação da caulinita na estabilização de emulsões contendo óleo de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*). Os autores observaram que o caráter hidrofóbico do grupo siloxano das folhas das lamelas da caulinita favoreceu a capacidade de adsorção na interface óleo-água e que as emulsões se estabilizaram por mais de 7 dias e a presença de ácidos graxos no óleo da castanha causou a formação de uma emulsão. Recentemente, Sieben et al. (2022) avaliou emulsões de Pickering o/w estabilizado pelo sinergismo entre caulinita e ácido oleico (*in situ* ou hidrofobizada). Esses sistemas produziram emulsões mais estáveis que as emulsões preparadas com caulinita pura, possuindo uma maior proporção de volume emulsionado, uma diminuição da tensão interfacial e tamanhos de gotas menores.

Diferente de todos os estudos aqui citados com argilominerais, Tawfeek et al., (2014) apresentaram a formulação de emulsão o/o simples. Uma combinação de partículas de caulinita natural e surfactante Noigen RN10 foi preparada como estabilizadores de emulsão. A emulsão não aquosa foi preparada sob diferentes condições e variados óleos polares como óleo de rícino, formamida e glicerina e óleos não polares como silicone e óleo de parafina líquido. Para o sistema de parafina e óleo de formamida, foram obtidas emulsões não estáveis em todas as medidas necessárias, por outro lado, com a adição do tensoativo ao sistema, a estabilidade foi alcançada. Os autores sugeriram que, dependendo da fase oleosa, o uso de surfactante nas partículas de caulinita aumenta a molhabilidade das partículas e formam emulsões estáveis.

Com base no apresentado, o objetivo deste trabalho é determinar pela primeira vez o efeito das partículas de HDL intercalado com sulfato e também por cátions alcalinos hidratados, na estabilização de emulsões em diferentes sistemas e investigar as suas propriedades químicas e físicas.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons sulfato e metais alcalinos na estabilização de emulsões de Pickering.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar HDL com composições  $A(H_2O)_6[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{+2} = Mn$  - Shigaita;  $Zn$  - Natroglaucocerinita;  $Mg$  - Motukoreaita), onde  $A = Na^+, K^+$ .
2. Caracterizar os HDL por difração de raios X (DRX), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura, acoplada a sonda de espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP/EOS).
3. Produzir emulsões do tipo o/w e w/o, utilizando vaselina e água ultrapura, em diferentes frações de fase oleosa (0,3-0,7), e avaliar a estabilização das emulsões com as partículas em concentrações de 0,01 a 1,0% m/m.
4. Produzir emulsões do tipo o/o, utilizando óleo de silicone e óleo de mamona, em diferentes frações de óleo de silicone (0,3-0,7), e avaliar a estabilização das emulsões com as partículas em concentrações de 0,1 a 1,0% m/m.
5. Analisar as emulsões de Pickering em função do tempo, macroscopicamente (fotografia das emulsões) e microscopicamente (microscopia óptica e microscopia confocal de varredura a laser).
6. Analisar as propriedades interfaciais das partículas em interfaces óleo/água, água/óleo e óleo/óleo por tensiometria e ângulo de contato.
7. Propor potenciais aplicações para a emulsões de Pickering estabilizadas pelos HDL.

As novas partículas de HDL foram selecionadas como bons agentes emulsificantes devido à sua morfologia lamelar e às suas propriedades como dimensões submicrométricas ao longo dos planos das placas e nanométricas ao longo do empilhamento das lamelas, capacidade fácil de troca de íons e modulação de molhabilidade.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1, com as respectivas informações de marcas e purezas. Todos os produtos químicos usados neste trabalho foram de grau analítico e sem qualquer tratamento prévio.

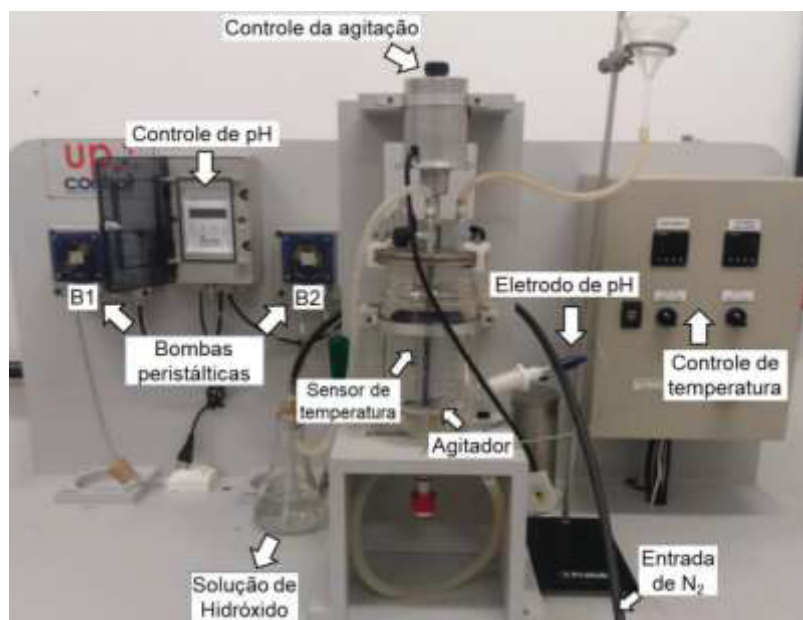
TABELA 1: REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS E EMULSÕES.

Reagente	Marca	Pureza
HNO <sub>3</sub>	Alphatec	65%
NaCl	Reatec	99,85%
KOH	Dinâmica	85%
NaOH	Reatec	99%
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	Reatec	98-102%
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Synth	98-102%
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Alphatec	98-101%
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Reatec	98,50%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Neon	99,90%
Óleo de mamona	Farmanil Quima	-
Óleo de silicone	Êxodo científica	-
Óleo de vaselina	Alphatec	-
Octadeciltrimetoxissilano	Sigma Aldrich	90%

Para as sínteses e preparação das emulsões, foi utilizada água ultrapura obtida em sistema Milli-Q (18,2 MΩ.cm, 25 °C, Millipore) decarbonatada, sendo doravante denominada de água ultrapura. O processo de decarbonatação foi realizado pela ebulição da água, seguido de resfriamento com borbulhamento constante de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Para as sínteses dos HDL, foi utilizado um reator com controle de pH (UpControl- Engenharia de Processos e Controle Digital LTDA-15145) e com controlador de temperatura (Novus N1030), especialmente desenhado para essas sínteses (Figura 11).

FIGURA 11: REATOR UP CONTROL COM CONTROLE DE pH E TEMPERATURA, UTILIZADO NAS SÍNTESES (SOTILES, 2021).



## 4.2 PREPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS

### 4.2.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares

Os compostos equivalentes aos minerais shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita, todos intercalados com íons sulfato e cátions sódio ou potássio foram sintetizados pelo método co-precipitação em pH crescente (SOTILES et al., 2019a). Como o pH deve contemplar a co-precipitação do HDL e não dos seus hidróxidos isolados, além de ser determinante para a qualidade da sua estrutura, o pH ótimo para preparar os HDL foi investigado por um estudo prévio. Sais de  $M^{2+}SO_4$  ( $M^{2+} = Mg, Zn, Mn$ ),  $Al_2(SO_4)_3$  e  $A_2SO_4$  ( $A^+ = Na, K$ ) foram pesados e dissolvidos em 100 mL de água ultrapura, com razões molares de 6:3:1 e as soluções transferidas para um reator de vidro (Figura 11), operando a 90 °C, sob fluxo de  $N_2$ . Em seguida, uma solução de 0,5 mol  $L^{-1}$  de NaOH foi lentamente adicionada sobre a solução de sais e após a precipitação, os materiais foram mantidos a 90 °C por 120 h em erlenmeyers fechados para a maturação dos cristais. Em seguida os sólidos foram separados por centrifugação à 4000 rpm, lavados três vezes com água ultrapura após redispersão por alguns segundos em um banho de ultrassom, e mantidos sob dispersão à temperatura de 5 °C. As concentrações usadas foram detalhadas na Tabela 2. Espera-se que todos materiais sintetizados ( $HDL M^{+2}/Al = S-K/SO_4$

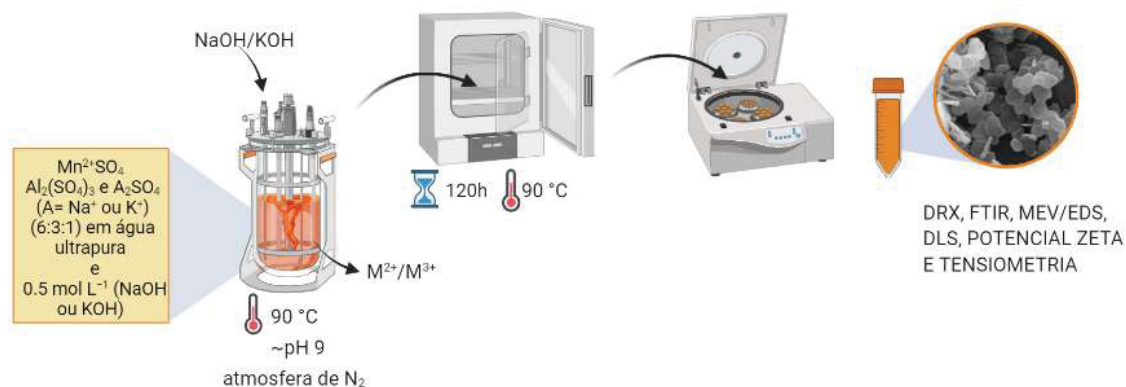
ou S-Na/SO<sub>4</sub> - shigaita; N-Na/SO<sub>4</sub> - natroglaucocerinita; M-Na/SO<sub>4</sub> - motukoreaita), apresentem composição A(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>[M<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O, como recentemente reportado por nosso grupo de pesquisas (SOTILES et al. 2019a; SOTILES; WYPYCH, 2019). É importante enfatizar que somente os compostos contendo sódio foram até o momento identificados na natureza, os demais foram sintetizados em laboratório.

TABELA 2: CONCENTRAÇÕES MOLARES, pH INICIAL E FINAL DURANTE A SÍNTESE DO HDL.

HDL	M <sup>2+</sup> /Al	M <sup>2+</sup> SO <sub>4</sub> mol L <sup>-1</sup>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> mol L <sup>-1</sup>	A <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) mol L <sup>-1</sup>	pH inicial	pH final
N-Na/SO <sub>4</sub>	Zn	0,24	0,06	0,02	3,42	9,58
M-Na/SO <sub>4</sub>	Mg	0,31	0,07	0,02	3,53	9,01
S-Na/SO <sub>4</sub>	Mn	0,26	0,05	0,02	3,27	9,04
S-K/SO <sub>4</sub>	Mn	0,25	0,06	0,02	3,35	9,05

\* M<sup>2+</sup> = Zn, Mg e Mn; shigaita = S-K/SO<sub>4</sub> ou S-Na/SO<sub>4</sub>; natroglaucocerinita = N-Na/SO<sub>4</sub>; motukoreaita = M-Na/SO<sub>4</sub>.

FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAR AS PARTÍCULAS DE HDL M<sup>2+</sup>/Al = S-K/SO<sub>4</sub> ou S-Na/SO<sub>4</sub> - SHIGAITA; N-Na/SO<sub>4</sub> - NATROGLAUCOCERINITA; M-Na/SO<sub>4</sub> - MOTUKOREAITA.



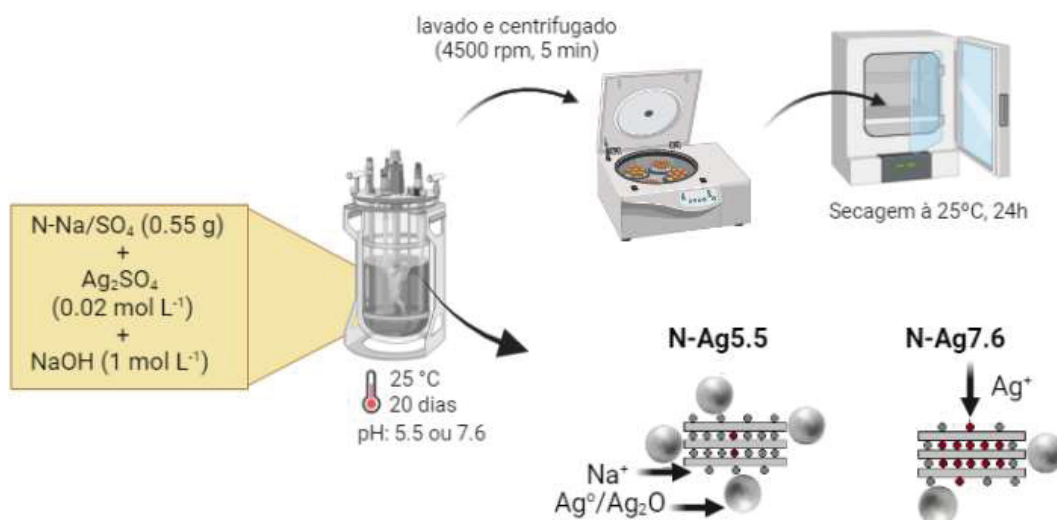
#### 4.2.2 Síntese de troca catiônica das partículas de N-Na/SO<sub>4</sub>

As partículas de natroglaucocerinita de sódio com a fórmula [Zn<sup>2+</sup><sub>0.666</sub>Al<sub>0.333</sub>(OH)<sub>2</sub>][Na<sub>0.111</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.666</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.222</sub>].0.666 H<sub>2</sub>O (N-Na/SO<sub>4</sub>) previamente sintetizados por co-precipitação em pH crescente foram submetidas à reação de troca catiônica de sódio por cátions prata para obter Zn<sub>0.666</sub>Al<sub>0.333</sub>(OH)<sub>2</sub>][Na<sub>0.111-x</sub>Ag<sup>+</sup><sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.222</sub>].Ag<sup>0</sup>. As amostras N-Ag5.5 e

N-Ag7.6 foram as mesmas relatadas anteriormente por Sotiles e Wypych (2020), e são nomeadas com os valores de pH usados durante a síntese.

Resumidamente, para a preparação das amostras intercaladas com cátions  $\text{Ag}^+$  e espontaneamente decoradas com nanopartículas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$ , soluções de 100 mL de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) preparadas com água ultrapura contida em dois béqueres foram ajustadas de pH 3,7 a 5,5 e 7,6, respectivamente, usando uma solução de  $\text{NaOH}$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Ao primeiro e segundo béquer, foram adicionados 0,55 g de N-Na/ $\text{SO}_4$ , onde a concentração de  $\text{Ag}^+$  foi 10 vezes o excesso de  $\text{Na}^+$  em N-Na/ $\text{SO}_4$  e as dispersões submetidas à agitação magnética moderada por 20 dias em temperatura ambiente. Em seguida os sólidos foram separados por centrifugação a 4500 rpm (correspondendo a uma força centrífuga de 2125 G) e a solução sobrenadante removida. A amostra foi redispersa em banho ultrassônico em uma nova porção de água ultrapura por alguns segundos e a dispersão leitosa foi novamente centrifugada. O processo de lavagem foi repetido por cinco vezes e finalmente os sólidos foram secados à temperatura ambiente, conforme a Figura 13.

FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAR AS PARTÍCULAS DE N-Ag5.5 E N-Ag7.6.

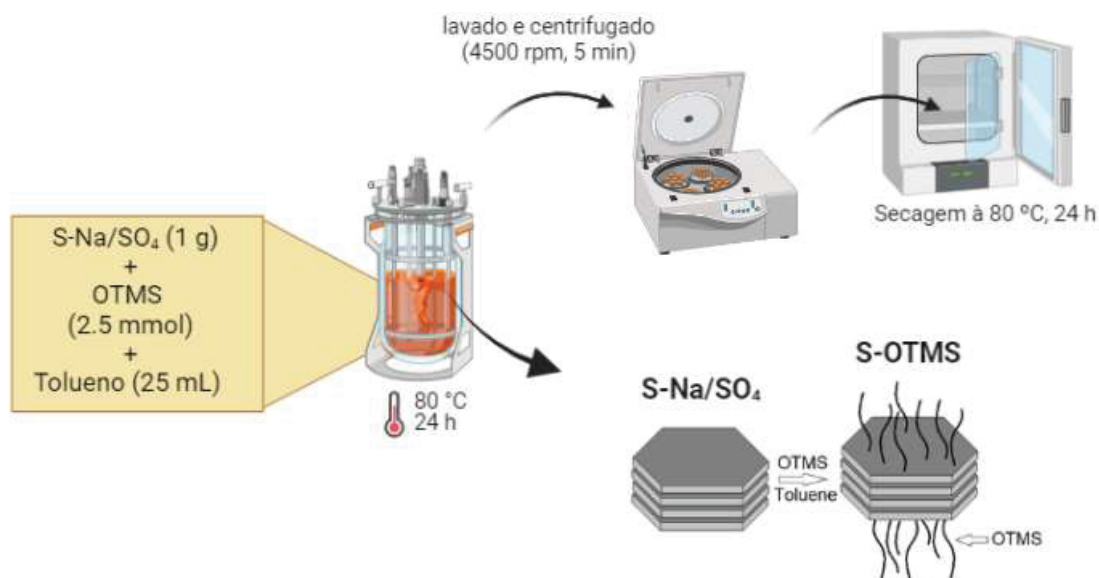


#### 4.2.3 Funcionalização da superfície do HDL S-Na/ $\text{SO}_4$

Aproximadamente, 1 g de S-Na/ $\text{SO}_4$  foi disperso em 25 mL de tolueno e 2,5 mmol de octadeciltrimetoxissilano (OTMS) foram adicionados gota a gota à dispersão, a qual foi mantida em fluxo constante de  $\text{N}_2$ . Após agitação durante 24 h à  $80^\circ\text{C}$ , o material resultante foi lavado

três vezes com tolueno, centrifugado a 4500 rpm (força centrífuga 2125 G, 5 min) e em seguida seco à 80 °C. O material obtido após funcionalização da superfície foi nomeado de S-OTMS, conforme a Figura 14.

FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAR AS PARTÍCULAS DE S-OTMS.



### 4.3 PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES

#### 4.3.1 Emulsões do tipo o/w ou w/o

Foram preparadas emulsões contendo frações volumétricas de óleo de vaselina ( $\Phi_o$ ) ( $\rho=0,87 \text{ g cm}^{-3}$  a 25 °C) em 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e água ultrapura ( $\rho=0,99 \text{ g cm}^{-3}$ ). A quantidade de partícula adicionada foi avaliada nas proporções de: 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% (m/m).

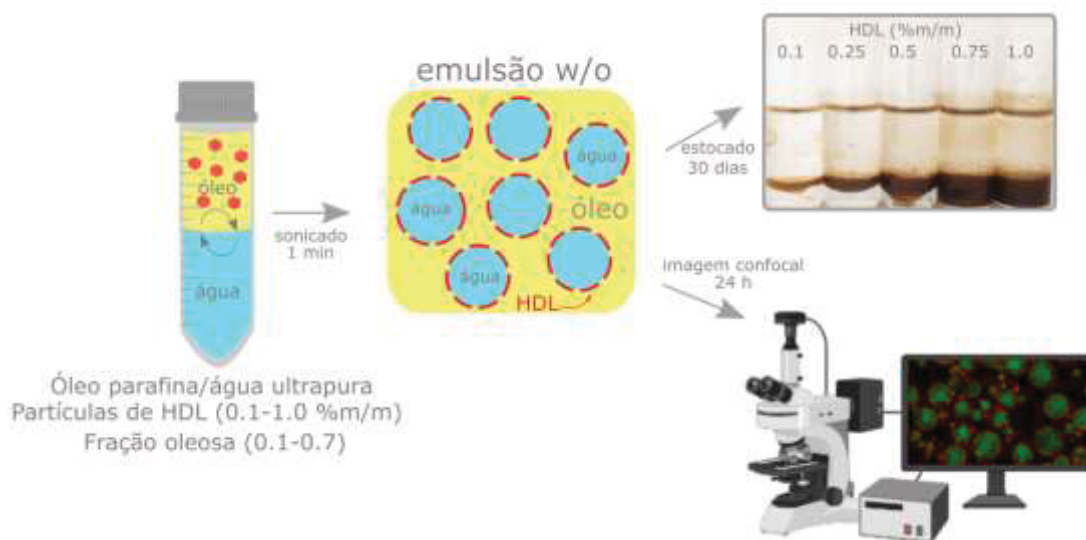
#### 4.3.2 Emulsões do tipo o/o

Foram preparadas emulsões contendo frações volumétricas de óleo de silicone ( $\Phi_s$ ) ( $\rho=0,96 \text{ g cm}^{-3}$ , 25 °C) em 0,3; 0,5; 0,7 e óleo de mamona ( $\rho=0,96 \text{ g cm}^{-3}$ , 25 °C). A quantidade de partícula adicionada foi avaliada nas proporções de: 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% (m/m).

Todas as formulações foram agitadas em um sonicador com sonda (Sonics Vibra Cell; SM0220, Misonix) durante 1 min a 40% de amplitude (750 W e frequência de 20 kHz) e mantidas em temperatura ambiente a 22 °C, como representado na Figura 15. Em seguida, um estudo macroscópico das emulsões preparadas foi realizado através da obtenção de fotografias em função do tempo. A preparação da emulsão foi avaliada por até 30 dias. Além dessa avaliação, a altura do volume emulsionado ( $\Phi_e$ ) e o volume total de óleo foi medida

digitalmente usando o software Image J, comparando cada tubo com o volume total antes da agitação.

FIGURA 15: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA PREPARAR AS EMULSÕES DE PICKERING.



#### 4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

##### 4.4.1 Difração de raios X de pó (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos a partir da deposição das dispersões das amostras sobre porta-amostras de vidro e secos à temperatura ambiente. Após secagem, as medidas foram realizadas usando um difratômetro Shimadzu (modelo XRD-6000) com uma fonte de radiação Cu K $\alpha$  de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, tempo de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo de 0,02 graus. A varredura de ângulos foi de 3 a  $70^\circ$ .

##### 4.4.2 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A determinação quantitativa dos metais presentes nas amostras foi realizada com um espectrômetro Thermo Scientific modelo iCAP 6500 ICP OES (Waltham, Estados Unidos).  $2 \text{ g L}^{-1}$  das partículas de HDL foram dispersos em água ultrapura e sonicados por 1 min (amplitude de 40%). Em seguida, 1 mL da amostra foi dissolvido em 9 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> 1,0% v/v.

Para a quantificação da prata desorvida do material lamelar, 2 mL da amostra inicial sonicada foram centrifugados (10000 rpm por 10 min) e 1 mL do sobrenadante da amostra foi

disperso em 9 mL de água ultrapura para análise. Todos os dados foram coletados em triplicata, tratados com o software Thermo Scientific iTeVa versão 1.2.0.30 e os valores médios foram utilizados.

#### 4.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na aquisição dos espectros de FTIR utilizou-se um equipamento da marca Bruker (modelo: VERTEX 70) com reflectância total atenuada para realizar as medidas de FTIR. As pastilhas de cada amostra foram preparadas com cerca de 1% m/m de HDL maceradas delicadamente em KBr e prensadas a 7 toneladas por 5 min e as medidas foram realizadas com acumulações de 32 espectros, numa faixa de comprimento de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Especificamente nos materiais lamelares, o processo de moagem com o KBr pode eventualmente submeter as amostras a processos de delaminação/esfoliação e até destruição da sua estrutura, desta recomenda-se uma moagem branda da mistura amostra/KBr.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas usando um microscópio eletrônico FEI Quanta 450 FEG com software AZ Tech, equipado com um analisador espectroscópico dispersivo de energia de raios X (EDS) usando um detector SDD. Dispersões das amostras foram depositadas em fita adesiva de cobre, secadas ao ar e metalizada com ouro para a aquisição das imagens. A análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR

#### 4.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas usando um equipamento JEOL JEM 1200EX-II com o microscópio operando em 120 ou 80 kV. Previamente, os materiais foram dispersos em etanol e com a ajuda de uma pipeta de Pasteur, depositadas sobre grades de cobre de 2 mm cobertas com carbono amorfo e secadas ao ar. A análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR

#### 4.4.6 Análise de tamanho de partículas

As amostras foram diluídas em água ultrapura 1:50 ( $\text{v v}^{-1}$ ) e injetadas em um acessório de célula próprio do equipamento. O diâmetro hidrodinâmico aparente das partículas foi



analisado utilizando o analisador Zetasizer Nano Series ZS (ZEN3600, Malvern Instruments e PANalytical, Egham, Reino Unido) com duas fontes de luz, vermelha (632 nm) e azul (470 nm), permitindo uma faixa de medição de 0,01-3500  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.7 Dissolução das partículas de HDL

As curvas de potencial zeta (PZ) em função do pH foram realizadas em diferentes etapas com um analisador Stabino Particle Metrix (Inning am Ammersee, Alemanha):

1- Dispersou-se 1,0 g L<sup>-1</sup> de HDL em 15 mL de cloreto de sódio (5 mmol L<sup>-1</sup>) (usado para fixar a força iônica) em um agitador magnético (GOstirrer, 450 rpm) e gotejou 0,1 mL de ácido clorídrico 8,80 mmol L<sup>-1</sup> a cada 300 s usando um titulador automático (Stabino Particle Metrix) controlado pelo software Stabino Control 2.00.27.02 e acoplado a um eletrodo de pH combinado até a completa dissolução macroscópica das partículas de HDL.

2- Dispersou-se 0,2 g L<sup>-1</sup> de HDL em 15 mL de cloreto de sódio (10 mmol L<sup>-1</sup>) e adicionou-se sobre uma solução de 15 mL de ácido clorídrico (1,76 mmol L<sup>-1</sup>). Esse sistema foi controlado por um eletrodo de pH acoplado e o pH foi medido a cada 5 s. Os valores de pH foram convertidos em captação de prótons,  $\Gamma_{\text{H}} = ([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_t) * V/m$ , onde  $[\text{H}^+]_0$  e  $[\text{H}^+]_t$  são as concentrações de prótons no  $t=0$  e em um dado momento  $t$ ,  $V$  é o volume (L) de dispersão e  $m$  é a massa da amostra.

3- Gotejou-se uma solução de ácido clorídrico (8,80 mmol L<sup>-1</sup>) sobre uma solução de 1,0 g L<sup>-1</sup> de HDL disperso em 10 mL de cloreto de sódio (5 mmol L<sup>-1</sup>) em um equipamento (Stabino Particle Metrix). As dispersões foram cisalhadas com um pistão de 400  $\mu\text{m}$  e os valores de pH e PZ foram medidos a cada 300 s controlados pelo software Stabino Control 2.00.27.02 e acoplados a um eletrodo de pH combinado.

#### 4.4.8 Microscopia confocal de varredura a laser

As imagens de microscopia confocal de varredura a laser das emulsões foram obtidas em equipamento confocal laser da marca Nikon®, modelo AR1+, no Setor de Ciências Biológicas da UFPR. Para as emulsões o/w, as partículas foram marcadas com 2,5 ppm de Rodamina B (partículas fluorescentes em vermelho, excitação 553 nm e emissão em 627 nm) e para fins de contraste a fase aquosa foi marcada com fluoresceína a 2,5 ppm (fase aquosa fluorescente em verde, excitação 490 nm e emissão em 514 nm).

Para as emulsões o/o, as partículas foram marcadas com 10 ppm de rodamina e em contraste, a fase de óleo de mamona foi marcada com azul do Nilo (10 ppm, excitação de azul fluorescente em 641 nm e emissão em 700 nm). Doze fotos foram sobrepostas usando o modo

de imagem grande do programa NIS, combinando as 12 imagens para formar um quadro amplo (4429x2253 pixels).

Foram obtidas imagens por microscopia confocal com aumento de 200X, 600X e 2400X. Para tal, as emulsões foram acondicionadas em placas para microscopia confocal e avaliadas após 24h de preparo. Todas as imagens obtidas foram processadas com a ajuda do software Image J.

A espessura do filme constituído de partículas lamelares dos HDL formado na interface óleo-água foi obtida por microscopia confocal e medida pelo software image J. O diâmetro das gotas foi medido em um microscópio óptico (Vert.A1-ZEISS, Ostfildern, Germany).

#### 4.4.9 Cobertura da interface óleo-água

A cobertura (C) da superfície foi determinada pela quantidade de partículas lamelares envolvidas na emulsão e o óleo efetivamente retido nas gotas (Equação 4). A cobertura C foi calculada como a razão entre a superfície máxima teórica provavelmente coberta por partículas ( $S_p$ ) e a área total exibida pelas gotas de óleo ( $S_d$ ) (KALASHNIKOVA et al., 2013):

$$C = \frac{S_p}{S_d} = \frac{m_p D}{6h\rho V_{oil}} \quad (4)$$

onde  $m_p$  é a massa das partículas de HDL, D é o diâmetro médio da gota, h é a espessura da partícula na interface,  $\rho$  é a densidade da partícula e  $V_{oil}$  é o volume de óleo na emulsão.

#### 4.4.10 Tensiometria

As análises de tensão interfacial foram realizadas em um tensiômetro DataPhysics OCA 15 Plus, usando o método de queda pendente (bottom-up). Todas as medições foram realizadas a 25 °C usando uma seringa Hamilton de 500  $\mu$ L (Bonaduz, Suíça) e uma agulha inversa com diâmetro de 0,52 mm para fornecer aproximadamente 46  $\mu$ L de óleo mineral. As superfícies das gotículas de óleo foram mergulhadas em soluções aquosas de partículas de HDL em diferentes concentrações variando de 0,001-0,02% m/m. As medidas foram realizadas usando o software SCA 20 Data Physics (Filderstadt, Alemanha) após 600 s de formação de gota de óleo.

#### 4.4.11 Ângulo de contato

As medidas dos ângulos de contato aparente foram realizadas em um tensiômetro DataPhysics OCA 15 Plus, usando o método de queda sésil. Os pellets de amostra (pastilhas contendo os pós dos HDL) foram produzidos a 5 toneladas por 5 min (prensa hidráulica, modelo Carver C, EUA). Em seguida, uma gota de água ou óleo (2  $\mu\text{L}$ ) foi pingada na superfície e os ângulos de contato do pellet-água-ar ou pellet-óleo-ar foram medidos. Para determinar o ângulo de contato trifásico, foram medidos pellets-água-óleo (2  $\mu\text{L}$  de água ultrapura foram inseridos sob os pellets submersos no óleo de vaselina). Todas as medidas foram obtidas a 22 °C com seringa Hamilton (Bonaduz, Suíça) em triplicata. Os ângulos de contato foram determinados usando o software SCA 20 Data Physics (Filderstadt, Alemanha).

#### 4.4.12 Efeito tampão

O efeito de tamponamento das partículas de HDL na emulsão óleo/água foi analisado por titulação de 200  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico 4,4 mmol L<sup>-1</sup>. Para este sistema, foram utilizadas formulações emulsionadas com fração de óleo de 0,5 contendo 0,5% m/m de partículas. As amostras foram diluídas em água ultrapura (1:9) e dispersas em um agitador magnético (GOstirrer, 120 rpm) e os valores de pH foram medidos a cada 30 s controlados pelo software Stabino Control 2.00.27.02 e acoplados a um eletrodo de pH combinado.

#### 4.4.13 Atividade antimicrobiana

A suscetibilidade dos micro-organismos *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* e *Candida albicans* às amostras contendo prata, foi analisada pelo método de microdiluição em caldo, conforme previsto pelas normas da Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI/NCCLS): M7-A6 para bactérias, M38-A para fungos filamentosos, M27-A2 para leveduras. As bactérias *E. coli* e *S. aureus* foram previamente cultivadas em ágar Mueller Hinton por 24 h a 35°C. Os fungos foram previamente cultivados em meio batata dextrose, para o *A. niger* incubou-se por 7 dias a 28°C e a levedura *C. albicans* por 24 h 35 °C.

Os testes foram realizados em microplacas de 96 poços contendo 100  $\mu\text{L}$  de cada amostra previamente diluída, por metodologia seriada, em meio Mueller Hinton para bactérias e meio Sabouraud para os fungos. Em seguida, 100  $\mu\text{L}$  de inóculo microbiano recém preparado em concentrações específicas foi adicionado em todos os poços, a fim de se obter as concentrações finais de  $5 \times 10^5$  unidades formadoras de colônias (UFC mL<sup>-1</sup>) para bactérias,  $5,0 \times 10^4$  UFC mL<sup>-1</sup> para o fungo filamentoso,  $2,5 \times 10^3$  UFC mL<sup>-1</sup> para a levedura. A

susceptibilidade dos micro-organismos às amostras foi testada nas concentrações de 500  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As microplacas foram incubadas a 28 °C para os fungos filamentosos e 35 °C para as bactérias e leveduras, ambos por 48 e 24 h respectivamente.

A avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de HDL foi verificada pela turbidez do meio reacional, analisada em espectrofotômetro (625 nm para bactérias e levedura e 652 nm para o fungo filamentoso) e expressa em porcentagem de redução do crescimento dos micro-organismos em relação ao controle de crescimento microbiano. A concentração inibitória mínima (CIM) foi definida como a menor concentração do composto capaz de inibir o crescimento microbiano visível. O mesmo procedimento foi realizado utilizando água destilada autoclavada como controle negativo e como controles positivos o padrão amoxicilina para bactéria *S. aureus* (1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), para *E. coli* a trimetropina (20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e cicloheximida (50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) para os fungos. Todas as análises foram realizadas em duplicatas, no Departamento de Química e Biologia (Laboratório Biotecnologia) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. As análises estatísticas foram realizadas com GraphPad Prism 8, utilizando ANOVA pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$  foi considerado significativo) em duplicata.

#### 4.4.14 Comportamento de fluxo das emulsões

Os testes de fluxo foram realizados, qualitativamente, utilizando uma inclinação do tubo a 45°, conhecido como *tilt test*. As análises reológicas da fração emulsionada foram realizadas utilizando-se um reômetro TA Instruments (HR-10) equipado com geometria de cone (40 mm de diâmetro e gap de 1 mm). Os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e ( $G''$ ) foram medidos sob uma frequência de 0,01 a 10 Hz, sob condições viscoelásticas lineares (0,1 Pa) a 25°C.

#### 4.4.15 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas em equipamento ThermoScientific, utilizando radiação monocromática Al  $K\alpha$  e pressão de  $10^{-8}$  mBar. Todos os espectros foram obtidos usando X-Ray Spot Size de 400 $\mu\text{m}$  e acúmulo de 10 *scans*. Nos espectros foi analisado com um passo de 1eV, tempo de permanência de 10 ms e as varreduras de alta resolução realizadas com tamanho de passo de 0,025 eV e tempo de permanência de 100 ms.

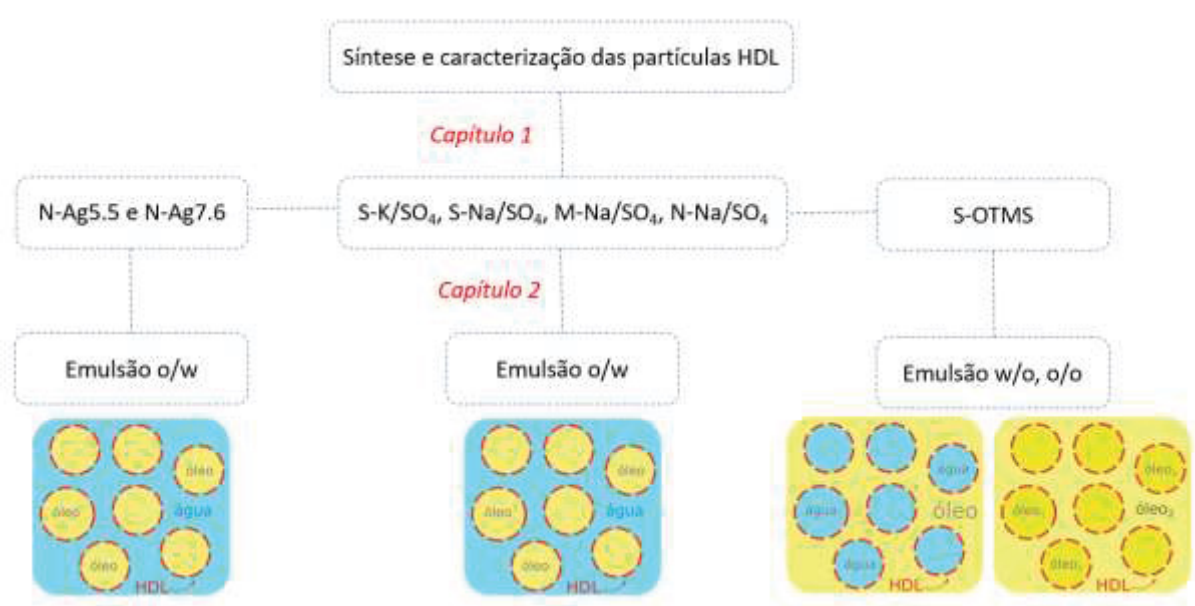
## CAPÍTULO 1

Os resultados e discussões obtidos nesse trabalho foram divididos em dois capítulos, sendo o Capítulo 1 (seção 5) destinado a parte de síntese e caracterização das partículas e Capítulo 2 (seção 6) sendo destinado as aplicações das emulsões de Pickering, de acordo com a Figura 16 do fluxograma.

Inicialmente, as partículas de HDL foram sintetizadas de acordo com a metodologia descrita na seção 4.2, variando o metal divalente na estrutura ( $M^{2+}/Al$ ) para a obtenção das partículas de shigaita contendo  $Mn^{2+}$  (S-Na/SO<sub>4</sub>), natroglaucocerinita contendo  $Zn^{2+}$  (N- Na/SO<sub>4</sub>) e motukoreaita contendo  $Mg^{2+}$  (M-Na/SO<sub>4</sub>) e a partículas de shigaita variando o cátion de  $K^+$  (S-K/SO<sub>4</sub>). Na sequência, as partículas N-Na/SO<sub>4</sub> foram submetidas a reação de troca catiônica – cátions de sódio trocados por cátions de prata – obtendo duas partículas (N-Ag5.5 e N-Ag7.6). As partículas de shigaita de sódio (S-Na/SO<sub>4</sub>) também foram submetidas a reação de funcionalização da superfície com um grupo silano, formando as partículas de S-OTMS.

Cada partícula sintetizada foi aplicada em diferentes formulações contendo dois líquidos imiscíveis (água e óleo de vaselina ou óleo de silicone e óleo de mamona). Para cada formulação foi gerado um tipo emulsão (o/w, w/o, o/o ou emulsão múltipla).

FIGURA 16: FLUXOGRAMA DOS CAPÍTULOS (1) SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS E (2) APLICAÇÃO EM EMUSÃO DE PICKERING.



## 5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HDL CONTENDO SULFATO E POTÁSSIO

A amostra de shigaita contendo sulfato e potássio (S-K/SO<sub>4</sub>) obtida por co-precipitação em pH crescente apresentou-se como um pó fino de coloração marrom-clara e foi caracterizada por DRX, FTIR, MEV e EDS. Os resultados das caracterizações da amostra estão apresentados na Figura 17.

Os difratogramas de raios-X de S-K/SO<sub>4</sub> (Fig. 17a) apresentam uma série de picos basais típicos de compostos lamelares, onde as distâncias basais foram calculadas pela Lei de Bragg ( $2d \sin\theta = n\lambda$ , onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $d$  = distância basal ( $\text{\AA}$ ),  $n$  = ordem do pico e  $\theta$  = ângulo determinado pelo terceiro pico basal de maior ordem). Para minimizar possíveis erros na determinação dos valores das distâncias interplanares basais que aumentam exponencialmente quando os picos de difração são deslocados para menores ângulos, analisou-se o pico  $d_{009}$  (aproximadamente em  $24^\circ$  para valores de  $2\theta$ ), o qual apresentou uma distância de  $11,27 \text{ \AA}$  para S-K/SO<sub>4</sub>, sendo consistente com os resultados obtidos anteriormente de nosso grupo de pesquisas (SOTILES et al., 2019a). Os principais picos de difração foram indexados com uma estrutura hexagonal com os parâmetros da célula unitária  $a=b=5,49 \text{ \AA}$  e  $c=11,27 \text{ \AA}$ . Observe-se que esse valor da distância média entre os átomos metálicos da lamela ( $a'$ ) foi de  $3,17 \text{ \AA}$ , baseado na superestrutura do tipo  $a'\sqrt{3} \times a'\sqrt{3}$ , enquanto que a shigaita apresenta uma superestrutura do tipo  $3a' \times 3a'$  ( $a=b=9,51 \text{ \AA}$ , sendo desta forma  $a'=3,17 \text{ \AA}$ ).

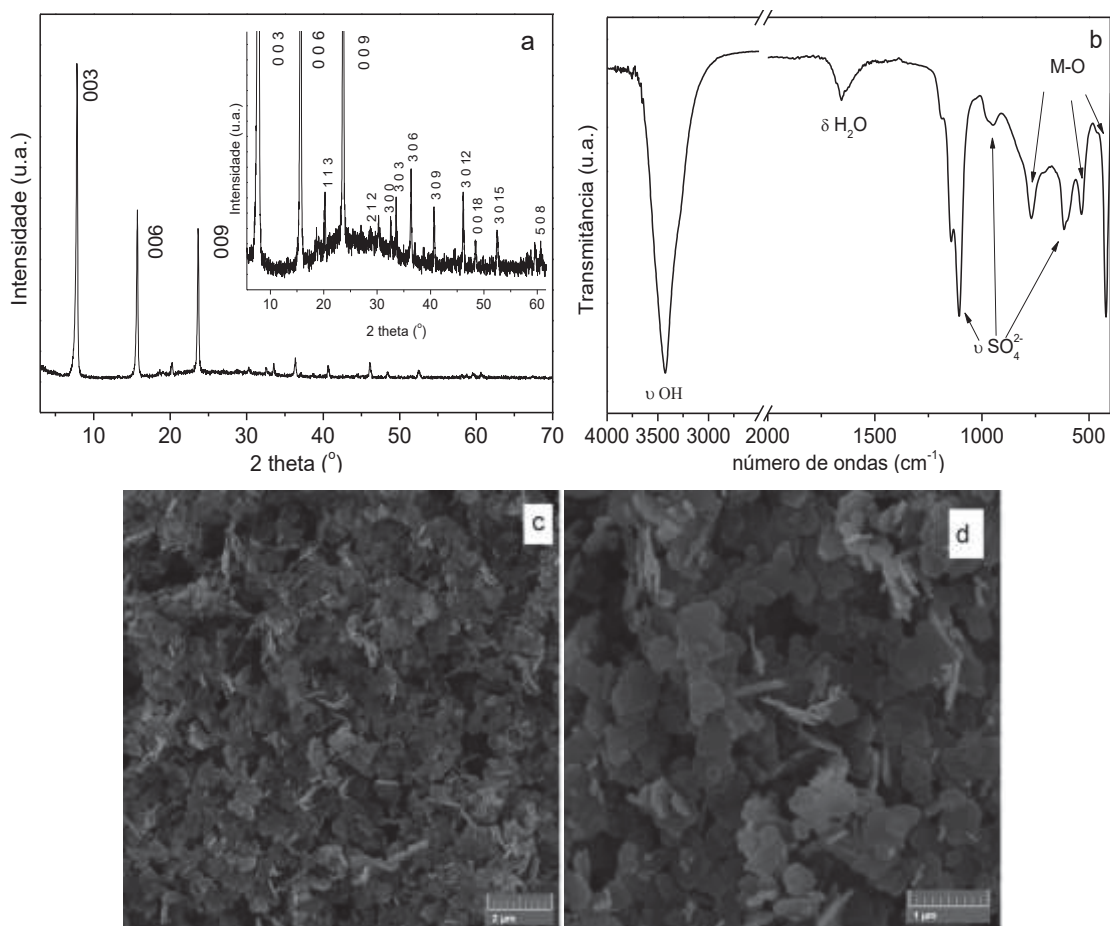
Os espectros de FTIR (Fig. 17b) mostraram bandas nas regiões 1144, 1106, 951 e  $618 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a bandas típicas de sulfato. As bandas atribuídas às vibrações do tipo  $\nu_1$  (região de  $951 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu_4$  (região de  $618 \text{ cm}^{-1}$ ) são atribuídas aos íons sulfato intercalados em um ambiente tetraédrico distorcido interagindo com moléculas de água, cátions alcalinos e lamelas carregadas positivamente (SOTILES et al., 2019a). Outras bandas de absorção foram relacionadas às ligações metal-oxigênio (M-O) com bandas em 767, 535 e  $424 \text{ cm}^{-1}$ , ligações OH como uma banda larga em  $3428 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a moléculas de água intercaladas e grupos de hidróxido estrutural de HDL e uma banda em  $1639 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à flexão da molécula de água.

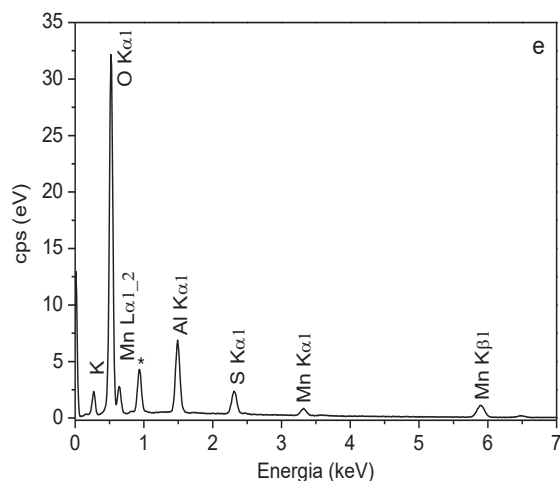
Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Fig. 17c, d) indicaram partículas semelhantes a plaquetas com dimensões submicrométricas ao longo do plano basal e espessuras nanométricas. Foi difícil determinar os tamanhos reais das partículas devido à aglomeração e ao fato de que a deposição das dispersões nos porta-amostras tende a sedimentar

primeiro as partículas maiores, que passam a ser recobertas pelas partículas menores que serão vistas nas imagens MEV.

Apesar da técnica gerar informações semi-quantitativas, os espectros de EDS (Fig. 17e) indicaram a presença de apenas os constituintes do elemento na fórmula de S-K/SO<sub>4</sub> (O, Mn, Al, S e K), sugerindo a ausência de principais contaminantes. A caracterização química completa da amostra sintetizada em condições semelhantes foi descrita por SOTILES et al. (2019a). O asterisco (\*) indica a presença de cobre da fita adesiva utilizada.

FIGURA 17: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (a), ESPECTROS DE FTIR (b), IMAGENS DE MEV COM AMPLIAÇÕES DE 20 KX (c) E 50 KX (d) E ESPECTROS DE EDS (e) DAS PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub>. INSERTO DA FIGURA (a) COM EXPANSÃO DO EIXO DE INTENSIDADE PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO.

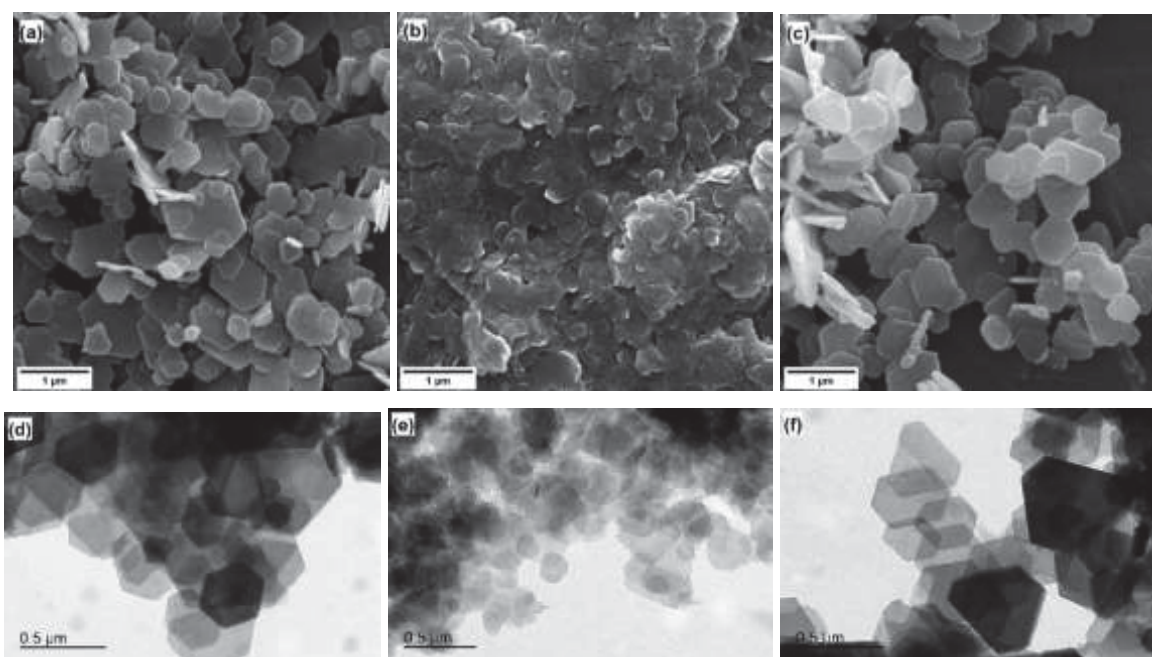




## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO HDL CONTENDO SULFATO E SÓDIO

Após a síntese, os HDL contendo sulfato e sódio, respectivamente análogos aos minerais shigaita (S-Na/SO<sub>4</sub>), natroglaucocerinita (N-Na/SO<sub>4</sub>) e motukoreaita (M-Na/SO<sub>4</sub>) foram avaliados por MEV (Fig. 18), onde são observadas partículas na forma de placas, típicas de compostos lamelares. Macroscopicamente, os materiais se apresentam na forma de pó ou dispersos em água com coloração marrom claro (S-Na/SO<sub>4</sub>) ou branca (N-Na/SO<sub>4</sub>) e bege (M-Na/SO<sub>4</sub>).

FIGURA 18: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV (a-c) E MET (d-f) DAS PARTÍCULAS DE N-Na/SO<sub>4</sub> (a,d), M-Na/SO<sub>4</sub> (b,e) E S-Na/SO<sub>4</sub> (c,f).



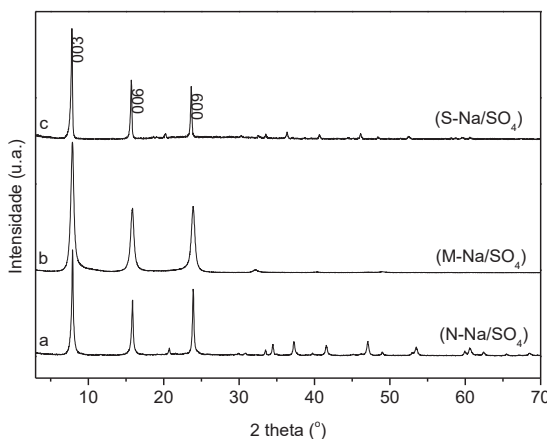


Embora as imagens sejam instantâneas de posições diferentes nos porta-amostras, as imagens MEV de N-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 18a), M-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 18b) e S-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 18c) indicaram a presença de partículas semelhantes a plaquetas com diâmetro menor que 1 µm e com morfologia hexagonal e espessura nanométrica, típicas de HDL. Como foi usada a mesma escala para todas as imagens de MET, pode-se observar que N-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 18a) e S-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 18c) têm aproximadamente os mesmos diâmetros, enquanto que M-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 18b) apresenta partículas com diâmetros cerca de 10 vezes menores.

As imagens de MET das partículas (Fig. 18d-f) confirmaram os cristais empilhados, como observado nas imagens MEV. Partículas isoladas mostram o mesmo contraste ao longo de toda a imagem, indicando que a mesma espessura é observada ao longo dos planos basais das partículas, sugerindo monocristais.

A comprovação de que o sólido formado se tratava de um composto tipo HDL adveio da análise conjunta dos difratogramas de raios X e dos espectros de FTIR. No difratograma de raios X apresentado na Figura 19 foi possível comparar todos os picos basais presentes com os de um mineral de ocorrência natural (*Shigaita de Sódio*).

FIGURA 19: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HDL CONTENDO SULFATO E SÓDIO (a) NATROGLAUCOCERINITA (N-Na/SO<sub>4</sub>) (b) MOTUKOREAITA (M-Na/SO<sub>4</sub>) E (c) SHIGAITA (S-Na/SO<sub>4</sub>).



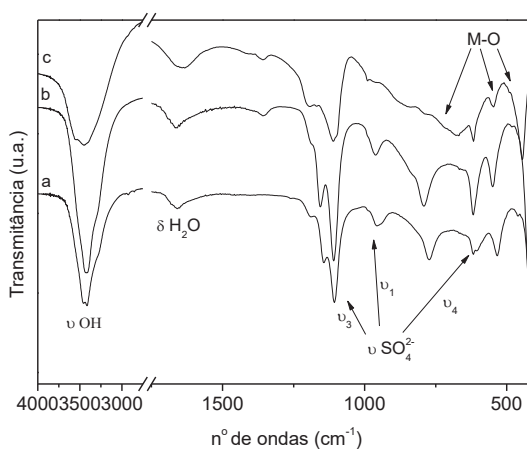
Devido à orientação espontânea dos cristais ao longo do plano no porta-amostra, os difratogramas de raios X da N-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 19a), M-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 19b) e S-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 19c), expuseram uma série de picos basais, cujas distâncias basais foram calculadas pela Lei de Bragg ( $2d \sin\theta = n\lambda$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Para tanto, analisou-se o pico de difração indexado como ( $d_{009}$ ) para todas as amostras e as distâncias basais foram obtidos: 11,16 Å, 11,17 Å e 11,03 Å para N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub>, respectivamente. Os valores para as distâncias basais

calculadas são consistentes com os valores relatados para os minerais shigaita com 11,02 Å (COOPER; HAWTHORNE, 1996), motuokoreaita com 11,32 Å (RODGERS et al., 1977) e natroglaucocerinita com 11,11 Å (WITZKE, T.; PÖLLMANN, H.; VOGEL, 1995) e para as fases sintéticas (11,03, 11,14, 11,01 Å para shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita) (SOTILES et al., 2019a; SOTILES; WYPYCH, 2019) que correspondem a uma dupla camada de ânions sulfato e cátions sódio hexacoordenados às moléculas de água.

As dimensões dos domínios cristalinos foram estimadas pela equação de Scherrer ( $d = k\lambda / \beta \cos\theta$ ), onde  $d$  = dimensão do domínio cristalino em nm;  $k = 0,9$  (constante de Scherrer);  $\lambda = 0,15418$  nm;  $\beta$  = largura a meia altura do terceiro pico basal em radianos e  $\theta$  = ângulo de Bragg do terceiro pico basal em radianos, sendo o uso da correção instrumental. Os valores obtidos dos tamanhos dos domínios cristalinos são de 31,7; 13 e 37 nm para as amostras N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub>, respectivamente.

A Figura 20 mostra os espectros de FTIR dos compostos S-Na/SO<sub>4</sub> (a), N-Na/SO<sub>4</sub> (b) e M-Na/SO<sub>4</sub> (c) sintetizados. Como pode ser observado, as bandas para todos os espectros são similares devido às semelhanças estruturais dos compostos, mas existem algumas diferenças na banda alargada atribuída à flexão assimétrica  $\nu_3$  (região de 1100 cm<sup>-1</sup>), que se dividiu em três bandas para S-Na/SO<sub>4</sub> e N-Na/SO<sub>4</sub> (1189, 1144, 1106 cm<sup>-1</sup>), e duas bandas para M-Na/SO<sub>4</sub> (1193, 1109 cm<sup>-1</sup>), que correspondem as vibrações em fase ou fora de fase da ligação S-O presente nos ânions sulfatos, induzindo duas ou três bandas para o modo  $\nu_3$ .

FIGURA 20: ESPECTROS DE FTIR DOS HDL CONTENDO SULFATO E SÓDIO (a) S-Na/SO<sub>4</sub>, (b) N-Na/SO<sub>4</sub> E (c) M-Na/SO<sub>4</sub>.

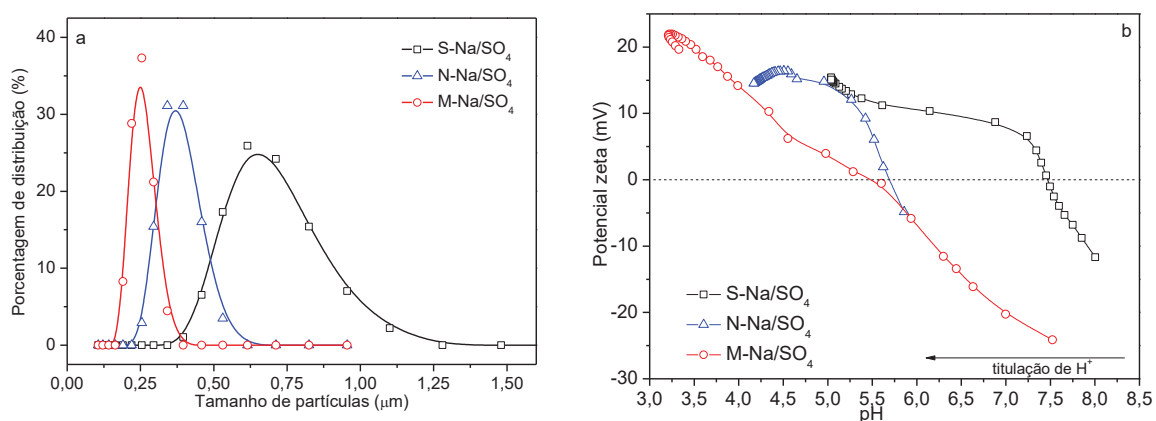


As bandas  $\nu_1$  (região de 951 cm<sup>-1</sup>) e  $\nu_4$  (região de 618 cm<sup>-1</sup>), são oriundos da ligação S-O do íon sulfato presente em um ambiente tetraédrico distorcido, interagindo com moléculas

de água e com as lamelas positivamente carregadas (SOTILES et al., 2019a). Outras vibrações relativas foram observadas, ligações entre metal-oxigênio (M-O) com bandas em 767, 535 e 424  $\text{cm}^{-1}$ , ligações O-H com banda alargada em 3428  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às lamelas do HDL e banda em 1639  $\text{cm}^{-1}$  atribuída as moléculas de água. Observa-se bandas em 420  $\text{cm}^{-1}$  para S-Na/SO<sub>4</sub>, 428  $\text{cm}^{-1}$  para N-Na/SO<sub>4</sub> e banda em 446  $\text{cm}^{-1}$  para M-Na/SO<sub>4</sub> atribuídas ao efeito da presença dos diferentes metais nas lamelas.

As dispersões dos HDL analisadas mostraram tamanhos diferentes na distribuição média de partículas (Fig. 21a), particularmente estreita para M-Na/SO<sub>4</sub> e alargada para S-Na/SO<sub>4</sub>. De acordo com Sotiles et al. (2019a), as condições de envelhecimento hidrotérmico podem produzir nanopartículas monodispersas com estruturas bem definidas. Esse efeito pode estar relacionado ao aumento da energia térmica durante o processo de envelhecimento, causando a desagregação das partículas (ROJAS, 2016). De acordo com as medidas obtidas do Zetasizer (Fig. 21a), as partículas de M-Na/SO<sub>4</sub> apresentaram tamanhos menores enquanto as partículas de N-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub> exibiram nanopartículas maiores, sendo consistentes com as imagens de MEV e MET (Fig. 18).

FIGURA 21: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS (a) E CURVAS DO POTENCIAL ZETA vs. pH (b) DAS PARTÍCULAS DE HDL DE M-Na/SO<sub>4</sub> (CÍRCULOS), N-Na/SO<sub>4</sub> (TRIÂNGULOS) E S-Na/SO<sub>4</sub> (QUADRADOS). A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (8,80 mmol L<sup>-1</sup>) FOI TITULADA SOBRE UMA SOLUÇÃO DE 1 g L<sup>-1</sup> DE HDL DISPERSO EM UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L<sup>-1</sup>).



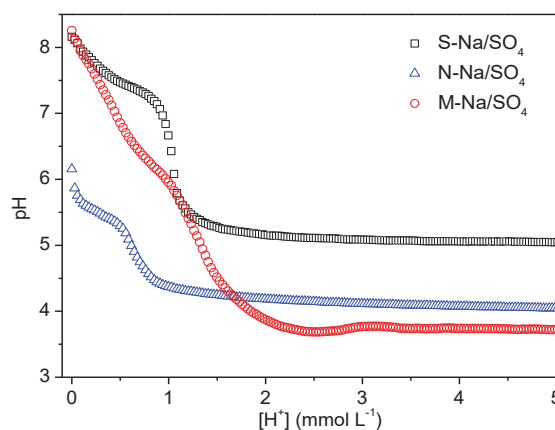
Nas curvas de potencial zeta ( $\zeta$ ) vs. pH (Fig. 21b) para todas as partículas, o pH inicial foi entre 6 a 8, e para todas as partículas o  $\zeta$  era negativo inicialmente. Com a titulação com ácido clorídrico, o potencial mudou para valores positivos à medida que o pH do meio diminuiu. Foi possível obter três regiões distintas durante a titulação: uma região com carga superficial positiva em meio ácido, uma área potencial constante e positiva e uma região com carga

negativa em meio alcalino. O ponto isoelétrico foi obtido com pH 7,5; 5,7 e 5,5 para as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub>, N-Na/SO<sub>4</sub> e M-Na/SO<sub>4</sub>, respectivamente, com comportamento diferente para S-Na/SO<sub>4</sub>, em valores mais altos de pH, provavelmente devido aos vários estados de oxidação do manganês. Quando esses materiais são dispersos em soluções aquosas, eles podem liberar íons SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e Na<sup>+</sup> das superfícies das lamelas, formando uma dupla camada elétrica na interface líquido-sólido. Além dessas cargas, a presença de grupos reativos (grupos hidroxila) na superfície basal ou nas bordas das lamelas podem ser protonados ou desprotonados, dependendo do pH da solução aquosa. Assim, as medições do potencial zeta podem ser afetadas pelo tamanho das partículas associado diretamente ao efeito de borda e pela área superficial, justificando a quantidade de grupos ionizáveis na interface das partículas e, para partículas maiores, reduzindo o potencial zeta. Além disso, à medida que ocorre a titulação, a acessibilidade das partículas ao ácido ou à base é consideravelmente afetada, uma vez que os metais liberados se hidrolisam e aumentam o pH do meio.

### 5.2.1 Dissolução do HDL contendo sulfato e sódio

Os principais mecanismos de captura de prótons de materiais HDL são: dissolução em meio ácido e lixiviação de metais M<sup>2+</sup> em meio neutro e levemente alcalino; ambos os processos fornecem a capacidade de tamponamento para esses sólidos (JOBÁGY; REGAZZONI, 2011). Nas curvas [H<sup>+</sup>] vs. pH (Fig. 22), o pH inicial das dispersões de HDL na água foi 8,5 para S-Na/SO<sub>4</sub> e M-Na/SO<sub>4</sub>, o que indica alguma dissolução em água pura, e pH 6,5 para N- Na/SO<sub>4</sub>.

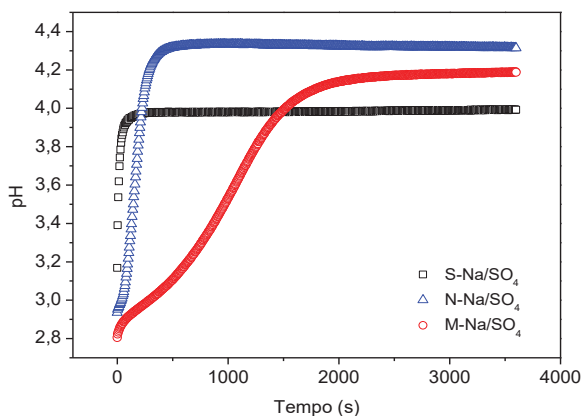
FIGURA 22: CURVAS DE pH vs [H<sup>+</sup>] DAS PARTÍCULAS DISPERSAS DE: S-Na/SO<sub>4</sub> (QUADRADOS), N-Na/SO<sub>4</sub> (TRIÂNGULOS), E M-Na/SO<sub>4</sub> (CÍRCULOS). A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (8,80 mmol L<sup>-1</sup>) FOI TITULADA SOBRE UMA SOLUÇÃO DE 1 g L<sup>-1</sup> DE HDL DISPERSO EM UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L<sup>-1</sup>).



Embora a capacidade de tamponamento desses materiais tenha sido registrada em pH abaixo de 5,5, neste trabalho também houve um pequeno tamponamento nas regiões iniciais da curva para S-Na/SO<sub>4</sub> e N-Na/SO<sub>4</sub>. O pH de equilíbrio foi obtido em diferentes concentrações de H<sup>+</sup> entre as partículas, variando de 3,5 a 5,5, indicando que a sensibilidade, ou seja, a estabilidade de ambas as estruturas lamelares em relação à dissolução ácida foi diferente, variando entre 1,0; 1,5 e 3,0 mmol L<sup>-1</sup> para S-Na/SO<sub>4</sub>, N-Na/SO<sub>4</sub> e M-Na/SO<sub>4</sub>, respectivamente.

Na curva de cinética de dissolução dos HDL em meio ácido (Fig. 23), uma grande diferença de pH foi produzida no início do experimento, entre 3,2 e 5,5 (dependendo do tamanho da partícula) devido à neutralização da dispersão do HDL. Embora tenha sido obtido um aumento contínuo do pH em todas as amostras, o pH máximo foi de 4,3, 4,2 e 4,0 para as partículas N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub>, respectivamente.

FIGURA 23: CURVAS CINÉTICAS (pH vs t) DAS PARTÍCULAS DISPERSAS: S-Na/SO<sub>4</sub> (QUADRADOS), N-Na/SO<sub>4</sub> (TRIÂNGULOS), E M-Na/SO<sub>4</sub> (CÍRCULOS). A MISTURA DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (0,80 mmol L<sup>-1</sup>) E 0,1 g L<sup>-1</sup> DE HDL DISPERSADO EM UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (5 mmol L<sup>-1</sup>).



A cinética de captura de prótons ( $\Gamma_H$ ) foi atribuída à reação de lixiviação dos metais  $M^{2+}$  ao longo do tempo, onde os valores de pH foram convertidos em valores de  $\Gamma_H$  ( $\Gamma_H = ([H^+]_0 - [H^+]_t) * V/m$ ) (Fig. 24 e Tabela 3). O ajuste da curva ( $\Gamma_H$  vs. t) seguiu o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, indicando uma reação de dissolução controlada da superfície das partículas (ROJAS, 2016).

O pH aumentou até que fosse atingido um platô, indicando que o equilíbrio foi quase exclusivamente determinado pelo pH, pois corresponde à dissolução consistente dos materiais

lamelares (JOBÁGY; REGAZZONI, 2011). Esse platô pode estar relacionado à formação da camada passivante de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

A constante de velocidade ( $k$ ) foi maior para partículas de S-Na/ $\text{SO}_4$ , indicando que esses metais lixiviam rapidamente em meio ácido. Por outro lado, as partículas de N-Na/ $\text{SO}_4$  e M-Na/ $\text{SO}_4$  apresentaram uma constante cinética menor, mas as partículas de M-Na/ $\text{SO}_4$  lixiviaram mais lentamente (Tabela 3).

FIGURA 24: CINÉTICA DE CAPTAÇÃO DE PRÓTONS ( $\Gamma_H$  vs.  $t$ ) DAS DISPERSÕES DE S-Na/ $\text{SO}_4$  (SÍMBOLO QUADRADO), N-Na/ $\text{SO}_4$  (SÍMBOLO TRIÂNGULO) E M-Na/ $\text{SO}_4$  (SÍMBOLO CÍRCULO). A MISTURA DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO ( $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DE HDL DISPERSO EM CLORETO DE SÓDIO ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

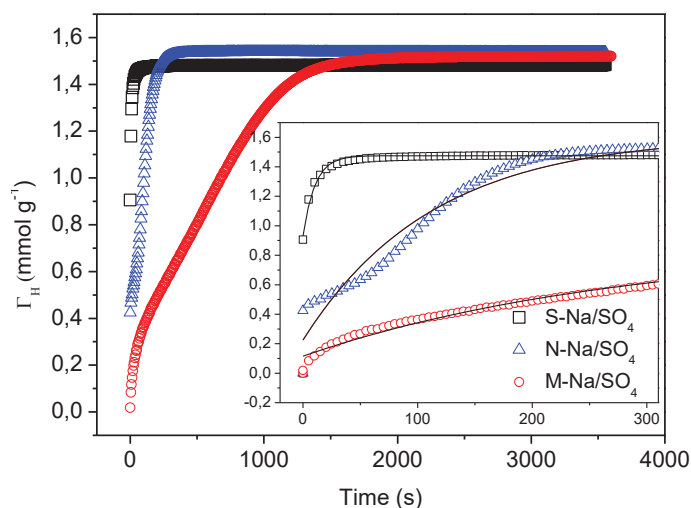


TABELA 3: PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PARA A CINÉTICA DE CAPTAÇÃO DE PRÓTONS DE  $\text{M}^{2+}/\text{Al HDL}$ . SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO ( $0,88 \text{ mmol L}^{-1}$  E  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DE HDL DISPERSO EM CLORETO DE SÓDIO ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ )).

Modelo	Pseudo-primeira ordem $\Gamma_H = H + ((H_f - H) * (1 - \exp(-k * t)))$		
Amostra	<sup>a</sup> $\Gamma_H$	<sup>b</sup> $k$	R-Square
S-Na/ $\text{SO}_4$	1,4752	0,0956	0,9821
N-Na/ $\text{SO}_4$	1,6109	0,0089	0,9677
M-Na/ $\text{SO}_4$	0,8670	0,0035	0,9808

<sup>a</sup>  $\text{mmol g}^{-1}$  <sup>b</sup>  $\text{s}^{-1}$

Este processo pode ser explicado pela maior solubilidade dos metais divalentes:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{ps}}=1.8 \times 10^{-11}$ ),  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{ps}}=4.0 \times 10^{-14}$ ),  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{ps}}=4.5 \times 10^{-17}$ ) em comparação com o metal trivalente  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $K_{\text{ps}}=1.3 \times 10^{-33}$ ), onde a estabilidade e o pH em que são formados estão relacionados à solubilidade dos hidróxidos metálicos correspondentes. No entanto, diferenças no tamponamento desses materiais devem ser levadas em consideração, o que pode estar diretamente relacionado às espécies dos íons metálicos, principalmente os mais solúveis e divalentes, pois devem determinar a estabilidade cinética do HDL. Os valores de  $K_{\text{ps}}$  dos HDL  $\text{M}^{2+}/\text{Al}$  seguem na mesma direção em que as solubilidades aumentam na ordem  $\text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  (BOCLAIR e BRATERMAN, 1999).

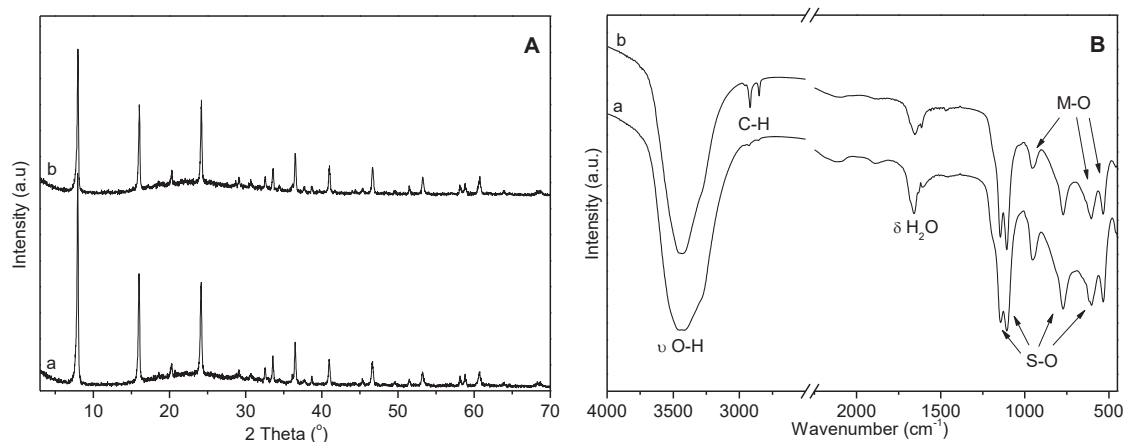
Nesse caso, podemos diferenciar os materiais pela labilidade de cada metal, em que os íons  $\text{Mg}^{2+}$  aquosos trocam moléculas de água a uma taxa significativamente mais alta que os íons  $\text{Mn}^{2+}$  e mais rápida que os íons  $\text{Zn}^{2+}$ , o que mostra que o M-Na/SO<sub>4</sub> deve ser cineticamente mais estável que N-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub>, em condições de dissolução. Em outras palavras, o desempenho da cinética de captura de prótons tem uma excelente relação com o íon metálico e o tamanho das partículas, e o M-Na/SO<sub>4</sub> apresentou o melhor desempenho nesse processo.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO HDL FUNCIONALIZADO COM OTMS

As partículas de shigaita (S-Na/SO<sub>4</sub>) foram selecionadas para a reação de funcionalização da superfície, uma vez que são altamente hidrofílicas com rápido espalhamento da gota de água sobre sua superfície (ângulo de contato de  $26 \pm 3,1^\circ$ ), melhorando a interação das partículas com a fase oleosa.

Os difratogramas de raios X das partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> e após funcionalização (S-OTMS) (Fig. 25A) expuseram uma série de picos basais típicos de compostos em lamelares, onde as distâncias basais foram calculadas usando o terceiro pico basal ( $d_{009}$ ) como 11,03 Å, não ocorrendo a intercalação dos grupos silano, conforme esperado. Esses dados são consistentes com os resultados obtidos anteriormente em nosso grupo de pesquisas (Sotiles et al., 2019a). A manutenção do espaçamento basal indica que a reação de funcionalização com o grupamento OTMS ocorreu na superfície das partículas, não entre as lamelas. Os espectros de FTIR (Fig. 25B) mostraram bandas nas regiões 1146, 1105, 954 e 616  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a ligações típicas de S-O do íon sulfato. As bandas  $\nu_1$  observada em 954  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_4$  em 616  $\text{cm}^{-1}$  das ligações típicas de S-O foram atribuídas ao sulfato presente em um ambiente tetraédrico distorcido interagindo com moléculas de água, cátions alcalinos e lamelas carregadas positivamente (SOTILES et al., 2019a).

FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DE S-Na/SO<sub>4</sub> (a) E S-OTMS (b).



As bandas de absorção atribuídas à ligação M-O foram observadas em 767, 535 e 424 cm<sup>-1</sup> e bandas largas atribuídas à ligação O-H da rede e moléculas de água adsorvidas/intercaladas foram observadas em 3428 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1639 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à flexão da molécula de água. A diferença entre os espectros de FTIR da amostra de S-Na/SO<sub>4</sub> e S-OTMS foi a presença de bandas em 2957, 2920 e 2851 cm<sup>-1</sup>, atribuídas às vibrações de estiramento C-H do grupamento funcionalizante OTMS. Em números de onda mais baixos, bandas na região de 1145-1107 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a bandas adicionais de Si-O-Si e Si-O-C modo de estiramento (CARRASCO et al., 2020), ocorrendo na mesma posição de bandas típicas da ligação S-O.

Para obter mais informações sobre a modificação do silano, foram realizadas análises de ICP-OES e S-Na/SO<sub>4</sub> não indicou a presença de silício como esperado e S-OTMS mostrou 4,75% de silício. As análises de BET (Fig. 26) mostraram uma pequena redução da área superficial específica (21,56 m<sup>2</sup>/g para S-Na/SO<sub>4</sub> para 14,81 m<sup>2</sup>/g para S-OTMS), indicando a redução da área dos planos basais para adsorver N<sub>2</sub>, devido ao processo de funcionalização.

As imagens de MEV da amostra S-OTMS (Fig. 27a) indicaram a presença de partículas semelhantes a plaquetas com menos de 1 μm de diâmetro com morfologia hexagonal e espessuras nanométricas, típicas de HDL. Apesar da agitação magnética por 5 dias para a funcionalização com OTMS, a morfologia dos materiais não foi alterada, com as bordas das partículas preservadas, conforme observado pela imagem de MET (Fig. 27b).

A presença do silício do grupo silanol em S-OTMS, carbono da fração orgânica foi comprovada por EDS (Fig. 27c), bem como para os elementos esperados na matriz inorgânica (Mn, Al, S, Na, O). Além disso, ao mapear a superfície das amostras (Fig. 27d), foi possível



observar que todos os elementos estavam distribuídos homogeneamente pelas amostras, porém, foi indicado um baixo teor de silício.

FIGURA 26: CURVAS BET DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N<sub>2</sub> PARA PARTÍCULAS DE S-Na/SO<sub>4</sub> E E S-OTMS.

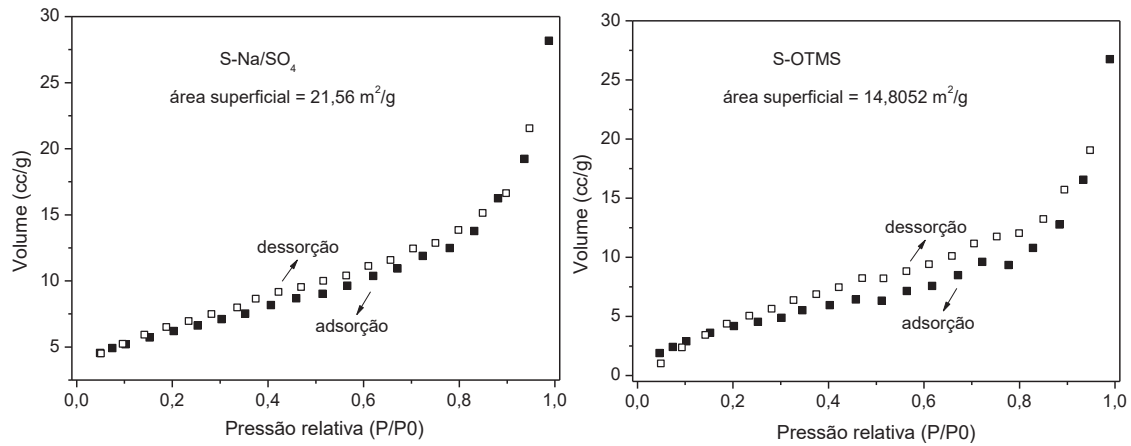
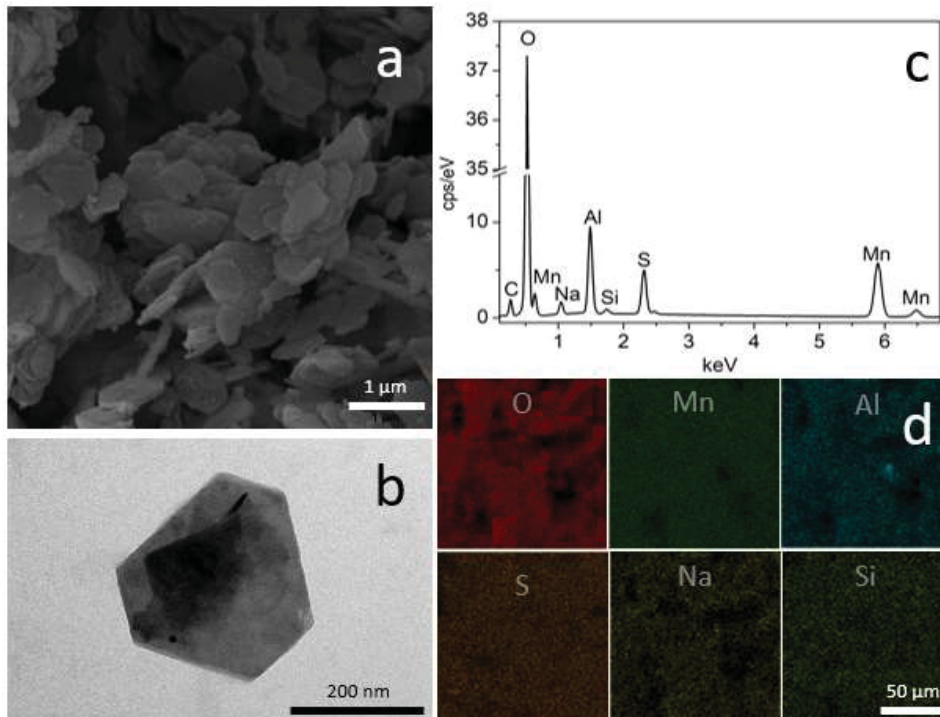


FIGURA 27: IMAGEM DE MEV (a) E MET DE UM ÚNICO CRISTAL (b), ESPECTROS EDS (c) E O MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS CORRESPONDENTES (d) DAS PARTÍCULAS DE S-OTMS.

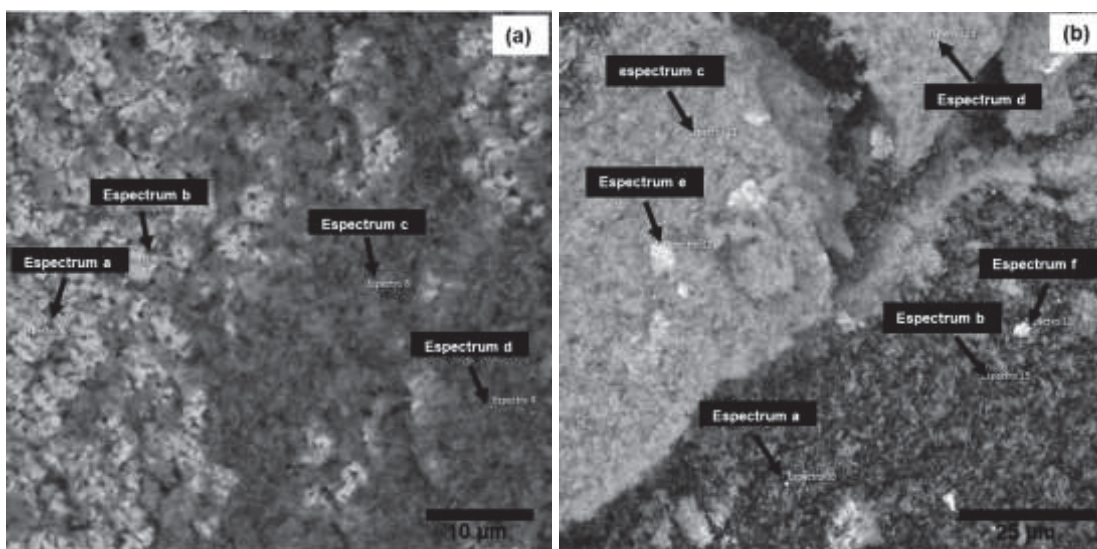


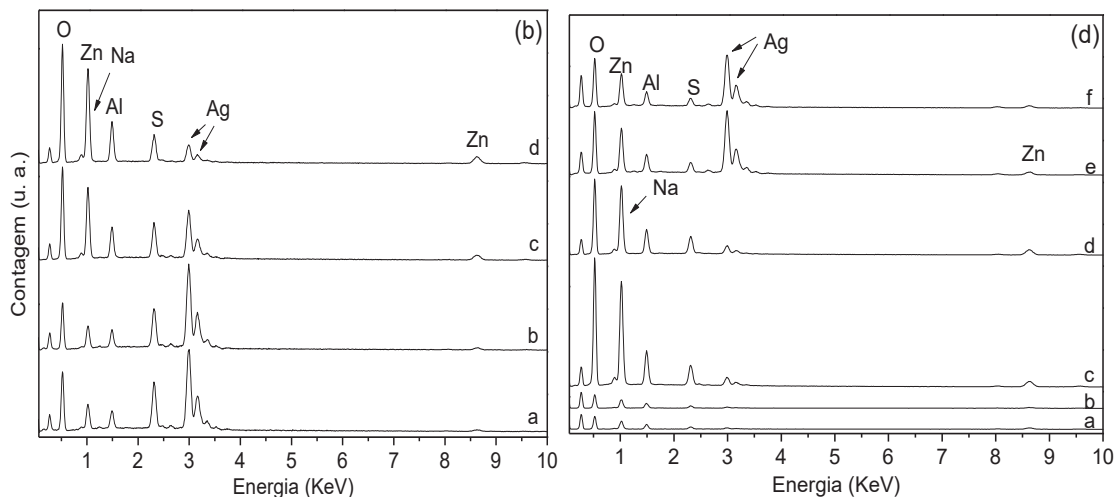
#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO HDL CONTENDO PRATA

Após as reações de troca iônica de íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{Ag}^+$  como descrito na parte experimental, o material N-Ag5.5 apresentou uma diminuição no teor de  $\text{Na}^+$  indicando uma reação de troca parcial, o teor de sulfato foi mantido constante e foi observado um excesso do teor de prata, atribuído às nanopartículas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do HDL. No material N-Ag7.6, em um ambiente levemente alcalino o teor de sulfato também foi mantido constante, uma diminuição mais evidente no teor de cátions de sódio em comparação com o N-Ag5.5 foi observada, indicando que mais cátions de prata foram intercalados entre as lamelas e um menor teor de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  foi observado na superfície do material lamelar (SOTILES; WYPYCH, 2020).

Embora semiquantitativo, através da análise detalhada da superfície da amostra (Fig. 28) através de MEV/EDS, foi observado que todos os elementos estavam distribuídos nas amostras e o teor de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  era mais evidente nas regiões mais claras da imagem.

FIGURA 28: IMAGENS DE MEV INDICANDO PONTOS DE EDS ANALISADOS DAS PARTÍCULAS N-Ag5.5 (a) E N-Ag7.6 (b) E ESPECTROS DE EDS DAS PARTÍCULAS N-Ag5.5 (c) E N-Ag7.6 (d).





Comparando as áreas pontualmente marcadas (Fig. 28 a,b) e seus respectivos espectros de EDS (Fig. 28 c, d) observou-se a segregação da prata no material N-Ag5.5, confirmando a presença de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície das partículas lamelares. Além disso, a concentração de prata e outros elementos era quase idêntica em regiões diferentes das amostras.

Para o material N-Ag7.6, a concentração de prata variou dependendo da região, mostrando que uma quantidade menor de prata foi encontrada na superfície das partículas lamelares, enquanto outra parte foi intercalada. A dispersão das partículas apresentou diferentes tamanhos aparentes na distribuição média (Fig. 28a), alargadas para N-Na/SO<sub>4</sub> e N-Ag7.6 na mesma região de tamanho e alargadas e deslocadas para N-Ag5.5. Aqui usamos o termo aparente, uma vez que a partícula não é esférica e o resultado está associado a uma esfera equivalente.

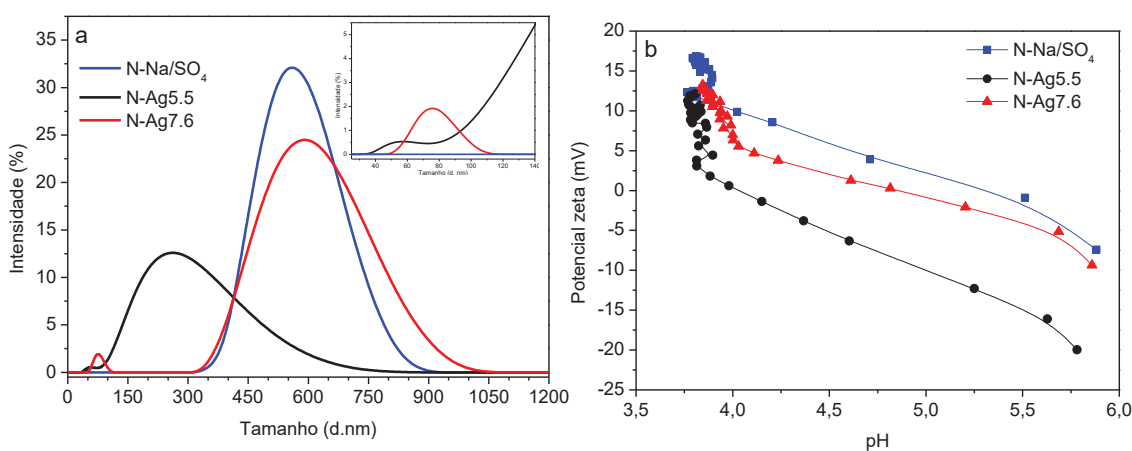
A maturação das partículas de N-Na/SO<sub>4</sub> sob condições hidrotérmicas produziu nanopartículas polidispersas com morfologia em forma de plaquetas bem definida e com distribuição de tamanho médio de  $583 \pm 104$  nm. Após a troca de  $\text{Na}^+$  com  $\text{Ag}^+$  em pH 7,6, manteve o tamanho médio da partícula inicial ( $626 \pm 133$  nm) e em pH 5,5 o tamanho médio de partícula foi reduzido para  $277 \pm 116$  nm. A redução do tamanho das partículas pode estar relacionada ao aumento do pH durante o processo de troca catiônica, causando parcial dissolução das partículas lamelares, além do efeito mecânico de abrasão durante a agitação magnética. Um segundo pico aparece nas amostras N-Ag5.5 ( $54 \pm 11$  nm) e N-Ag7.6 ( $75 \pm 10$  nm) (Figura 29a – inserção) indicando a presença de nanopartículas de prata na dispersão.

Nas curvas de potencial zeta vs. pH (Fig. 29b), inicialmente foram observados valores negativos para todas as partículas, com valores de -7,41; -9,34 e -19,96 mV para N-Na/SO<sub>4</sub>,

N-Ag7.6 e N-Ag5.5 respectivamente. Valores mais negativos para N-Ag5.5 podem indicar a presença das nanopartículas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do material lamelar.

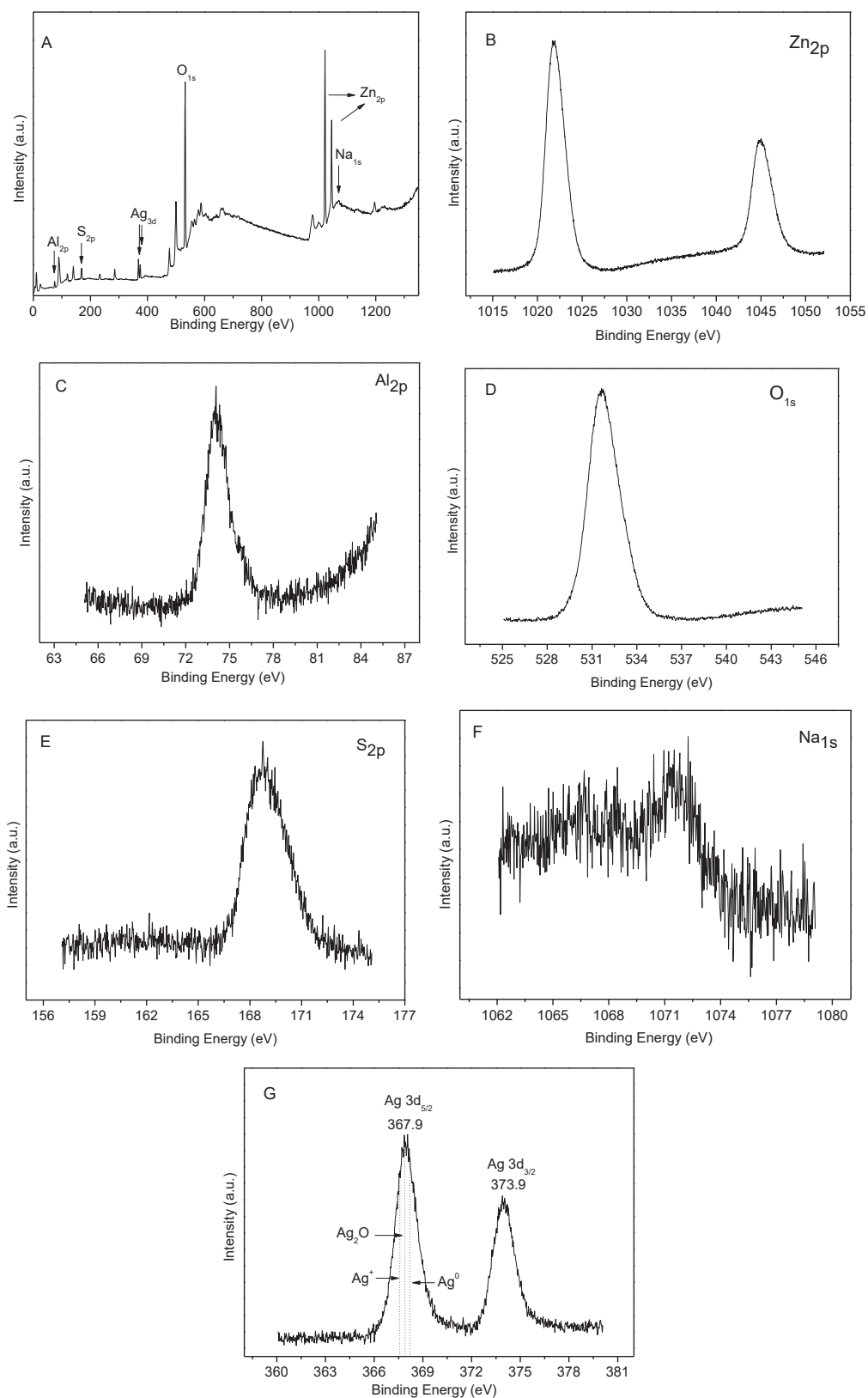
Os valores do potencial elétrico mudaram rapidamente de valores negativos para positivos conforme ocorreu a titulação do ácido e o pH do meio diminuiu. A variação do potencial elétrico foi abrupta para as partículas N-Na/ $\text{SO}_4$  e N-Ag7.6, em valores de pH próximos a 5,5 e mais acentuada para a partícula N-Ag5.5, em valores de pH próximos a 4, provavelmente devido à presença de partículas de prata com carga superficial grande e negativa. Além disso, o HDL quando disperso em um meio aquoso pode liberar íons intercalados  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ag}^+$ , bem como nanopartículas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$ .

FIGURA 29: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE DISPERSÃO DE LUZ DINÂMICA DAS PARTÍCULAS (a) E POTENCIAL ZETA VS. CURVAS DE pH (b). N-NA/ $\text{SO}_4$  (LINHA AZUL), N-Ag7.6 (LINHA VERMELHA) E N-Ag5.5 (LINHA PRETA). A SOLUÇÃO DE HCl (10 MMOL  $\text{L}^{-1}$ ) FOI ADICIONADA À SOLUÇÃO DE 1 G  $\text{L}^{-1}$  DE HDL DISPERSO EM NaCl (1 MMOL  $\text{L}^{-1}$ ). INSERTO DA FIGURA (a) COM DELIMITAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.



A análise de XPS para o HDL intercalado com cátions sódio e prata e usado como suporte para depósito de espécies de prata é mostrado na Figura 30, e indicou a presença dos elementos esperados presentes nas amostras.

FIGURA 30: MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS) DAS PARTÍCULAS N-Ag5.5.



Os espectros de alta resolução de sódio, enxofre, zinco, alumínio e prata, indicaram picos em 1071 (típico de  $\text{Na}^+$ ), 168,9 (típico de  $\text{SO}_4^{2-}$ ), 1022/1045 (típico de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), 74,8 (típico de  $\text{SO}_4^{2-}$ ), 1022/1045 (típico de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), 74,8 (típico de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e 367,9/373,9, respectivamente (Fig. 30A-G). Para tentar determinar o estado de oxidação das partículas de prata, os resultados XPS (Fig. 30G) indicaram que as energias de ligação da prata foram observadas em 367,9 eV e 373,9 eV para as transições  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  e  $\text{Ag } 3d_{3/2}$ , respectivamente. As posições dos picos são muito próximas, dificultando bastante a identificação das espécies de prata. Olhando para a literatura, as posições dos picos estão exatamente na mesma posição observada para a prata adsorvida na diatomita (QI et al., 2020), quando os autores atribuíram os espectros à prata metálica e óxido de prata.

Em nossas partículas,  $\text{Ag}^+$  está intercalado na estrutura do HDL e como não foi possível por nenhuma das técnicas utilizadas determinar com certeza qual foi o sólido obtido contendo prata, convencionou-se chamar de mistura de  $\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do HDL. As composições das partículas foram confirmadas por análise de plasma indutivamente acoplado (ICP), após sonicação do material e dessorção (Tabela 4) do material lamelar. Após centrifugação, esta dessorção foi mais evidente no material N-Ag5.5 (82,5% em peso total do Ag) em comparação com o material N-Ag7.6 (0,04% em peso total de Ag). Isso confirma que o N-Ag7.6 apresentou quantidades muito baixas de partículas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  adsorvidas, e quase todo o  $\text{Ag}^+$  se encontrava intercalado (SOTILES; WYPYCH, 2020).

TABELA 4: ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS REALIZADA POR ICP-OES.

Amostra	Ag (mg/g)
*N-Ag5.5	265,96
*N-Ag7.6	42,01
**N-Ag5.5 (centrifugado)	219,54 (82,54%)
**N-Ag7.6 (centrifugado)	0,016 (0,04%)

\*análise total dos elementos

\*\*análise do sobrenadante após centrifugação

Com base nesses achados, as partículas de HDL sintetizadas nesse trabalho foram aplicadas em emulsões de Pickering e avaliadas quanto a sua adsorção em interfaces líquido-líquido, bem como sua morfologia e composição contribuíram efetivamente para a estabilidade de diferentes sistemas emulsionados.

## CAPÍTULO 2

### 6 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADAS COM HDL

#### 6.1 DETERMINAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DAS EMULSÕES

Um dos primeiros objetivos do trabalho foi definir os parâmetros de produção das emulsões, como intensidade e tempo de cisalhamento, fração da fase oleosa e aquosa e os teores de partículas de HDL utilizadas. Inicialmente, foram testadas três diferentes formas de agitação para uma única fração de óleo de vaselina e concentração das partículas de S-K/SO<sub>4</sub> ( $\Phi_o=0,5$  e 0,50% de partículas de S-K/SO<sub>4</sub>): manual, vórtex e sonicação. A Figura 31 mostra o aspecto visual das emulsões após 24 h de preparo, utilizando-se a agitação por sonicação (a), manual (b) e vórtex (c).

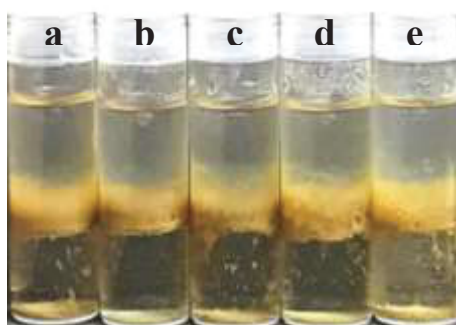
FIGURA 31: ASPECTO VISUAL DAS EMULSÕES APÓS 24 h DE PREPARO COM UMA MISTURA DA FASE OLEOSA ( $\Phi_o=0,5$ ), FASE AQUOSA ( $\Phi_w=0,5$ ) E 0,5% DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub>. PROCESSO DE AGITAÇÃO: (a) SONICAÇÃO, (b) MANUAL E (c) VÓRTEX POR 1 min.



Nas imagens macroscópicas (Fig. 31), pode-se observar que todas as formulações preparadas por diferentes processos de agitação se separaram em três fases distintas: fase aquosa (inferior do tubo), creme (meio do tubo) e fase oleosa restante (topo do tubo) e se mantiveram estáveis por até 24 h de preparo. Macroscopicamente, observou-se que o tubo agitado manualmente (Fig. 31b) apresentou partículas ainda dispersas na fase aquosa após 24h. O tubo agitado por vórtex (Fig. 31c) apresentou a formação de bolhas de ar na fração emulsionada e o tubo agitado por sonicação (Fig. 31a) apresentou uma fração cremada compacta, sendo esse último processo escolhido para preparação das emulsões. Além disso, foram otimizados os tempos de agitação, via sonicação (Fig. 32). De acordo com tempo de

sonicação pode-se visualizar a formação de um emulsionado mais compacto e com menor teor de partículas na fase aquosa restante para o tempo de 60 s.

FIGURA 32: ASPECTO VISUAL DAS EMULSÕES APÓS 72h DE PREPARO. FORMULAÇÃO CONTENDO UMA  $\Phi_o=0,5$  E 0,5% M/M DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> EM DIFERENTES TEMPOS DE SONICAÇÃO: (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s, (d) 180 s, (e) 240 s.

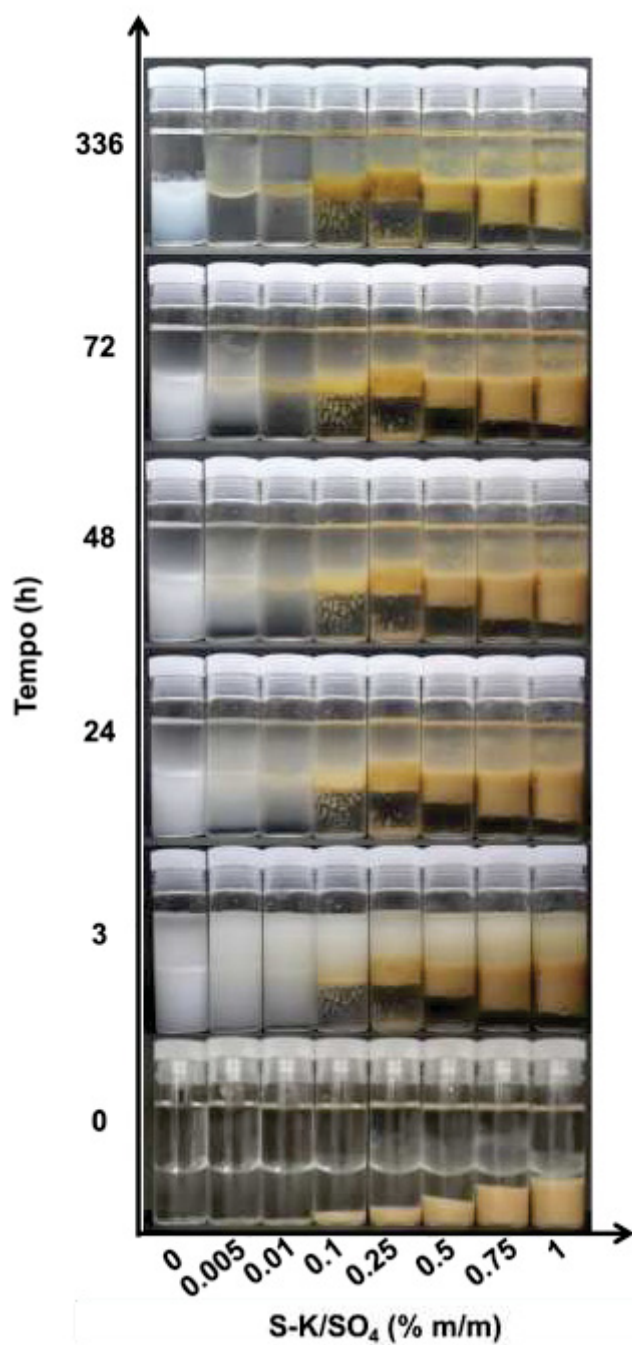


Em maiores tempos de sonicação, pode ocorrer a quebra das bordas das partículas lamelares, além da formação de bolhas contidas na fração emulsionada. As emulsões também foram avaliadas com diferentes concentrações de partículas S-K/SO<sub>4</sub> (0,005 a 1,0% m/m) em uma fração fixa de óleo ( $\Phi_o = 0,5$ ) por até 336 h (Fig. 33). O tempo zero foi definido antes da sonicação. Logo após a mistura, as emulsões apresentaram uma fase homogênea de coloração marrom, com uma separação de fase rápida entre 0 e 30 min (informação não apresentada na Figura 33).

Mesmo após um longo período (336 h), os controles utilizados nos experimentos que consistiam das misturas de óleo de vaselina e água sem partículas, apresentavam uma pequena quantidade de óleo disperso na fase aquosa. Como o óleo vaselina é uma mistura de hidrocarbonetos, com diferentes massas molares, aparentemente algumas frações permanecem dispersos em água, mesmo por um longo período. Na presença de partículas, a turbidez associada a esta fração de óleo na água foi reduzida, e as fases aquosas mostraram-se menos turvas com o aumento da concentração de partícula no meio, sugerindo que as partículas de S- K/SO<sub>4</sub> podem adsorver os componentes do óleo mineral em água. Em concentrações menores de partículas (0,005% m/m) houve baixa formação do cremeado. A faixa de concentração de partículas escolhida para a maioria dos experimentos foi entre 0,1 e 1,0% m/m.



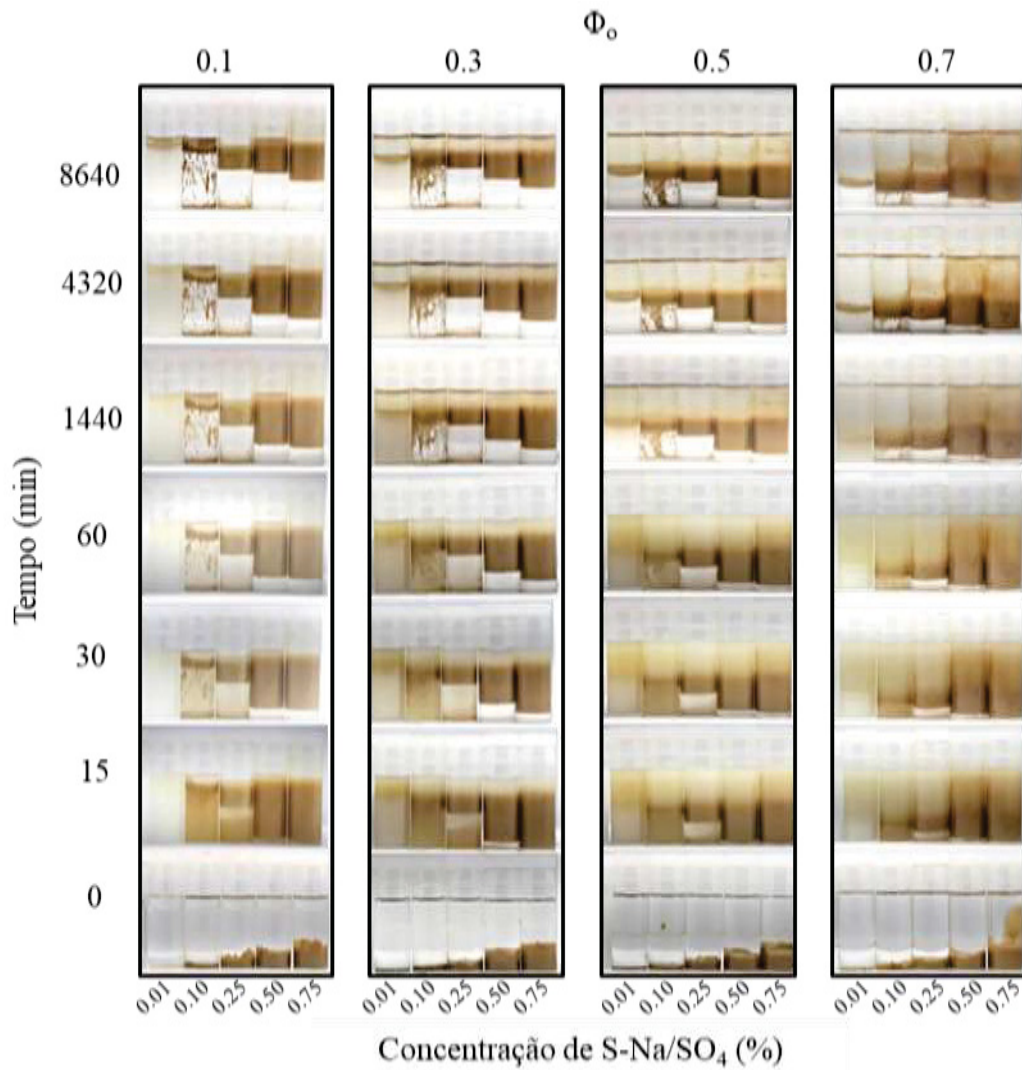
FIGURA 33: FRAÇÃO OLEOSA DE 0,5 EM ÁGUA ESTABILIZADA PELA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE K-SHIGAITA VARIANDO DE 0,005 A 1,0% M/M. ZERO É O CONTROLE SEM PARTÍCULAS DE HDL.



O efeito da quantidade de óleo no sistema foi avaliado variando a  $\Phi_o$  de 0,1 a 0,7 (Fig. 34). Todas as emulsões foram formadas na interface óleo/água (meio do tubo). Nesse ponto, esperava-se emulsões de óleo em água e que as emulsões deveriam estar na parte superior dos tubos, como normalmente ocorre durante o processo de cremeação. Este fenômeno está

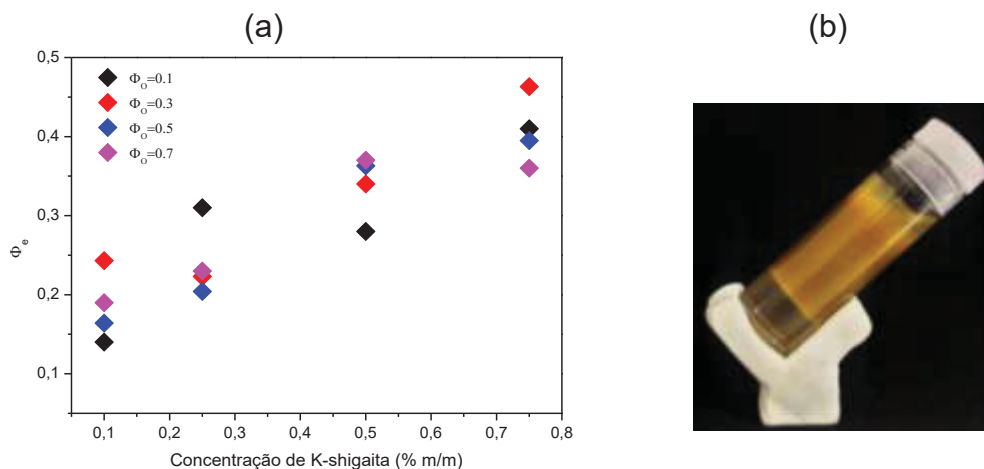
associado à ação da gravidade e devido às diferenças de densidade entre as fases contínua e dispersa, que geralmente ocorre em emulsões Pickering.

FIGURA 34: FOTOGRAFIAS DIGITAIS DOS TUBOS DE EMULSÕES CONTENDO  $\Phi_o$  VARIANDO DE 0,1 A 0,7 ESTABILIZADA POR PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> (0,01 A 0,75% M/M) APÓS 6 DIAS (8640 min).



Conforme apresentado na Figura 34, o aumento da concentração de partículas na formulação acarretou num aumento de densidade da fase dispersa, tornando-as mais densa do que a fase oleosa inicial, gerando a sedimentação da fase dispersa. Adicionalmente, medidas do volume emulsionado formado para as frações de óleo de 0,3; 0,5 e 0,7 foram calculadas para concentrações de partículas variando de 0,1-0,75% m/m (Fig. 35).

FIGURA 35: (a) VOLUME DE EMULSÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE S-K/SO<sub>4</sub> PARA DIFERENTES FRAÇÕES DE ÓLEO ( $\Phi_o$ ) E (b) *TILT TEST*.



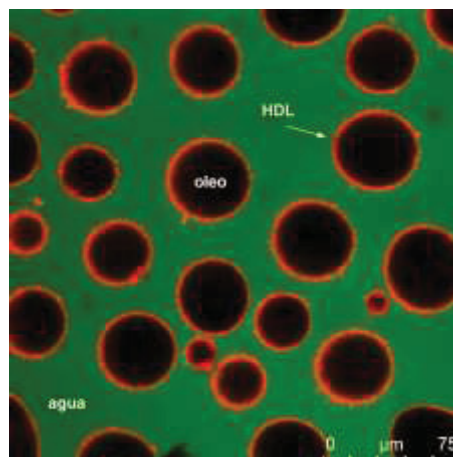
Observa-se que se aumenta o teor de partículas nas formulações de óleo-água, a fração emulsionada  $\Phi_e$  aumenta, variando de 0,12 a 0,45. Além disso, foi realizado um teste com o tubo inclinado à 45° (Fig. 35b), denominado de *tilt test*, e observou-se um aumento na viscosidade do volume emulsionado com o aumento da concentração de partículas adsorvidas na interface óleo-água.

Com base nos testes iniciais, os demais estudos de estabilidade das emulsões foram direcionados de acordo com o tipo de emulsão formada e com as diferentes partículas lamelares.

## 6.2 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADA COM S-K/SO<sub>4</sub>

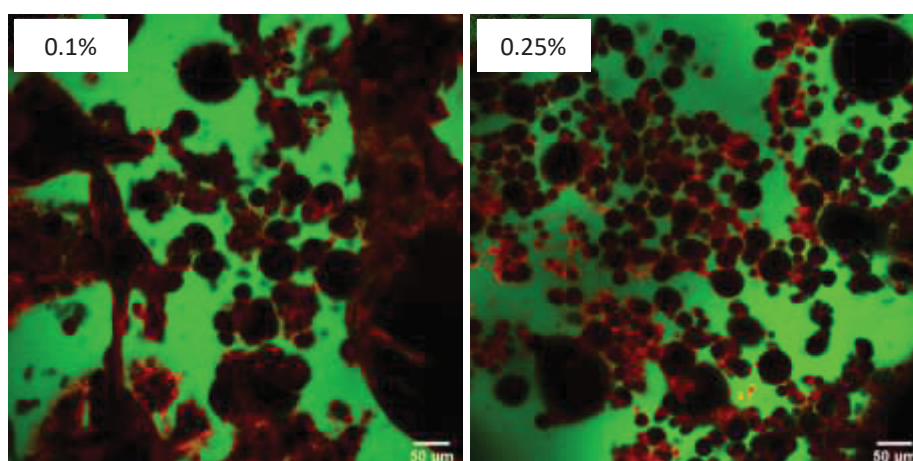
Adicionalmente aos testes de estabilidade, experimentos usando microscopia confocal de varredura a laser das emulsões foram realizados. A Figura 36 apresenta os detalhes de uma emulsão do tipo o/w (óleo-em-água), a fase dispersa indicada na cor preta (sem marcação), fase contínua indicada na coloração verde (marcada com fluoróforo fluoresceína) e a adição de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> na coloração vermelha (marcadas com fluoróforo rodamina) podem ser vistas na superfície das gotículas, sugerindo que as partículas foram adsorvidas na interface óleo-água, característica do efeito Pickering.

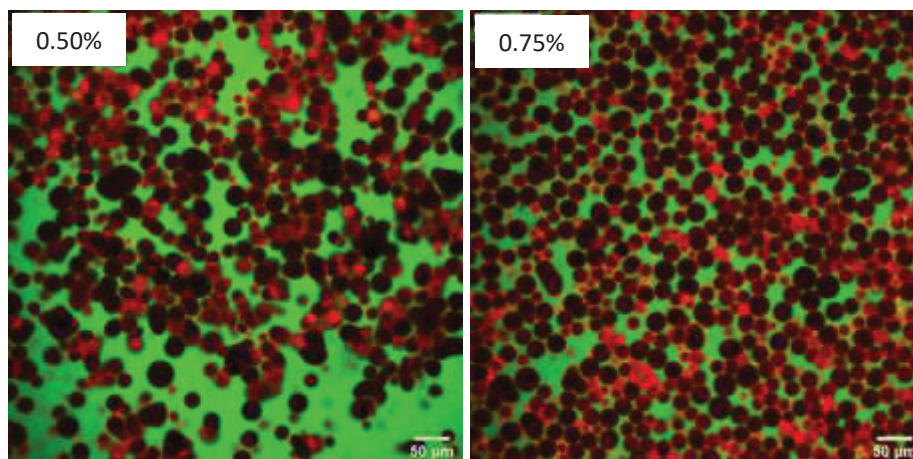
FIGURA 36: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO PARAFINA LÍQUIDA ( $\Phi_0=0,3$ ) E 0,75% M/M DE PARTÍCULAS APÓS 24 h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X).



Nas imagens de microscopia confocal (Fig. 37) para a  $\Phi_0 = 0,1$ , observou-se que a menor concentração de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> (0,1% m/m) não foi suficiente para cobrir toda a interface das gotículas, que gerou a coalescência do sistema. Por outro lado, a medida que o teor de partículas é aumentado no sistema (0,25-0,75% m/m), houve um aumento do número de gotas e a coalescência foi reduzida.

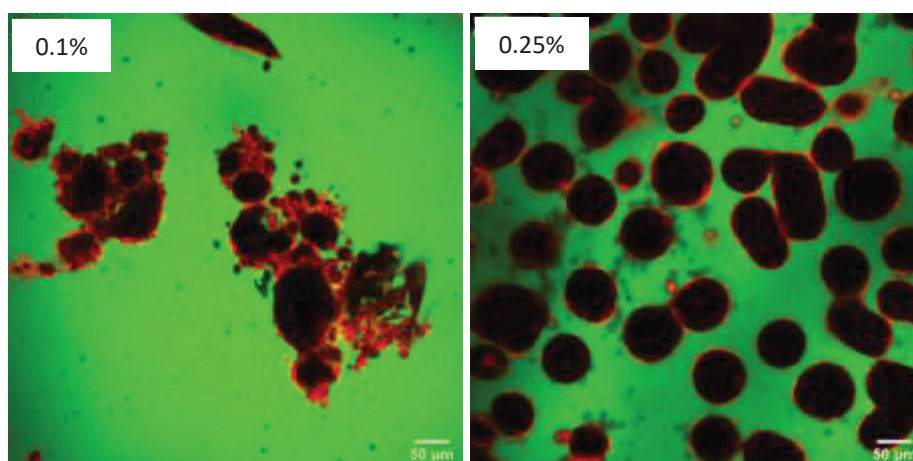
FIGURA 37: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA  $\Phi_0 = 0,1$  E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M NA PREPARAÇÃO DE 24 H (AMPLIAÇÃO DE 200X).





Quando se aumentou a fração de óleo no sistema ( $\Phi_o=0,3$ ; Fig. 38), a coalescência também foi observada na menor concentração de partículas, no entanto o tamanho das gotas foi maior e o número de gotas formadas também aumentaram com o incremento do teor de partículas. Um aspecto interessante que pode ser visualizado na Figura 39 é uma inversão de fase na fração  $\Phi_o=0,5$  com a concentração mínima de partículas na interface (0,1% m/m), onde a fase dispersa é a água. Em concentrações mais altas (0,25 a 0,75% m/m de partículas de S-K/SO<sub>4</sub>), os tamanhos de gotículas foram semelhantes e maiores do que  $\Phi_o=0,1$  e 0,3.

FIGURA 38: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA  $\Phi_o=0,3$  E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M APÓS 24h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X).



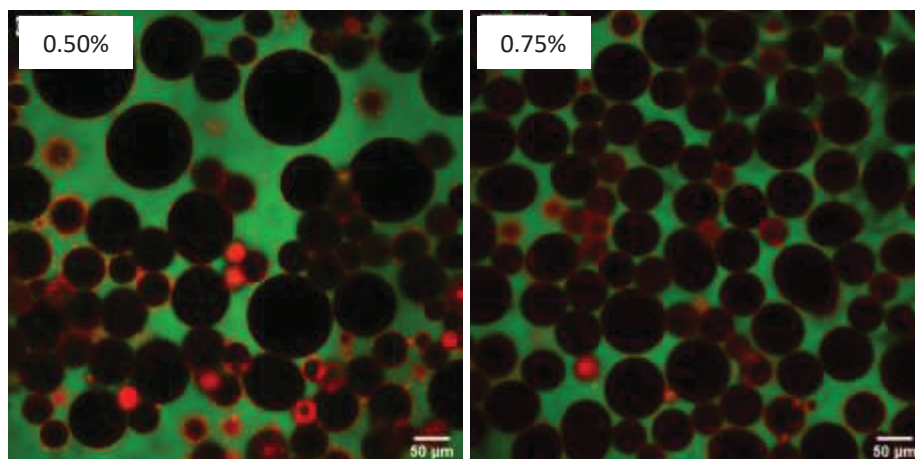
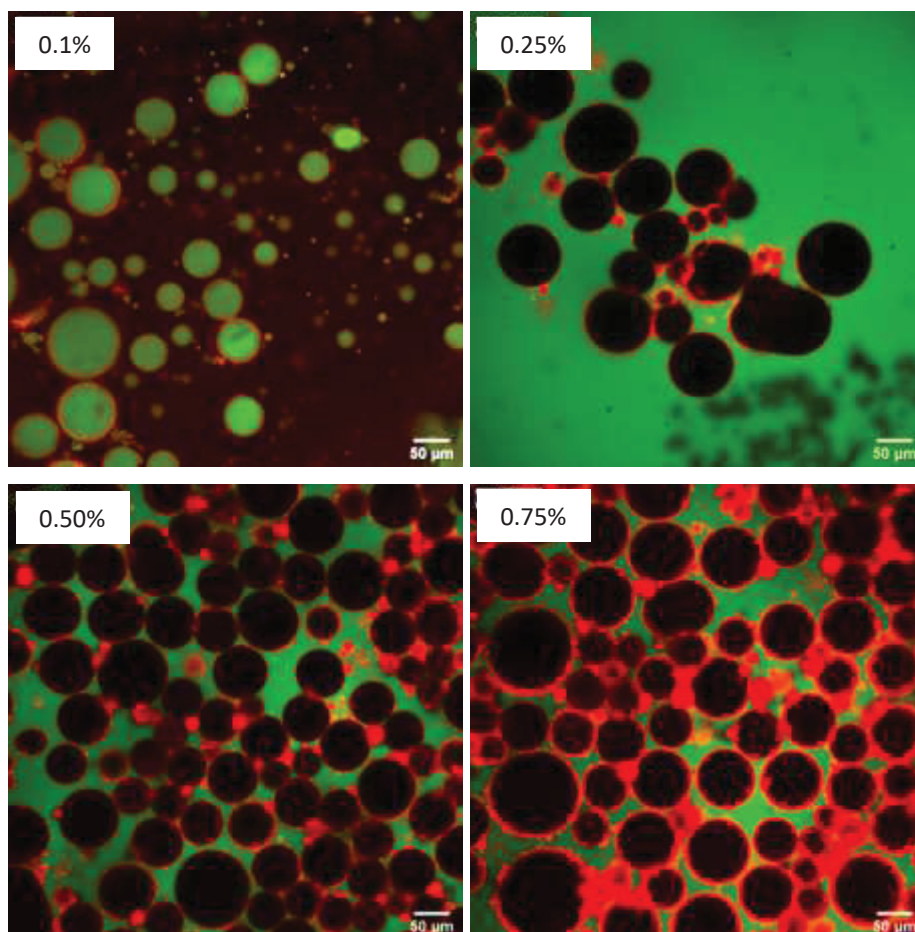


FIGURA 39: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA  $\Phi_o = 0,5$  E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M APÓS 24h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X).



Um aumento no empacotamento das gotas formadas foi observado com o aumento da concentração de partículas. Nesse caso, o tamanho das partículas submicrométricas pode estar firmemente ligado à interface óleo-água e isso resultar em adsorção irreversível, diferentemente

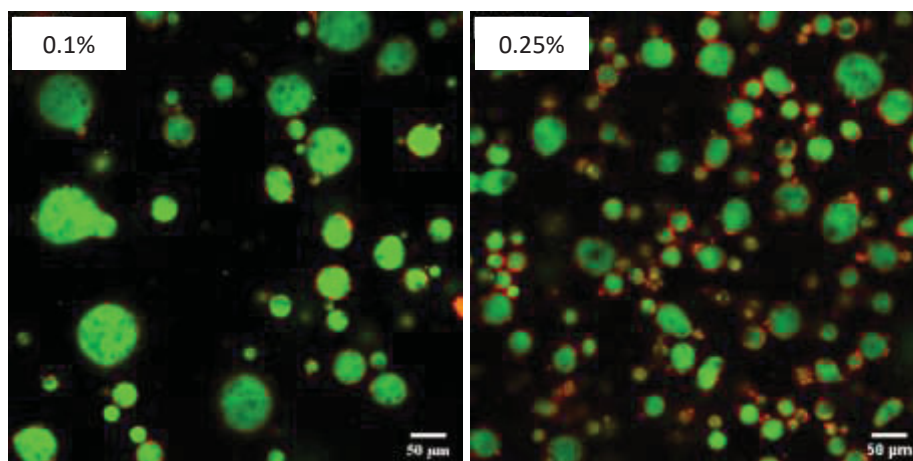
do que ocorre com surfactantes que se encontram em uma condição de equilíbrio entre a solução e interface (BINKS, 2002). Em consequência, as gotas foram revestidas com quantidades suficientes de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> tornando-se estáveis indefinidamente.

Como as partículas de S-K/SO<sub>4</sub> são hidrofílicas, esperava-se a formação de emulsões de óleo em água, com base na molhabilidade da partícula pelo solvente. Entretanto, em maior volume de óleo ( $\Phi_o = 0,7$ ) (Fig. 40) foi observada a formação de emulsões de água em óleo, que pode estar associado a uma inversão de fase, quando inicialmente as emulsões de óleo em água foram formadas, e o processo de separação rápido das fases induziu a uma inversão de fase catastrófica, provavelmente (WHITBY e WANLESS, 2016).

Nesse processo, o aumento do volume da fase dispersa, em relação à fase contínua, formou as emulsões de água em óleo. Esta poderia ser uma hipótese aceitável devido à presença de múltiplas emulsões como o/w/o (áreas escuras dentro da fase dispersa). Além disso, a hipótese formulada sugere também que algumas frações do óleo mineral poderiam adsorver à superfície da partícula de S-K/SO<sub>4</sub>, modificando a sua polaridade.

De forma ilustrativa, a Figura 41 correlaciona os valores de  $\Phi_o$  e  $\Phi_e$  das emulsões apresentadas acima em função da concentração das partículas de S-K/SO<sub>4</sub> e o tipo de emulsão formada em cada sistema, w/o ou o/w, o qual foi determinado usando microscopia de fluorescência confocal. Para cada  $\Phi_o$  foi determinado macroscopicamente o tamanho da fração emulsionada ( $\Phi_e$ ) para cada concentração de partículas, relacionando o volume da emulsão formada pelo volume total do tubo.

FIGURA 40: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA  $\Phi_o = 0,7$  E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 0,75% M/M APÓS 24h DE PREPARO (AMPLIAÇÃO DE 200X).



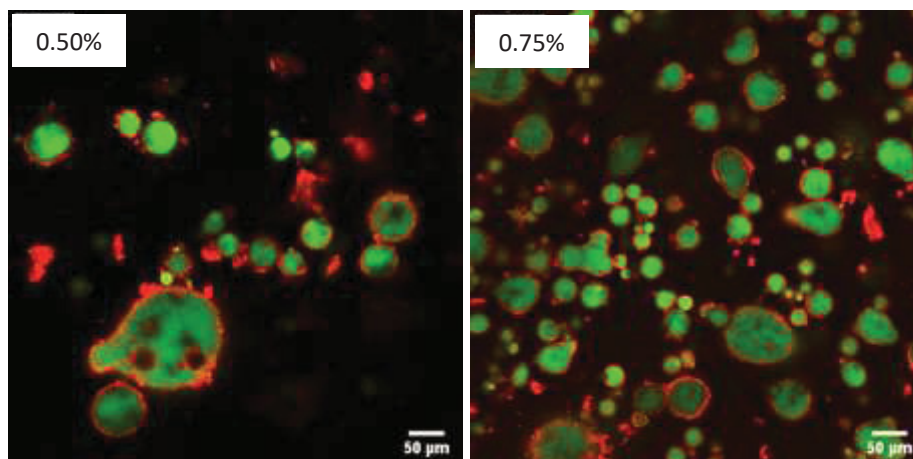
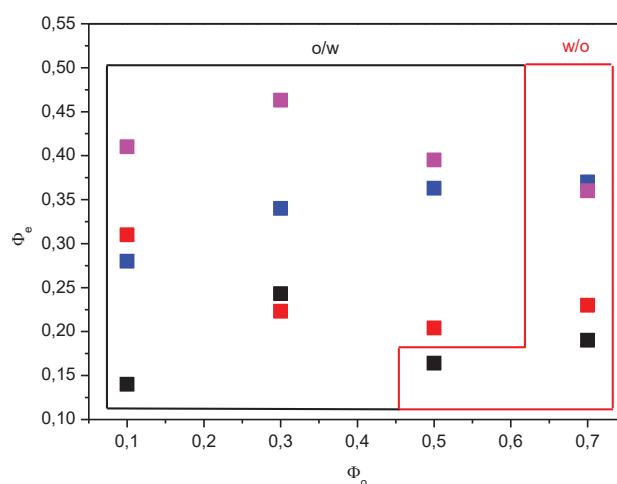


FIGURA 41: FRAÇÃO DE EMULSÃO ( $\Phi_e$ ) VERSUS A FRAÇÃO DE ÓLEO ( $\Phi_o$ ) DE 0,1; 0,3; 0,5 E 0,7 EM ÁGUA ESTABILIZADA POR PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES. CONCENTRAÇÃO DE S-K/SO<sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1% (PRETO), 0,25% (VERMELHO), 0,5% (AZUL) E 0,75% M/M (ROXO).



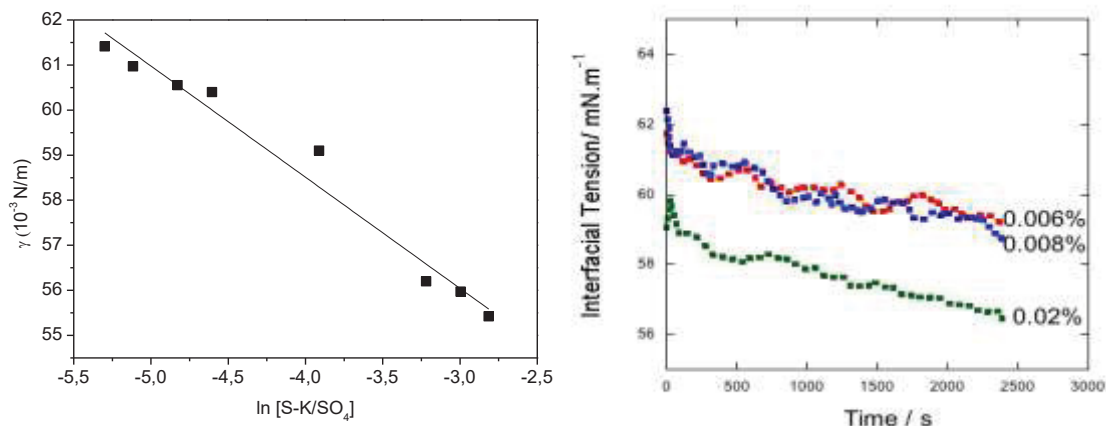
Observou-se que o valor da  $\Phi_e$  foi dependente do teor de partículas, aumentando com a concentração de S-K/SO<sub>4</sub> na formulação. Em todas as formulações foi apresentada uma emulsificação parcial, independente das frações de óleo ou concentração de partículas. Apesar de ser observado o fenômeno da cremação em todas as formulações, não foi observada a coalescência da fase dispersa, confirmando que as partículas de S-K/SO<sub>4</sub> são capazes de induzir um estado metaestável nas emulsões formadas.

### 6.2.1 Organização das partículas S-K/SO<sub>4</sub> na interface

As tensões interfaciais de gotículas de óleo mergulhadas em dispersões de partículas aquosas de S-K/SO<sub>4</sub> em diferentes concentrações são mostradas na Figura 42.



FIGURA 42: REPRESENTAÇÕES DA EVOLUÇÃO DA CURVA DE TENSÕES INTERFACIAIS VS CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS S-K/SO<sub>4</sub> (EM ESCALA ln). EFEITO DO TEMPO INSERIDO NA TENSÃO INTERFACIAL.



A tensão interfacial da gota de óleo diminui sutilmente quando a concentração de partículas no meio aumenta, na faixa de 61 a 55  $\text{mN m}^{-1}$ , sugerindo que as partículas de S-K/SO<sub>4</sub> adsorvidas na interface reduzem a área de contato com a água, reduzindo assim a energia interfacial do sistema. A tensão interfacial entre a vaselina pura e a água foi de 64,5  $\text{mN m}^{-1}$ . No entanto, a redução da energia livre na interface não pode ser usada como mecanismo crítico para a estabilização da emulsão, considerando o efeito Pickering das partículas na interface. A pressão superficial ( $\pi$ ) de 9,5  $\text{mN m}^{-1}$  ( $\pi = \gamma_o - \gamma = 64,5 \text{ mN m}^{-1} - 55,0 \text{ mN m}^{-1}$ ) sugere que as partículas S-K/SO<sub>4</sub> pode reduzir apenas parcialmente a tensão interfacial e que a metaestabilidade da emulsão é gerada por um parâmetro cinético, associado ao impedimento estérico para que ocorra a coalescência.

Para avaliar a organização das partículas na interface, a porcentagem de cobertura para a morfologia foi calculada de acordo com a Equação 5 (seção 4.4.9), sendo definida como a razão de superfície C disponível, que varia com a massa das partículas de S-K/SO<sub>4</sub> introduzidas ( $m_p$ ) e a interface deduzida pelo tamanho médio da gota (D). Usando a análise de microscopia confocal, foram medidas as espessuras dos filmes de partículas formados na interface óleo-água e os diâmetros das gotas (Tabela 5).

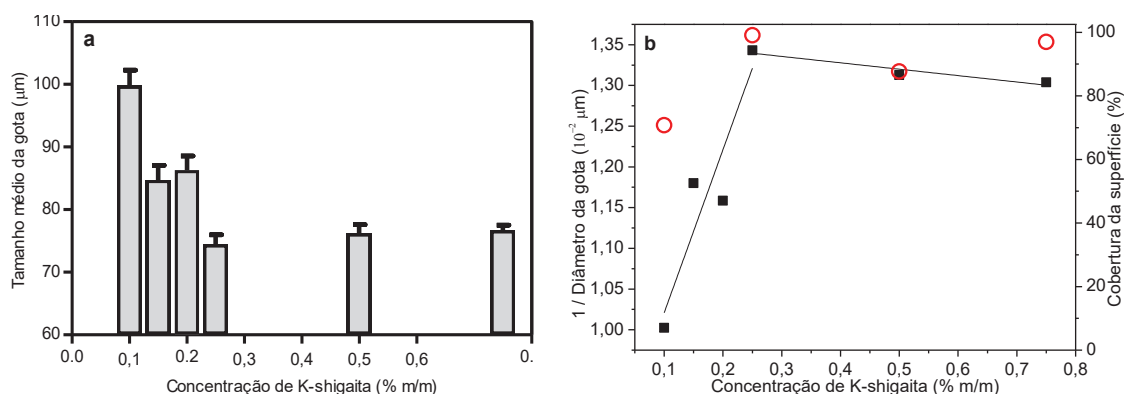
Com uma concentração mínima de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> (0,25% m/m), aproximadamente 99% da superfície coberta foi suficiente para estabilizar uma emulsão. Além disso, uma cobertura de superfície crítica (CSC) foi estimada em 0,26% m/m a partir do ponto de quebra do diâmetro de gotícula vs curva de concentração (Fig. 43).

TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> PRODUZIDOS NA INTERFACE ÓLEO-ÁGUA EM TERMOS DE ESPESSURA DE FILME (μM), DIÂMETRO MÉDIO DE GOTA E VOLUME DE ÓLEO INCLUÍDO NA EMULSÃO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

Partículas de S-K/SO <sub>4</sub> (%)	V <sub>oil</sub> (cm <sup>3</sup> )	<sup>a</sup> Espessura do filme (μm)	<sup>b</sup> Diâmetro (μm)	<sup>c</sup> C (%)
0,10	0,76	4,28 ± 0,07	99,75 ± 3,53	70,8
0,25	0,87	5,03 ± 0,19	74,44 ± 2,18	99,1
0,50	1,52	6,68 ± 0,20	76,16 ± 2,02	87,7
0,75	1,98	8,18 ± 0,43	76,06 ± 1,16	97,0

<sup>a-b</sup>Estimado a partir da análise da imagem CLSM. <sup>c</sup>Estimativa da cobertura da superfície.

FIGURA 43: REPRESENTAÇÕES DA EVOLUÇÃO DE 1/D (D SENDO O DIÂMETRO MÉDIO DAS GOTÍCULAS) - ■ - VS CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE S-K/SO<sub>4</sub> (% M/M) VS COBERTURA DE SUPERFÍCIE (C) - ○ - COM FRAÇÃO DE ÓLEO MINERAL DE Φ<sub>o</sub> = 0,5.



Esta abordagem foi adotada com o objetivo de confirmar os resultados obtidos pelo cálculo teórico da cobertura superficial. Para todas as concentrações de partículas de S-K/SO<sub>4</sub>, a interface foi coberta de forma homogênea com partículas ao redor das gotículas, formando uma espécie de filme.

Esses dados combinados sugerem que as partículas de S-K/SO<sub>4</sub> na interface óleo-água eram mais propensas a se agregar, formando uma rede de partículas nanométricas. A formação do filme de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> na interface óleo-água corrobora com a proteção da gota contra a coalescência sendo que o efeito estérico das partículas estabilizou os sistemas emulsionados.

Dois pontos foram destacados quando a concentração de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> aumentou (Fig. 43): 1) o tamanho das gotas da emulsão diminuiu e permaneceu constante; e

concentrações com 0,25% m/m de partículas podem ser suficientes para cobrir a gota de óleo, pelo menos na  $\Phi_o=0,5$ . 2) no caso da concentração de 0,1% m/m, a cobertura incompleta promoveu a instabilidade da emulsão. As emulsões que apresentaram uma maior cobertura da superfície permaneceram estáveis ao longo do tempo, até 14 dias de armazenamento, e a precipitação das partículas foi visualizada em todas as frações. O tamanho da fase dispersa da emulsão Pickering foi influenciado pela concentração das partículas, até que a saturação completa da interface fosse atingida, gerando gotículas de mesmas dimensões.

As partículas se agruparam na superfície da gota interagindo parcialmente com a interface óleo-água, ocupando um espaço ao redor da gota estabilizada. Conforme ocorre a aproximação das gotículas, os filmes de partículas formados impedem com que as gotas se unam e coalesçam. Assim, quanto maior a aproximação entre as gotas, maior o potencial repulsivo entre as partículas, mantendo o distanciamento entre elas, criando assim uma estabilidade cinética da emulsão, associado à frequência das colisões entre as gotículas. Concentrações de partículas de S-K/SO<sub>4</sub> relativamente baixas (0,25% m/m) foram suficientes para cobrir a interface óleo-água e estabilizar a emulsão. Este efeito estabilizador está associado ao formato das partículas em forma de placas finas que contribuem para minimizar a tensão interfacial do sistema.

Com uma estrutura estável das partículas de S-K/SO<sub>4</sub>, novas composições de HDL contendo íons sódio e sulfato (Na/SO<sub>4</sub>) intercalados foram avaliadas como partículas de Pickering e relatadas na sequência.

### 6.3 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADA COM S-Na/SO<sub>4</sub>, N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub>

As partículas dos HDL intercalados com íons sódio e sulfato avaliadas nessa seção são partículas de HDL sintéticos equivalentes aos minerais shigaita (S-Na/SO<sub>4</sub>), motukoreaita (N-Na/SO<sub>4</sub>) e natroglaucocerinita (M-Na/SO<sub>4</sub>). Essas partículas apesar de estruturalmente semelhantes, apresentaram medidas do ângulo de contato aparente diferentes. Conforme apresentado na Tabela 6, essas partículas em contato com água são materiais altamente hidrofílicos para S-Na/SO<sub>4</sub> (26°, rápido espalhamento da gota), hidrofílicos para N-Na/SO<sub>4</sub> (47,8°) e hidrofóbicos para M-Na/SO<sub>4</sub> (98,2°), que possivelmente pode estar associado ao efeito de tamanho de partícula, como visto no capítulo 1. Dessa forma, espera-se que a composição química, a estrutura e as morfologias das partículas lamelares altamente carregadas sejam ideais para a formulação de emulsões do tipo óleo em água (o/w) avaliados nessa seção.

TABELA 6: ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A ÁGUA E O AR, VASELINA E O AR E O ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DA GOTA DE ÁGUA IMERSO EM ÓLEO DE VASELINA MEDIDO EM PARTÍCULAS S-Na/SO<sub>4</sub>, N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub>.

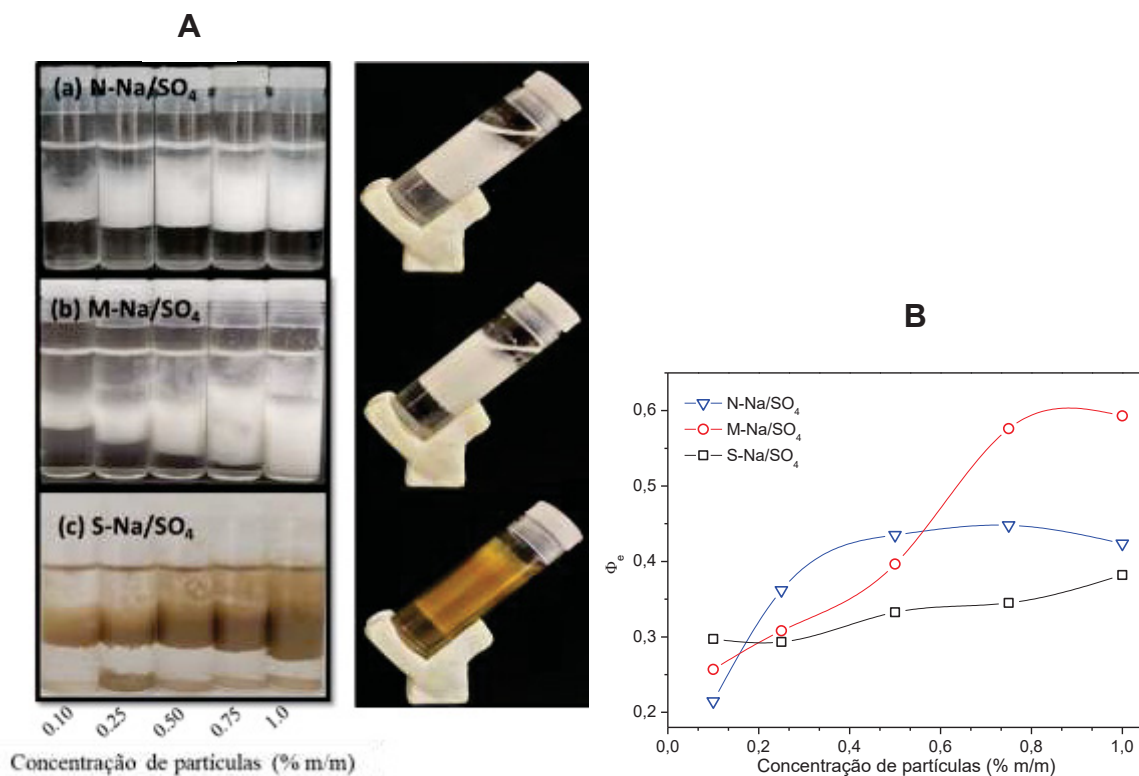
Partículas	água-ar $\theta/^\circ$	vaselina-ar $\theta/^\circ$	água-vaselina $\theta/^\circ$
S-Na/SO <sub>4</sub>	43,7±0,4	43,7±0,5	26±3,1
N-Na/SO <sub>4</sub>	47,8±1,4	21,3±0,8	101,2±2,6
M-Na/SO <sub>4</sub>	98,2±0,7	13,4±1,9	121,8±2,4

### 6.3.1 Estudo macroscópico das emulsões

As emulsões foram preparadas com  $\Phi_o$  de 0,5 e concentrações de partículas variando de 0,1 a 1,0% m/m para as três partículas estudadas (N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub>). As emulsões formadas foram registradas macroscopicamente após 14 dias (Fig. 44A), com formação de uma emulsão opaca-marrom para a amostra de S-Na/SO<sub>4</sub> e branca-opaca para M-Na/SO<sub>4</sub> e N-Na/SO<sub>4</sub>. Após esse período, observou-se que a turbidez associada à fração de óleo mineral na água foi reduzida e a fase aquosa ficou menos turva com o aumento da concentração de partículas, sugerindo que as partículas podem adsorver alguns componentes de óleo mineral em água.

As medidas volumétricas da fração emulsificada (Fig. 44B) indicaram que para todas as formulações ocorreu a formação de uma fração cremeada (meio do tubo) e com alta viscosidade quando o tubo foi submetido a uma inclinação de 45° *Tilt test*. Nas formulações contendo partículas de S-Na/SO<sub>4</sub>, o volume emulsionado formado foi semelhante, sofrendo pouca influência do aumento na concentração de 0,1 a 1,0% m/m ( $\Phi_e \sim 0,35$ ). Para emulsões contendo partículas de N-Na/SO<sub>4</sub>, ocorreu um aumento no volume emulsionado com um aumento na concentração de partículas no meio ( $\Phi_e$  variando de 0,25 a 0,6). Nas formulações contendo M-Na/SO<sub>4</sub>, foi observado um aumento no volume emulsionado com o aumento da concentração de partículas (0,1-0,5% m/m) e para concentrações de 0,5-1,0% m/m, não houve alteração significativa no volume da fração emulsificada ( $\Phi_e$  variando de 0,2 a 0,4).

FIGURA 44: IMAGENS DO TUBO DE EMULSÃO E *TILT TEST* (A) E FRAÇÃO DE EMULSÃO ( $\Phi_e$ ) VERSUS CONCENTRAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE (B) N-Na/SO<sub>4</sub> (TRIÂNGULOS), M-Na/SO<sub>4</sub> (CÍRCULOS) E S-Na/SO<sub>4</sub> (QUADRADOS).  $\Phi_o = 0,5$  E VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 0,1-1,0% M/M. AS LINHAS ENTRE OS PONTOS NA FIGURA B SÃO MERAMENTE GUIAS PARA OS OLHOS.



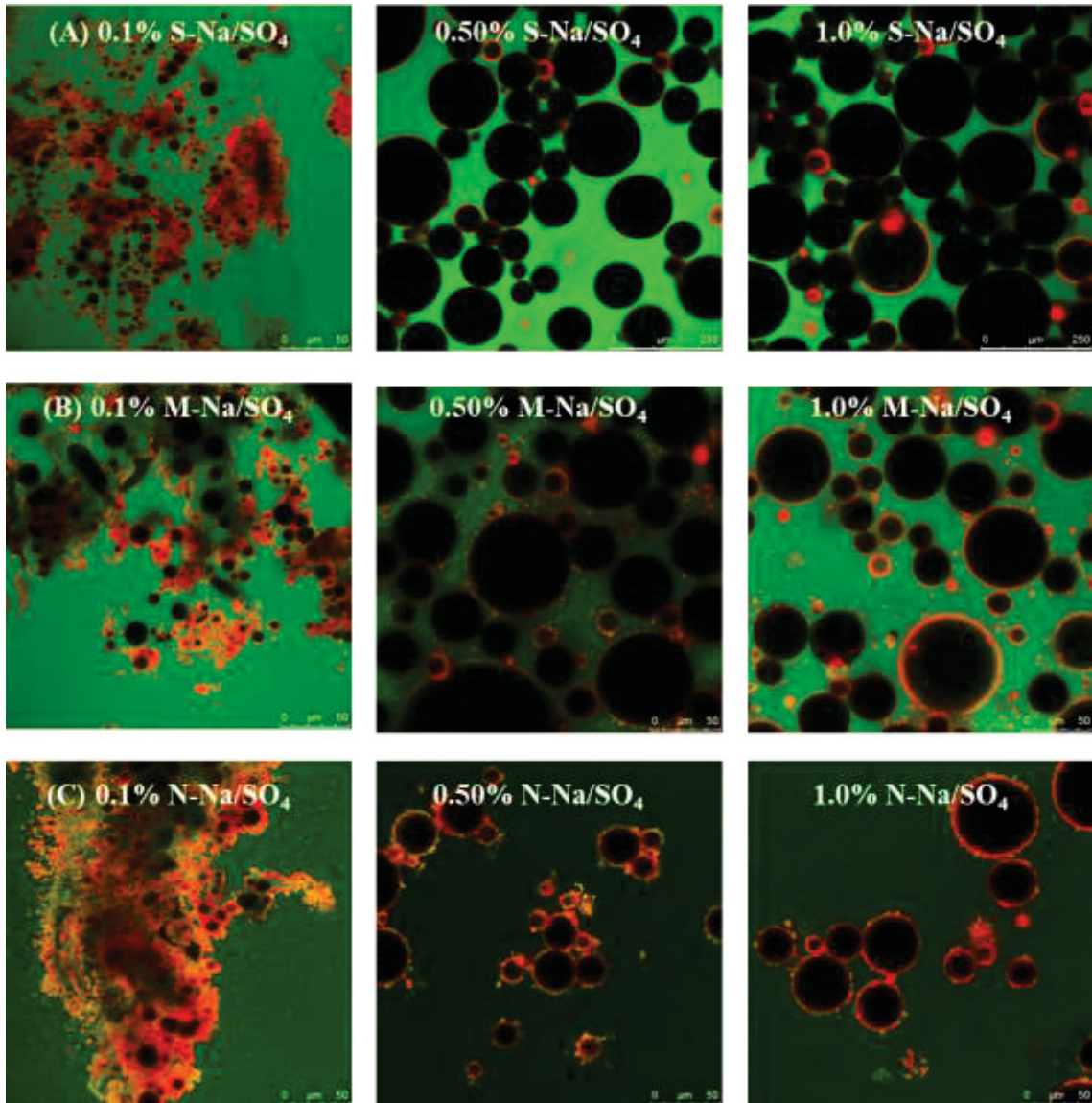
### 6.3.2 Estudo microscópico das emulsões

Os experimentos usando microscopia confocal de varredura a laser das emulsões com a adição de partículas evidenciaram o efeito Pickering (Fig. 45), com as partículas organizadas na interface da gota. A formação de uma emulsão de óleo em água para todas as amostras pode ser visualizada e uma fina camada de partículas depositadas na interface. A fase oleosa dispersa foi indicada na região escura das gotículas e a fase aquosa contínua foi indicada com a cor verde (marcação com fluoróforo fluoresceína) e as partículas foram indicadas com uma cor avermelhada (marcação com fluoróforo rodamina).

Nas imagens por microscopia confocal (Fig. 45) para M-Na/SO<sub>4</sub>, observa-se que as concentrações mais baixas de partículas na interface óleo-água (0,1% m/m de partículas) não foram suficientes para cobrir toda a interface das gotículas e ocorreu coalescência da emulsão. Essa desestabilização ocorreu para todas as formulações com concentrações baixas de partículas, como observado também na seção anterior com as partículas de S-K/SO<sub>4</sub>. Em

concentrações mais altas, as partículas de M-Na/SO<sub>4</sub> aderiram à interface óleo-água, e cobriram toda a interface da gota e reduziram a coalescência.

FIGURA 45: IMAGEM MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DE EMULSÕES CONTENDO VASELINA ( $\Phi_o = 0,5$ ): 0,1; 0,5 E 1,0% M/M DAS PARTÍCULAS (A) S-Na/SO<sub>4</sub>, (B) M-Na/SO<sub>4</sub> E (C) N-Na/SO<sub>4</sub> APÓS 24 h (AMPLIAÇÃO DE 200X). AS PARTÍCULAS FORAM MARCADAS COM RODAMINA, E A FLUORESCÊINIA FOI USADA PARA MARCAR A ÁGUA.



No sistema contendo S-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 45A), a coalescência foi inicialmente observada (0,1% m/m de partículas) e com o aumento da concentração de partículas no meio, este fenômeno deixou de ser observado. Por outro lado, observou-se que o aumento na concentração de partículas (0,5 a 1,0% m/m de partículas) aumentou o número de gotículas e a fração emulsionada no sistema.

Para as partículas de N-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 45C), observou-se um comportamento diferente das demais partículas. Inicialmente, houve a coalescência das gotículas em concentrações mais baixas de partículas (0,1% m/m) e a formação de gotículas em concentrações mais altas de partículas (0,5 e 1,0% m/m), no entanto, não houve aumento no número das gotículas, mas a formação de uma camada densa das partículas na interface óleo-água.

As formulações contendo partículas de M-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 45B) apresentaram tamanhos menores de fase dispersa em comparação com as outras formulações, e uma rede tridimensional de partículas foi observada em torno das gotículas, o suficiente para estabilizar a interface óleo-água e impedir a coalescência. Essa estabilização adicional pode estar relacionada com as interações partícula-partícula, promovendo menor mobilidade das gotículas e resultando em um sistema estável por longos períodos. Essa menor mobilidade pode ser observada quando, ao se aumentar a concentração de partículas na formulação, o número de gotículas permaneceu inalterado e foi obtido um aumento na espessura da camada de partículas depositadas na interface. Também, observou-se a formação de agregados em emulsões contendo N-Na/SO<sub>4</sub>. Tais agregados foram encontrados na fase contínua ou adsorvidos na interface óleo-água. Os agregados observados podem reduzir as concentrações de partículas disponíveis para adsorção, e assim afetar o volume emulsionado.

### 6.3.3 Tensão superficial

Na região interfacial da gota, sabe-se que as partículas podem ser organizadas paralelamente à interface, a fim de reduzir a energia livre do sistema. Assim, a tensão superficial de gotículas de óleo mergulhadas em dispersões aquosas de partículas de N-Na/SO<sub>4</sub>, M-Na/SO<sub>4</sub> e S-Na/SO<sub>4</sub> em diferentes concentrações foi avaliada (Figura 46).

Observa-se que a tensão interfacial da gota de óleo diminui sutilmente como N-Na/SO<sub>4</sub> (45 a 43 mN m<sup>-1</sup>) e moderadamente para as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> (45 a 39 mN m<sup>-1</sup>) e M-Na/SO<sub>4</sub> (47 a 37 mN m<sup>-1</sup>), respectivamente, à medida que a concentração de partículas do meio aumentou. Este resultado sugere que as partículas adsorvidas na interface podem reduzir a área superficial da fase dispersa, em relação à contínua, formando um filme de partículas ao redor do óleo, resultando na redução da energia livre interfacial do sistema.

A tensão interfacial também foi analisada em função do tempo (Fig. 47). Para todas as partículas, observou-se que não houve mudanças drásticas na redução da tensão em função do tempo de análise, mas quando comparadas em diferentes concentrações (0,005 a 0,0075% m/m

de partículas dispersas), foi observada uma redução um pouco mais acentuada de tensão superficial no sistema das gotículas recobertas com as partículas de M-Na/SO<sub>4</sub>.

FIGURA 46: CURVA DA TENSÃO INTERFACIAL vs CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS (ESCALA EM ln).

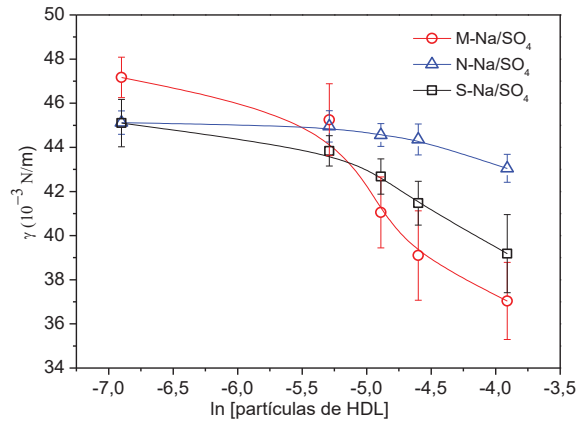
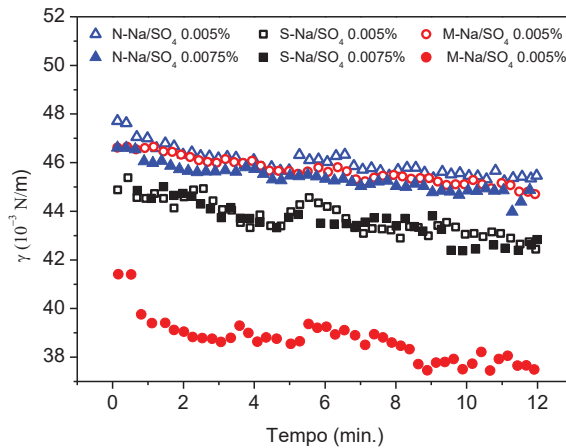


FIGURA 47: EFEITO DO TEMPO NA TENSÃO SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS DE N-Na/SO<sub>4</sub> 0,005 E 0,0075% m/m (SIMBOLO TRIÂNGULO), S-Na/SO<sub>4</sub> 0,005 E 0,0075% m/m (SIMBOLO QUADRADO), M-Na/SO<sub>4</sub> 0,005 E 0,0075% m/m (SIMBOLO CÍRCULO).



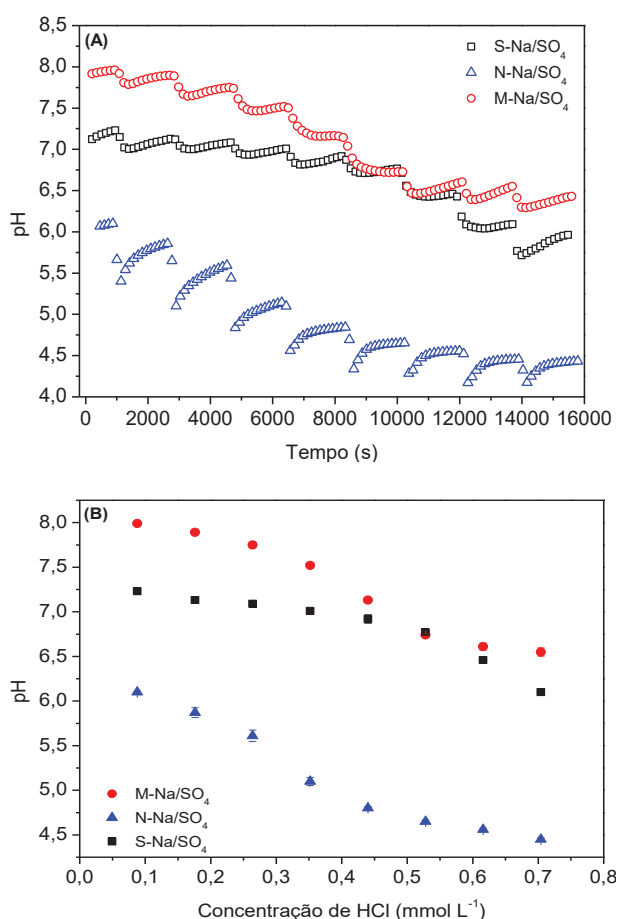
No entanto, essa redução na energia livre da interface não pode ser o único mecanismo associado à estabilização das emulsões. Em outras palavras, a pressão superficial para as três partículas foi menor que  $12 \text{ mN m}^{-1}$  ( $\pi = \gamma_0 - \gamma$ , com  $\gamma_0 = 48,9 \text{ mN m}^{-1}$ ), o que sugere que essas partículas estabilizam as gotículas não apenas reduzindo a energia livre interfacial, mas também por um mecanismo de impedimento estérico.



### 6.3.4 Efeito do tamponamento

Além do efeito Pickering nas emulsões de óleo em água, as partículas foram capazes de co-estabilizar as gotas de óleo-água através do efeito tampão. Este efeito de tamponamento deve-se à neutralização do meio pela lenta dissolução das partículas de HDL quando submetido ao meio ácido. Assim, quantidades dissolvidas dessas partículas que estão na superfície das gotículas causam um efeito tampão, ou seja, elas preservam o meio emulsionado contra pequenas variações do pH (Fig. 48).

FIGURA 48: RELAÇÃO ENTRE O pH DA EMULSÃO E O EFEITO TAMPÃO DAS PARTÍCULAS NA ESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA. (A) CURVAS DE pH vs. TEMPO E (B) CURVAS DE pH vs. CONCENTRAÇÃO DE  $H^+$ . FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE ÓLEO ( $\Phi_o=0,5$ ) E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 0,5% M/M. A QUEDA DE pH OCORRE PELA ADIÇÃO DE 200  $\mu L$  DE HCl ( $4,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ) A CADA 2000 s.



Na Figura 48 A-B, observa-se que a dissolução das partículas de N-Na/SO<sub>4</sub> foi mais drástica em comparação às formulações contendo as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> e M-Na/SO<sub>4</sub>. Como foi analisado no Capítulo 1 (seção 5.2.1), o efeito de dissolução das partículas está diretamente relacionado às espécies dos íons metálicos, com a dissolução ocorrendo mais

rapidamente para os metais de  $Zn^{2+}$  devido sua maior solubilidade em meio ácido. Esse efeito foi confirmado na estabilização das emulsões contra a variação de pH do meio, onde as partículas de N-Na/SO<sub>4</sub> sendo mais solúveis em meio ácido contribuíram menos para a estabilidade das gotículas de óleo comparado as outras partículas.

Para o sistema N-Na/SO<sub>4</sub>, o tamponamento ocorreu inicialmente na faixa de pH entre 4,5-6,0 e abaixo de pH 4,5 o material foi completamente dissolvido pelo ácido. Em formulações contendo S-Na/SO<sub>4</sub> e M-Na/SO<sub>4</sub>, foi observado um tamponamento marcado dessas partículas contra a adição do ácido no meio emulsionado. Em outras palavras, essas partículas mostraram ser mais resistentes à adição de ácido e exibiram maior capacidade de tamponamento em concentrações mais altas de ácido ao longo do tempo.

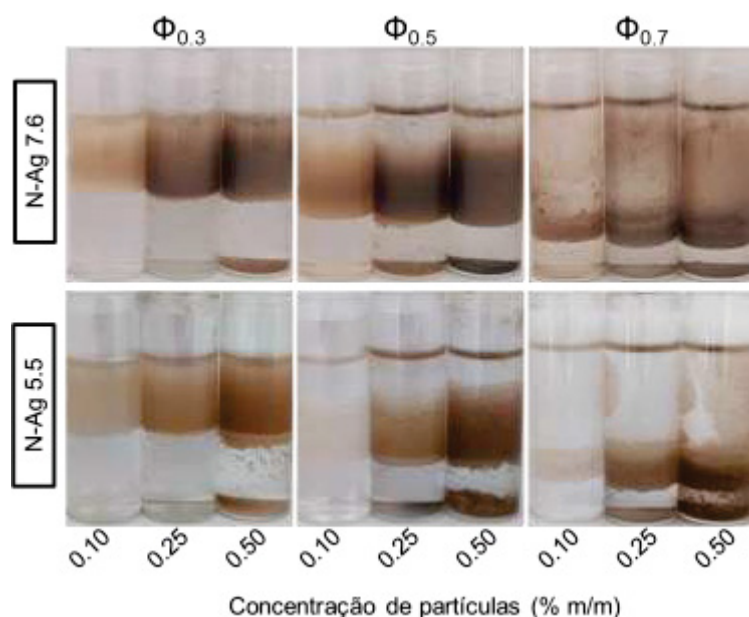
Como conclusão, temos que o comportamento diferente das partículas lamelares se deve principalmente ao diâmetro médio e a solubilidade do correspondente íon metálico, que influenciou na capacidade das partículas de adsorverem na interface óleo-água. De fato, quanto maior o tamanho das partículas, maior o tamanho final das gotículas, possivelmente por um recobrimento incompleto da interface pelas partículas grandes (TSABET e FRADETTE, 2015b). No entanto, a separação de fases foi rápida para todas as formulações estudadas aqui, sugerindo que os mecanismos de estabilização com tais partículas não são exatamente os mesmos e que podem estar associados a separação de fases das partículas durante o processo de emulsificação (ALBERT et al., 2019), ou seja, as partículas que contribuem efetivamente para a estabilização da gota são as partículas com dimensões menores, enquanto as partículas maiores serão encontradas na fase sedimentada, observada no fundo dos tubos nos estudo macroscópico.

Para as partículas menores, M-Na/SO<sub>4</sub>, houve uma contribuição de todas as partículas com uma rápida adsorção irreversível na interface óleo-água, resultando em pequenas gotículas com um recobrimento mais espesso na interface à medida que a concentração de partículas no meio aumentou. O excesso dessas partículas também contribuiu para a formação de uma rede de partículas que co-estabilizaram o sistema através de um mecanismo de impedimento estéreo. Além disso, a incorporação de Mg (partículas M-Na/SO<sub>4</sub>) na matriz tornou o sistema mais resistente à dissolução ácida e as interações na superfície e/ou nas bordas das partículas exibiram um papel importante no desenvolvimento das emulsões de Pickering sensíveis ao pH. Esse mecanismo apresenta uma aplicação atraente das partículas de HDL em emulsões de Pickering, uma vez que a variação do pH pode ser controlada pelas partículas, criando um uso bifuncional das partículas nas emulsões.

#### 6.4 EMULSÃO DE PICKERING ESTABILIZADA COM N-Ag5.5 e N-Ag7.6

Uma possível aplicação das emulsões de Pickering estabilizadas por partículas de N- Na/SO<sub>4</sub> foi avaliada na seção anterior (seção 6.3) e uma nova partícula modificada com prata foi proposto nessa etapa. Após a síntese de troca dos cátions de sódio por cátions de prata da partícula N-Na/SO<sub>4</sub>, novas partículas foram formadas, sendo N-Ag5.5 (maior teor de nanopartículas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O na superfície da lamela) e N-Ag7.6 (maior teor de cátions Ag<sup>+</sup> intercalado). Essas partículas foram avaliadas macro e microscopicamente em formulações contendo água e óleo. E posteriormente, avaliadas como carreador de partículas antibacterianas. As medições de tamanho da fração emulsionada obtidas após a sonicação para emulsões contendo partículas de N-Ag5.5 e N-Ag7.6, são mostradas na Figura 49.

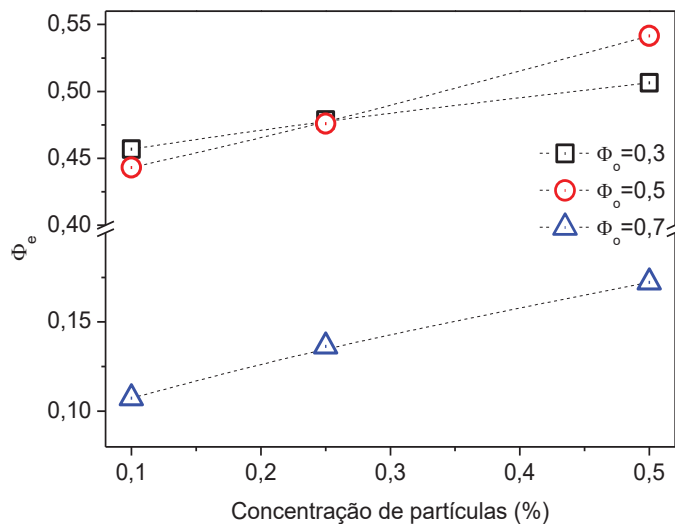
FIGURA 49: IMAGENS MACROSCÓPICAS DO TUBO DE EMULSÃO ESTABILIZADO COM PARTÍCULAS DE 0,1, 0,25 E 0,50% M/M DE N-Ag5.5 E N-Ag7.6. FRAÇÃO OLEOSA ( $\Phi$ ) VARIANDO DE 0,3-0,7 A 25 °C.



As emulsões para N-Ag5.5 e N-Ag7.6 apresentam quase o mesmo volume emulsionado, com alta fração de volume emulsionado em frações oleosas de 0,3 e 0,5 e baixa fração de volume emulsionado em fração de óleo de 0,7, independentemente da concentração de partículas no meio. Embora as emulsões contendo nanopartículas de N-Na/SO<sub>4</sub> tenham sido observadas na cor branca, os N-Ag7.6 e N-Ag5.5 apresentaram cor marrom escura para emulsões contendo partículas de N-Ag7.6 e uma cor marrom clara para partículas de N-Ag5.5, sendo a coloração atribuída às partículas de prata. Observou-se maior viscosidade para a

formulação contendo partículas de N-Ag7.6 e uma emulsão com mais gotas quando utilizado as partículas N-Ag5.5, conforme determinado pelo *tilt test* (inclinação do tubo a 45°). Além disso, com o aumento da concentração das partículas, observou-se um aumento na coloração da fase emulsionada, bem como o excesso de partículas sedimentadas no fundo do tubo, nas concentrações de 0,25 e 0,50% m/m. As frações emulsionadas são vistas na Figura 50.

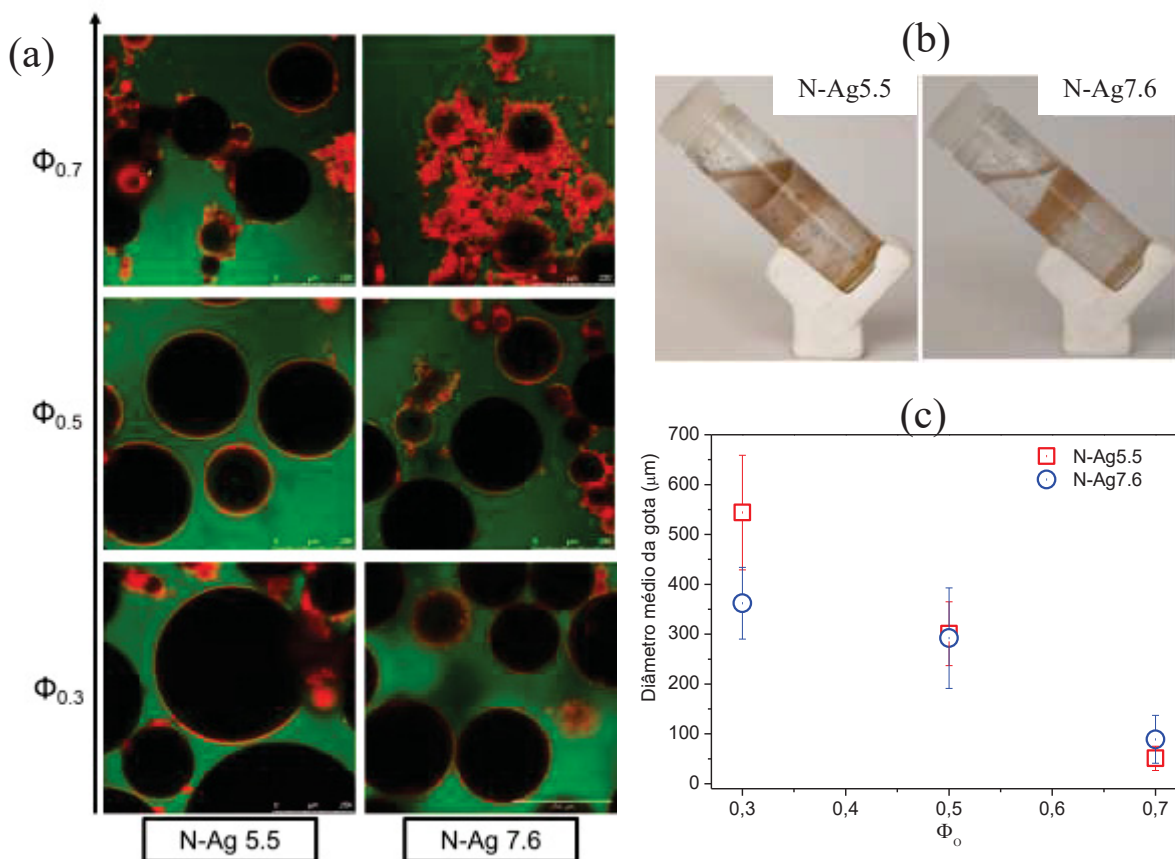
FIGURA 50: MEDIÇÃO DA FRAÇÃO DE EMULSIONADA ( $\Phi_E$ ) VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE N-Ag5.5 E N-Ag7.6. UMA FRAÇÃO OLEOSA COM  $\Phi_o=0,3$  (QUADRADOS),  $\Phi_o=0,5$  (CÍRCULOS) E  $\Phi_o=0,7$  (TRIÂNGULOS) E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS VARIANDO DE 0,1-0,5% M/M. AS LINHAS PONTILHADAS SÃO APRESENTADAS COMO UM GUIA PARA OS OLHOS.



Observa-se que a formulação contendo uma fração oleosa de 0,3, ou seja, menos óleo na formulação, resultou na maior fração de emulsão ( $\Phi_e$  de 0,45). A fração da emulsão aumenta ligeiramente à medida que se aumenta a concentração de partículas para todas as frações de óleo testadas. Para a fração de óleo de 0,5, uma fração de emulsão de 0,45 foi observada inicialmente (0,1% m/m das partículas) e um aumento nesta fração ( $\Phi_e \sim 0,5$ ) com o aumento da concentração de partículas. Quando comparado a primeira parte do trabalho, utilizando partículas de N-Na/SO<sub>4</sub>, na fração oleosa de 0,5 e concentrações variando de 0,1-0,50% m/m, obteve-se uma fração emulsionada maior ( $0,2 < \Phi_e < 0,4$ ).

Por outro lado, na fração oleosa de 0,7, foi observada uma pequena fração emulsionada ( $\Phi_e \sim 0,2$ ), variando de 0,1-0,2 no volume da emulsão à medida que se adicionava partículas no meio. A análise microscópica de fluorescência confocal (Fig. 51) apresenta informações detalhadas sobre as gotas formadas.

FIGURA 51: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO VASELINA ( $\Phi_o = 0,30, 0,50$  E  $0,70$ ) E 0,25% M/M DAS PARTÍCULAS N-Ag5.5 E N-Ag7.6 APÓS 24 h (AMPLIAÇÃO DE 200X) (a). FOTOGRAFIAS DOS TUBOS INCLINADOS (b). DIÂMETROS DE GOTÍCULAS MEDIDOS POR MICROSCÓPIO ÓPTICO (c).



As imagens obtidas por microscopia confocal (Fig. 51) indicaram que na menor fração oleosa ( $\Phi_o = 0,3$ ) para a formulação contendo N-Ag5.5, grandes gotas de óleo foram formadas, maiores que  $500 \mu\text{m}$ , confirmando a presença de gotículas observadas macroscopicamente. Com o aumento da fração de óleo, houve uma ligeira diminuição no diâmetro da gota (fase dispersa) para  $\Phi_o = 0,5$  e um menor tamanho desta fase para a  $\Phi_o$  de  $0,7$ . Diferentemente, para formulações contendo partículas de HDL-Ag7.6, gotas menores e mais uniformes foram observadas em  $\Phi_o = 0,3$  e tendência a formar pequenas gotas nas maiores frações de óleo. Para a fração oleosa  $0,7$ , observamos uma rede de pequenas gotas em torno das gotas maiores formadas e uma alta concentração de partículas estabilizando essas gotas.

A estabilização da emulsão de óleo de parafina em água usando partículas de N-Na/SO<sub>4</sub> (precursores das partículas de N-Ag5.5 e N-Ag7.6 usadas neste trabalho) variando a concentração de partículas e fração oleosa foi relatada anteriormente (seção 6.3). Comparando

os dois estudos, observamos que as gotas estabilizadas com o N-Na/SO<sub>4</sub> são menores do que as obtidas no presente estudo. O uso de partículas de HDL modificadas com prata apresenta duas maneiras diferentes de estabilizar as emulsões: (1) N-Ag5.5 sendo decorado com nanopartículas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O e intercalado com Ag<sup>+</sup> e (2) N-Ag7.6 sendo parcialmente intercalado com Ag<sup>+</sup> e decorado com nanopartículas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O. A presença desses cátions na estrutura do HDL pode alterar o modo de estabilização das gotículas de óleo.

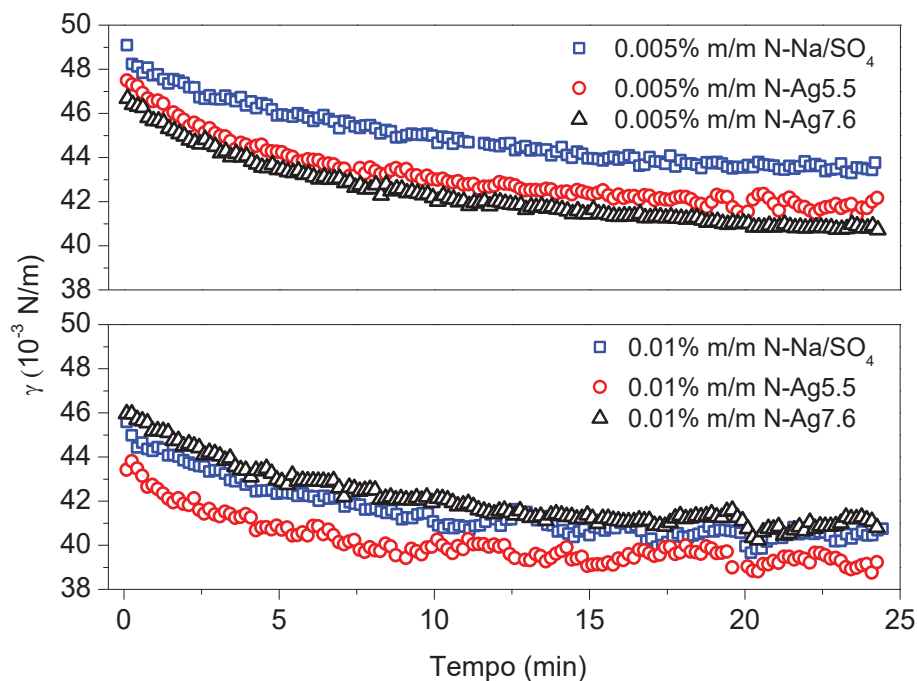
Sugere-se que quando os íons Ag<sup>+</sup> substituem íons Na<sup>+</sup> intercalados, o conteúdo das partículas possibilita a formação de gotículas muito maiores do que as encontradas em trabalhos anteriores (seção 6.3), quando os HDL foram intercalados com Na<sup>+</sup>. Essa diferença de tamanho de gota pode estar relacionada às nanopartículas de prata adsorvidas na superfície das lamelas, interagindo com a interface óleo-água devido à sua maior exposição. Por outro lado, não há diferença significativa no tamanho das gotas entre as duas partículas (N-Ag5.5 e HDL-Ag7.6), apresentando diferentes níveis de cátions de prata intercalados e nanopartículas de prata adsorvidas. Esse comportamento sugere que a estabilização da gota ocorre quase que exclusivamente pelo HDL, independentemente de sua composição, mas que há uma coparticipação das nanopartículas de prata no processo de estabilização.

As medições da tensão interfacial da gota de partícula de óleo-água foram analisadas ao longo do tempo (Fig. 52). Uma variação na tensão foi observada para todas as partículas a uma concentração de 0,005% com valores variando de 48,2 a 43,4 mN m<sup>-1</sup> para N-Na/SO<sub>4</sub>, 47,5 a 41,7 mN m<sup>-1</sup> para N-Ag5.5 e 46,6 para 40,8 mN m<sup>-1</sup> para HDL-Ag7.6.

A redução da tensão interfacial foi maior para as partículas de HDL carregadas de prata a uma concentração de 0,005% m/m em comparação com N-Na/SO<sub>4</sub>. Por outro lado, quando comparada à maior concentração (0,01% m/m de partículas dispersas), há uma pequena redução na tensão interfacial para partículas N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 e HDL-Ag7.6, provavelmente associado a uma cobertura completa da superfície da gota.

Sabe-se que as partículas de HDL podem aderir à interface da gota de óleo para reduzir a tensão interfacial do sistema e podem formar uma espessa camada de partículas à medida que aumentamos sua concentração (AMARAL et al., 2020). Essas partículas semelhantes a pratos aderem à interface com energia de adsorção suficientes para estabilizar cineticamente as emulsões. No entanto, vários mecanismos explicam a estabilidade do sistema como o principal: o impedimento estérico e repulsivo das partículas na região da interface.

FIGURA 52: COMPORTAMENTO DINÂMICO DA TENSÃO SUPERFICIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DAS PARTÍCULAS DE N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 E N-Ag7.6 QUE ESTABILIZAM AS GOTÍCULAS DE ÓLEO DE PARAFINA LÍQUIDA. CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE 0,005 E 0,01% M/M.



#### 6.4.1 Atividade antimicrobiana

Esta parte do trabalho apresenta a aplicação de uma emulsão óleo/água/partículas, que pode ser utilizado como carreador de partículas antibacterianas. Neste caso tem-se o HDL intercalado com Ag<sup>+</sup> e carregado superficialmente com nanopartículas de prata, para melhorar sua biodisponibilidade e eficácia. As estruturas morfológicas dos materiais HDL-Ag (morfologia de placas do suporte e nanopartículas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O), conforme revelado pela análise de MET (SOTILES; WYPYCH, 2020), podem facilitar sua penetração nas células vivas microbianas, gerando efeito citotóxico.

Os microrganismos *C. albicans* e *A. niger* (fungo) foram selecionados para este teste de atividade antifúngica e *E. coli* e *S. aureus* (bactéria) para teste de atividade antibacteriana, uma vez que são as espécies bacterianas mais prevalentes em processos infecciosos e por representar exemplos de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, respectivamente (LI et al., 2021). A análise quantitativa foi realizada medindo a turbidez do meio de reação dessas dispersões de microrganismos co-cultivados com diferentes materiais.

A concentração inibitória mínima (CIM) definida como a concentração mais baixa de partículas que impede o crescimento visível de um microrganismo após incubação (Tabela 7),

foi definida como a concentração mais baixa de uma partícula que inibe completamente o crescimento microbiano. A inibição aparente para CIM foi comparada estatisticamente ( $p < 0,05$ ) para a atividade antimicrobiana das partículas dispersas de N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 e N-Ag7.6 e o grupo emulsão de Pickering contendo as mesmas partículas de HDL (Fig. 53).

Comparando o tratamento com as emulsões Pickering, as emulsões N-Ag5.5 e N-Ag7.6 não foram observadas, em geral, diferença para todos os microrganismos estudados ( $p < 0,05$ ), por outro lado, ambas as emulsões diferiram da emulsão de N-Na/SO<sub>4</sub> e emulsão o/a ( $p < 0,05$ ). Para os tratamentos contendo partículas dispersas, ou seja, pó disperso de N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 e N-Ag7.6, observou-se diferença significativa entre eles quando comparados às partículas de N-Na/SO<sub>4</sub>. No entanto, comparando todos os tratamentos (emulsão Pickering vs pó) N-Ag5.5 e N-Ag7.6, apenas o sistema utilizando N-Ag7.6 apresentou diferença significativas ( $p < 0,05$ ) contra todos os microrganismos.

Em geral, a emulsão de Pickering com partículas de N-Ag7.6, apresentou maior inibição que os pós, o que pode ser explicado pelo fato de que o ambiente óleo-água-partícula da suspensão limitou muito a atividade microbiana em relação às partículas isoladas. Para N-Ag5.5 não há diferenças entre pó e emulsões. Os menores valores de CIM foram observados para partículas de N-Ag5.5, em emulsões ou em pó, exceto para *C. albicans*. No entanto, ambas as partículas contendo Ag<sub>0</sub>/Ag<sub>2</sub>O apresentaram CIM inferior à emulsão o/a, emulsão N-Na/SO<sub>4</sub> e N-Na/SO<sub>4</sub> em pó.



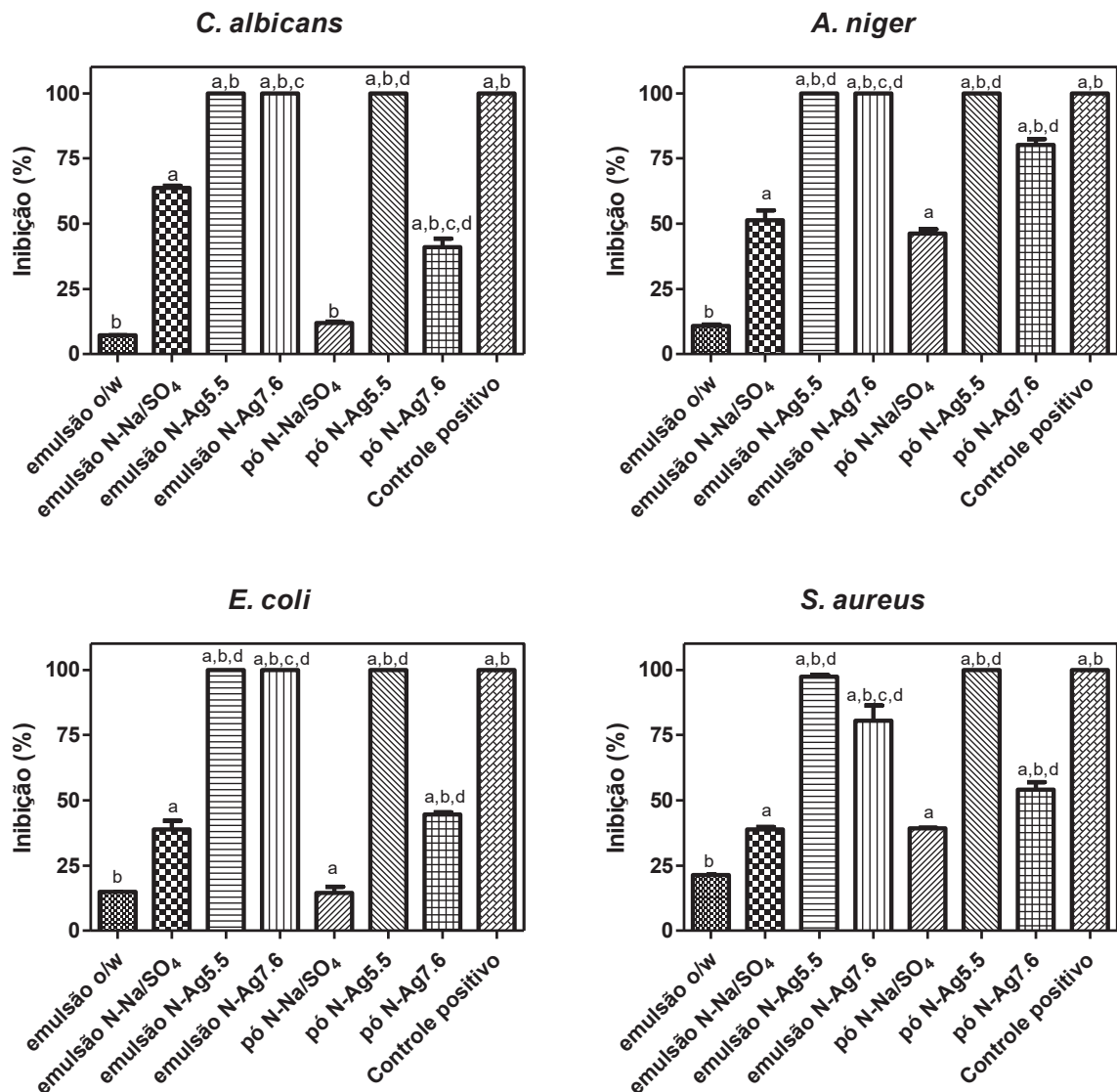
TABELA 7: VALORES DE CIM DE EMULSÕES DE HDL E PÓS DE HDL.

	Emulsão o/w	Emulsão N-Na/SO <sub>4</sub>	Emulsão N-Ag5.5	Emulsão N-Ag7.6	Pó de N-Na/SO <sub>4</sub>	Pó de N-Ag5.5	Pó de N-Ag5.5	Controle positivo
C. albicans								
MIC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	>250	>250	62.5	62.5 <sup>a</sup>	>250	250	>250	50
Inibição (%)	7.23 ( $\pm 0.07$ ) <sup>b</sup>	63.78 ( $\pm 0.67$ ) <sup>a</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, c</sup>	11.92 ( $\pm 0.47$ ) <sup>b</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, d</sup>	41.01 ( $\pm 3.25$ ) <sup>a, b, c, d</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b</sup>
A. niger								
MIC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	>250	>250	31.25	62.5	>250	125	>250	50
Inibição (%)	10.88 ( $\pm 0.40$ ) <sup>b</sup>	51.35 ( $\pm 3.76$ ) <sup>a</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, d</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, c, d</sup>	46.23 ( $\pm 1.65$ ) <sup>a</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, d</sup>	80.19 ( $\pm 2.29$ ) <sup>a, b, d</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b</sup>
E. coli								
MIC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	>250	>250	62.5	250	>250	125	>250	20
Inibição (%)	14.90 ( $\pm 0.28$ ) <sup>b</sup>	38.80 ( $\pm 3.36$ ) <sup>a</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, d</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, c, d</sup>	14.51 ( $\pm 2.33$ ) <sup>a</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, d</sup>	44.62 ( $\pm 0.78$ ) <sup>a, b, d</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b</sup>
S. aureus								
MIC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	>250	>250	250	>250	>250	125	>250	1
Inibição (%)	21.28 ( $\pm 0.63$ ) <sup>b</sup>	38.81 ( $\pm 0.95$ ) <sup>a</sup>	97.37 ( $\pm 0.69$ ) <sup>a, b, d</sup>	80.55 ( $\pm 5.73$ ) <sup>a, b, c, d</sup>	39.29 ( $\pm 0.15$ ) <sup>a</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b, d</sup>	54.10 ( $\pm 2.86$ ) <sup>a, b, d</sup>	100 ( $\pm 0.00$ ) <sup>a, b</sup>

\* Controles positivos: amoxicilina para *S. aureus*, trimetoprima para *E. coli*, cicloheximida para *C. albicans* e *A. niger*.

<sup>a</sup> diferença entre todas as amostras e emulsão o/a ( $p < 0,05$ ); <sup>b</sup> diferença entre todas as amostras e emulsões de N-Na/SO<sub>4</sub> ( $p < 0,05$ ); <sup>c</sup> a diferença entre pós e emulsões ( $p < 0,05$ ); <sup>d</sup> diferença entre pó de N-Ag5.5 com pó de N-Ag7.6 e emulsão de N-Ag5.5 com emulsão de N-Ag7.6 ( $p < 0,05$ )

FIGURA 53: ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE SISTEMAS EMULSIONADOS (N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 E N-Ag7.6) E NÃO EMULSIONADOS (PÓ DOS MATERIAIS N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 E N-Ag7.6). A LINHAGEM DAS BACTÉRIAS: (a) *E. coli* e (b) *S. aureus* E LINHA FÚNGICA: (c) *C. albicans* e (d) *A. niger*. <sup>a</sup>DIFERENÇA ENTRE TODAS AS AMOSTRAS E EMULSÃO O/A (p<0,05); <sup>b</sup>DIFERENÇA ENTRE TODAS AS AMOSTRAS E EMULSÕES DE N-Na/SO<sub>4</sub> (p<0,05); <sup>c</sup>DIFERENÇA ENTRE PÓS E EMULSÕES (p<0,05); <sup>d</sup>DIFERENÇA ENTRE PÓ DE N-Ag5.5 COM PÓ DE N-Ag7.6 E EMULSÃO DE N-Ag5.5 COM EMULSÃO DE N-Ag7.6 (p<0,05).



Em concordância com as observações desse trabalho, vários estudos demonstraram a atividade microbiana de partículas de HDL de diferentes composições contra bactérias e fungos (YANG et al., 2013; PLACHÁ et al., 2014; SAVAS e HANCER, 2015; LOBO-SÁNCHEZ et al., 2018; PENG et al., 2018; LI et al., 2020; AMEENA SHIRIN et al., 2021; JADAM et al., 2021) e também as nanopartículas de Ag<sup>0</sup> são bem conhecidas por sua atividade antimicrobiana

(CHO et al., 2005; SHAHVERDI et al., 2007; CHERNOUSOVA e EPPLE, 2013; ECKHARDT et al., 2013; LI et al., 2018; ZHU et al., 2020). Porém, neste estudo, observou-se que o potencial duplo efeito das partículas de HDL com prata na composição estaria estabilizando o sistema emulsionado e a microemulsão facilitaria a penetração dessas partículas no meio celular.

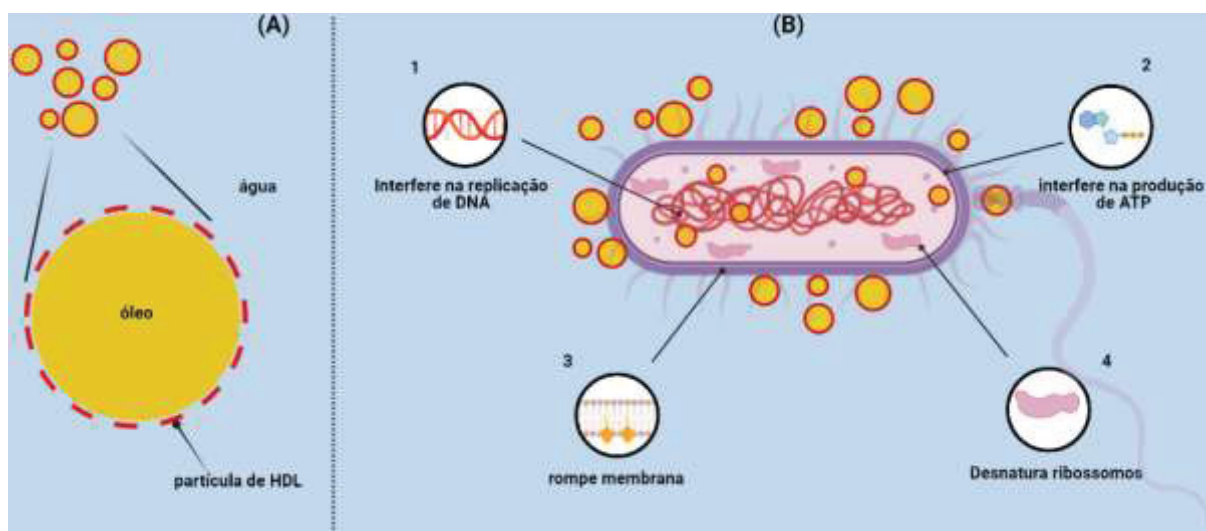
O mecanismo pelo qual as nanopartículas causam a morte bacteriana/fungicida depende de seus componentes e da estrutura celular. A interação das nanopartículas com a barreira celular pode ocorrer de diferentes maneiras: (1) ruptura da membrana celular; (2) geração de espécies reativas de oxigênio; (3) penetração da membrana celular e (4) interações com DNA e proteínas (WANG et al., 2017).

Neste trabalho, o mecanismo proposto pode envolver a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) mediadas por íons de prata (PARK et al., 2009) liberados do HDL ou pela quantidade de nanopartículas de  $Ag^0/Ag_2O$  desorvidas do HDL, afetando assim a atividade dos microrganismos.

Os teores obtidos pela análise de ICP-OES justificam a presença de nanopartículas de prata desorvidas em maior quantidade no N-Ag5.5, para a qual se observa maior atividade contra os microrganismos avaliados. Porém, quando se utiliza N-Ag7.6, contendo íons de prata intercalados, também é observada uma alta atividade antimicrobiana, muito próxima do N-Ag5.5, o que pode estar relacionado à atividade única desses materiais lamelares. Essa observação sugere que o HDL tem grande potencial de liberação de íons de prata, e quando os íons são liberados podem penetrar na membrana celular dos microrganismos, seguido de interação direta com grupos de proteínas e ácidos nucleicos, prejudicando os processos fisiológicos normais e inibindo o microrganismo (Fig. 54).

Aqui, as nanopartículas de prata com carga altamente negativa não aderem às superfícies bacterianas, pois não há atração eletrostática entre as nanopartículas e a membrana celular bacteriana, que tem carga negativa. Assim, outro mecanismo proposto seria uma aglomeração de nanopartículas sólidas em solução (agregação e sedimentação) à medida que se aumenta a concentração de partículas no meio de cultura, causando um efeito citotóxico na superfície bacteriana (ARAKHA et al., 2015). Este mecanismo foi observado, por exemplo, para os sólidos dispersos, N-Ag5.5/N-Ag7.6, onde se observou um aumento da atividade antibacteriana à medida que se aumentou sua concentração. Assim, maiores concentrações de nanopartículas podem aumentar a produção de ROS, um dos principais motivos para a propensão antimicrobiana das nanopartículas de HDL.

FIGURA 54: EMULSÕES DE ÓLEO (COR AMARELA) EM ÁGUA (COR AZUL) ESTABILIZADAS COM NANOPARTÍCULAS DE HDL (COR VERMELHA) (A). REPRESENTAÇÃO DAS POSSÍVEIS AÇÕES ANTIBACTERIANAS DAS EMULSÕES DE PICKERING (EMULSÃO HDL CONTENDO Ag) (B) (BASEADO EM WANG et al., 2017).



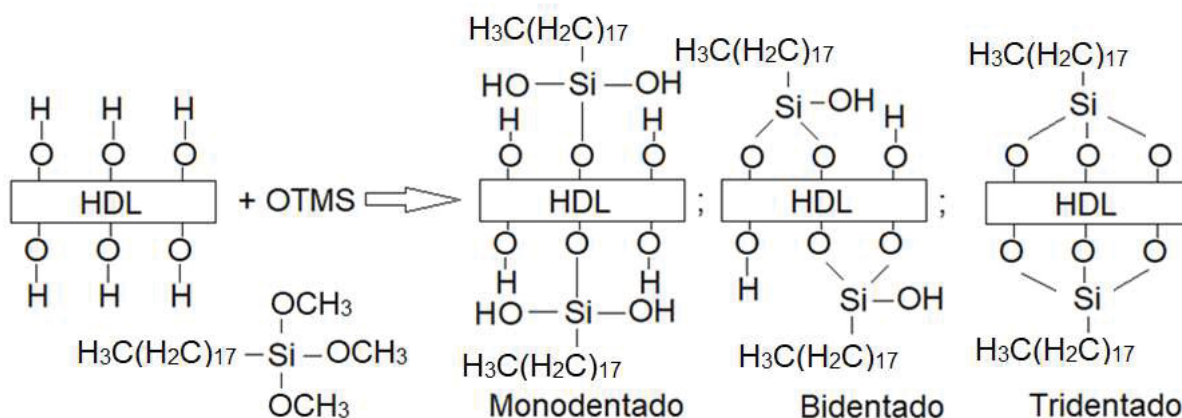
As bactérias Gram-negativas são conhecidas por serem mais suscetíveis à interferência porque sua parede celular é mais fina do que das bactérias Gram-positivas (LESNIAK et al. 2013). Assim, a penetração de uma nanopartícula na célula específica dependerá da espessura da parede. Essa penetração também dependerá do tamanho da nanopartícula, pois sabe-se que partículas da ordem nanométrica penetram facilmente na parede celular e causam grandes danos à célula (WANG et al., 2017). Nesse caso, temos um nanomaterial que, além de penetrar na parede celular, pode também oferecer uma liberação mais controlada do íon prata ou nanopartícula contido em sua estrutura, o que permite um novo sistema inorgânico que pode atuar de forma eficiente em aplicações de liberação controlada de agentes antibacterianos e terapêuticos, pois não permitem o crescimento de bactérias ou fungos e, ao mesmo tempo, as partículas de prata não se perdem facilmente no meio.

### 6.5 EMULSÃO DE PICKERING W/O ESTABILIZADA COM S-OTMS

As partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> já testadas como partículas de Pickering na seção 6.3, são partículas hidrofílicas e estabilizam principalmente as emulsões de o/w. No entanto, nesta seção propomos a modificação dessas partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> de forma que sua superfície seja modulada para estabilização de emulsão do tipo w/o, possibilitando seu uso em aplicações em ambientes hidrofóbicos.

Os HDL foram inicialmente tratados termicamente para remover qualquer água ligada à superfície e solvatando os íons interlamelares (maximizando a disponibilidade da hidroxila superficial). Sob condições anidras, os grupos alcoxi dos trimetoxissilanos devem reagir covalentemente com grupos hidroxilas da superfície das partículas do HDL, de forma monodentada, bidentada e tridentada (Fig. 55).

FIGURA 55: REAÇÃO PROPOSTA DE UM TRIALCOXISILANO COM GRUPOS HIDROXILAS DE SUPERFÍCIE DO HDL.



As partículas funcionalizadas com grupo silano (S-OTMS) foram avaliadas macro e microscopicamente em formulações contendo água e óleo e após a funcionalização da superfície, a molhabilidade da partícula foi alterada devido a inserção do grupo silano na superfície das lamelas e o tipo de emulsão obtida foi dado pelo ângulo de contato formado entre a partícula e os líquidos (Tabela 8).

Considerando esse sistema convencional contendo óleo e água, a molhabilidade dependerá de como as partículas se projetam contra esses líquidos, ou seja, quando partículas hidrofílicas, essas se projetam mais na fase aquosa, formando um ângulo de contato partícula-água-ar menor que 90°, levando a formação de emulsão de óleo em água. E quando partículas hidrofóbicas, os ângulos serão maiores que 90°, levando à formação de emulsão de água em óleo. Este comportamento foi validado com as partículas lamelares (Tabela 8), quando hidrofílicas (S-Na/SO<sub>4</sub>) formaram um ângulo de 43,8° e quando hidrofobizadas (S-OTMS) um ângulo de contato de 90,3°.

TABELA 8: ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A ÁGUA E O AR, VASELINA E O AR E O ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DA GOTA DE ÁGUA IMERSO EM ÓLEO DE VASELINA MEDIDO EM PARTÍCULAS HIDROFÍLICAS (S-Na/SO<sub>4</sub>) OU HIDROFÓBICAS (S-OTMS).

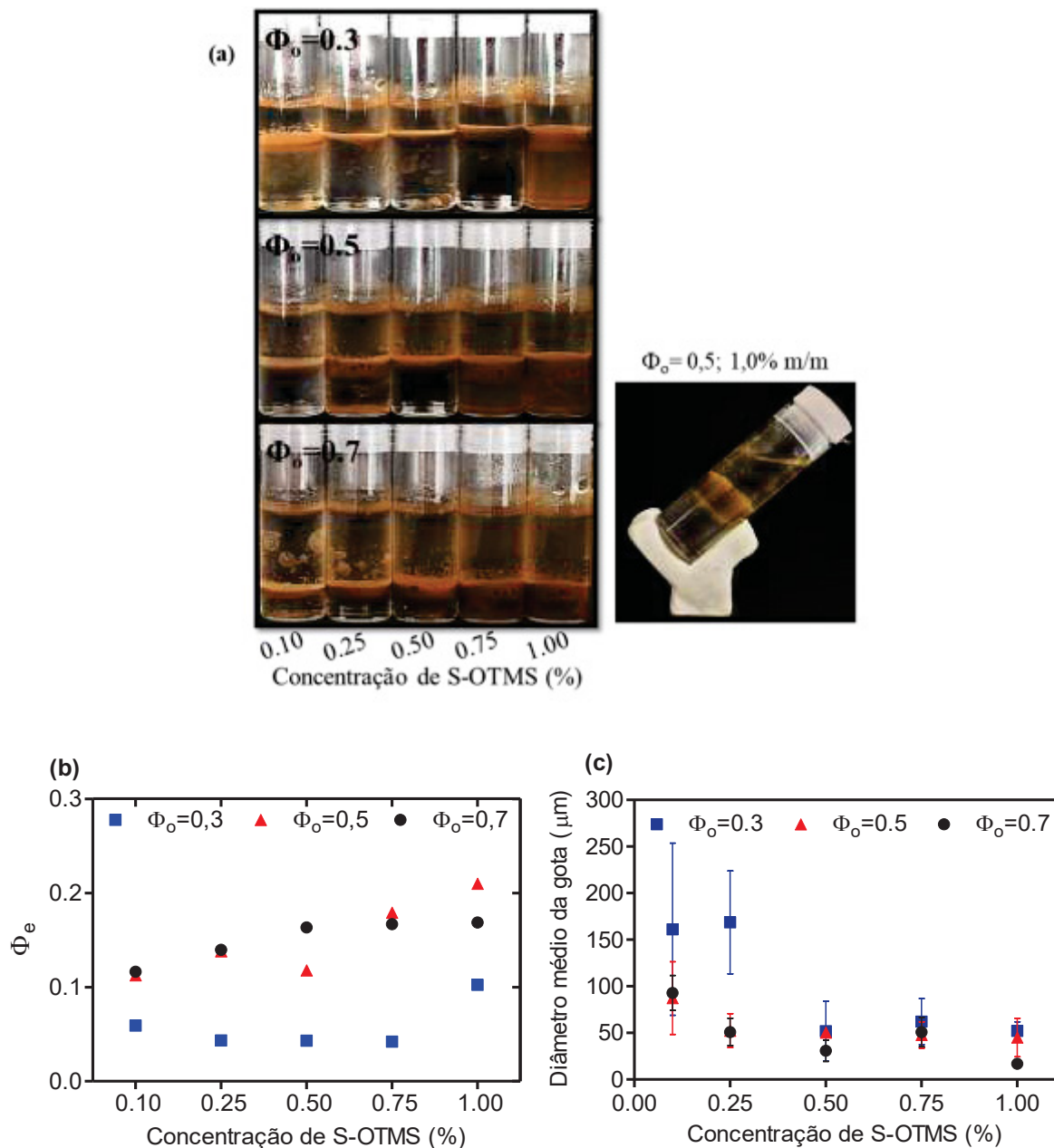
Superfície da partícula	Sistema	Ângulo de contato/°
Hidrofilica	S-Na/SO <sub>4</sub> -água-ar	43,8±0,4
	S-Na/SO <sub>4</sub> -vaselina-ar	43,8±0,6
	<sup>a</sup> S-Na/SO <sub>4</sub> -água-vaselina	26,0±3,4
Hidrofóbica	S-OTMS-água-ar	90,3 ± 3,9
	S-OTMS-vaselina-ar	24,5±0,6
	<sup>a</sup> S-OTMS-água-vaselina	169,0±3,1

<sup>a</sup>ângulo de contato trifásico

As medições de tamanho da fração emulsionada e o diâmetro médio das gotículas obtidas após a sonicação para emulsões contendo partículas de S-OTMS, são mostradas na Figura 56. A fração emulsionada formada (Fig. 56b) foi baixa para todas as formulações ( $0,03 < \Phi_e < 0,22$ ). Observou-se que a formulação contendo uma fração oleosa de 0,3 resultou na menor fração de emulsão formada, enquanto nas formulações com fração de óleo 0,5 e 0,7 o volume emulsionado aumentou à medida que se aumentou a concentração de partículas. Quando comparamos à formulação contendo S-Na/SO<sub>4</sub> (seção 6.3) em uma fração oleosa de 0,5, observou-se um volume emulsionado muito superior ( $\Phi_e \sim 0,35$ ), quando as partículas eram hidrofílicas, sugerindo que as partículas S-Na/SO<sub>4</sub> interagem mais com a fase aquosa, formando um volume emulsionado maior em todas as concentrações de partículas testadas.

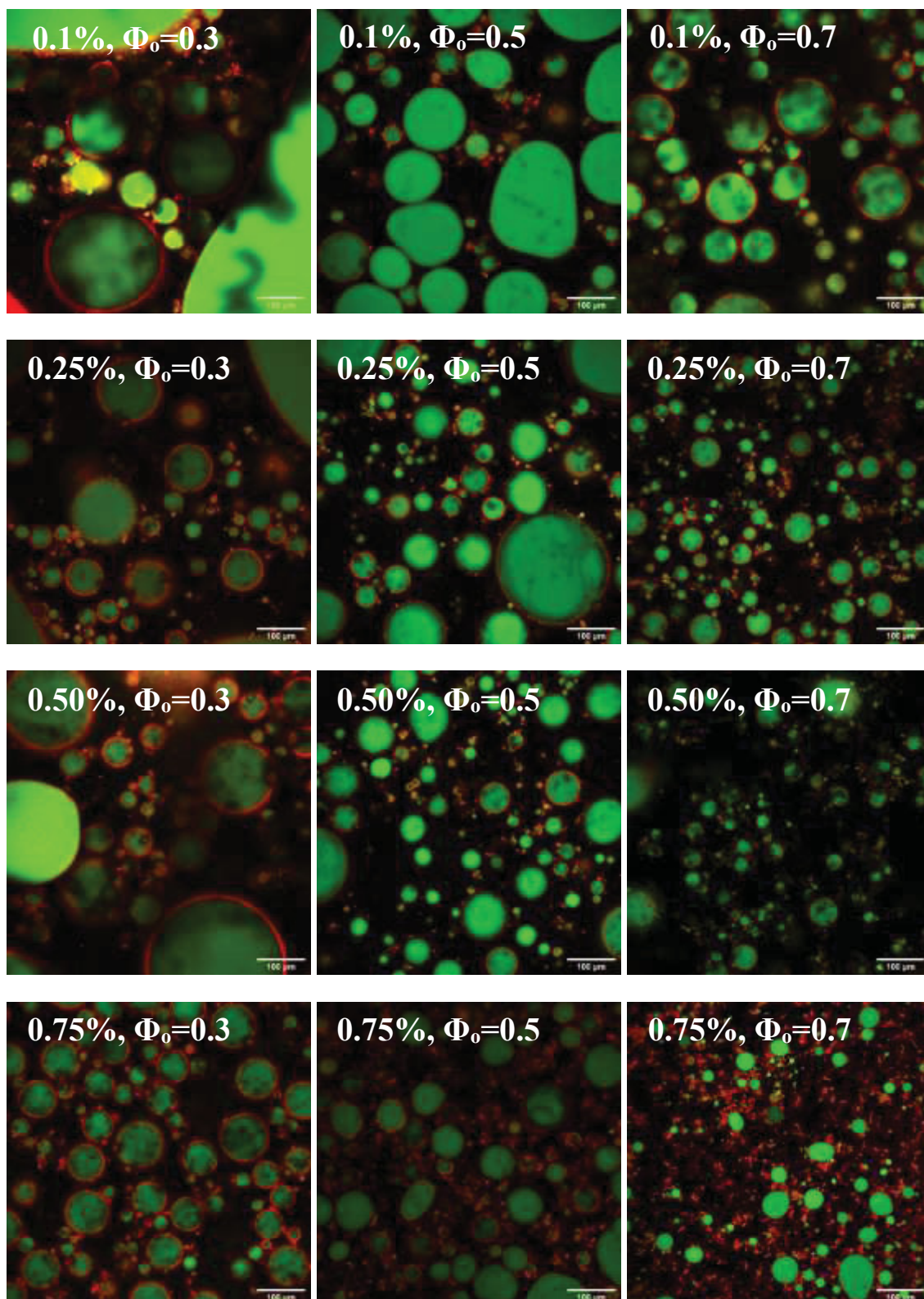
O diâmetro médio das gotículas (Fig. 56c), em geral, diminuiu conforme aumentava o teor de partículas no sistema para todas as frações de óleo. No entanto, nas maiores frações de óleo ( $\Phi_o$  de 0,5 e 0,7) o sistema teve um leve abaixamento no diâmetro médio das gotas nas menores concentrações e acima de 0,5% m/m, o tamanho foi estabilizado ( $\sim 50\mu\text{m}$ ), indicando que as gotículas de água estavam recobertas com partículas, o suficiente para se manter estabilizada e que um excesso de partículas poderiam estar presente na fase contínua do sistema, aglomeradas ou em forma de redes de partículas.

FIGURA 56: (a) IMAGEM MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES CONTENDO PARTÍCULAS DE S-OTMS VARIANDO DE 0,1-1,0% M/M APÓS 15 DIAS. FRAÇÃO OLEOSA DE 0,3; 0,5; 0,7 E (b) FRAÇÃO EMULSIONADA APÓS 24h DE PREPARO E (c) DIÂMETRO MÉDIO DE GOTÍCULAS MEDIDAS POR MICROSCÓPIO ÓPTICO.

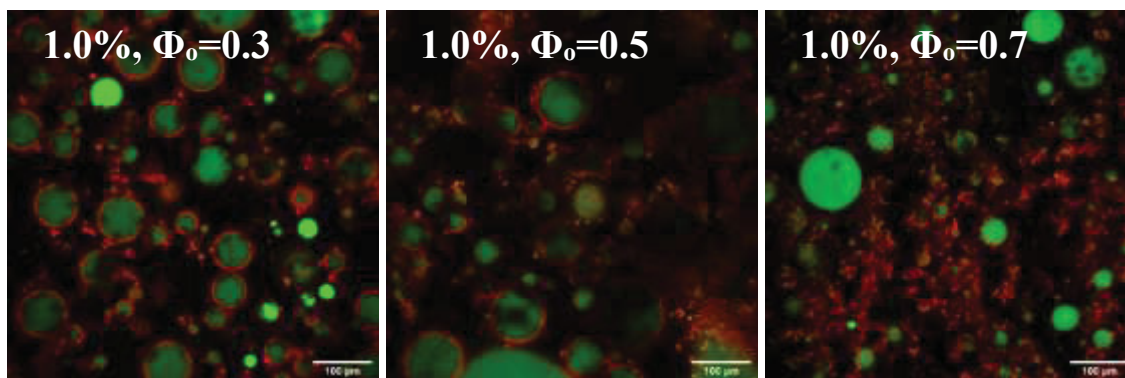


Apesar das partículas S-OTMS apresentarem um volume emulsionado menor, gotículas de água em óleo foi formada em todas as formulações, confirmando ainda que as partículas funcionalizadas com silano foram favoráveis à adsorção interfacial. As análises de microscopia confocal (Fig. 57) apresentam informações detalhadas sobre as gotas formadas.

FIGURA 57: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO VASELINA ( $\Phi_o = 0,30, 0,50$  E  $0,70$ ) E PARTÍCULAS DE S-OTMS VARIANDO DE 0,1-1,0% M/M APÓS 24 h (AMPLIAÇÃO DE 200X) (a). AS PARTÍCULAS FORAM CORADAS COM RODAMINA B (2,5 PPM) E A ÁGUA COM FLUORESCÉINA (2,5 PPM).







As imagens obtidas por microscopia confocal (Fig. 57) indicaram que em todas as formulações foram produzidas emulsões de água em óleo e que as partículas de S-OTMS foram capazes de estabilizar e reduzir a coalescência das gotas de água. Contudo, o aumento da concentração de partículas favoreceu a formação de uma rede tridimensional de partículas na fase contínua do sistema, independente da fração de óleo, o suficiente para estabilizar a interface e evitar a coalescência. Um emaranhado de partículas foi mais evidente para as formulações contendo uma maior fração de óleo ( $\Phi_0=0,7$ ), razão de maior interação da partícula com a fase oleosa, levando a uma diminuição do tamanho da gota com o aumento da concentração de partículas.

Além de manter sua estrutura e morfologia, esses materiais funcionalizados apresentaram importante atuação no controle da hidrofobicidade da superfície para aplicação em emulsões de água em óleo e também emulsões do tipo o/o que serão descritas na próxima seção.

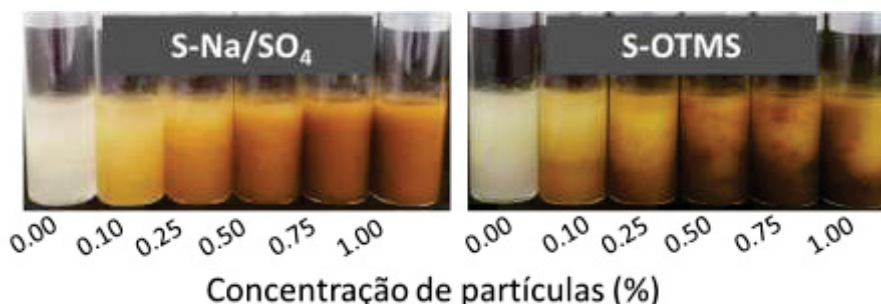
## 6.6 EMULSÃO DE PICKERING O/O ESTABILIZADA COM S-OTMS

A facilidade da funcionalização das partículas com OTMS (S-OTMS), bem como sua morfologia do tipo placas tornou-se interessante para a estabilização de sistemas apolares, ou em ambientes livres ou sensíveis à água. Assim, relatamos a fácil preparação de emulsões simples de óleo em óleo usando partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> e modificadas (S-OTMS) como estabilizantes na interface entre óleo de silicone e óleo de mamona.

Uma série de emulsões foram preparadas para conter uma fração de óleo de silicone variando de 0,3 a 0,7 em óleo de mamona com concentrações crescentes de partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> e modificadas (S-OTMS) previamente dispersas em óleo de silicone. As emulsões foram avaliadas por até 30 dias e apresentam uma coloração marrom, oriundas da coloração da partícula. Com o aumento do teor de partículas nas formulações, observou-se uma coloração mais escura (Fig. 58).

Após estocagem por até 30 dias, os sistemas contendo apenas as fases oleosas isentas de partículas não se separam completamente, apresentando uma pequena fração emulsificada, pois esses óleos podem apresentar baixos teores de outros ácidos graxos em composições que promovem pequenos volumes autoemulsificantes em comparação com as emulsões contendo as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> ou S-OTMS. Além disso, as emulsões contendo partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> foram consideradas macroscopicamente estáveis, promovendo emulsificação completa nas maiores concentrações de partículas (1,0% m/m). Por outro lado, emulsões contendo partículas de S-OTMS emulsionaram em volumes menores em relação a S-Na/SO<sub>4</sub>, com a formação de diferentes volumes emulsionados pelo tubo, sendo no topo com gotas menores, uma porção mais emulsificada no meio do tubo e um teor de partículas dispersas no fundo do tubo, disperso no óleo de maior afinidade (óleo de silicone). Este efeito foi notado em todas as formulações nas diferentes concentrações de partículas.

FIGURA 58: FOTOGRAFIAS DOS TUBOS DE EMULSÃO APÓS 30 DIAS CONTENDO VOLUMES IGUAIS DE ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE SILICONE E PARTÍCULAS VARIANDO DE 0,1-1% M/M.



O tipo de emulsão obtida com as partículas sólidas depende de como essas partículas são adsorvidas nas fases líquidas. Neste caso, as emulsões preparadas são todas do tipo óleo em óleo, sendo a fase contínua óleo de mamona e a fase dispersa óleo de silicone. O grau de molhabilidade das partículas foi dado pelo ângulo de contato com os óleos (Fig. 59).

Considerando os sistemas óleo em óleo, a molhabilidade das partículas depende da interação dos óleos com a superfície das partículas. O ângulo trifásico, gota de silicone imerso em óleo de mamona, a superfície das partículas S-Na/SO<sub>4</sub> interagiu menos com o óleo de silicone comparado as partículas hidrofobizadas (S-OTMS), conforme apresentado na Tabela 9.

FIGURA 59: AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DA EMULSÃO CONTENDO ÓLEO DE SILICONE, ÓLEO DE MAMONA E PARTÍCULAS.

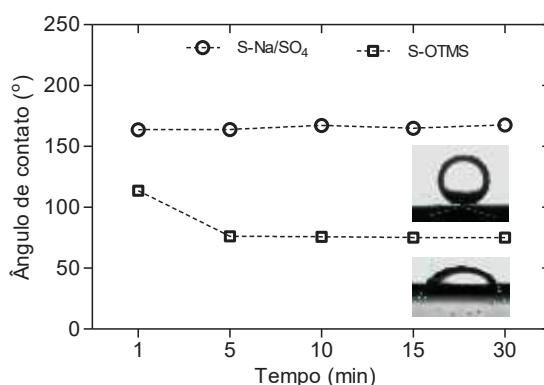


TABELA 9: ÂNGULO DE CONTATO DE ÓLEOS NO AR E ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DE GOTAS DE ÓLEO DE SILICONE SUBMERSO EM ÓLEO DE MAMONA MEDIDO EM PARTÍCULAS HIDROFÍLICAS (S-Na/SO<sub>4</sub>) OU HIDROFÓBICAS (S-OTMS).

Superfície da partícula	Par de fluídos	Ângulo de contato/°
Hidrofílica	S-Na/SO <sub>4</sub> -silicone-ar	30,1 ± 2,5
	S-Na/SO <sub>4</sub> -mamona-ar	41,4 ± 1,7
	S-Na/SO <sub>4</sub> -silicone-mamona <sup>a</sup>	163,6 ± 0,9
Hidrofóbica	S-OTMS -silicone-ar	29,3 ± 0,4
	S-OTMS -mamona-ar	35,7 ± 1,2
	S-OTMS -silicone-mamona <sup>a</sup>	113,7 ± 1,6

<sup>a</sup>ângulo de contato trifásico

No sistema o/o, o óleo de mamona contém uma maior quantidade de ácido ricinoleico, um ácido graxo que ocorre naturalmente e possui uma hidroxila no seu décimo segundo carbono. Essa hidroxila facilitaria sua interação com as partículas S-Na/SO<sub>4</sub>, enquanto o óleo de silicone contém uma cadeia linear de unidades repetidas de polimetilsiloxano [- Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-]<sub>n</sub> com grupos laterais que interagem mais facilmente com as partículas de S-OTMS. Assim, as partículas modificadas projetaram-se mais na fase de silicone ao longo do tempo (escolhida para dispersão de partículas) com ângulo trifásico inicial de 112° e final de 77°, enquanto as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> formaram um ângulo de 162°, indicando que ambas

as partículas ao entrarem em contato com ambos os líquidos inicialmente se projetaram mais em direção à fase de óleo de mamona, o que levaria à formação de silicone-em-mamona.

As duas partículas aqui estudadas apresentam diferenças na hidrofobicidade, pois 4,75% do grupo silanol interagiu com a superfície das partículas de S-OTMS, o que garantiu uma maior afinidade dessas partículas pela fase de silicone. No entanto, macroscopicamente (Fig. 58) foi nítida essa afinidade, partículas de S-OTMS pelo silicone, em que a maioria das partículas estavam dispersa na fase de silicone (fase inferior do tubo). A hidrofobização com OTMS aumentou a polaridade das partículas S-OTMS, idealmente desejada para estabilização de emulsões do tipo óleo em óleo e as partículas poderiam residir na interface das duas fases.

Recentemente, partículas de óxido de grafeno (GO) foram modificadas com cinco alquilaminas diferentes para estabilizar emulsões óleo-em-óleo. Após a funcionalização, tanto a superfície quanto as bordas das nanofolhas de GO, foram obtidas emulsões estáveis de DMF-octano e acetonitrila-octano (RODIER et al., 2017). A hidrofobização de partículas de sílica foi avaliada por Binks e Tyowua (2016), que estabilizaram emulsões com diferentes óleos vegetais e óleo de silicone com diferentes viscosidades usando partículas de sílica modificadas. Eles observaram uma inversão de fase em emulsões contendo volumes iguais dos dois óleos, de silicone em vegetal (S/V) para vegetal em silicone (V/S), quando a hidrofobicidade das partículas aumentou. Os valores nos ângulos de contato trifásicos (sílica-óleo de girassol- silicone) diminuíram à medida que a hidrofobicidade da sílica aumentou, 150° quando partículas hidrofílicas e 44° quando hidrofóbicas.

#### 6.6.1 Análise microscópica

Os experimentos usando microscopia confocal das emulsões contendo o óleo de silicone indicadas com áreas pretas foram determinadas a fase dispersa e o óleo de mamona foi indicado em azul (fluorescente azul do Nilo), determinadas a fase contínua. As partículas depositadas na interface dos óleos apresentaram fluorescência avermelhada devido à adsorção do fluoróforo rodamina (Figura 60).

O efeito Pickering foi observado em todas as formulações contendo as partículas de S- Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 61), as partículas apareceram agregadas na interface das gotículas e também dispersas na fase contínua. Gotículas esféricas de óleo de mamona dentro da fase dispersa também foi observado.

FIGURA 60: IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DA EMULSÃO CONTENDO ÓLEO DE SILICONE ( $\Phi_s=0,3$ ) E ÓLEO DE MAMONA E 0,75% M/M DE PARTÍCULAS DE S-Na/SO<sub>4</sub> APÓS 24 h DE PREPARO.

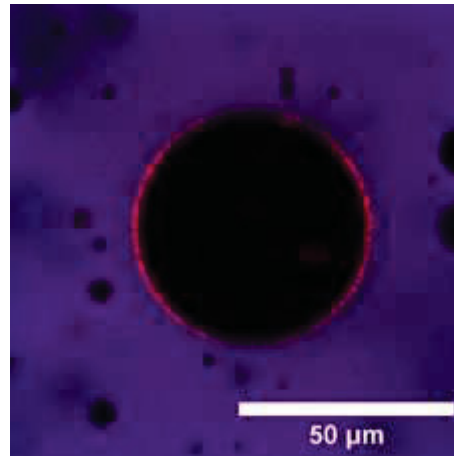
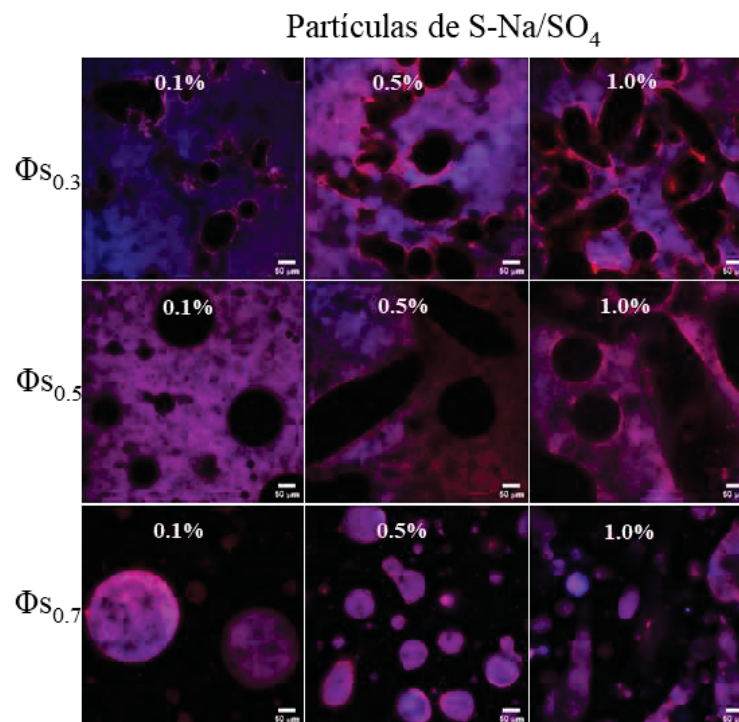


FIGURA 61: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO ÓLEO DE SILICONE VARIANDO DE 0,3-0,7 E ÓLEO DE MAMONA COM CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE S-Na/SO<sub>4</sub> VARIANDO DE 0,1 A 1,0% M/M APÓS 24 h DE PREPARO.

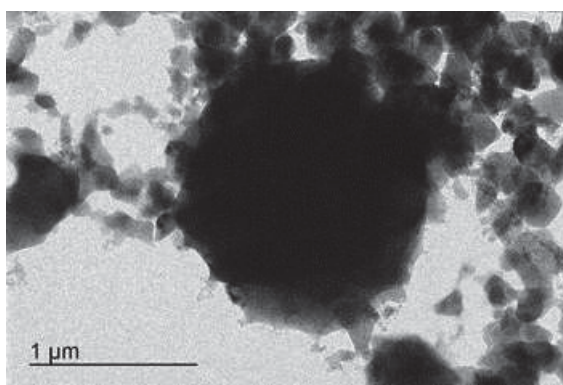


As emulsões contendo as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 61) formaram uma emulsão de silicone em mamona nas frações  $\Phi_s=0,3$  e  $\Phi_s=0,5$  independente da concentração de partículas, porém, aumentando a fração de silicone no sistema ( $\Phi_s=0,7$ ) houve a formação de uma emulsão de mamona em silicone. Nesse processo, o aumento do volume da fase dispersa, em relação à

fase contínua, formou emulsões de mamona em silicone. No entanto, com o aumento do silicone na formulação, o diâmetro das gotas aumentou e se deformou em maiores concentrações de partículas, sendo possível observar a formação de gotas esféricas ( $<10\ \mu\text{m}$ ) dentro dessas gotas deformadas. Sabemos que o S-Na/SO<sub>4</sub> é uma partícula com mais afinidade pelo óleo de mamona e deve preferencialmente formar emulsões de silicone em mamona. Com base nisso, uma possível explicação para a presença de múltiplas emulsões como mamona em silicone (áreas roxas dentro da fase dispersa) poderia ser que, inicialmente, se formaram emulsões de silicone em mamona, e o rápido processo de separação de fases levou à formação de pequenas gotículas estáveis de mamona em silicone.

Na imagem crio-MET (Fig. 62) obtida a partir da emulsão de silicone em mamona estabilizada por partículas de S-Na/SO<sub>4</sub>, duas fases oleosas se distinguem pela coloração após congelamento, o óleo de mamona é relativamente leve em comparação com o óleo de silicone escuro.

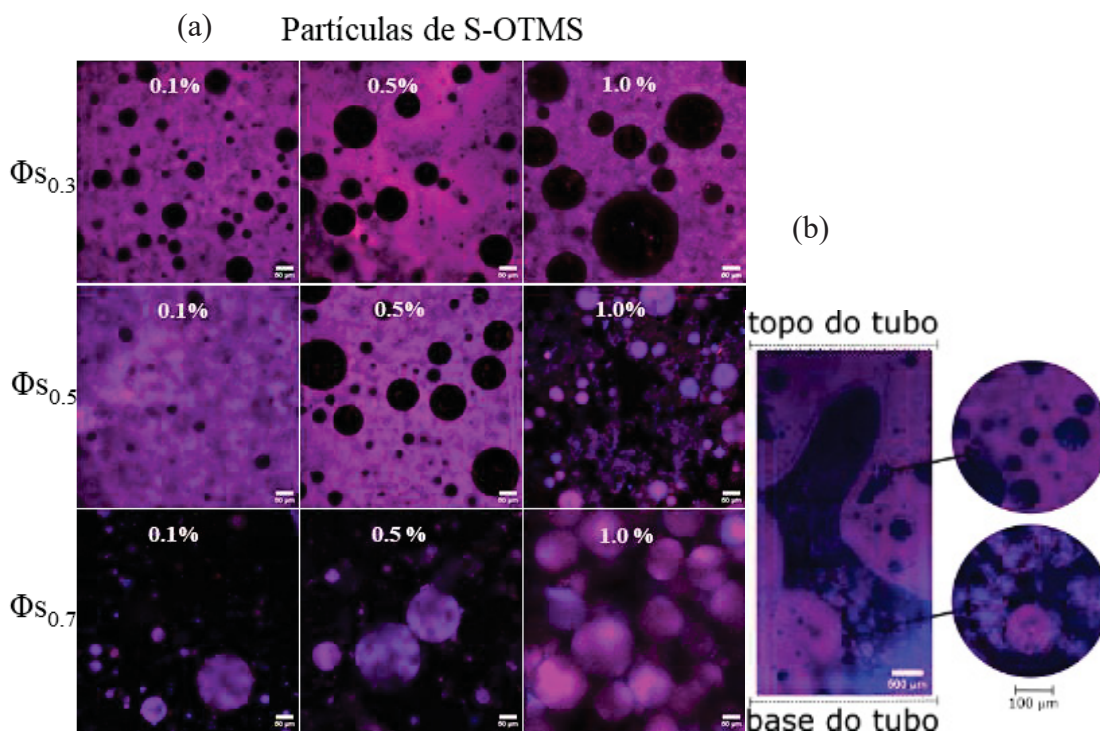
FIGURA 62: IMAGEM CRYO-MET DE UMA EMULSÃO DE SILICONE EM MAMONA ESTABILIZADA POR 0,50% M/M DE S-NA/SO<sub>4</sub> E VOLUMES IGUAIS DOS ÓLEOS APÓS 24H DE PREPARAÇÃO.



Uma pequena gota pode ser vista na imagem MET (Fig. 62), com as partículas ao redor das gotas escuras (óleo de silicone), além disso, as partículas menores estão formando uma rede de partículas interligadas na fase contínua (óleo de mamona), mostrando que partículas hidrofílicas de diferentes tamanhos e formas são eficazes na estabilização de emulsões óleo em óleo.

Análise de microscopia confocal também foi usada para avaliar as formulações contendo partículas de S-OTMS e foram observadas gotículas esféricas de silicone em mamona, com as partículas agregadas na interface e na fase dispersa (Fig. 63), o que indica que a maioria das partículas preferem estar na fase de silicone do que na fase de óleo de mamona.

FIGURA 63: (a) IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER DAS EMULSÕES CONTENDO ÓLEO DE SILICONE VARIANDO DE 0,3-0,7 E ÓLEO DE MAMONA COM CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE S-OTMS VARIANDO DE 0,1 A 1,0% M/M APÓS 24 h DE PREPARO. A BARRA DE ESCALA É DE 50 $\mu$ M. (b) IMAGEM TOTAL DO TUBO (MODO GRANDE) DA EMULSÃO CONTENDO  $\Phi_s$  DE 0.5 E 1,0% DE PARTÍCULAS.



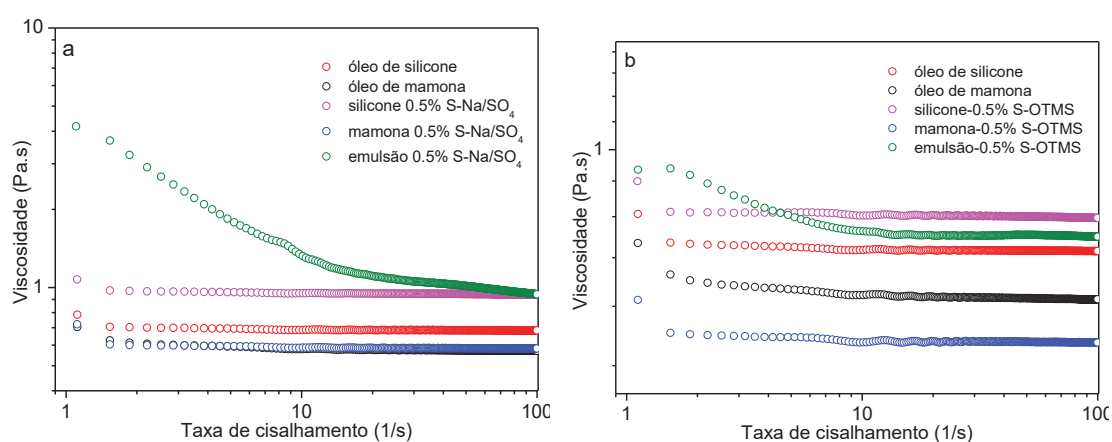
As formulações contendo as partículas de S-OTMS (Fig. 63a) apresentaram emulsões de silicone em óleo de mamona em  $\Phi_s$  de 0,3 e 0,5 e nas composições de silicone mais altas do sistema ( $\Phi_s=0,7$ ), houve inversão de fase em todas as concentrações de partículas. No entanto, podemos observar regiões bicontínuas, como em  $\Phi_s$  de 0,5 com 1,0% m/m de partículas, vistas microscopicamente em modo grande (Fig. 63b), com uma região contendo emulsões de silicone em óleo de mamona e uma região contendo emulsão de óleo de mamona em silicone, além de partículas dispersas na fase de silicone. À medida que as partículas de S-OTMS foram enxertadas com octadeciltrimetoxissilano nas superfícies basais, foram geradas partículas hidrofóbicas que interagem/molham parcialmente a fase de silicone, conforme observado nas medidas do ângulo de contato trifásico, e além disso, foi possível criar múltiplas emulsões nesses sistemas bicontínuos.

A relação entre a reologia interfacial e a estabilidade dessas emulsões de Pickering com partículas hidrofílicas e hidrofóbicas foram sistematicamente avaliadas.

### 6.6.2. Estudo reológico das emulsões

Além dos estudos microscópicos, foi examinado o comportamento reológico das emulsões contendo as partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> e S-OTMS através de análises de viscosidade e dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da frequência. A resposta reológica das formulações em emulsão foi medida após 30 dias de armazenamento. A Figura 64 mostra a viscosidade aparente dos líquidos em função das taxas de cisalhamento.

FIGURA 64: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO PARA AMOSTRAS: ÓLEO DE SILICONE, ÓLEO DE MAMONA, PARTÍCULAS DISPERSAS EM ÓLEOS PUROS E EMULSÃO (CONTENDO UMA  $\Phi_s$  DE 0,5 E 0,5% M/M DE S-Na/SO<sub>4</sub> (a) OU S-OTMS (b)).



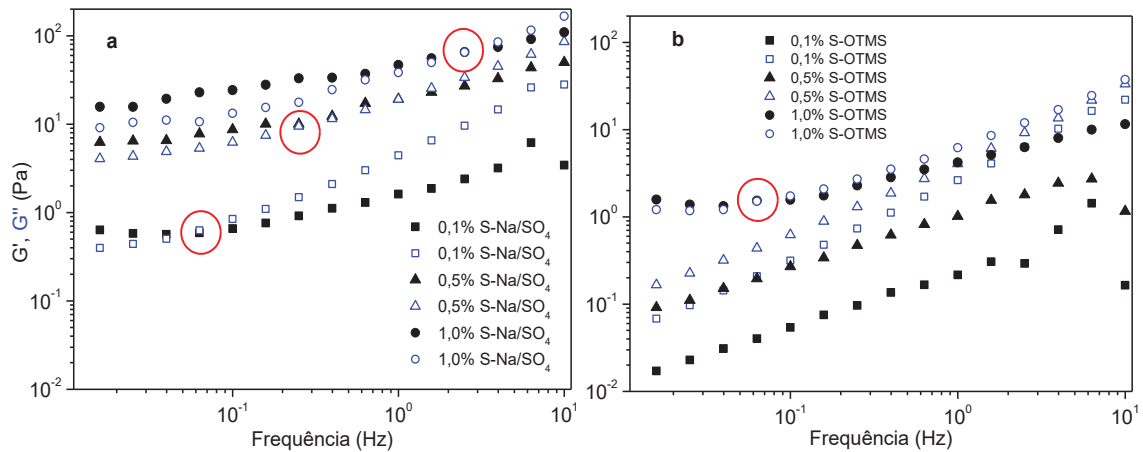
A baixa viscosidade para os óleos puros (0,67 Pa.s para óleo de silicone e 0,57 Pa.s para óleo de mamona) foi avaliada em toda a faixa de cisalhamento, no entanto, ao dispersar partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> (Fig. 64a) em silicone melhorou a liquidez do sistema disperso e a viscosidade aumentou suavemente para 0,92 Pa.s e no sistema com óleo de mamona não houve alteração. Por outro lado, o sistema emulsificado apresentou um comportamento não newtoniano, apresentando uma viscosidade maior que os líquidos puros e uma diminuição gradual na taxa de cisalhamento. No início, o sistema emulsionado (emulsão S-Na/SO<sub>4</sub>) apresentou uma viscosidade de 4,17 Pa.s e um afinamento de cisalhamento de até ~0,93 Pa.s, indicando que a rede de gotículas da emulsão foi destruída pela força de cisalhamento, o que mostra uma diminuição na viscosidade. Comparando com o sistema emulsionado com as partículas S-OTMS (Fig. 64b), um pequeno aumento na viscosidade aparente foi observado no início do cisalhamento (1,12 Pa.s) diminuindo rapidamente para 0,71 Pa.s.

Os resultados apresentados na Figura 65 mostram que as propriedades reológicas das emulsões de Pickering com partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> evoluíram com o aumento da concentração de partículas. Em todas os espectros mecânicos obtidos por ensaios reológicos, G' e G''



aumentaram em magnitude com o aumento da frequência aplicada, sendo  $G'$  mais significativo que  $G''$  indicando que as emulsões apresentaram comportamento elástico, característico de um gel fraco.

FIGURA 65: DADOS DE REOLOGIA PARA EMULSÕES ESTABILIZADAS COM (a) S- Na/SO<sub>4</sub> E (b) S-OTMS EM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE 0,1 A 1,0% M/M: (■) 0,1%, (▲) 0,5%, (●) 1,0% E MÓDULO ELÁSTICO ( $G'$ , SÍMBOLOS SÓLIDOS) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ , SÍMBOLOS ABERTOS) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA (Hz).



Nas maiores concentrações de partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> (1,0% m/m, Fig. 65a), foram observadas mudanças drásticas na distribuição do tamanho das gotículas (gotas grandes e deformadas, como visto na Figura 61), essas mudanças afetaram notavelmente a reologia da massa. Além disso, a maior concentração de partículas resultou em maior módulo de armazenamento e comportamento elástico mais forte. Isso ocorre porque partículas de fase contínua podem formar uma estrutura em rede, e quanto maior a concentração, mais forte é a estrutura e indica a alta estabilidade da emulsão de Pickering neste momento. O ponto de transição de fase (área circular vermelha) apareceu em altas frequências e é atribuído ao rearranjo estrutural da emulsão ou fluxo (MATOS et al., 2018; XU et al., 2021). Com partículas S-OTMS (Fig. 65b), o ponto de transição ocorreu em baixa frequência e apenas na concentração de partículas mais alta (1,0% m/m).

Observou-se que nas maiores concentrações de partículas, a estabilidade das emulsões de Pickering foi maior, e a razão pode estar associada às interações partícula-partícula e as interações partícula-líquido foram aumentadas em concentrações mais altas, formando uma estrutura de rede. Esta rede foi mais evidente para a formulação S-Na/SO<sub>4</sub>, sugerindo que as propriedades reológicas desta emulsão modelo foram determinadas principalmente pela fase emulsificada e/ou fase dispersa, uma vez que o tamanho das gotas e as interações entre as gotas

foram claramente de maior importância. Conforme observado, esse resultado foi diferente da formulação S-OTMS, que apresentou uma estrutura de rede fraca formada por gotículas esféricas. Essas considerações explicam a sensibilidade das medições reológicas às mudanças observadas na microestrutura da emulsão.

Assim, demonstramos que partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> e S-OTMS facilmente sintetizadas foram capazes de estabilizar emulsões óleo em óleo. Além disso, a modificação do HDL do tipo shigaíta com OTMS resultou em uma mudança no perfil de solubilidade, com cadeias alquílicas lineares tornando-as mais dispersíveis no óleo de silicone, o que por sua vez definiu a fase dispersa da emulsão. Este sistema pode ser utilizado em formulações cosméticas, revestimentos e aplicações biomédicas sensíveis à presença de água.

## 7 CONCLUSÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) do tipo shigaita, intercalados com íons sulfato e cátions de metais alcalinos (potássio ou sódio) foram sintetizados por co-precipitação com aumento do pH e submetidos a um tratamento hidrotermal à 90 °C, apresentando composições semelhantes à do mineral shigaita ( $[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na(H_2O)_6].6H_2O$ , sendo  $Mn^{2+}$  (shigaita, S),  $Zn^{2+}$  (natroglaucocerinita, N),  $Mg^{2+}$  (motukoreaita, M). Todos os HDL foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As partículas apresentaram dimensões submicrométricas ao longo dos planos e tamanhos nanométricos perpendiculares às lamelas, aumentando na ordem  $M-Na/SO_4 < N-Na/SO_4 < S-Na/SO_4$ , foram utilizadas na estabilização de emulsões de Pickering o/w.

As partículas N-Na/SO<sub>4</sub> foram submetidas as reações de troca catiônica, íon Na<sup>+</sup> por íons Ag<sup>+</sup>, com excesso de sulfato de prata e em diferentes pHs (pH de 5,5 - partículas N-Ag5.5 e pH 7,6 - partículas N-Ag7.6). Essas partículas foram confirmadas por análise de plasma indutivamente acoplado (ICP), após sonicação do material e dessorção. Seis sistemas diferentes foram sintetizados e investigados como agentes antimicrobianos (pós constituídos por nanopartículas de N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 e N-Ag7.6 e emulsões de Pickering estabilizadas com N-Na/SO<sub>4</sub>, N-Ag5.5 e N-Ag7.6) para quatro patógenos: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* e *Candida albicans*. Observou-se que as emulsões contendo Ag<sup>+</sup> intercaladas e decoradas com Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O ofereceram maior resistência ao crescimento bacteriano em relação ao material na forma de pós. A atividade antimicrobiana foi mais efetiva com emulsões estabilizadas com partículas de N-Ag5.5 quando as reações de troca Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> foram realizadas em pH= 5,5.

A partículas de S-Na/SO<sub>4</sub> foram submetidas a reação de funcionalização da superfície com OTMS (S-OTMS) e confirmadas por técnicas de DRX, FTIR, EDS e ICP-OES. A modificação de superfície melhorou a interação da partícula pela fase oleosa e possibilitou a sua aplicação em emulsões w/o e o/o. A sensibilidade das medidas reológicas indicou a formação de um gel fraco para a formulação S- Na/SO<sub>4</sub>, devido às interações partícula-partícula e partícula-líquido, formado por gotículas deformadas, e uma estrutura de gel mais fraca para S-OTMS formada por gotículas esféricas para altas concentrações de partículas.

Assim, a simplicidade de síntese das partículas lamelares e sua modificação superficial contribuiu ativamente para a estabilização em diferentes sistemas de emulsões de Pickering o/w, w/o, o/o tornando-os ideais para aplicações isentas de água e permitindo explorar uma nova área interfacial, bem como garantiu alta área superficial e propriedades antimicrobianas eficazes.

## 8 PERSPECTIVAS

O uso de partículas de Pickering traz uma alternativa aos tensoativos moleculares a fim de estabilizar a emulsão, reduzindo os efeitos indesejáveis dos tensoativos clássicos como irritação cutânea e toxicidade ambiental. No entanto, ainda é desafiador aprimorar o uso de nanopartículas devido a segurança toxicológica das partículas e, conseqüentemente, das emulsões Pickering. Por outro lado, as partículas de Pickering podem promover diferenças na textura e espalhabilidade em comparação com as emulsões convencionais, bem como melhorar a estabilidade observada que contribuem para o encapsulamento e biodisponibilidade de ativos em cosméticos e produtos farmacêuticos.

Uma outra problemática em emulsões de Pickering é o uso de fases oleosas não bem aceitáveis como a presença de ingredientes tóxicos como o tolueno, o que limita seu uso em diversas aplicações. Com base nisso, outra perspectiva é a utilização de fases oleosas biocompatíveis, como óleos apolares ou um solvente polar não aquoso como a glicerina (novas formulações em andamento) associado a aplicações onde a presença de um tipo de solvente deve ser evitada ou controlada.

Até o momento, não existem produtos comerciais utilizando as partículas Pickering, mas há um número crescente de publicações e patentes associadas às emulsões Pickering. Como outra perspectiva, além da toxicidade e dos aspectos sensoriais, o entendimento da interação das partículas de Pickering na interface usando ingredientes cosméticos e farmacêuticos são de grande interesse para o desenvolvimento de novas formulações.

## 9 REFERÊNCIAS

- ALBERT, C. et al. Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications. **Journal of Controlled Release**, v. 309, p. 302–332, 2019.
- AMARAL, L. F. M.; FREITAS, R. A.; WYPYCH, F. K-shigaite-like layered double hydroxide particles as Pickering emulsifiers in oil/water emulsions. **Applied Clay Science**, v. 193, p. 105660, 2020.
- AMARAL, L.F.M., WYPYCH, F., DE FREITAS, R.A. Shigaite, natroglaucocerinite and motukoreaite-like layered double hydroxides as Pickering emulsifiers in water/oil emulsions: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 201, p. 105918, 2021.
- AMEENA SHIRIN, V.K., SANKAR, R., JOHNSON, A.P., GANGADHARAPPA, H.V., PRAMOD, K. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. **Journal of Controlled Release**, v. 330, p. 398–426, 2021.
- ARAKHA, M., PAL, S., SAMANTARRAI, D., PANIGRAHI, T.K., MALLICK, B.C., PRAMANIK, K., MALLICK, B., JHA, S. Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface. **Scientific Reports**, v. 5, p. 14813, 2015.
- ARDITTY, S. et al. Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. **European Physical Journal E**, v. 11, n. 3, p. 273–281, 2003.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.
- AVEYARD, R.; Matos BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 503–546, 28 fev. 2003.
- BALCOMB, B.; SINGH, M.; SINGH, S. Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides and Their Potential as Nonviral Gene Delivery Vehicles. **ChemistryOpen**, v. 4, n. 2, p. 137–145, 2015.
- BENAISSI, K. et al. Efficient immobilization of yeast transketolase on layered double hydroxides and application for ketose synthesis. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 353, n. 9, p. 1497–1509, 2011.
- BIELAS, R., JOZEF CZAK, A. The Effect of Particle Shell on Cooling Rates in Oil-in-Oil Magnetic Pickering Emulsions. **Materials (Basel)**, v. 13, p. 4783, 2020.
- BINKS, B.P. Particles as surfactants - Similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, p. 21–41, 2002.
- BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 13, p. 2959–2967, 1 jul. 2000.
- 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.; CLINT, J. H. Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions. **Langmuir**, v. 18, n. 4, p. 1270–1273, 19 fev. 2002.
- BINKS, B.P., Horozov, T.S. **Colloidal particles at liquid interfaces**. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- BINKS, B.P., TYOWUA, A.T. Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles. **Soft Matter**, v. 12, p. 876–887, 2016.
- BOCLAIR, J.W.; BRATERMAN, P. S. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. **Chem. Mater.**, n.

- 11, p. 298–302, 1999.
- BRUN, N. et al. Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 771–788, 2011.
- CARRASCO, J.A., SEIJAS-DA SILVA, A., OESTREICHER, V., ROMERO, J., MÁRKUS, B.G., SIMON, F., VIEIRA, B.J.C., WAERENBORGH, J.C., ABELLÁN, G., CORONADO, E. Fundamental Insights into the Covalent Silane Functionalization of NiFe Layered Double Hydroxides. **Chem. A Eur. J.** v. 26, p. 6504–6517, 2020.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 2 dez. 1991.
- CALABRESE, V., COURTENAY, J.C., EDLER, K.J., SCOTT, J.L. Pickering emulsions stabilized by naturally derived or biodegradable particles. **Curr. Opin. Green Sustain. Chem.** v. 12, p. 83–90, 2018
- CHEN, L., AO, F., GE, X., SHEN, W. Food-Grade Pickering Emulsions: Preparation, Stabilization and Applications. **Molecules**, v. 25, p. 3202, 2020.
- CHERNOUSOVA, S., EPPLE, M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, p. 1636–1653, 2013.
- CHEVALIER, Y., BOLZINGER, M.A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** v. 439, p. 23–34, 2013.
- CHRISTIANSEN, B. C. et al. Composition and structure of an iron-bearing, layered double hydroxide (HDL) - Green rust sodium sulphate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 12, p. 3579–3592, 15 jun. 2009.
- CHO, K.-H., PARK, J.-E., OSAKA, T., PARK, S.-G. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 956–960, 2005.
- CLEARFIELD, A. et al. Intercalation of dodecyl sulfate into layered double hydroxides. **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 361–378, dez. 1991.
- COLOMBO, K. **Compostos lamelares com potencial atividade catalítica em reações de transesterificação metílica de óleo de soja**. 2017. Universidade Federal do Paraná, 2017.
- COOPER, M. A.; HAWTHORNE, F. C. The crystal structure of shigaite,  $[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6$ , A Hydrotalcite-group mineral. **The Canadian Mineralogist**, v. 34, p. 91–97, 1996.
- COSGROVE, T. **Colloid Science: Principles, Methods and Applications, Colloid Science: Principles, Methods and Applications**. John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- CREIGHTON, M.A., OHATA, Y., MIYAWAKI, J., BOSE, A., HURT, R.H. Two-Dimensional Materials as Emulsion Stabilizers: Interfacial Thermodynamics and Molecular Barrier Properties. **Langmuir**. v. 30, p. 3687–3696, 2014.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- DESHMUKH, O.S., VAN DEN ENDE, D., STUART, M.C., MUGELE, F., DUIJS, M.H.G. Hard and soft colloids at fluid interfaces: Adsorption, interactions, assembly & rheology. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 222, p. 215–227, 2015.
- DESTREBATS, M. et al. Pickering Emulsions: What Are the Main Parameters Determining the Emulsion Type and Interfacial Properties?. **Langmuir**, v. 30, n. 31, p. 9313–9326, 2014.
- DESTREBATS, M., LAPEYRE, V., WOLFS, M., SELIER, E., LEAL-CALDERON, F., RAVAINÉ, V., SCHMITT, V. Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: Role of particle deformability. **Soft Matter**. v. 7, p. 7689–7698, 2011.
- DICKINSON, E.; PARKINSON, E. L. Heat-induced aggregation of milk protein-stabilized emulsions: Sensitivity to processing and composition. **International Dairy Journal**, v.

- 14, n. 7, p. 635-645, 2004.
- DICKINSON, E. Particle-based stabilization of water-in-water emulsions containing mixed biopolymers. **Trends Food Sci. Technol.** v. 83, p. 31–40, 2019.
- DUFFUS, L. J. et al. A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 473, p. 9–21, 2016.
- ECKHARDT, S., BRUNETTO, P.S., GAGNON, J., PRIEBE, M., GIESE, B., FROMM, K.M. Nanobio silver: Its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 4708–4754, 2013.
- FAN, G. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040–7066, 2014.
- FERNANDEZ-RODRIGUEZ, M.A., BINKS, B.P., RODRIGUEZ-VALVERDE, M.A., CABRERIZO-VILCHEZ, M.A., HIDALGO-ALVAREZ, R. Particles adsorbed at various non-aqueous liquid-liquid interfaces. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 247, p. 208–222, 2017.
- FINKLE, P., DRAPER, H.D., HILDEBRAND, J.H. The theory of emulsification. **J. Am. Chem. Soc.** v. 45, p. 2780–2788, 1923.
- FOLTER, J. W. J. et al. Particle shape anisotropy in pickering emulsions: Cubes and peanuts. **Langmuir**, v. 30, n. 4, p. 955–964, 4 fev. 2014.
- FORANO, C., COSTANTINO, U., PRÉVOT V., TAVIOT GUEHO, C. Layered Double Hydroxide. In: Handbook of Clay Science. Elsevier Science, 2013. v. 5A, p. 745-782.
- FOURNIER, C. O.; FRADETTE, L.; TANGUY, P. A. Effect of dispersed phase viscosity on solid-stabilized emulsions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 4, p. 499–506, 1 abr. 2009.
- FRELICHOWSKA, J.; BOLZINGER, M. A.; CHEVALIER, Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, n. 2, p. 348-356, 2010.
- FUJISAWA, S., TOGAWA, E., KURODA, K. Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications. **Sci. Technol. Adv. Mater.** v. 18, p. 959–971, 2017.
- GUILLOT, S., BERGAYA, F., AZEVEDO, C., WARMONT, F., TRANCHANT, J. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles. **J Colloid Interface Sci.** v. 15, p. 563-9, 2009.
- GOMEZ, N.A.G.; SOTILES, A.R.; WYPYCH, F. Layered double hydroxides with the composition  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{HPO}_4^{2-})_2\text{A}^+].y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ) obtained by topotactic exchange reactions. **Applied Clay Science**, v. 193, p. 105658, 2020.
- GONZALEZ ORTIZ, D. et al. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. **Engineering**, v. 6, n. 4, p. 468-482, 2020.
- GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB”. **The Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 1, p. 311–326, 1949.
- GUPTA, R.; ROUSSEAU, D. Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions. **Food and Function**, v. 3, n. 3, p. 302–311, 2012.
- HANSEN, H. C. B. H. **Environm Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties?ental chemistry of iron(II)-iron(III) HDLs (green rusts)**: Nova Science Publishers, p. 413-434, 2001.
- HASHIM, N. et al. Synthesis and controlled release of cloprop herbicides from cloprop-layered double hydroxide and cloprop-zinc-layered hydroxide nanocomposites. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 04, n. 01, p. 1–9, 2014.
- HAZT, B., BASSANI, H.P., ELIAS-MACHADO, J.P., ALDINUCCI BUZZO, J.L., SILVEIRA, J.L.M., DE FREITAS, R.A. Effect of pH and protein particle shape on the stability of amylopectin–xyloglucan water-in-water emulsions. **Food Hydrocoll.** v. 104,

- p. 1–9, 2020.
- HAZT, B., PARCHEN, G.B., AMARAL, L.F.M., GALLINA, P.R., MARTIN, S., DE FREITAS, R.A. Unconventional and conventional Pickering emulsions: perspectives and challenges in skin applications. Submitted to **International Journal of Pharmaceutics**, setembro/2022.
- HE, Y. et al. Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4843–4855, 12 jun. 2013.
- HU, Y. T. et al. Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 25, n. 1, p. 16–26, 2017.
- HUMINICKI, D. M. C.; HAWTHORNE, F. C. The crystal structure of nikischerite,  $\text{Na Fe}^{2+} 6\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ , a mineral of the shigaite group. **The Canadian Mineralogist**, v. 41, p. 79–82, 2003.
- JADAM, M.L., SYED MOHAMAD, S.A., ZAKI, H.M., JUBRI, Z., SARIJO, S.H. Antibacterial activity and physicochemical characterization of calcium-aluminium-ciprofloxacin-layered double hydroxide. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 62, p. 102314, 2021.
- JIANG, T. et al. Effects of clay wettability and process variables on separation of diluted bitumen emulsion. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 2, p. 545–554, 2011.
- JOBÁGY, M.; REGAZZONI, A. E. Dissolution of nano-size Mg-Al-Cl hydrotalcite in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 366–369, 1 fev. 2011.
- JUÁREZ, J. A.; WHITBY, C. P. Oil-in-water Pickering emulsion destabilisation at low particle concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 319–325, 15 fev. 2012.
- KABALNOV, A. Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.** v. 3, p. 270–275, 1998.
- KALASHNIKOVA, I., BIZOT, H., BERTONCINI, P., CATHALA, B., CAPRON, I. Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions. **Soft Matter**, v. 9, p. 952–959, 2013.
- KILPATRICK, P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4017–4026, 2012.
- LEAL-CALDERON, F., Bibette, J., Schmitt, V., 2007. **Introduction, in: Emulsion Science**. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, p. 1–4.
- LESNIAK, A., SALVATI, A., SANTOS-MARTINEZ, M.J., RADOMSKI, M.W., DAWSON, K.A., ÅBERG, C. Nanoparticle adhesion to the cell membrane and its effect on nanoparticle uptake efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 1438–1444, 2013.
- LI, M., LI, L., LIN, S. Efficient antimicrobial properties of layered double hydroxide assembled with transition metals via a facile preparation method. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, p. 1511–1515, 2020.
- LI, Q., LU, F., YE, H., YU, K., LU, B., BAO, R., XIAO, Y., DAI, F., LAN, G. Silver Inlaid with Gold Nanoparticles: Enhanced Antibacterial Ability Coupled with the Ability to Visualize Antibacterial Efficacy. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p. 9813–9821, 2018.
- LOBO-SÁNCHEZ, M., NÁJERA-MELÉNDEZ, G., LUNA, G., SEGURA-PÉREZ, V., RIVERA, J.A., FETTER, G. ZnAl layered double hydroxides impregnated with eucalyptus oil as efficient hybrid materials against multi-resistant bacteria. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 61–69, 2018
- LUU, X., STRIOLO, A. Ellipsoidal Janus nanoparticles assembled at spherical oil/water interfaces. **J Phys Chem B**. v. 118, p. 13737–43, 2014.
- MACHADO, J. P. E.; DE FREITAS, R. A.; WYPYCH, F. Layered clay minerals, synthetic



- layered double hydroxides and hydroxide salts applied as pickering emulsifiers. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 10–20, 2019.
- MADIVALA, B., VANDEBRIL, S., FRANSAER, J., VERMANT, J. Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions. **Soft Matter**. v. 5, p. 1717–1727, 2009.
- MANTOVANI, K. **Preparação de sólidos por meio da imobilização de metaloporfirinas em hidróxidos duplos lamelares (HDL): estudo sistemático da influência da composição do hdl nos processos de imobilização e na atividade catalítica**. 2015. Universidade Federal do Paraná, 2015.
- MATOS, M., LACA, A., REA, F., IGLESIAS, O., RAYNER, M., GUTIÉRREZ, G. O/W emulsions stabilized by OSA-modified starch granules versus non-ionic surfactant: Stability, rheological behaviour and resveratrol encapsulation. **J. Food Eng.** v. 222, p. 207–217, 2018.
- MCCLEMENTS, D.J. **Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques**, 3rd ed. CRC Press - Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2016.
- MCCLEMENTS, D.J., ÖZTÜRK, B. Utilization of Nanotechnology to Improve the Handling, Storage and Biocompatibility of Bioactive Lipids in Food Applications. **Foods**, v. 10, p. 365, 2021.
- MILLS, S. J. et al. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 76, n. 5, p. 1289–1336, 2012.
- MÜLLER-WARMUTH, W.; SCHÖLLHORN, R. (Org.). **Progress in Intercalation Research**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. v. 17.
- NAKAYAMA, H.; HATAKEYAMA, A.; TSUHAKO, M. Encapsulation of nucleotides and DNA into Mg–Al layered double hydroxide. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 393, n. 1–2, p. 105–112, 2010.
- NALLAMILI, T., BASAVARAJ, M.G. Synergistic stabilization of Pickering emulsions by in situ modification of kaolinite with non ionic surfactant. **Appl. Clay Sci.** v. 148, p. 68–76, 2017.
- NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105–115, 1998.
- NGAI, T.; BEHRENS, S. H.; AUWETER, H. Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels. **Chemical Communications**, n. 3, p. 331–333, 21 jan. 2005.
- NGAI, T., BON, S. **Particle-Stabilized Emulsions and Colloids: Formation and Applications**. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2015.
- NONOMURA, Y., KOBAYASHI, N., NAKAGAWA, N. Multiple pickering emulsions stabilized by microbowls. **Langmuir**. v. 27, p. 4557–4562, 2011.
- OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (Org.). **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. Boston, MA: Springer US, 1992.
- PAC. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, **Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry**, 1972.
- PARK, H.-J., KIM, J.Y., KIM, J., LEE, J.-H., HAHN, J.-S., GU, M.B., YOON, J. Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. **Water Research**, v. 43, p. 1027–1032, 2009.
- PENG, F., WANG, D., ZHANG, D., CAO, H., LIU, X. The prospect of layered double hydroxide as bone implants: A study of mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 179–187, 2018.
- PICKERING, S.U. CXCVI. - Emulsions. **Journal of the Chemical Society Transactions**, v. 91, p. 2001–2021, 1907.

- PLACHÁ, D., ROSENBERGOVÁ, K., SLABOTÍNSKÝ, J., KUTLÁKOVÁ, K.M., ŠTUDENTOVÁ, S., MARTYNKOVÁ, G.S. Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 65–72, 2014.
- QI, X., CHEN, J., LI, Q., YANG, H., JIANG, H., DENG, Y., SONG, Q., LIANG, T. Antibacterial silver-diatomite nanocomposite ceramic with low silver release, **Water Supply**. v. 20, p. 633-643, 2020.
- RAMSDEN, W., Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and “Suspensions.” **Proc. R. Soc. Lond.** 72, 156–164, 1903.
- REGER, M., SEKINE, T., HOFFMANN, H. Pickering emulsions stabilized by amphiphile covered clays. **Colloid Surf A Physicochem Eng Asp.** v. 413, p. 25-32, 2012.
- RIDEL, L., BOLZINGER, M.A., GILON-DELEPINE, N., DUGAS, P.Y., CHEVALIER, Y. Pickering emulsions stabilized by charged nanoparticles. **Soft Matter** , v. 12, p. 7564–7576, 2016.
- RODIER, B., DE LEON, A., HEMMINGSEN, C., PENTZER, E. Controlling Oil-in-Oil Pickering-Type Emulsions Using 2D Materials as Surfactant. **ACS Macro Lett.** v. 6, p. 1201–1206, 2017.
- RODGERS, K. A. et al. SYNOPSIS: Motukoreaite, a new hydrated carbonate, sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, **New Zealand**, p. 389-390, 1977.
- ROJAS, R. Effect of particle size on copper removal by layered double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 331–337, 2016.
- SACANNA, S.; KEGEL, W. K.; PHILIPSE, A. P. Thermodynamically stable pickering emulsions. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 15, 2007.
- SAVAS, L.A., HANCER, M. Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 40–44, 2015.
- SHAHVERDI, A.R., FAKHIMI, A., SHAHVERDI, H.R., MINAIAN, S. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3, p. 168–171, 2007.
- SHERMAN, I. T. **Layered double hydroxides (HDLs) : synthesis, characterization, and applications**. Nova Science Publisher, 2015.
- SIEBEN, P. G., WYPYCH, F., DE FREITAS, R. A. Oleic acid as a synergistic agent in the formation of kaolinite-mineral oil Pickering emulsions. **Applied Clay Science**, v. 216, p. 106378, 2022.
- SILVA, R. DA, KUCZERA, T., PICHETH, G., MENEZES, L., WYPYCH, F., DE FREITAS, R.A. Pickering emulsions formation using kaolinite and Brazil nut oil: particle hydrophobicity and oil self emulsion effect. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 901–910, 2018.
- SOTILES, A. R. Síntese e caracterização de novos hidróxidos duplos lamelares trocadores catiônicos e/ou aniônicos. Universidade Federal do Paraná, 2021.
- SOTILES, A. R.; BAIKA, L. M.; et al. Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations  $(A(H_2O)_6)[M^{2+}_6 Al_3 (OH)_{18} (SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na, K$ ). **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 1, p. 531–540, 2019a.
- SOTILES, A. et al. Layered Double Hydroxides with the Composition Mn/Al-SO<sub>4</sub>-A (A = Li, Na, K; Mn:Al ca. 1:1) as Cation Exchangers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 9, p. 1807–1813, 2019b.
- SOTILES, A. R.; GOMEZ, N. A. G.; et al. Synthesis, characterization, thermal behavior and exchange reactions of new phases of layered double hydroxides with the chemical composition  $[M^{+2}_6 Al_3 (OH)_{18} (SO_4)_2] \cdot (A(H_2O)_6) \cdot 6H_2O$  ( $M^{+2} = Co, Ni$ ;  $A = Li^+, Na^+, K^+$ ).

- Applied Clay Science**, v. 181, n. July, p. 1–10, 2019c.
- SOTILES, A. R.; WYPYCH, F. Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chemical Communications**, v. 55, n. 54, p. 7824–7827, 2019.
- SOTILES, A.R., WYPYCH, F. First synthesis of a nanohybrid composed of a layered double hydroxide of Zn<sub>2</sub>Al intercalated with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> and decorated with Ag<sup>0</sup> nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 288, p. 121394, 2020.
- TADROS, T. F. **Emulsion Formation, Stability, and Rheology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- TAN, C., MCCLEMENTS, D.J. Application of Advanced Emulsion Technology in the Food Industry: A Review and Critical Evaluation. **Foods**, v. 10, p. 812, 2021.
- TANG, J.; QUINLAN, P. J.; TAM, K. C. Stimuli-responsive Pickering emulsions: Recent advances and potential applications. **Soft Matter**, v. 11, n. 18, p. 3512–3529, 2015.
- TCHOLAKOVA, S. et al. Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 123–126, p. 259–293, 2006.
- TOUISNI, N. et al. Optimized immobilization of transketolase from *E. coli* in MgAl-layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 112, p. 452–459, 2013.
- TSABET, È.; FRADETTE, L. Effect of processing parameters on the production of Pickering emulsions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 7, p. 2227–2236, 25 fev. 2015a.
- TSABET, È.; FRADETTE, L. Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 97, p. 9–17, 2015.
- TYNER, K. M.; SCHIFFMAN, S. R.; GIANNELIS, E. P. Nanobiohybrids as delivery vehicles for camptothecin. **Journal of Controlled Release**, v. 95, n. 3, p. 501–514, 2004.
- TAWFEEK, A.M., DYAB, A.K.F., AL-LOHEDAN, H.A. Synergetic Effect of Reactive Surfactants and Clay Particles on Stabilization of Nonaqueous Oil-in-Oil (o/o) Emulsions. **J. Dispers. Sci. Technol.** v. 35, p. 265–272, 2014.
- VIGNATI, E., PIAZZA, R., LOCKHART, T.P. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. **Langmuir**, v. 19, p. 6650–6656, 2003.
- WANG, L., HU, C., SHAO, L. The antimicrobial activity of nanoparticles: Present situation and prospects for the future. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 1227–1249, 2017.
- WEI, Z.; CHENG, J.; HUANG, Q. Food-grade Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin fibrils. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 592–602, 2019.
- WHITBY, C.P., WANLESS, E.J. Controlling pickering emulsion destabilisation: A route to fabricating new materials by phase inversion. **Materials**, v. 9, p. 626, 2016.
- WILHELM, K. P.; FREITAG, G.; WOLFF, H. H. Surfactant-induced skin irritation and skin repair: evaluation of a cumulative human irritation model by noninvasive techniques. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 31, n. 6, p. 981–7, dez. 1994.
- WITZKE, T.; PÖLLMANN, H.; VOGEL. Struktur und synthese von [Zn<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>16</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>x/2+y/2</sub>.Nay(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]. **Zeit. Kristal**, v. 9, p. 252, 1995.
- WU, T., WANG, H., JING, B., LIU, F., BURNS, P.C., NA, C. Multi-body coalescence in Pickering emulsions. **Nat. Commun.** V.6, p. 5929, 2015.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Environmental remediation involving layered double hydroxides**. Interface Sci. Technol. Elsevier Academic Press, 2004. v. 1. p. 425–458.
- XU, W., ZHENG, S., SUN, H., NING, Y., JIA, Y., LUO, D., LI, Y., SHAH, B.R. Rheological behavior and microstructure of Pickering emulsions based on different concentrations of

- gliadin/sodium caseinate nanoparticles. **Eur. Food Res. Technol.** v. 247, p. 2621–2633, 2021.
- YANG, Q.Z., CHANG, Y.Y., ZHAO, H.Z. Preparation and antibacterial activity of lysozyme and layered double hydroxide nanocomposites. **Water Research**, v. 47, p. 6712–6718, 2013.
- ZHANG, B. et al. Fabrication of Magnetite-Graphene Oxide/MgAl-Layered Double Hydroxide Composites for Efficient Removal of Emulsified Oils from Various Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, n. 12, p. 4689–4702, 2018.
- ZHANG, N.; ZHANG, L.; SUN, D. Influence of emulsification process on the properties of pickering emulsions stabilized by layered double hydroxide particles. **Langmuir**, v. 31, n. 16, p. 4619–4626, 2015.
- ZHU, J., LIU, S., ZHANG, T., ZHANG, Y., ZHANG, X., LIU, X., TIE, Z., DOU, Y., LU, Z., HU, Y. Porous gold layer coated silver nanoplates with efficient antimicrobial activity. **Colloids Surfaces B Biointerfaces**, v. 186, p. 110727, 2020

## ANEXOS

### Informações acadêmicas:

Código	Disciplina	nº de crédito	Semestre	Ano	Conceito
QUIM-7024	Prática de docência em química - A	1	2	2018	A
QUIM-7027	Química bioinorgânica e inorgânica medicinal - A	4	2	2018	B
QUIM-7038	Seminários D1 - A	1	2	2018	A
QUIM-7039	Seminários D2 - A	1	2	2018	B
QUIM-7031	Química inorgânica avançada A	4	1	2019	A
QUIM-7045	Tópicos especiais em química I: riscologia química e boas práticas laboratoriais	2	2	2019	A
QUIM-7003	Colóides e química de superfícies - a	4	2	2019	B
QUIM-7048	Tópicos especiais em química IV - chemical crystallography and X-ray diffraction analysis	1	1	2020	B

### Publicações:

AMARAL, L.F.M., DE FREITAS, R.A., WYPYCH, F. K-shigaite-like layered double hydroxide particles as Pickering emulsifiers in oil/water emulsions. *Appl. Clay Sci.* v. 193, p. 105660, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105660>

AMARAL, L.F.M., WYPYCH, F., DE FREITAS, R.A. Shigaite, natroglaucocerinite and motukoreaite-like layered double hydroxides as Pickering emulsifiers in water/oil emulsions: A comparative study. *Appl. Clay Sci.* p. 201, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105918>

AMARAL, L.F.M., SOTILES, A.R., BRUNARI, T., MACIEL, G.M., WYPYCH, F., DE FREITAS, R.A. Antibacterial Pickering emulsions stabilized with layered double hydroxides intercalated with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  and decorated with silver nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, p. 100926, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2022.100926>

VIANNA, V.M., AMARAL, L.F.M., SOTILES, A.R., DE FREITAS, R.A., WYPYCH, F. Water-in-oil Pickering emulsions stabilized by divalent metal phenylphosphonate particles. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2022.

BORGES R., AMARAL, L.F.M., RIBEIRO, V.P., PAIVA, C.A.O., WYPYCH, F., OLIVEIRA, C.R. A mechanochemical route to magnesium/calcium citrate formation for chrysotile/asbestos cement correct disposal as agricultural input. *Waste and Biomass Valorization*, 2022.

Participação em eventos:

- 20º Simpósio internacional de compostos de intercalação (ISIC), dias 2 a 6 de junho de 2019, na Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas/SP.

- 2ª Conferência virtual da comunidade de químicos latino-americanos (LatinXChem), dia 20 de setembro de 2021, fórum virtual via Twitter.

- 20º Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) com edição do Brazilian Materials Research Society (B-MRS), dias 25 a 29 de setembro de 2022, em Foz do Iguaçu-PR.