

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA GRITTEN SIEBEN

ARGILOMINERAIS NEUTROS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE
PICKERING

CURITIBA

2023

PRISCILA GRITTEN SIEBEN

ARGILOMINERAIS NEUTROS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE
PICKERING

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

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2023

Sieben, Priscila Gritten

Argilominerais neutros na estabilização de emulsões de Pickering [recurso eletrônico] / Priscila Gritten Sieben – Curitiba, 2023.

1 recurso online: PDF.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

1. Caulim-Farmacologia. 2. Talco. 3. Emulsões. I. Freitas, Rilton Alves de. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 553.61



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIAS
FARMACÉUTICAS - 40001016042P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIAS FARMACÉUTICAS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **PRISCILA GRITTEN SIEBEN** intitulada: **Argilominerais neutros na estabilização de emulsões de Pickering**, sob orientação do Prof. Dr. RILTON ALVES DE FREITAS, 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, 14 de Fevereiro de 2023.

RILTON ALVES DE FREITAS
Presidente da Banca Examinadora

LUANA MOTA FERREIRA
Avaliador Externo (40001016)

MARIA ALICE WITT
Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO
PARANÁ)

MARLI MIRIAM DE SOUZA LIMA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

**Dedico esta tese a todos que acreditam e lutam pela educação e
pesquisa no Brasil.**

Lute como uma mulher! Lute como uma mãe!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo presente da vida e por todas as oportunidades que tive até o presente momento. Agradeço a experiência do doutorado e todo o crescimento intelectual, profissional e pessoal obtidos.

Agradeço em especial ao meu orientador professor Dr. Rilton Alves de Freitas por ter prontamente aberto as portas para minha entrada no doutorado, por toda a orientação, disponibilidade de tempo, equipamento e recursos. Agradeço também a compreensão com relação às minhas particularidades de tempo e limitações pessoais. Por fim, agradeço a paciência e perseverança na trajetória de publicações alcançadas com esta presente tese. Sou muito grata por todo o aprendizado durante a sua orientação professor!

Ao professor Dr. Fernando Wypych agradeço por toda a colaboração, contribuição durante a pesquisa e sua expertise em argilominerais. Agradeço a disponibilidade de tempo, equipamentos e recursos.

À Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, ao CAPES e CNPQ, agradeço pela oportunidade de cursar o doutorado e pelo apoio financeiro.

Aos laboratórios parceiros em análises da UFPR: Centro de Técnicas Avançadas em Fluorescência (CTAF), Centro de Microscopia Eletrônica (CME), Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA), Centro de Estudos em Biofarmácia (CEB), Controle de Qualidade e Desenvolvimento de Formas Farmacêuticas (QUALITEC) agradeço a disponibilidade dos equipamentos. Agradeço também ao departamento de Microscopia com Fluorescência do Instituto de Pesquisa Carlos Chagas (ICC/Fio Cruz).

Agradeço ao meu parceiro de vida, amigo e marido Heitor Subtil Apolinario por sempre estar presente, me ajudar e apoiar em todas as fases mais complicadas durante este período de doutorado. Obrigada pela paciência e parceria sempre! Ao meu filho João David Subtil Sieben obrigada por ajudar a mamãe a contar as gotinhas das emulsões e explicar da maneira mais simples e divertida os resultados da minha pesquisa! Você é a luz do sol para mim!

Aos meus pais, irmãos, amigos e colegas professores agradeço pelas conversas e apoio durante esta jornada.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Biopolímeros (BIOPOL) por toda a ajuda desde a entrada no doutorado, treinamento nos equipamentos e técnicas analíticas, troca de ideias, cafés e desabafos. Muito obrigada pessoal! Agradeço em especial à Aline Savicki por toda a ajuda na minha pesquisa, pelos preparos de emulsões, análises microscópicas e reológicas, pelo tempo e interesse, meu muito obrigada! Em especial agradeço também todo o auxílio e carinho dos colegas: Bianca Hazt, Cassiano Pires, Franciely Colodi, Gabriela Parchen, João Pedro Machado, Joslaine Jacumazzo, Lilian Amaral e Romelly Rojas.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

“Seja a mudança que você quer ver no mundo.”

Dalai Lama.

RESUMO

Emulsões são formulações aplicadas em diversos setores como cosmético e farmacêutico, onde duas fases imiscíveis são usualmente estabilizadas por adição de agentes surfactantes; substâncias relacionadas à incidência de irritação e sensibilização cutânea e possível impacto ambiental. Emulsões de Pickering são sistemas estabilizados por partículas sólidas; as quais por meio de adsorção interfacial impedem ou minimizam aspectos de instabilidade coloidal. Partículas naturais e biodegradáveis como minerais vêm sendo alvo de pesquisa para formação de emulsões de Pickering, tais como os argilominerais neutros caulinita e talco. O objetivo desta tese foi, no primeiro capítulo, avaliar a caulinita isolada e em sinergismo com o ácido oleico (modelo de ácido graxo presente em óleos vegetais) na formação e estabilização de emulsões de Pickering óleo-água. No segundo capítulo, o objetivo foi avaliar isoladamente a caulinita e talco na formação e estabilização de emulsões de Pickering anidras e óleo-óleo. Foram utilizadas como técnicas de caracterização dos materiais a difração de raio X, espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, termogravimetria, análise de ângulo de contato, medidas de tensão interfacial e determinação do Potencial zeta. Foram preparadas emulsões óleo-água, anidras e óleo-óleo em diferentes razões emulsivas e concentrações de partículas. As emulsões foram avaliadas em diferentes tempos por meio de registro macroscópico, análises de microscopia óptica, microscopia confocal de varredura a laser e ensaios reológicos. Observou-se sinergismo entre a caulinita e ácido oleico nos sistemas óleo-água produzidos por adição *in situ* ou por adsorção prévia de ácido oleico na superfície da partícula. Estas emulsões foram mais estáveis que as emulsões preparadas somente com caulinita, apresentando maiores razões de óleo emulsionado e volumes emulsionados. A interação do ácido oleico com a caulinita *in situ* na interface óleo-água ocorreu durante a formação das gotículas por ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, alterando a molhabilidade das partículas e otimizando o volume emulsionado e a estabilidade das emulsões. Nos sistemas anidros e óleo-óleo ocorreu formação de emulsões em todas as amostras contendo partículas, porém no sistema óleo-óleo a caulinita se destacou frente ao talco. As emulsões formadas sem a adição de partículas apresentaram estabilidade inferior às amostras preparadas com caulinita ou talco. As emulsões anidras e óleo-óleo obtidas na razão emulsiva 0,5 apresentaram-se estáveis por mais de um ano. O comportamento de fluido Newtoniano das emulsões óleo-óleo formadas sem partículas mudou para sólido viscoelástico com a adição de caulinita, melhorando a estabilidade a longo prazo. Em todas as emulsões avaliadas: óleo-água, anidras e óleo-óleo, o aumento na concentração de partículas aumenta o volume emulsionado e promove diminuição no diâmetro de gotículas, melhorando a estabilidade das emulsões. Sugere-se que o mecanismo de estabilização das emulsões óleo-água (em sinergismo ao ácido oleico), anidras e óleo-óleo está relacionado com a formação de emulsão, efeito Pickering, depleção e efeito de gelificação. Os resultados apresentados tornam as partículas de caulinita e talco candidatas à aplicação como partículas de Pickering em diferentes tipos de emulsões cosméticas e farmacêuticas.

Palavras-chave: Caulinita. Talco. Emulsão de Pickering. Emulsão óleo-água. Emulsão óleo-óleo.

ABSTRACT

Emulsions are formulations widely used in various sectors such in cosmetics and pharmaceuticals, where two immiscible phases are usually stabilized by the addition of surfactants; substances related to the incidence of skin irritation/sensitization and possible environmental impact. Pickering emulsions are colloidal systems stabilized by solid particles; and due to interfacial adsorption, avoids or minimize instability aspects of the emulsions. Natural and biodegradable particles, such as minerals, have been the target of research for the formation of Pickering emulsions, such as the neutral clay minerals kaolinite and talc. The objective of this thesis was, in the first chapter, to evaluate kaolinite isolated and in synergism with oleic acid (as a model of fatty acid present in vegetables oils) in the formation and stabilization of oil-water Pickering emulsions. In the second chapter the objective was to evaluate kaolinite and talc isolated in the formation and stabilization of anhydrous and oil-oil Pickering emulsions. X-ray diffraction, infrared spectrophotometry with Fourier transformed, scanning and transmission electron microscopy, thermogravimetry, contact angle analysis, interfacial measurements and determination of zeta potential were used as materials characterization techniques. Oil-water, anhydrous and oil-oil emulsions were prepared in different emulsifier ratios and particle concentrations. Emulsions were evaluated at different times by means of macroscopic recording, optical microscopy analysis, confocal laser scanning and rheological assays. Was observed synergism between kaolinite and oleic acid in the oil-water systems produced by *in situ* addition or by previous adsorption of oleic acid on the kaolinite surface. These emulsions were more stable than emulsions prepare with raw kaolinite, having a higher emulsified oil ratio and emulsified volume. Interaction of oleic acid with kaolinite *in situ* at the oil-water interface occurred during the formation of the droplets by hydrogen bonds and electrostatic interactions, changing the particle wettability and improving the emulsified volume and stability of the emulsions. In the anhydrous and oil-oil system, occurred formation of emulsions in all samples containing particles, but in the o/o system, kaolinite stood out compared to talc. Emulsions formed without the addition of particles showed lower stability than the samples prepared with kaolinite or talc. The anhydrous and o/o emulsions obtained at emulsifier ratio of 0.5 were stable for more than one year. Rheology Newtonian fluid behavior of oil-oil emulsions changing to solid viscoelastic with kaolinite addition, improving long-term stability. In all emulsions evaluated: oil-water, anhydrous and oil-oil, the increase in particle concentration enhancing the emulsified volume and promotes a decrease in the droplet diameter, improving the emulsions stability. We suggest that the stabilization mechanism of oil-water (in synergism with oleic acid), anhydrous and oil-oil emulsions is related to the formation, Pickering effect, depletion and gelation effect. The presented results make kaolinite and talc particles candidates for use as Pickering particles in different types of cosmetic and pharmaceutical emulsions.

Keywords: Kaolinite. Talc. Pickering emulsion. Oil-water emulsion. Oil-oil emulsion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Ilustração esquemática da estrutura 1:1 da caulinita (esquerda) e estrutura 2:1 do talco (direita).	18
FIGURA 2 - Ilustração dos tipos de emulsão: óleo-em-água (o/a), água-em-óleo (a/o), emulsões múltiplas água-em-óleo-em-água (a/o/a) e óleo-em-água-em-óleo (o/a/o), água-em-água (a/a) e óleo-em-óleo (o/o).	24
FIGURA 3 - Ilustração da estabilização da interface o/a em emulsões realizada por tensoativos e através de partículas sólidas e nanopartículas (efeito de barreira física).	28
FIGURA 4 - Argilominerais neutros caulinita e talco e áreas de aplicação.	33
FIGURA 5 – Imagens de tubos contendo emulsões (Φ_0 0,5) e aspectos macroscópicos relacionados.	50
FIGURA 6 - Imagens MEV da caulinita com diferentes tempos de sonicação. Os tempos (em minutos) estão indicados nas imagens. As setas indicam leves deformações nas camadas de caulinita.	53
FIGURA 7 - $1/N_{ads}$ ($1/\text{mmol g}^{-1}$) em função de $1/C_e$ ($1/\text{mmol L}^{-1}$) para Isoterma de Langmuir da adsorção de ácido oleico em caulinita a 25 °C (A). Ilustração da interação molecular entre caulinita e ácido oleico (B)...	55
FIGURA 8 - Difractograma DRX de caulinita (A), espectro EDS de caulinita (B), imagens MEV com aumento de 50 kx (C, D) e imagem MET com aumento de 8kx de caulinita (E). Espectros FTIR (F) de caulinita (a, preto), caulinita-ol (b, azul) e ácido oleico (c, vermelho). Todos os resultados referem-se à caulinita ou caulinita-ol após purificação.	56
FIGURA 9 - Análise termogravimétrica – TGA (A) e termogravimetria derivada - dTG (B) de caulinita (a, preta), mistura física de caulinita com ácido oleico (b, azul) na proporção de 1,00:1,35 (m m^{-1}) e ácido oleico (c, vermelho) em atmosfera de N_2	58
FIGURA 10 - Tensão interfacial de caulinita e água ultrapura (γ) em concentrações crescentes de ácido oleico diluído em óleo mineral (A), concentrações de caulinita em óleo mineral e ácido oleico diluído em óleo mineral (B). Ângulos de contato obtidos a partir de caulinita (superior) e caulinita-ol (inferior) (C). Tensão interfacial (γ) a 0,5% m m^{-1} de	

caulinita (preto), ácido oleico (roxo), caulinita e ácido oleico (verde) e caulinita-ol (vermelho) gotejados em óleo mineral *versus* tempo (D).61

FIGURA 11 - Imagens das emulsões às 0 h, 4 h, 24 h e 168 h, com variação nas razões emulsivas (Φ_o) e concentração de partículas. Emulsões: S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura (acima); S2 – caulinita, ácido oleico a 0,5% em massa, óleo mineral e água ultrapura (meio) e S3 – caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura (abaixo). Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom. 64

FIGURA 12 - Imagens da emulsão S3 às 0 h, 4 h, 24 h e 168 h, com variação nas razões emulsivas (Φ_o) e concentração de caulinita-ol (A). Razão de óleo emulsionado *versus* razão emulsiva (Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8), 24 h após a emulsificação (B). Tamanho médio de gotículas *versus* concentrações de partículas após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita-ol a 0,250% m m⁻¹ e 200X (C). Todos os resultados referem-se à emulsão S3 agitada por vórtex. 65

FIGURA 13 - Imagens das emulsões S1 e S2 às 0 h, 4 h, 24 h e 168 h, com variação nas razões emulsivas (Φ_o) e concentração de caulinita. Emulsões: S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura (acima) e S2 - caulinita, ácido oleico a 0,5% m m⁻¹, óleo mineral e água ultrapura (abaixo) (A). Razão de óleo emulsionado *versus* razão emulsiva (Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8) das emulsões S1 (B) e S2 (C). Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por vórtex. 67

FIGURA 14 - Razão de óleo emulsificado *versus* razão emulsiva (Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8) das emulsões S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura (esquerda), S2 - caulinita, ácido oleico 0,5% m m⁻¹, óleo mineral e água ultrapura (direita) e S3 - caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura (abaixo), 24 h após a emulsificação. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom. 68

FIGURA 15 - Diâmetro médio de gotícula *versus* concentração de partículas após 1h de emulsificação na Φ_o 0,5. Emulsões: S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura, S2 - caulinita, ácido oleico 0,5% m m⁻¹, óleo mineral e água ultrapura e S3 - caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura. As barras de desvio padrão estão acima das colunas. As imagens

microscópicas referem-se a caulinita e caulinita-ol a 0,25% m m ⁻¹ e ampliação de 1000x. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.	69
FIGURA 16 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões: S1 - caulinita 1,0%, óleo mineral e água ultrapura, S2 - caulinita 1,0% m m ⁻¹ , ácido oleico 0,5% m m ⁻¹ , óleo mineral e água ultrapura e S3 - caulinita-ol 1,0% m m ⁻¹ , óleo mineral e água ultrapura, nas Φ _o 0,2, 0,5 e 0,8, 2 h após a emulsificação. Imagens de emulsões na Φ _o 0,5 em 0 h também são demonstradas para comparação. Fluoresceína (5 ppm) na fase aquosa foi observada em verde e rodamina (5 ppm) em vermelho para caulinita. Os valores de fluorescência foram mesclados e observados sob ampliação objetiva de 200x. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.	72
FIGURA 17 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões S3 - caulinita-ol 1,0% m m ⁻¹ , óleo mineral e água ultrapura, nas Φ _o 0,2, 0,5 e 0,8, 2 h após a emulsificação. Imagens de emulsões na Φ _o 0,5 em 0 h também foram demonstradas como comparação. Fluoresceína (5 ppm) na fase aquosa foi observada em verde e rodamina (5 ppm) em vermelho para caulinita. Os valores de fluorescência foram mesclados e observados sob ampliação objetiva de 200x. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por vórtex.	73
FIGURA 18 - Imagens Crio-MET das emulsões S1 (acima) e S2 (abaixo) após 24 h de emulsificação com caulinita a 1,0% m m ⁻¹ na Φ _o 0,5. As imagens da emulsão S1 foram obtidas a 110 °C com as ampliações: A (5 kx), B (10 kx) e C (15 kx). As imagens da emulsão S2 foram obtidas em diferentes temperaturas e ampliações: D (-110 °C e 8 kx), E (125 °C, 1 kx) e F (150 °C, 8kx). Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.	74
FIGURA 19 - Caracterização do talco: difratograma DRX do talco (A) e espectro FTIR (B), imagens MEV com aumento de 15 kx (C) e MET com aumento de 20kx (D), espectro EDS (E).	86
FIGURA 20 - Titulação do talco e caulinita a 0,1% m m ⁻¹ incubados com NaCl 0,01% m m ⁻¹ . A linha horizontal em Potencial zeta 0 (zero) auxilia a	

visualização do ponto isoelétrico das partículas. Inserto: titulação da caulinita.	87
FIGURA 21 – Composição química dos solventes: óleo de silicone, óleo de castor (composição acima de 90% em ácido ricinoleico) e glicerina.	88
FIGURA 22 - Espectros FTIR de óleo de silicone (acima), óleo de castor (meio) e glicerina (abaixo).	88
FIGURA 23 - Ângulos de contato obtidos a partir de caulinita (esquerda) e talco (direita) em contato com água e solventes utilizados nas emulsões anidras e o/o. Os solventes, valores de ângulo de contato e desvio padrão estão indicados abaixo das imagens.	90
FIGURA 24 - Imagens macroscópicas dos testes iniciais com diferentes solventes para emulsões anidras e o/o, sem a presença de partículas sólidas, às 0 h, 1 h, 4 h e 24 h, na Φ_o 0,5. Sistemas emulsivos: 1) óleo de castor-glicerina; 2) óleo mineral-glicerina; 3) óleo de silicone-glicerina; 4) óleo de castor-óleo de silicone; 5) óleo de castor-óleo mineral e 6) óleo mineral-óleo de silicone.	92
FIGURA 25 – Imagens das emulsões óleo de castor-glicerina às 0 h, 4 h, 24 h, 168 h e 30 dias, na Φ_o 0,5, com variação na concentração de caulinita (A) ou talco (B). Razão de óleo emulsionado <i>versus</i> concentrações de partículas após 24 h de emulsificação, na Φ_o 0,5 (C).	94
FIGURA 26 - Tamanho médio de gotículas <i>versus</i> concentrações de partículas, após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita (100x, legenda de 50 μ m) e talco (400x, legenda de 25 μ m).	96
FIGURA 27 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de castor-glicerina contendo caulinita (superior) e talco (inferior), Φ_o 0,5, às 2 h e 24 h após a emulsificação. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em glicerina. As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. Os tubos contendo as emulsões são referentes a 24 h.	97
FIGURA 28 - Curvas de viscosidade dos solventes e partículas de caulinita ou talco dispersas em glicerina (A, B) e em óleo de castor (C, D) em diferentes concentrações.	98

FIGURA 29 - Curvas de amplitude das emulsões Cast-Glic na Φ_o 0,5 e 4% m m ⁻¹ de caulinita (A) e talco (B), 6 e 8 meses após emulsificação.	99
FIGURA 30 - Imagens das emulsões óleo de castor-glicerina às 0 h e 168 h nas Φ_o 0,2 (A) e 0,8 (B), sem adição de partícula (0%) e com concentração de 4% m m ⁻¹ de caulinita (C4%) ou talco (T4%).	100
FIGURA 31 - Imagens das emulsões óleo de silicone-glicerina às 0 h, 4 h, 24 h, 168 h e 30 dias, na razão emulsiva (Φ_o) 0,5, com variação concentração de caulinita (A) ou talco (B). Razão de óleo emulsionado <i>versus</i> concentrações de partículas após 24 h de emulsificação, na Φ_o 0,5 (C).	102
FIGURA 32 - Imagens das emulsões óleo de silicone-glicerina em 90 dias, Φ_o 0,5, com variação da concentração de caulinita ou talco. Os tubos inclinados no <i>tilt test</i> referem-se à concentração de partículas de 4% m m ⁻¹	103
FIGURA 33 - Tamanho médio de gotículas <i>versus</i> concentrações de partículas após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita (100x, legenda de 50 μ m) e talco (400x, legenda de 25 μ m).	104
FIGURA 34 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de silicone-glicerina contendo caulinita (superior) ou talco (inferior), Φ_o 0,5, às 2 h e 24 h após a emulsificação. As microscopias obtidas por autoemulsificação (0% m m ⁻¹ de partículas) estão inseridas na imagem. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em glicerina ou somente glicerina (0% m m ⁻¹). As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. Os tubos contendo as emulsões são referentes a 24 h.	105
FIGURA 35 - Curvas de viscosidade do óleo de silicone e partículas de caulinita (A) ou talco (B) dispersas no solvente, em diferentes concentrações. ...	106
FIGURA 36 - Curvas de amplitude das emulsões Sil-Glic na Φ_o 0,5 e 4% m m ⁻¹ de caulinita (A) ou talco (B), 6 e 8 meses após emulsificação.	107
FIGURA 37 - Imagens das emulsões óleo de silicone-glicerina às 0 h e 168 h nas Φ_o 0,2 (A) e 0,8 (B), sem adição de partícula (0%) e com concentração de 4% m m ⁻¹ de caulinita (C4%) ou talco (T4%).	108

- FIGURA 38 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone às 0 h, 4 h, 24 h, 168 h e 30 dias, na razão emulsiva (Φ_o) 0,5, com variação concentração de caulinita (A) ou talco (B). Razão de óleo emulsionado *versus* concentrações de partículas após 24 h de emulsificação, na Φ_o 0,5 (C). 110
- FIGURA 39 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone em 90 dias, Φ_o 0,5, com variação da concentração de caulinita ou talco. Os tubos inclinados no tilt test referem-se à concentração de partículas de 4% $m\ m^{-1}$ 111
- FIGURA 40 - Tamanho médio de gotículas *versus* concentrações de partículas após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita (100x, legenda de 50 μm) ou talco (400x, legenda de 25 μm). 112
- FIGURA 41 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de castor-óleo de silicone contendo caulinita (superior) ou talco (inferior), Φ_o 0,5, 2 h e 24 h após a emulsificação. As microscopias obtidas por autoemulsificação (0% $m\ m^{-1}$ de partículas) estão inseridas na imagem. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em óleo de silicone ou somente óleo de silicone (0%). As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. Os tubos contendo as emulsões são referentes a 24 h. 113
- FIGURA 42 - Curvas de amplitude das emulsões Cast-Sil na Φ_o 0,5 e 4% $m\ m^{-1}$ de caulinita (A) ou talco (B), 6 e 8 meses após emulsificação. 114
- FIGURA 43 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone às 0 h e 168 h nas Φ_o 0,2 (A) e 0,8 (B), sem adição de partícula (0%) e com concentração de 4% $m\ m^{-1}$ de caulinita (C4%) ou talco (T4%). 115
- FIGURA 44 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone às 0 h, 168 h e 30 dias, nas Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8, com concentração de Caulinita 0,25% (A) e 0,50% (B) em massa. 116
- FIGURA 45 – Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de castor-óleo de silicone contendo caulinita em diferentes concentrações, nas Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8, em 2 h e 24 h após a emulsificação. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula

dispersa em óleo de silicone ou óleo de silicone (0%). As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. 117

FIGURA 46 - Curvas de amplitude das emulsões Cast-Sil nas Φ_0 0,2 (A) e 0,5 (B), em concentrações crescentes de caulinita, 24 h após a emulsificação. Os símbolos em estrela representam o ponto de ruptura ($G' = G''$). 118

FIGURA 47 – Módulo elástico (G') (A) e tangente δ ($\tan \delta$) (B) das emulsões Cast-Sil nas Φ_0 0,2, Φ_0 0,5 e Φ_0 0,8 *versus* concentração de caulinita. Os valores foram plotados a partir da região viscoelástica linear (1×10^{-3} Pa). Tensão de ruptura (σ) das emulsões Cast-Sil nas Φ_0 0,2 e Φ_0 0,5 *versus* concentração de caulinita (C). As amostras foram analisadas 24 h após emulsificação..... 120

FIGURA 48 – Curvas de viscosidade das emulsões sem caulinita, nas Φ_0 0,2 e Φ_0 0,5, 24 horas após emulsificação. 121

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Classificação dos argilominerais neutros caulinita, haloisita e talco e organização das camadas.	31
TABELA 2 - Propriedades físico-químicas do talco e caulinita.	34
TABELA 3 - Razão emulsiva (Φ_o) e concentração de partículas e solventes nas emulsões o/a.	48
TABELA 4 - Parâmetros característicos de degradação térmica para caulinita, caulinita e ácido oleico (1,00:1,35 m m ⁻¹) e ácido oleico.	59
TABELA 5 - Razão emulsiva (Φ_o) e concentração de partículas e solventes nas emulsões anidras e o/o.	80
TABELA 6 – Propriedades dos argilominerais neutros caulinita e talco aplicados nas emulsões anidras e o/o.	91

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

a/a	- água-água
AC	- ângulo de contato
a/o	- água-em-óleo
a/o/a	- água-óleo-água
Cast-Glic	- óleo de castor-glicerina
Cast-Sil	- óleo de castor-óleo de silicone
Caulinita-ol	- caulinita pré-adsorvida com ácido oleico
Crio-MET	- microscopia eletrônica de transmissão criogênica
DRX	- difração de raio-X
EDS	- espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
FTIR	- espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
G'	- módulo elástico
G''	- módulo viscoso
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MET	- microscopia eletrônica de transmissão
m m ⁻¹	- massa-massa
O	- octaédrico
o/a	- óleo-em-água
o/a/o	- óleo-água-óleo
o/o	- óleo ₁ -em-óleo ₂
p	- probabilidade de significância estatística
pH	- potencial Hidrogeniônico
PZ	- potencial zeta
rpm	- rotação por minuto
S1	- emulsão o/a contendo caulinita, óleo mineral e água ultrapura
S2	- emulsão o/a contendo caulinita, ácido oleico a 0,5% m m ⁻¹ , óleo mineral e água ultrapura
S3	- emulsão o/a contendo caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura
Sil-Glic	- óleo de silicone-glicerina
T	- Tetraédrico
dTG	- termogravimetria derivada
TGA	- análise termogravimétrica

η	- viscosidade
γ	- tensão interfacial
Φ_o	- razão emulsiva
θ	- theta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	21
1.2 OBJETIVOS	23
1.2.1 Objetivo geral	23
1.2.2 Objetivos específicos.....	23
2 REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 EMULSÕES DE PICKERING.....	24
2.2 ARGILOMINERAIS NEUTROS	30
2.2.1 Caulinita	33
2.2.2 Talco.....	37
3. CAPÍTULO 1 – CAULINITA E ÁCIDO OLEICO NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA	40
3.1 MATERIAIS	40
3.1.1 Purificação da caulinita e testes com ultrassom	40
3.1.2 Hidrofobização da caulinita	40
3.1.3 Materiais para preparo e análise das emulsões	41
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	42
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	42
3.2.2 Difração de raios X	42
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão	43
3.2.4 Termogravimetria	43
3.2.6 Determinação do Potencial zeta.....	45
3.3 EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA (O/A).....	47
3.3.1 Pré-formulação	47
3.3.2 Sistemas emulsivos e preparo de emulsões o/a	48
3.3.3 Avaliação macroscópica e microscópica das emulsões e estabilidade	49
3.3.4 Microscopia confocal de varredura a laser	51
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão criogênica (Crio-MET).....	51
3.3.6 Análises estatísticas	52
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
3.4.1 Purificação da caulinita e testes com ultrassom	53
3.4.2 Hidrofobização da caulinita	54

3.4.3 Caracterização da caulinita e caulinita-ol	55
3.4.4 Experimentos de tensiometria interfacial e ângulo de contato	60
3.4.5 Emulsões óleo-água.....	63
3.4.5.1 Microscopias confocal de varredura a laser e transmissão eletrônica criogênica (Crio-MET)	71
3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
4 CAPÍTULO 2 – CAULINITA E TALCO NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	
ANIDRAS E ÓLEO-ÓLEO	77
4.1 MATERIAIS	77
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	78
4.2.1 Análise de ângulo de contato	78
4.3 EMULSÕES ANIDRAS E ÓLEO-ÓLEO (O/O)	79
4.3.1 Pré-formulação	79
4.3.2 Sistemas emulsivos e preparo das emulsões anidras e o/o.....	80
4.3.3 Avaliação macroscópica e microscópica das emulsões e estabilidade	81
4.3.4 Microscopia confocal de varredura a laser	82
4.3.5 Teste de inclinação (<i>tilt test</i>) e Reologia.....	83
4.3.6 Análises estatísticas	84
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.4.1 Caracterização do talco e solventes.....	85
4.4.2 Análise de ângulo de contato	89
4.4.3 Emulsões anidras e óleo-óleo	91
4.4.3.1 Óleo de castor-glicerina contendo caulinita ou talco	93
4.4.3.2 Óleo de silicone-glicerina contendo caulinita ou talco	101
4.4.3.3 Emulsões óleo de castor-óleo de silicone contendo caulinita ou talco	109
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	122
5 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
REFERÊNCIAS.....	125

1 INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas heterogêneos compostos por duas fases imiscíveis onde uma fase encontra-se dispersa em outra, por ação de um agente denominado emulsionante. Nesse contexto a fase dispersa denomina-se fase interna ou descontínua e a fase dispersante como fase externa ou contínua. Classicamente são compostas por sistemas óleo-água, sendo categorizadas como emulsões água-em-óleo (a/o) ou óleo-em-água (o/a), dependendo da polaridade da fase contínua, sendo denominadas de emulsões convencionais. Entre as emulsões não convencionais, podem também coexistir em um mesmo sistema emulsões múltiplas óleo-água-óleo (o/a/o) ou água-óleo-água (a/o/a) (BINKS; HOROZOV, 2006; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Quando duas fases aquosas imiscíveis contendo polissacarídeos compõem um sistema emulsivo, denomina-se de emulsões água/água (a/a) (DICKINSON, 2017). Emulsões anidras ou óleo/óleo (o/o) são compostas por um solvente apolar e outro de diferente polaridade (anidras) ou por óleos imiscíveis (o/o) (BINKS; TYOWUA, 2016); tais emulsões chamam a atenção pela exclusão de água e minimização de reações como oxidação e hidrólise (RODIER et al., 2018).

Sistemas emulsivos são amplamente empregados nas áreas farmacêutica, cosmética, alimentícia e química, sendo considerados eficientes sistemas de liberação. Como desvantagem, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, onde classicamente agentes surfactantes são adicionados a fim de diminuir a tensão interfacial, promovendo uma redução da incompatibilidade entre fase dispersa e contínua (CALABRESE et al., 2018; FUJISAWA; TOGAWA; KURODA, 2017). Emulsões estabilizadas cineticamente por surfactantes apresentam fatores essenciais relacionados à estabilização; como natureza química do surfactante, concentração utilizada e equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL); além disso, tais emulsões são termicamente instáveis e podem apresentar impacto negativo ao meio ambiente, dependendo do surfactante e sistema emulsivo utilizado (GUNTHER, 2017; SHARMA et al., 2015).

Emulsões de Pickering são sistemas coloidais estabilizados por dispersão de partículas sólidas que apresentam um efeito de adsorção interfacial. Acredita-se que o acúmulo de partículas na interface cria um fenômeno físico de barreira, impedindo a floculação e coalescência das emulsões e gerando uma estabilidade cinética das

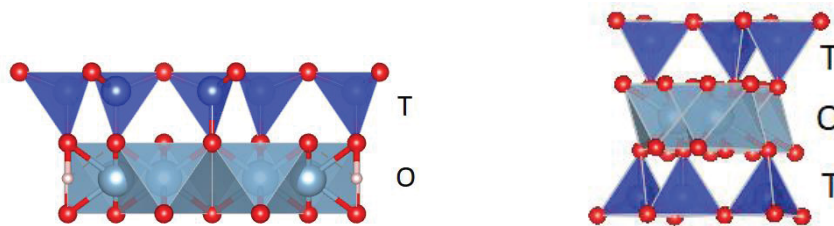
emulsões. A velocidade de separação de fases é dependente do tamanho das partículas dispersas e da qualidade da película formada na interface, a fim de impedir fenômenos de agregação/coalescência e de retardar demais fenômenos de instabilidade (DICKINSON, 2010; PICKERING, 1903). A molhabilidade preferencial da superfície da partícula pela fase contínua da emulsão pode aumentar a eficácia do impedimento estérico na interface emulsiva (DICKINSON, 2017). Fatores como hidrofobicidade, carga, forma e tamanho das partículas são determinantes para a formação de emulsões (BINKS; HOROZOV, 2006).

Os argilominerais têm sido estudados e aplicados em emulsões de Pickering (CALABRESE et al., 2018; GANLEY; VAN DUIJNEVELDT, 2017; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019) e suas nanocamadas de silicato representam uma classe interessante de materiais devido à sua área superficial, inércia química, biocompatibilidade, propriedades coloidais e tixotropia. Na nanomedicina, caulinita, haloisita e montmorilonita são os argilominerais mais utilizados, devido à sua composição, morfologia e baixa toxicidade (KHATOON; CHU; ZHOU, 2020; MASSARO et al., 2018a). As aplicações de argilominerais nas áreas de biomedicina, farmacêutica e cosmética estão relacionadas ao interesse em encontrar materiais econômicos e seguros (ADEKEYE et al., 2020).

A caulinita é composta por lamelas intercaladas por silício rodeado de átomos de oxigênio tetraédricos (grupo siloxano) e alumínio octaédricamente circundado por átomos de oxigênio e grupos hidroxila (grupo aluminol), sendo classificado como um argilomineral 1:1 (Fig. 1). Entre as duas camadas ocorre a união de octaedros com cavidade vazia, de forma a manter espaços vazios entre as lamelas (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004; ZHANG et al., 2017).

A estrutura anisotrópica da caulinita com a superfície aluminol hidrofílica e a siloxânica hidrofóbica resulta em duas superfícies funcionais que podem comportar-se de maneira oposta, de acordo com o pH do meio, concentração de sal ou grau de saturação oleosa em um sistema emulsivo. Também apresentam propriedades semelhantes a partículas de Janus, partículas com propriedades distintas em suas superfícies, como por exemplo diferentes polaridades (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; SILVA et al., 2018).

FIGURA 1 - Ilustração esquemática da estrutura 1:1 da caulinita (esquerda) e estrutura 2:1 do talco (direita).



Nota: T = Tetraédrico, O = Octaédrico.

FONTE: O autor (2022).

Tanto a caulinita, a haloisita (estrutura em nanorolos) e o talco têm recebido atenção pela habilidade de migrar e se adsorver na interface de ambientes hidrofílicos e hidrofóbicos, aumentando a estabilidade de emulsões a/o, o/a e o/o ou anidros (BINKS; TYOWUA, 2016; CAI et al., 2019; GANLEY; VAN DUIJNEVELDT, 2017; LISUZZO et al., 2021; NUSHTAEVA, 2019). No entanto, emulsões óleo-água preparadas com caulinita como estabilizante apresentam baixa estabilidade e baixo volume emulsificado. Para contornar tais problemas, essas partículas podem ser modificadas quimicamente por reações de enxertia (grafitização) e adsorção, ou fisicamente por delaminação formando nanorolos semelhante à haloisita, alterando a polaridade, formato e o tamanho das partículas (FRANCO; PÉREZ-MAQUEDA; PÉREZ-RODRÍGUEZ, 2004; KIRILLOVA et al., 2014; SILVA et al., 2018; TÁBOROSI et al., 2018). A melhora na estabilização da emulsão, com base na modificação da superfície da caulinita (hidrofobização), também pode ser obtida através do sinergismo entre caulinita e tensoativos não iônicos (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017), com derivados siloxânicos (LIANG et al., 2018) e associado aos ácidos graxos livres naturalmente presentes nos óleos vegetais (SILVA et al., 2018).

O talco é um silicato de magnésio 2:1 (Fig 1) com alta área superficial contendo grupos siloxanos, atribuindo comportamento predominantemente hidrofóbico à superfície. Trata-se de um material conhecido por sua inércia química, propriedades lubrificantes, capacidade adsorvente, alta densidade e suavidade ao toque, sendo amplamente utilizado em produtos farmacêuticos e cosméticos (CLAVERIE et al., 2018; FIUME et al., 2015). Poucos estudos foram publicados em literatura associando talco na formação de emulsões de Pickering. É descrito que a partir de 1% em massa seca de micropartículas de talco (diâmetro médio 6 μm) é observada contribuição na estabilização de emulsões óleo-água. As micropartículas de talco produzem emulsão

o/a ou a/o de acordo com o tipo de óleo aplicado e a ordem de molhabilidade das partículas (NUSHTAEVA, 2016; 2019).

A hipótese desta tese de doutorado baseia-se nas características de partículas sólidas como a caulinita e o talco; sendo materiais naturais, seguros e de baixo custo; os quais seriam potenciais alternativas na substituição ou minimização do uso de tensoativos moleculares orgânicos em emulsões óleo-água, anidras e óleo-óleo. Além disso, no caso das emulsões anidras e o/o, devido à baixa constante dielétrica dos solventes utilizados como fase dispersa e contínua da emulsão, a adição de tensoativos não se apresenta como uma alternativa eficaz para a estabilização destes sistemas. A literatura relacionada à estabilização das emulsões anidras e o/o aborda a aplicação de partículas sólidas como derivados de sílica, copolímeros em bloco e polímeros hidrofóbicos, com pouca abordagem sobre argilominerais como a caulinita e talco.

O primeiro capítulo tem como objetivo a modificação da hidrofilicidade da caulinita com o ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$); ácido graxo naturalmente presente em óleos vegetais; e avaliação do potencial emulsionante desta associação, realizado por meio de adição *in situ* e pré-adsorção da partícula com o ácido graxo. Baseia-se aqui nas observações realizadas por Silva et al. (2018), que relatou uma interação sinérgica entre a caulinita e o óleo de Castanha do Brasil aplicado em emulsões óleo-água, promovendo a formação de emulsões mais estáveis do que aquelas estabilizadas apenas por caulinita.

No segundo capítulo é descrita a aplicação da caulinita ou talco em emulsões anidras e óleo-óleo e avaliação da formação de emulsões e estabilidade associada. Tais emulsões são interessantes na área farmacêutica e cosmética por minimização de reações como oxidação e hidrólise, e ainda são pouco discutidas em literatura com relação à estabilização por uso de argilominerais, sendo mais comum a utilização de partículas sólidas como sílica, copolímeros em bloco e polímeros hidrofóbicos (BINKS; TYOWUA, 2016; FERNANDEZ-RODRIGUEZ et al., 2017; RODIER et al., 2018; TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014).

A caracterização química das partículas, o ângulo de contato e as medidas de tensão interfacial foram realizadas para demonstrar a molhabilidade das partículas. A cinética de migração para a interface óleo-água ou óleo-óleo e o efeito das partículas em diferentes razões de óleo-água e óleo-óleo também foram avaliados por meio de registros macroscópicos, técnicas microscópicas e reológicas.

Pretende-se, com a presente pesquisa, ampliar o conhecimento sobre o uso de argilominerais neutros em emulsões de Pickering e contribuir para a área de pesquisa e inovação em emulsões, corroborando para a tendência de sustentabilidade e produtos ecologicamente corretos no setor cosmético e farmacêutico.

1.1 JUSTIFICATIVA

Argilominerais neutros como a caulinita e talco são considerados materiais naturais, seguros, de baixo custo e com propriedades versáteis, como alta área superficial, plasticidade e maleabilidade, sendo alternativas na substituição ou minimização de tensoativos como sistemas estabilizantes em emulsões (ADEKEYE et al., 2020; CALABRESE et al., 2018).

O potencial de substituição dos estabilizantes convencionais por partículas sólidas desperta o interesse das indústrias farmacêutica e cosmética pelo apelo livre de surfactantes; os quais podem estar relacionados à efeitos adversos como irritações cutâneas de produtos tópicos, comportamento hemolítico e possível contribuição ao impacto ambiental (CALABRESE et al., 2018; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013; FUJISAWA; TOGAWA; KURODA, 2017). Partículas sólidas, como os argilominerais neutros utilizados no presente trabalho, são mais eficazes na estabilização de emulsões do que moléculas surfactantes, por apresentar alta resistência à coalescência, com potencial aplicação em diversas áreas como biomédica, farmacêutica, cosmética e química (CLAVERIE et al., 2018; MASSARO et al., 2018a; SHARMA et al., 2015).

A motivação no primeiro capítulo da presente tese foi elucidar as hipóteses, não comprovadas experimentalmente, e descritas por Silva et al. (2018), sobre o mecanismo da associação cooperativa *in situ* entre a caulinita e o óleo de Castanha do Brasil. Como as emulsões compostas por óleo mineral e água não são bem estabilizadas somente com caulinita (LIANG et al., 2018; MO et al., 2019; NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017), espera-se que na presença de um ácido graxo natural, como o ácido oleico, ocorra aumento no volume emulsionado e na estabilidade da emulsão, em comparação com aquelas que utilizam apenas caulinita como partícula de Pickering, explicando o efeito sinérgico da caulinita e óleos vegetais na estabilização de emulsões.

No segundo capítulo explora-se a aplicação da caulinita ou talco em emulsões anidras e o/o; visto que a literatura relacionada apresenta escassez de trabalhos acerca do uso de argilominerais na estabilização destes tipos de emulsões. Observa-se a publicação majoritária de estudos na aplicação de outras partículas sólidas, como sílica, ou ainda copolímeros em bloco e polímeros hidrofóbicos. Além disso, as emulsões anidras e o/o, por excluírem água da formulação, são interessantes na

aplicação em produtos cosméticos e farmacêuticos, por minimização de reações de instabilidade como hidrólise e oxidação, relacionadas à diversos ativos e componentes de formulações (BINKS; TYOWUA, 2016; FERNANDEZ-RODRIGUEZ et al., 2017; RODIER et al., 2018; TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014).

Pretende-se, portanto, agregar conhecimento no uso de argilominerais neutros para estabilização de emulsões o/a, a/o, anidras e o/o, aumentando o valor tecnológico e a possibilidade de aplicação destes recursos naturais em diferentes áreas do conhecimento, com foco cosmético e farmacêutico.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar emulsões de Pickering em sistemas óleo-água, anidros e óleo-óleo utilizando os argilominerais neutros: caulinita e talco.

1.2.2 Objetivos específicos

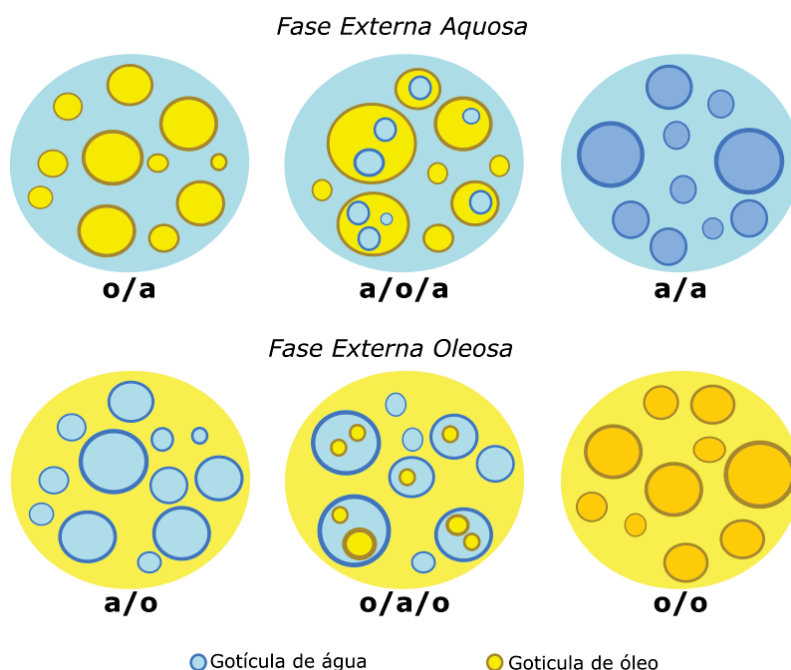
- Realizar a caracterização química dos argilominerais;
- Estudar a morfologia das partículas e associação ao efeito emulsionante;
- Aplicar a caulinita isolada e associada *in situ* ou pré-adsorvida com ácido oleico em emulsões óleo-água;
- Analisar o sinergismo da caulinita e ácido oleico na formação de emulsões óleo-água e elucidar o mecanismo de interação;
- Aplicar a caulinita ou talco em sistemas anidros e óleo-óleo;
- Analisar os aspectos macroscópicos, microscópicos e reológicos das emulsões de Pickering óleo-água, anidras e óleo-óleo desenvolvidas;
- Estudar a estabilidade das emulsões preparadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 EMULSÕES DE PICKERING

As emulsões são amplamente utilizadas em diversos setores como alimentício, químico, cosmético e farmacêutico, onde duas fases imiscíveis geralmente são estabilizadas pela adição de estabilizantes como tensoativos, polímeros, proteínas, partículas sólidas e/ou nanopartículas (CALABRESE et al., 2018). Dentre os tipos de emulsões tem-se a classificação conforme os tipos de solventes que representam as fases imiscíveis e a polaridade da fase contínua ou externa em relação à fase descontínua ou interna (Fig. 2). Sendo assim, as emulsões podem ser: água-em-óleo (a/o), óleo-em-água (o/a), emulsões múltiplas água-em-óleo-em água (a/o/a) ou óleo-em-água-em-óleo (o/a/o), emulsões água-em-água (a/a), emulsões anidras (solvente anidro e óleo) e óleo-óleo (o/o). Emulsões anidras ou óleo-em-óleo-em-óleo também podem coexistir no mesmo sistema (BINKS; TYOWUA, 2016; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013; DICKINSON, 2010; FERNANDEZ-RODRIGUEZ et al., 2017).

FIGURA 2 - Ilustração dos tipos de emulsão: óleo-em-água (o/a), água-em-óleo (a/o), emulsões múltiplas água-em-óleo-em-água (a/o/a) e óleo-em-água-em-óleo (o/a/o), água-em-água (a/a) e óleo-em-óleo (o/o).



Nota: emulsões anidras contém uma fase oleosa e outra fase contendo solvente diferente da água.

FONTE: O autor (2022).

As emulsões são consideradas sistemas eficientes de liberação de ativos, as emulsões anidras e o/o apresentam o diferencial de exclusão de água como fase emulsiva, minimizando reações de instabilidade como oxidação e hidrólise, comuns à diversos fármacos e ativos nas áreas farmacêutica e cosmética, respectivamente. Tais fatores são interessantes para aplicação em produtos cosméticos e farmacêuticos como cremes e loções faciais, corporais e capilares, maquiagens e fotoprotetores (BINKS; TYOWUA, 2016; DICKINSON, 2010; FERNANDEZ-RODRIGUEZ et al., 2017; GUZMÁN; ORTEGA; RUBIO, 2022).

As emulsões são consideradas sistemas termodinamicamente instáveis e o tipo e a concentração de um ou mais estabilizantes são críticos para a estabilidade cinética. Esses estabilizantes, que são classicamente representados por tensoativos moleculares, são adicionados às formulações, em primeiro lugar, para reduzir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a fase contínua e, em segundo lugar, para criar uma barreira estérea ou repulsiva, ou aumentar a viscosidade da fase contínua, reduzindo a cinética de separação de fases. As emulsões estabilizadas por surfactantes possuem fatores vitais relacionados à estabilização; como natureza química do surfactante, concentração e equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL); além disso, tais emulsões são termodinamicamente instáveis (FUJISAWA; TOGAWA; KURODA, 2017; GUNTHER, 2017).

Emulsões estabilizadas por partículas são conhecidas desde o início do século XX, porém com uso ainda pouco explorado. W. Haynes em 1860 e os irmãos Bessel em 1877 foram pioneiros nos estudos de partículas sólidas como potenciais estabilizantes de interfaces. Ramsden em 1903 também observou a separação de sólidos em camadas superficiais de soluções e 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 às emulsões estabilizadas por partículas sólidas, as emulsões de Pickering (MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; PICKERING, 1903; RAMSDEN, 1903).

Finkle e colaboradores em 1923 estudaram a capacidade de uma partícula sólida aderir na interface de dois líquidos imiscíveis e propuseram que essa partícula apresenta um grau de molhabilidade entre os dois líquidos e um ângulo de contato finito ($> 0^\circ$ e $< 180^\circ$ com a interface) entre a sua superfície e a interface; de forma a permanecer nessa posição e não migrar para nenhuma das fases, estabilizando assim o sistema (MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019). O ângulo de contato

determina o comportamento das partículas na interface e sua interação com ambas as fases, onde ângulos $< 90^\circ$ correspondem a partículas hidrofílicas e $> 90^\circ$ a partículas hidrofóbicas (DICKINSON, 2017; HAZT et al., 2020). A partir dessa premissa, seria possível prever o tipo de emulsão formada; a/o ou o/a, conforme a molhabilidade da partícula. Outra possível explicação para a estabilidade da emulsão seria o efeito de barreira física associado ao aumento na viscosidade ou gelificação da fase contínua proporcionado pela partícula sólida, impedindo a floculação e coalescência de emulsões (MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019).

A estabilidade das emulsões pode estar relacionada à diminuição da energia livre do sistema pela redução da área de contato entre as fases imiscíveis. A tendência das partículas sólidas de aderirem na interface líquido-líquido é baseada, em vários graus, na afinidade e molhabilidade dessas partículas para as fases dispersa e contínua de uma emulsão. Este fenômeno é baseado na variação da energia livre de dessorção necessária para remover uma partícula sólida, na forma de discos/pratos, localizada na interface das emulsões, conforme a Equação 1 (BINKS; HOROZOV, 2006).

$$\Delta G_{des} = \pi r^2 \gamma_{oa} (1 - \cos \theta) \quad (\text{eq. 1})$$

Onde ΔG_{des} representa a variação da energia livre para dessorver partículas da interface líquido-líquido, r refere-se ao raio da partícula, θ é o ângulo de contato na interface e γ_{oa} é a tensão interfacial óleo-água. Note que ΔG_{des} aumenta com o quadrado do raio da partícula e com a molhabilidade da partícula, associada a $\cos \theta$, que para nanopartículas tende a ser diferente de 0° ou 180° . Propõe-se que as partículas sólidas tenham um grau de molhabilidade entre os dois líquidos e um ângulo de contato finito entre a partícula e a interface líquido-líquido. A molhabilidade das partículas na interface das emulsões é um fator relevante associado à formação de emulsões de Pickering. O ângulo θ da partícula em uma interface líquido-líquido pode prever a permanência da partícula na interface e o tipo de emulsão (FERNANDEZ-RODRIGUEZ et al., 2017; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019). Além disso, a molhabilidade preferencial da superfície da partícula pela fase contínua pode aumentar a eficácia do efeito estéreo na interface líquido-líquido (DICKINSON, 2010).

A estabilidade pode, portanto, ser relacionada à diminuição da energia livre de um sistema por meio da redução da área de contato entre dois líquidos imiscíveis (GUNTHER, 2017). Partículas sólidas, com potencial estabilizador de emulsões, podem variar em tamanho, aparência e morfologia, proporcionando diferentes efeitos estéreis na interface óleo-água.

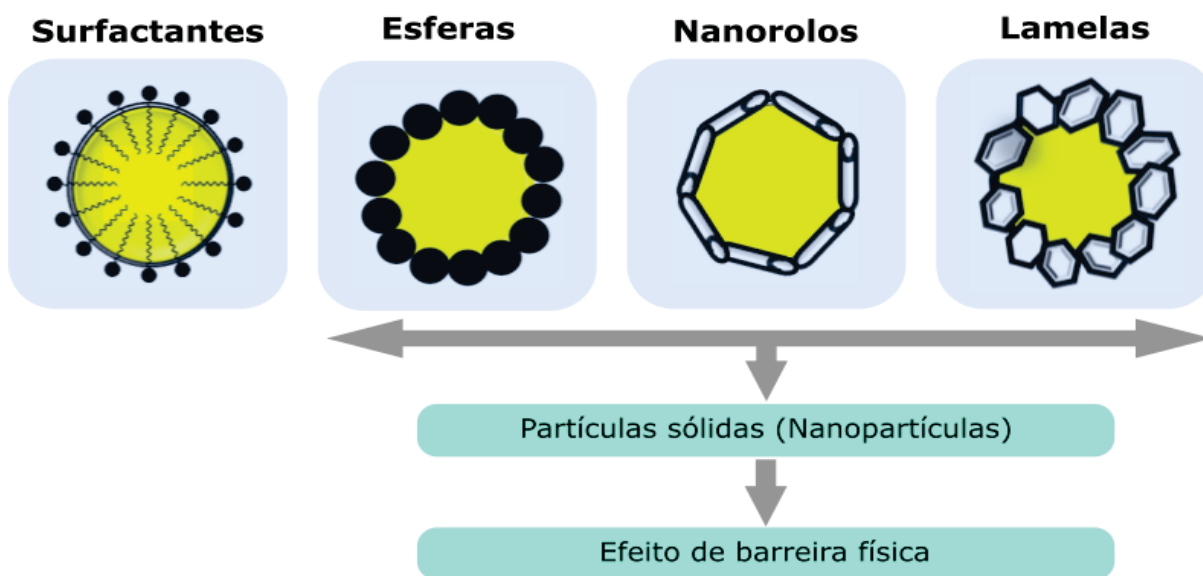
A energia necessária para remover partículas na forma de lamelas de 1-10 μm é muito maior do que as partículas em forma de bastonetes, esferas ou micelas (BINKS; TYOWUA, 2016; DICKINSON, 2010). Este fato refere-se à capacidade de emulsificação dos argilominerais estruturados em camadas, como a caulinita e talco, com potencial aumento na estabilidade e vida de prateleira das emulsões; superior quando comparado a outras partículas sólidas de diferentes geometrias. No entanto, partículas de maior diâmetro (superior a 1 μm) e com polidispersão tendem a induzir fenômenos de sedimentação. Além da forma e tamanho, a carga e a hidrofobicidade das partículas são fatores determinantes para a formação e o tipo de emulsão. Adicionalmente, o revestimento parcial ou total das gotículas da fase dispersa produz emulsões com diferentes volumes cremeados (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; SILVA et al., 2018).

Toda emulsão deve apresentar certa estabilidade durante um prazo de validade aceitável; em condições ambiente as emulsões podem apresentar-se estáveis desde horas até anos, dependendo das condições de formulação (SHARMA et al., 2015). Dentre os fenômenos mais comuns relacionados à instabilidade físico-química em emulsões, destacam-se a floculação, a cremagem, a sedimentação e a coalescência. A floculação ocorre quando as gotículas da fase interna sofrem agregação, o que pode gerar a ascensão dessas gotículas à superfície da emulsão (cremagem) ou sua sedimentação; ambas as alterações são consideradas reversíveis. No entanto, a coalescência é, sem dúvida, o fenômeno de instabilidade mais crítico observado em emulsões, em que a separação de fases irreversível é observada (GANLEY; VAN DUIJNEVELDT, 2017; SHARMA et al., 2015).

Emulsões estabilizadas por partículas apresentam aumento na estabilidade com minimização do efeito de envelhecimento de Ostwald e agregação de gotículas, promovendo manutenção da tensão interfacial mesmo sob aumento de temperatura (GUNTHER, 2017; SHARMA et al., 2015). Assim, as partículas sólidas e nanopartículas vem sendo estudadas na tentativa de aumentar a estabilidade de emulsões convencionais, com foco no efeito físico de barreira interfacial (Fig. 3). São

exemplos: nanopartículas de sílica, nanorolos de carbono, partículas poliméricas, polissacarídeos, nanopartículas proteicas, argilominerais como laponita, montmorillonita, caulinita, haloisita entre outros (DE CARVALHO-GUIMARÃES et al., 2022; FUJISAWA; TOGAWA; KURODA, 2017).

FIGURA 3 - Ilustração da estabilização da interface o/a em emulsões realizada por tensoativos e através de partículas sólidas e nanopartículas (efeito de barreira física).



FONTE: adaptado de CALABRESE et al. (2018).

Modificações químicas podem alterar a molhabilidade destas partículas sólidas, alterando suas propriedades emulsificantes e aplicações tecnológicas. Através da modificação química de materiais, estudos de caracterização e desenvolvimento de emulsões Pickering, é possível agregar conhecimento na área de emulsões, oferecendo novas possibilidades de estabilização de sistemas estabilizantes. Partículas naturais e biodegradáveis apresentam a vantagem de apresentarem-se ecologicamente corretas, diminuindo o impacto ambiental exercido pelos surfactantes (CALABRESE et al., 2018).

Portanto, as emulsões de Pickering apresentam-se atrativas em relação às emulsões convencionais por diversos fatores: a) minimizar o uso de surfactantes, os quais podem ser associados à sensibilização e irritação cutânea, além de impacto ambiental negativo; b) o efeito de adsorção interfacial das partículas de Pickering promove diminuição da tensão interfacial e estabilidade térmica superior às emulsões convencionais; c) partículas de Pickering geralmente são biodegradáveis e

ambientalmente corretas, corroborando para o desenvolvimento de formulações sustentáveis; d) o uso comum de alta agitação para obtenção de emulsões de Pickering promove baixos diâmetros de gotícula, o que pode potencializar a permeação cutânea de ativos em emulsões dermatológicas e alteração da percepção sensorial destes produtos.

Apesar das vantagens relacionadas, as emulsões de Pickering ainda são pouco exploradas comercialmente (HAZT et al., 2023), fato que pode ser relacionado principalmente à necessidade de alta agitação para emulsificação e a dificuldade de adaptar esses processos de alta energia de cisalhamento para escala industrial. Por fim, diversos trabalhos discutem diferentes possibilidades de aplicações das emulsões de Pickering como sistemas de liberação de ativos e despoluição ambiental, com ênfase nas áreas ambiental, biomédica, cosmética e farmacêutica (BINKS; TYOWUA, 2016; CAVALLARO et al., 2020; DE CARVALHO-GUIMARÃES et al., 2022; FAKHRULLIN; LVOV, 2016; GUZMÁN; ORTEGA; RUBIO, 2022; HAZT et al., 2023; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; MASSARO et al., 2018b; SALERNO et al., 2016; SATISH; THARMAVARAM; RAWTANI, 2019; SIEBEN; WYPYCH; FREITAS DE, 2022; TANG et al., 2019a; TYOWUA; YIASE; BINKS, 2017; ZIA et al., 2020).

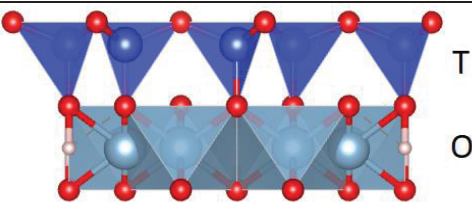
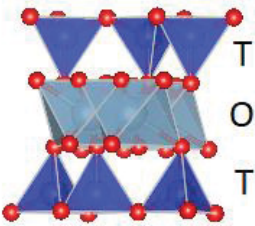
2.2 ARGILOMINERAIS NEUTROS

As argilas são materiais naturais, com textura terrosa e granulometria fina, contendo como componentes essencialmente minerais argilosos e outros compostos como quartzo, mica, pirita e hematita, matéria orgânica e outras impurezas. A formação da argila ocorre em um ambiente geológico, realizada por intemperismo, decomposição do solo e erosão seguida pela ação de agentes atmosféricos, como vento, nível e vazão da água, lixiviação e contaminação (KHURANA et al., 2015; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Argilominerais são materiais naturais derivados da decomposição de solos, erosão e ação de agentes ambientais, ou podem ser sintetizados. São estruturas formadas por silicatos de alumínio ou magnésio, contendo alguns outros tipos de íons como ferro, potássio, sódio e cálcio. Os principais grupos são divididos com base na diferença entre as estruturas e como ocorrem as substituições de íons. Estes compostos apresentam diferentes morfologias de acordo com os arranjos de suas camadas, podendo apresentar morfologia tubular, fibrosa ou em lamelas (camadas). Os argilominerais lamelares tem as superfícies classificadas em externa ou planar e a interna ou interlamelar; ambas podem sofrer modificações por troca iônica, adsorção e estabelecimento de novas ligações covalentes. A classificação é feita de acordo com os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas, conforme mostrado na TABELA 1 (MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; MASSARO et al., 2018a; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Comparados aos argilominerais do tipo 2:1 que trocam cátions como as esmectitas; a caulinita, a haloisita e o talco apresentam baixa capacidade de troca de íons e estão relacionados a um processo pH-dependente, ou seja, dependendo da concentração de H^+ ou OH^- no meio, as cargas resultantes podem ser positivas ou negativas na superfície e nas bordas das partículas (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). Materiais derivados de troca iônica e ligações covalentes são estudados para aplicação ambiental, como remoção de poluentes inorgânicos, herbicidas e pesticidas. Historicamente, o uso de argilominerais na área medicinal é documentado e bem conhecido devido às suas propriedades farmacológicas, como atividade antisséptica para pele, cicatrizes ou para curar picadas de cobra, tratamento oral de diarreia ou protetor gastrointestinal, em peloterapia ou fangoterapia e para aplicações dermatológicas (MASSARO et al., 2018a; SÁNCHEZ-ESPEJO et al., 2014).

TABELA 1 - Classificação dos argilominerais neutros caulinita, haloisita e talco e organização das camadas.

Tipo de organização	Ilustração	Exemplos
1:1 ou O:T		Caulinita e Haloisita
2:1 ou T:O:T		Talco

Nota: T = Tetraédrico, O = Octaédrico.

FONTE: O autor (2022).

A ampla utilização de argilominerais deve-se principalmente às suas propriedades versáteis, são materiais de interesse na área médica e farmacêutica pelo baixo custo e segurança (ADEKEYE et al., 2020; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; MASSARO et al., 2018a; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). De acordo com a composição química e morfologia, os argilominerais possuem cargas superficiais que permitem propriedades como inchamento, plasticidade e maleabilidade, interessantes para diversas aplicações (Fig. 4) nas áreas de cerâmica e construção, biomédica, farmacêutica, cosmética e química (ADEKEYE et al., 2020).

Em nanomedicina e biomedicina os argilominerais são foco de pesquisa em sistemas de liberação de fármacos, sendo a caulinita, haloisita e montmorilonita materiais aplicados devido à composição, morfologia e baixa toxicidade (KHATOON; CHU; ZHOU, 2020). A caulinita e a haloisita podem ser partículas multifuncionais com capacidade de estabilizar emulsões e simultaneamente atuar como carreadores de fármacos e ativos em geral, entre outras propriedades tecnológicas (MASSARO et al., 2018a, 2018b). Em produtos farmacêuticos e cosméticos para cuidados capilares, a haloisita vem sendo estudada como um agente reestruturante da fibra capilar e para tratamento de infecções do couro cabeludo, carreando fármacos antifúngicos e

antiparasitários. Além disso, vem sendo alvo de pesquisa como carreador de pigmentos, podendo atuar em níveis de cutícula e córtex capilar (PANCHAL et al., 2018). Drogas potenciais utilizando haloisita como carreador incluem permetrina, minoxidil, vitaminas, queratina and curcumina. Os efeitos relacionados podem ser aplicados em produtos emulsionados para uso humano e veterinário (PANCHAL et al., 2018; SANTOS et al., 2019).

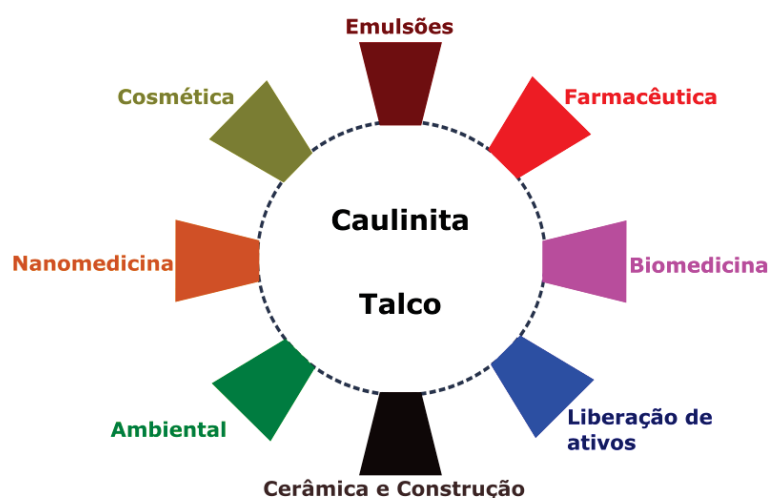
Em relação ao desenvolvimento de produtos farmacêuticos de administração oral, argilominerais são aplicados em formas farmacêuticas sólidas como parte da composição em excipientes, devido às propriedades adsorventes, lubrificantes, dessecantes, desintegrantes e diluentes. Em emulsões via oral e tópica podem ser utilizados como estabilizantes, opacificantes e antiagregantes. Alguns estudos exploram a habilidade da caulinita em acelerar o processo de coagulação sanguínea, com foco em cicatrização de feridas e produtos hemostáticos (Massaro, M.; Colletti and Lazzara, G.; Riela, 2018; Daneluz, J.; Favero, J. S.da; Santos, V. dos; Weiss-Angeli, V.; Gomes, L.B.; Mexias, A.S.; Bergmann, 2020).

O talco é um ingrediente comum encontrado em produtos farmacêuticos e cosméticos como pomadas, cremes, emulsões fluidas, loções e pós (administração tópica) e em suspensões, comprimidos e cápsulas (administração oral) (MORAES et al., 2017). A caulinita e o talco têm alta incidência no Brasil e têm baixo custo como matéria-prima. É interessante agregar valor tecnológico a essas partículas sólidas, criar sistemas multifuncionais e gerar propriedades adicionais na aplicação desses materiais.

Os argilominerais são interessantes para aplicações dermatológicas devido às suas propriedades de plasticidade, resistência mecânica, compactação, tixotropia e viscosidade. Esses materiais são especialmente atrativos para estabilização de emulsões ou suspensões, além de serem usados para modificar o comportamento reológico de diferentes sistemas, sendo também suscetíveis a modificações químicas para melhorar os sistemas de liberação de fármacos (DANELUZ et al., 2020; MASSARO et al., 2018a; WU et al., 2020). Três propriedades dos argilominerais são importantes para aplicações dermocosméticas (MORAES et al., 2017):

1. Superfície (carga, área, capacidade de troca catiônica, dispersibilidade).
2. Aspectos reológicos (tixotropia, viscosidade, plasticidade).
3. Propriedades físicas e mecânicas (tamanho da partícula, forma, cor, opacidade e maciez).

FIGURA 4 - Argilominerais neutros caulinita e talco e áreas de aplicação.



FONTE: O autor (2022).

Como fator de inovação, destacam-se as pesquisas sobre a aplicação de materiais sustentáveis em produtos dermatológicos, a fim de melhorar o desempenho de absorção, eficácia e estabilidade das formulações. Propriedades reológicas relacionadas ao aumento de viscosidade e gelificação das emulsões também são fatores interferentes na estabilidade e análise sensorial em cremes e loções dermatológicas, associadas à espalhabilidade, adesão e aspecto cutâneo durante e após a aplicação de emulsões. Em cosméticos, as propriedades dos argilominerais incluem os efeitos de: redução na oleosidade cutânea, hidratação, antienvhecimento e efeito calmante tópico, fotoproteção física, pigmentação, ação espessante, modificador de textura e sensorial e aplicação em maquiagem multifuncional (DANELUZ et al., 2020; DERKACH, 2009; GANLEY; VAN DUIJNEVELDT, 2017; WHITBY, CATHERINE P.; GARCIA, 2014).

2.2.1 Caulinita

A caulinita, com a fórmula ideal $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é o composto mais abundante dos argilominerais do tipo caulim, compostos por caulinita, dickita e nacrita. A caulinita é considerada um dos seis minerais mais abundantes na crosta terrestre. É o principal mineral presente nas argilas, desenvolvido em solos de clima tropical úmido. A formação de caulinita resulta da dissolução de minerais primários e reprecipitação de

silício e alumínio pelo processo de monossilitização, podendo ocorrer também por dissolução parcial de argilomineral 2:1, como a mica. O nome caulim vem da palavra Kauling (pronuncia-se Gaoling), que significa pico alto em chinês. De acordo com a gênese, a caulinita pode ser obtida com baixa e alta cristalinidade e as aplicações são baseadas principalmente no tamanho do grão, propriedades adsorptivas e brancura (Tabela 2). A caulinita é amplamente aplicada nas indústrias de cerâmica e papel, além das áreas farmacêutica, cosmética, fertilizantes, defensivos, rações e plásticos. O Brasil se destaca mundialmente entre os países com maior ocorrência de caulim, especialmente caulinita (CONDE et al., 2016; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004; ZHANG et al., 2017).

TABELA 2 - Propriedades físico-químicas do talco e caulinita.

Propriedades	Talco	Caulinita
Aspecto físico	Pó branco a acinzentado, fino e sem odor	Pó branco a acinzentado ou amarelado, fino e sem odor
Ponto de fusão	900 °C – 1000 °C	1650 °C – 1775 °C
pH	8,8 – 9,5	4,3 – 7,0
Ponto isoelétrico	2,8	3,5
Densidade	2,7 g cm ⁻³	2,6 g cm ⁻³
Tamanho médio de partícula	0,5 a 20 µm	0,2 a 8 µm
Área superficial	< 20 m ² g ⁻¹	10 - 20 m ² g ⁻¹
Solubilidade	Insolúvel em água, ácidos e álcalis a frio, solúvel em ácido fosfórico concentrado	Insolúvel em água, solúvel em ácidos concentrados e quentes

FONTE: Adaptado de Silva (2001); Saikia et al. (2003); Wypych; Satyanarayana (2004); Fiume et al. (2015); Zhang et al. (2017).

A composição química da caulinita expressa em termos de óxidos é estimada em 46,54% de SiO₂, 39,50% de Al₂O₃ e 13,96% de água. Pertence ao grupo dos filossilicatos, sua estrutura é em camadas, formada pela intercalação de silício circundado por átomos de oxigênio tetraédricos (grupo siloxano) e alumínio circundado por átomos octaédricos do grupo hidroxila (grupo aluminol) (Tabela 1).

A caulinita é classificada como um argilomineral 1:1 e a distância basal (soma entre a espessura das camadas e a distância entre as camadas) é de cerca de 7,2 Å. Entre as duas camadas existem combinações de octaedros com cavidade vazia, mantendo os espaços vazios no arranjo intercamadas. A estrutura dioctaédrica resulta da superposição de um arranjo octaédrico e tetraédrico (MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; ZHANG et al., 2014a).

A estrutura anisotrópica da caulinita permite muitas possibilidades de modificações químicas. A superfície hidrofílica do aluminol e a superfície hidrofóbica do siloxano resultam em duas áreas funcionais que apresentam comportamento oposto de acordo com o pH do meio, concentração de sal ou polaridade do sistema. Tais características atribuídas à caulinita a classificam como uma partícula Janus, com propriedades diferentes nas superfícies, como polaridade diferente (KIRILLOVA et al., 2014; SILVA et al., 2018).

Alumínio e silício podem ser substituídos por outros íons; superfícies podem ser modificadas por enxertia ou adsorção de surfactantes, silanos e outras moléculas. Para aumentar a hidrofobicidade da caulinita, a superfície e as bordas de aluminol podem ser modificadas com silanos como trimetoxi(octadecil)silano (OTMS), o qual pode ser reagido em um meio de tolueno com atmosfera de nitrogênio e aquecimento, seguido de lavagem com solventes orgânicos para separação por polaridade, centrifugação e secagem do material (MO et al., 2019; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Alterações estruturais resultam em caulinitas com diferentes graus de cristalinidade, polaridade, reatividade e diversas possibilidades de aplicação (MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019).

Propriedades emulsivas muito interessantes foram obtidas usando nanorolos de caulinita e haloisita intercalados e esfoliados, especialmente em aplicações biológicas, principalmente devido às características de alta disponibilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e características de baixo custo (FIZIR et al., 2018; SATISH; THARMAVARAM; RAWTANI, 2019; THARMAVARAM; PANDEY; RAWTANI, 2018). Em um estudo foram desenvolvidos rolos de caulinita nanométricos para melhorar a estabilidade de emulsões óleo-água. As emulsões mostraram um índice de cremagem de 76% e uma camada única e densa de partículas na interface da gotícula na emulsão. A maior área superficial dos nanorolos de caulinita otimizou a cobertura da interface óleo-água e impediu a coalescência das gotículas, incrementando a estabilidade da emulsão (CAI et al., 2019).

BIAN et al. (2020) descreveram o desenvolvimento de emulsões de Pickering com alta concentração de fase interna usando haloisita modificada com sulfonato de poliestireno como partícula estabilizadora, com adição sinérgica de Tween-80 para diminuir a tensão interfacial. A emulsão desenvolvida foi utilizada como molde para a fabricação de um híbrido micro/nano absorvente baseado na funcionalização de sulfonato, para extração e recuperação de lítio.

Haloisita também foi descrita na estabilização de parafinas e emulsões aquosas, com a finalidade de proteger madeiras arqueológicas inundadas. A cobertura superficial das gotículas em emulsões é maior à medida que as concentrações de haloisita aumentam, contribuindo para a estabilidade das emulsões. Além disso, o aumento na quantidade de partículas promoveu uma diminuição no diâmetro das gotículas da emulsão, resultados que estão de acordo com a literatura para emulsões de dodecano-água estabilizadas por haloisita e também por caulinita (LISUZZO et al., 2021; NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; SILVA et al., 2018).

Uma maneira fácil e escalável de superar a limitação do uso de caulinita como partícula de Pickering é a interação química ou física entre argilominerais e surfactantes, descrita em vários estudos como uma rota alternativa para modificar o ângulo de contato das partículas para a produção de materiais e emulsões. Ren et al. (2020) relataram a adsorção de poliácridamida na superfície de caulinita para minimizar os impactos ambientais, por meio do tratamento de efluentes industriais. Mo et al. (2019) produziram uma partícula multifuncional intercalando caulinita com DMSO e enxerto com aminopropil-trimetoxissilano (APTMS), resultando em emulsões de dodecano-água estáveis por mais de 60 dias. Liang et al. (2018) produziram uma caulinita modificada anfifílica através de ligação covalente com viniltrimetoxissilano para estabilizar emulsões o/a. A estabilidade da emulsão foi significativamente maior usando a caulinita modificada do que somente a caulinita, também a estabilidade ótima das amostras ocorreu de acordo com a diminuição do diâmetro das gotículas e aumento da viscosidade nas amostras.

Além disso, para melhorar a estabilidade de emulsões de Pickering utilizando caulinita, Li et al. (2020) patentearam um processo utilizando uma partícula sinérgica de prolamina, contribuindo para a estabilidade de tais emulsões óleo-água. Tang et al. (2019) patentearam um processo para produzir caulinita modificada com lecitina, dependente da concentração de lecitina e temperatura controlando o grau de modificação. Wang et al. (2019) usaram tal caulinita modificada com lecitina para produzir uma emulsão de Pickering estável para encapsulamento de catequina e curcumina.

Silva et al. (2018) investigaram o papel da caulinita na estabilização de emulsões contendo óleo de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*). Os resultados confirmaram a capacidade das partículas de adsorver e estabilizar emulsões de forma irreversível, aumentando a estabilização em função da concentração de partículas. O

caráter hidrofóbico do lado siloxano das camadas de caulinita favoreceu a adsorção em gotículas de óleo vegetal-água. Também o baixo teor de ácidos graxos não esterificados presentes no óleo de castanha do Brasil foi relacionado ao efeito auto emulsionante para algumas amostras com maior fração de óleo, influenciando o tipo de emulsão formada. Nallamilli e Basavaraj (2017) relataram a estabilização sinérgica de emulsões decano-água por caulinita e o surfactante não iônico Span-80. A hidrofilicidade da caulinita foi modificada com o aumento da concentração de Span-80, o que foi demonstrado pela análise do ângulo de contato. O resultado dessa interação entre caulinita e Span-80 foi a formação de emulsões óleo-água mais estáveis. Em concentrações de Span-80 superiores a 50 mmol L⁻¹, observou-se inversão de fase devido à adsorção competitiva de Span-80 na interface; e não pela redução do ângulo de contato da caulinita.

A caulinita pode contribuir para a estabilização de emulsões de Pickering óleo-óleo compostas por óleo de parafina e adição de formamida, juntamente com a adição de um tensoativo polimerizável não iônico, éter polioxietileno alquilfenílico (Noigen RN10). Para emulsões anidras formadas por óleo de silicone-glicerina e óleo de castor-glicerina a caulinita demonstrou capacidade de estabilização do sistema. Esses resultados são muito interessantes na pesquisa e desenvolvimento de emulsões anidras, ampliando as aplicações da caulinita em diversas áreas (TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014)

2.2.2 Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), conhecido na forma de pó por sua maciez. Foi denominado como talco em 1546 por Georgius Agricola. Sua formação depende de muitos fatores, como transformação de rochas magnesianas (dolomita, magnesita ou serpentinita) ou rochas siliciosas (quartzito ou pelita), condições hidrotermais, pressão e temperatura. Essas variáveis resultam na diversidade de propriedades físico-químicas (Tabela 2) como cor, granulometria, cristalinidade, aparência estratificada, maciez, composição química e minerais secundários (alumínio, ferro e outros) encontrados em diferentes depósitos de talco ao redor do mundo (CLAVERIE et al., 2018).

A estrutura do talco em camadas 2:1 é composta por duas camadas externas de sílica tetraédrica intercaladas com uma camada octaédrica de magnésio (folha de

brucita), resultando em superfícies eletricamente neutras e distâncias basais de 9,3 - 9,4 Å. Devido à morfologia e gênese, o talco possui uma alta área superficial e as superfícies de siloxano atribuem um comportamento hidrofóbico acentuado à partícula, com algumas bordas hidrofílicas (YI et al., 2018). O tamanho de partícula estimado é de cerca de 0,5 a 20,0 µm. A composição química teórica expressa em óxidos é de 31,7% de MgO, 63,5% de SiO₂ e 4,8% de água. As camadas adjacentes são fracamente unidas pelas forças de van der Waals, que atribuem ao talco ser facilmente cisalhável ao longo do plano, resultando em sua maciez, sendo considerado o mineral mais macio existente (FIUME et al., 2015).

Outras propriedades interessantes do talco incluem inércia química, caráter lubrificante, brancura, alta estabilidade térmica, baixa condutividade elétrica, boas propriedades ópticas, capacidade de absorção e adsorção e alta densidade. Esses aspectos do talco permitem diversas aplicações tecnológicas, incluindo produtos como tintas e revestimentos, polímeros, cerâmicas, papel, plásticos, borracha, processamento de azeite, produtos farmacêuticos e cosméticos (CAPONIO et al., 2016; CLAVERIE et al., 2018; YUAN et al., 2019).

O talco natural, em escala nanométrica, é encontrado em três tipos na literatura: estrutura amorfa e/ou de curto alcance, cristalina e organo-talco ou estruturas semelhantes a talco, sendo que todos diferem por métodos de síntese, ordem estrutural e composição. Algumas limitações na aplicação do talco incluem o grau de pureza, principalmente em produtos farmacêuticos e cosméticos, a baixa dispersão em meio aquoso e a necessidade de partículas submicrométricas no desenvolvimento de nanocompósitos naturais. A moagem de talco abaixo de 1 µm de partículas homogêneas geralmente resulta em amorfização e desordem estrutural (CLAVERIE et al., 2018). Cerca de 6 horas de processo de moagem sobre o talco em estado sólido resultam na desidroxilação e amorfização da estrutura (BORGES et al., 2016). Purificação e reações como enxertia, delaminação ou esfoliação podem resultar em diferentes materiais à base de talco, com diferentes propriedades e aplicações.

A hidrofobicidade, capacidade de adsorção e absorção, maciez, efeito lubrificante e baixo custo justificam a ampla utilização do talco nas áreas farmacêutica e cosmética (CARRETERO; POZO, 2010; CLAVERIE et al., 2018). Os efeitos de adstringência, absorção, adsorção e proteção da pele estão relacionados ao uso comum do talco em pós tópicos, maquiagem e emulsões. A segurança de uso em

cosméticos é confirmada por vários estudos, apenas restringindo sua aplicação em casos de pele lesionada ou com ausência da barreira epidérmica (FIUME et al., 2015).

Um estudo caracterizou a concentração, duração e distribuição do tamanho de partícula da nuvem formada após a aplicação dos cosméticos contendo talco. Os produtos analisados foram talco infantil, talco facial e dois pós corporais adultos. O diâmetro médio das partículas encontrado foi de cerca de 1,7 a 2,0 μm , com concentrações de talco no ar em torno de 1,0 mg/m^3 , representando as partículas em suspensão na zona de respiração pessoal. A duração da exposição foi considerada curta, com duração de dez minutos ou menos. Todos os resultados são fortemente dependentes do tipo de produto e de como a aplicação é realizada (RASMUSSEN et al., 2019). Existem patentes relacionadas ao uso de nanotalco sintético, com alta cristalinidade e caráter hidrofílico, na forma de gel aquoso em aplicações cosméticas. Além disso, o pó de talco sintético é patenteado por suas propriedades matificantes e homogeneizantes, aplicado em cuidados cosméticos e maquiagem (CLAVERIE et al., 2018).

Dispersões aquosas de talco e azeite de oliva produzem emulsões a/o estáveis, com cerca de 1 a 2 meses de estabilidade. O talco a partir de 1% em massa contribui para a estabilização da emulsão e a 30% em massa induz à sedimentação da emulsão (NUSHTAEVA, 2016). As micropartículas de talco produzem emulsão o/a ou a/o de acordo com o tipo de óleo e a ordem de molhabilidade das partículas. Em emulsões com hidrocarbonetos saturados na fração de óleo (Φ_o) 0,5 observa-se emulsão o/a quando o talco é primeiramente disperso em água; o oposto é observado quando o talco é disperso na fase oleosa, formando emulsão a/o. Adicionalmente, em Φ_o 0,25 foram observadas somente emulsões o/a e em Φ_o 0,75 emulsões a/o foram obtidas. A concentração ideal de talco para estabilização das emulsões descritas neste trabalho foram cerca de 8,8% a 21,5% em massa, resultando em um diâmetro médio de gotícula de 150 μm (NUSHTAEVA, 2019).

3. CAPÍTULO 1 – CAULINITA E ÁCIDO OLEICO NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Purificação da caulinita e testes com ultrassom

Utilizou-se amostras de caulinita da bacia da região do Rio Capim - Estado do Pará – Brasil após purificação por meio de ciclos de elutriação em coluna, usando uma dispersão aquosa de caulinita preparada na concentração de 20 g L^{-1} e agitada sob uma corrente de nitrogênio por 2 h. Em seguida, a caulinita foi centrifugada a $5 \times 10^3 \text{ rpm}$ por 5 min (4.060 g) e seca a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. A purificação foi realizada a fim de remover impurezas orgânicas, partículas de alta densidade e quartzo.

Testes com ultrassom (Sonics Vibra Cell, SM0220, Misonix, Nova Iorque, EUA) foram conduzidos com dispersões aquosas de Caulinita em concentração de 10 g L^{-1} em água ultrapura e sonicação a 20% de amplitude, durante um intervalo total de 30 minutos. Alíquotas das suspensões foram amostradas nos tempos de: 2, 4, 8, 12, 16, 20, 25 e 30 minutos e analisadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura, a fim de identificar a ocorrência de mudanças na organização lamelar da caulinita. Para a microscopia eletrônica de varredura foram gotejados $30 \text{ }\mu\text{L}$ de cada alíquota sobre porta amostras de alumínio, inclinados a 45° aproximadamente e secos em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante no mínimo 24 h, posteriormente sendo recobertos com ouro. As imagens foram captadas pelo microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega 3 LMU, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, com tensão de aceleração de 20 kV e magnificações de 50.000 vezes.

3.1.2 Hidrofobização da caulinita

Realizou-se a hidrofobização da caulinita purificada por adsorção com ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), por meio de uma mistura 1:10 de caulinita e ácido oleico (m m^{-1}) sob agitação magnética por 24 h seguida de centrifugação a $5 \times 10^3 \text{ rpm}$ por 5 minutos e duas etapas de lavagem com acetona e centrifugação nas mesmas condições. Esta amostra foi seca a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e denominada caulinita-ol. A proporção de ácido

oleico, em relação à massa de caulinita, foi utilizada em excesso a fim de estimular a máxima capacidade de adsorção de ácido oleico na superfície de caulinita.

Foram executados experimentos de índice de refração para estudar a interação do ácido oleico na superfície da caulinita. Amostras diluídas de ácido oleico em óleo mineral foram preparadas em diferentes concentrações, de 36 mmol L⁻¹ a 216 mmol L⁻¹ e o índice de refração foi medido. Nas mesmas concentrações de ácido oleico diluído em óleo mineral, uma quantidade fixa de caulinita em 15 g L⁻¹ foi adicionada e as amostras foram agitadas magneticamente por 24 h, a 25 °C, seguida de centrifugação a 5x10³ rpm por 5 minutos.

Os sobrenadantes foram analisados pelo índice de refração e foi calculada a concentração de equilíbrio (C_{eq}) e a concentração em mmol de ácido oleico adsorvido pela massa de caulinita (N_{ads}) de cada amostra. Usando uma equação de Langmuir linearizada, a constante de Langmuir (K_L) e a adsorção máxima de ácido oleico na caulinita foi determinada (N_{max}), conforme equação 2.

$$\frac{1}{N_{ads}} = \frac{1}{N_{max}} + \frac{1}{K_L N_{max}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (\text{eq. 2})$$

3.1.3 Materiais para preparo e análise das emulsões

Para o preparo de emulsões o/a foram utilizados a caulinita purificada por elutriação e a caulinita hidrofobizada (caulinita-ol). A água ultrapura foi obtida a partir do sistema Milli-Q Millipore. O ácido oleico (densidade 0,890 g cm⁻³) e óleo mineral (densidade 0,820 g cm⁻³ e viscosidade a 25 °C de 0,11 Pa.s) foram obtidos com grau analítico (Labsynth). Reagentes necessários para preparo de amostras e realização de análises foram de grau analítico, como a fluoresceína e rodamina (Sigma Chemical Co.) para análises de microscopia confocal a laser, e diodometano (Sigma Chemical Co.) para análises de ângulo de contato.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), termogravimetria (TG), análise de ângulo de contato, tensiometria e determinação do Potencial zeta (PZ) foram realizadas e descritas a seguir para caracterização da caulinita, caulinita-ol e solventes utilizados no preparo das emulsões.

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70 (Bruker Co., Germany) equipado com uma sonda de reflexão total atenuada (ATR). Todos os espectros de FTIR foram obtidos em temperatura ambiente (20 °C – 25 °C) pela média de 64 varreduras com uma resolução de 2 cm⁻¹ na faixa de 400-4000 cm⁻¹. A caracterização dos grupos funcionais, ligações, vibrações e estiramento de ligações das amostras por meio das bandas obtidas no espectro foi comparada à literatura para identificação das amostras utilizadas nas emulsões.

3.2.2 Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X da caulinita foram obtidos depositando o pó em porta amostra de suporte de vidro e analisados com um difratômetro Shimadzu XRD-6000 a 2° min⁻¹ e passos de 0,02°. A radiação de fonte foi fornecida por um cátodo de Cu (K α = 1,5418 Å), ao qual foram aplicadas uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. As amostras foram secas previamente em estufa a 40 °C por 48 h. Os espectros obtidos de DRX foram comparados à literatura com relação à posição dos picos (2θ) e cálculo da distância basal, conforme a Equação de Bragg (Eq. 3), relacionando os resultados obtidos à estrutura cristalina de cada argilomineral analisado.

$$n\lambda = 2d.\sin\theta \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:

n – múltiplo inteiro do λ

λ – comprimento de onda dos raios-X incidentes

d – espaçamento interplanar

θ – ângulo de difração

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura e análise elementar qualitativa (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X - EDS) no microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega 3 LMU, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, com tensão de aceleração de 20 kV e magnificações de 1000 a 50000 vezes. Uma dispersão de caulinita a 10 g L⁻¹ em água ultrapura foi previamente sonicada a 20 % de amplitude durante 1 minuto e gotejada sobre porta amostras de alumínio inclinado a 45° aproximadamente, secas em estufa a 40 °C durante no mínimo 24 h para análise de EDS e posteriormente a amostra foi recoberta com ouro e analisada por microscopia eletrônica de varredura.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no microscópio JEOL JEM 1200EX-II após deposição da dispersão de caulinita a 10 g L⁻¹ em porta amostras de cobre recobertos com carbono amorfo. As imagens foram captadas com uma câmera Gatan CCD (Bioscan) e uma câmera de alta resolução Gatan CCD (Orius SC1000B).

3.2.4 Termogravimetria

O comportamento térmico da caulinita e do ácido oleico foi investigado por análise termogravimétrica (TGA), como análise complementar de caracterização dos insumos e embasamento para discussão às análises de microscopia eletrônica de transmissão criogênica. Cerca de 40 mg foram analisados separadamente de caulinita, ácido oleico e uma mistura de 13,3 mg de caulinita e 26,7 mg de ácido oleico. Os experimentos foram realizados com o analisador Netzsch STA 449 F3 Jupiter, utilizando cadinhos de alumina, vazão dinâmica de N₂ de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 600 °C.

3.2.5 Análise de ângulo de contato e tensiometria

As medidas de tensão interfacial foram realizadas para avaliar o comportamento da caulinita em relação às fases oleosas das emulsões, utilizando óleo mineral e ácido oleico (como um modelo de ácido graxo) diluído em óleo mineral,. A análise da tensão interfacial foi realizada com tensiômetro Dataphysics Oca Plus a 20 °C, pelo método de gota pendente, com uma seringa Hamilton de 500 µL (Bonaduz, Suíça) e uma agulha com 0,91 mm de diâmetro. Os experimentos ocorreram em duas etapas.

Primeiramente, uma dispersão aquosa de caulinita de 10^{-2} g L⁻¹ (0,01% m m⁻¹) e água ultrapura foram gotejados em cerca de 10 mL de ácido oleico diluído em óleo mineral em diferentes concentrações: 18 mmol L⁻¹ (0,5% m m⁻¹); 36 mmol L⁻¹ (1,0% m m⁻¹); 89 mmol L⁻¹ (2,5% m m⁻¹); 178 mmol L⁻¹ (5,0% m m⁻¹) e 356 mmol L⁻¹ (10,0% m m⁻¹). As diluições de ácido oleico em óleo mineral estavam acondicionadas em células de vidro óptico de alta precisão com 30 x 30 x 30 mm (Hëllma Analytics). Em segundo lugar, dispersões aquosas de caulinita a 0, 10^{-4} g L⁻¹, 10^{-3} g L⁻¹, 10^{-2} g L⁻¹ e 10^{-1} g L⁻¹ preparadas com auxílio de ultrassom a 20% de amplitude durante 30 segundos; a fim de otimizar a dispersão das partículas em água; foram gotejadas em cerca de 10 mL de óleo mineral e ácido oleico diluído em mineral óleo a 18 mmol L⁻¹ (0,5% m m⁻¹), depositado na mesma célula. Todos os experimentos foram repetidos pelo menos três vezes. As medições foram realizadas com o software SCA 20 Data Physics (Filderstadt, Alemanha) logo após a formação da gota.

Estudos de cinética interfacial foram realizados usando caulinita, ácido oleico, caulinita mais ácido oleico (1:1) e caulinita-ol a 0,5% m m⁻¹. Todas as gotas foram formadas até a eminência da queda e gotejadas em óleo mineral. As medidas de tensão interfacial foram realizadas até 14 minutos após gotejamento para avaliar alguma cinética ou rearranjo interfacial (modo “tracking” do software, cerca de uma medida por segundo de análise). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios foram computados.

Análises de ângulo de contato (AC) também foram realizadas para comparar a caulinita purificada com a caulinita-ol. As amostras foram dispersas em água ultrapura, aplicadas em lâminas de vidro e secas a 40 °C por 24 h. Este processo foi repetido três vezes para formar uma camada fina. O ângulo de contato aparente foi determinado pelo método da gota séssil, gotejando 3 µL de água ultrapura e

diodometano sobre a superfície da caulinita ou caulinita-ol. Cada valor de AC aparente foi a média de pelo menos 5 gotas de líquido por amostra, com desvio padrão máximo estimado em $\pm 2^\circ$. Todas as medidas foram realizadas no mesmo equipamento, temperatura, seringa e software utilizado na análise interfacial.

3.2.6 Determinação do Potencial zeta

A determinação do Potencial zeta (PZ) foi realizada por meio do método de titulação potenciométrica por potencial de fluxo, conforme o equipamento Particle Metrix – Stabino®, com auxílio de copo cilíndrico de 10 mL e pistão de 400 μm . O PZ é calculado como potencial de fluxo ΔU , a partir da passagem da amostra suspensa que flui em um pequeno espaço entre o copo e o pistão, com o excesso de íons sofrendo cisalhamento e indução da movimentação no fluxo direcionado pelo líquido. Dois eletrodos do equipamento realizam a medida de potencial de fluxo de acordo com a equação de Helmholtz–Smoluchowski (Eq. 4):

$$\Delta U = \Delta p \epsilon \epsilon_0 \zeta / \eta K \quad (\text{eq. 4}):$$

Onde:

ΔU – potencial de fluxo

Δp - variação de pressão (calculado com precisão como velocidade diferencial multiplicada por uma constante = $\Delta v.c$)

ϵ - permissividade elétrica no vácuo

ϵ_0 - permissividade elétrica do solvente

ζ – Potencial zeta

η - viscosidade da amostra

k – condutividade do meio

Foram utilizadas como soluções titulantes o ácido clorídrico (HCl) diluído a 0.1 mol L⁻¹ e o hidróxido de sódio (NaOH) diluído a 0.1 mol L⁻¹, em fluxo de 20 $\mu\text{L min}^{-1}$. Foram preparadas dispersões de caulinita 1 g L⁻¹ incubadas em 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.

A adição de sal foi utilizada a fim de minimizar oscilações iônicas oriundas do preparo da amostra.

O pH da amostra foi ajustado primeiro a 8 por adição de uma solução padrão de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e em seguida, titulado para pH 2 com uma solução padrão de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As análises foram realizadas em triplicata. A curva de PZ *versus* pH foi elaborada e o intercepto avaliado com relação ao ponto isoelétrico (PI), ponto em que o Potencial zeta se apresenta nulo para um determinado pH.

3.3 EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA (O/A)

3.3.1 Pré-formulação

Com o objetivo de verificar o papel da caulinita na formação de emulsões o/a, foram testados na razão emulsiva Φ_o 0,5 (50% fase oleosa e 50% fase aquosa) diferentes tempos de agitação em ultrassom a 20% de amplitude ou agitação mecânica em vórtex: a) 30 segundos a 2 minutos para pré-dispersão de caulinita 1,0% m m⁻¹ em água; b) 1 a 9 minutos para agitação da fase oleosa adicionada à fase aquosa (caulinita 1,0% m m⁻¹ pré-dispersa em água), para emulsificação. Nas condições avaliadas se determinou o tempo de pré-dispersão da caulinita em água em 30 segundos e o tempo de agitação para emulsificação em 2 minutos. Padronizou-se a agitação por sonicação com uso de ultrassom por sonda a 20% de amplitude e a agitação mecânica com uso do mesmo agitador mecânico a 2500 rpm.

Emulsões o/a na razão emulsiva Φ_o 0,5 (50% fase oleosa e 50% fase aquosa) foram preparadas sem adição de caulinita, utilizando as concentrações de ácido oleico: 0,5%; 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10,0% m m⁻¹, com o objetivo de avaliar a concentração ideal do ácido graxo como estabilizante. Foram avaliados os aspectos macroscópicos nos tempos: 0 (zero hora) e após 4 h, 24 h e 168 h. Foi avaliado o diâmetro médio de gotículas com registro de imagens microscópicas das emulsões após 1 h de preparo, com uso de um microscópio Olympus BX51. As imagens microscópicas foram obtidas com aumento de 1000x e analisadas medindo-se diâmetros de 100 gotas de cada amostra com o software Image J. A partir dessas medidas, determinou-se o diâmetro médio e desvio padrão das amostras. Como o ácido oleico a 0,5% apresentou um baixo valor em diâmetro, semelhante em relação às demais concentrações avaliadas e as imagens macroscópicas apresentaram um volume emulsionado em até 24 h semelhantes, a emulsão contendo o ácido graxo foi padronizada na concentração fixa de 0,5% m m⁻¹ de ácido oleico.

As concentrações de caulinita utilizadas nos sistemas emulsivos e as razões emulsivas foram baseadas nos trabalhos de Nallamilli e Basavaraj (2017) e de Silva et al. (2018), com adaptações.

3.3.2 Sistemas emulsivos e preparo de emulsões o/a

Três sistemas emulsivos foram preparados para avaliar o potencial estabilizante da caulinita e o efeito do ácido oleico na formação e estabilidade das emulsões. Foram preparadas as emulsões (Tabela 3): 1) Sistema emulsivo 1 (S1), contendo caulinita, óleo mineral e água ultrapura; 2) Sistema emulsivo 2 (S2), contendo caulinita, ácido oleico a 0,5% em massa, óleo mineral e água ultrapura e 3) Sistema emulsivo 3 (S3), contendo caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura. Em todas os sistemas emulsivos foram utilizadas quatro concentrações diferentes de caulinita, sendo: 0,01%; 0,1%; 0,5% e 1,0% m m⁻¹. Todas as emulsões foram preparadas nas razões emulsivas (Φ_o) Φ_o 0,2 (20% fase oleosa e 80% fase aquosa); Φ_o 0,5 (50% fase oleosa e 50% fase oleosa) e Φ_o 0,8 (80% fase oleosa e 20% fase aquosa).

TABELA 3 - Razão emulsiva (Φ_o) e concentração de partículas e solventes nas emulsões o/a.

Φ_o	Caulinita (% m m ⁻¹)	Caulinita-ol (% m m ⁻¹)	Ácido oleico (% m m ⁻¹)	Óleo mineral (% m m ⁻¹)	Água ultrapura (% m m ⁻¹)
S1 (Caulinita)					
0,2	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	-	20	80
0,5	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	-	50	50
0,8	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	-	80	20
S2 (Caulinita e ácido oleico <i>in situ</i>)					
0,2	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	0,5	19,5	80
0,5	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	0,5	49,5	50
0,8	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	0,5	79,5	20
S3 (Ácido oleico pré-adsorvido em caulinita)					
0,2	-	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	20	80
0,5	-	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	50	50
0,8	-	0; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0	-	80	20

FONTE: O autor (2022).

S1 continha caulinita em quatro concentrações, preparada em água ultrapura e óleo mineral. S2 também continha caulinita em quatro concentrações em água ultrapura, mas na fase oleosa foi adicionado 0,5% em massa de ácido oleico. S3 foi

preparado usando caulinita-ol em quatro concentrações, preparada em água ultrapura e óleo mineral.

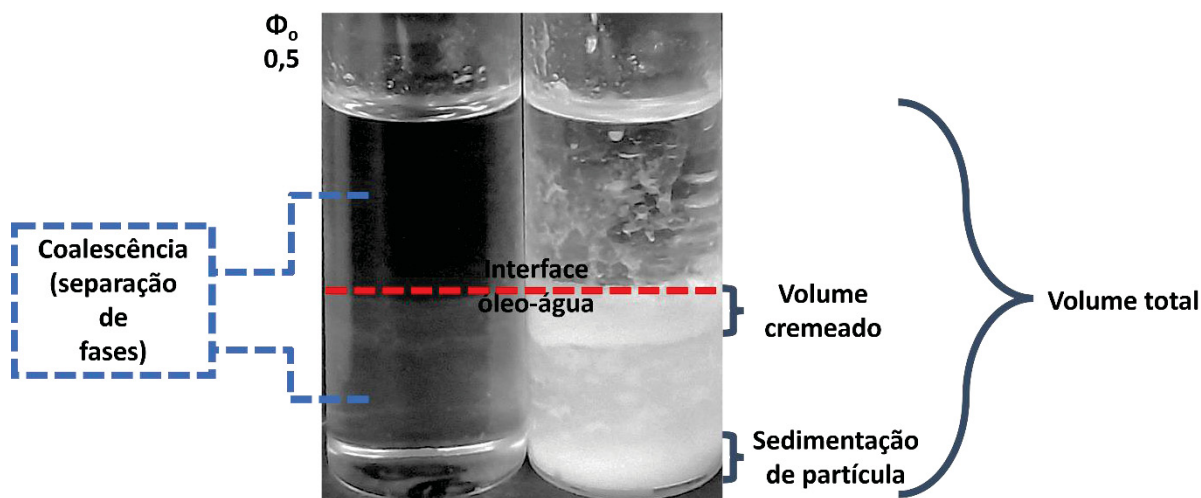
No preparo das emulsões primeiramente a caulinita e a caulinita-ol previamente pesadas foram dispersas em água ultrapura e agitadas ou com uma sonda de ultrassom cônica Sonics Vibracell VCX 750 por 30 segundos a 20% de amplitude ou por agitação mecânica em vórtex a 2500 rpm, para desagregar as partículas e melhorar sua dispersão macroscópica. Após, a fase oleosa foi adicionada e agitada durante 2 minutos ou com uso de ultrassom a 20% de amplitude ou por agitação mecânica em vórtex a 2500 rpm. No caso de S2, primeiro o óleo mineral foi pesado seguido da adição de ácido oleico, e o sistema emulsivo foi sonicada durante 2 minutos ou com uso de ultrassom a 20% de amplitude ou por agitação mecânica em vórtex a 2500 rpm.

Para todas os sistemas emulsivos, S1, S2 e S3 (Tabela 3), os experimentos de emulsificação foram realizados utilizando os dois métodos de agitação: ou agitação por sonicação na pré-dispersão e emulsificação ou por vórtex mecânico nas duas etapas, uma vez que a sonicação interferiu com relação à adsorção de ácido oleico na superfície da caulinita (S3), conforme descrito a seguir em resultados e discussão.

3.3.3 Avaliação macroscópica e microscópica das emulsões e estabilidade

As imagens dos tubos contendo as emulsões S1, S2 e S3 foram registradas imediatamente após o preparo (zero hora) e após 4, 24 e 168 h. Para todos os sistemas, a emulsãoado ((altura de óleo em 24 h após emulsificação – altura de óleo inicial pré-agitação)/altura total da emulsão)) e o volume emulsificado (altura emulsionada/altura total da preparação) foram medidos digitalmente usando o software Image J, comparando o tempo 0 h e 24 h após a emulsificação. Os volumes emulsificados podem variar de 0 a 1,00, e as razões de óleo emulsificado podem variar conforme a razão emulsiva, indicando a estabilidade quanto à cremagem ou sedimentação. As avaliações macroscópicas descritas foram realizadas em todas as Φ_o (0,2; 0,5 e 0,8) e condições de agitação testadas (sonicação e agitação mecânica em vórtex). Dois modelos de tubos contendo sistemas emulsivos o/a na Φ_o 0,5 são apresentados abaixo (Fig. 5), a fim de exemplificar alguns fenômenos que poderão ser citados na discussão dos resultados macroscópicos.

FIGURA 5 – Imagens de tubos contendo emulsões (Φ_o 0,5) e aspectos macroscópicos relacionados.



FONTE: O autor (2023).

O comportamento reológico foi avaliado em um reômetro ThermoHaake RheoStress 1 para comparar a viscosidade das emulsões, na Φ_o 0,5. As emulsões foram avaliadas por testes placa-placa, com gap de 0,5 mm e taxa de cisalhamento de 0,1 s por 180 segundos, 1,0 s por 180 segundos e retorno a 0,1 s por 180 segundos, a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise foi realizada com os programas RheoWin Job Manager e RheoWin 4 Data Manager.

Para avaliar o tamanho das gotas da emulsão e a influência da concentração de caulinita e ácido oleico, imagens de microscopia óptica foram obtidas com um microscópio Olympus BX51. As emulsões S1, S2 e S3 foram avaliadas microscopicamente na Φ_o 0,5 com as concentrações de partículas: 0,005%; 0,01%; 0,10%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00% m m^{-1} , 1 h após a emulsificação. As concentrações de partículas utilizadas para avaliação do diâmetro médio de gotículas foram as utilizadas nos sistemas emulsivos S1, S2 e S3 (Tabela 3) acrescidas de algumas concentrações intermediárias, a fim de detalhar a relação da concentração de caulinita e caulinita-ol com relação ao diâmetro médio de gotículas obtido. Emulsões formadas apenas por ácido oleico, água ultrapura e óleo mineral a Φ_o 0,5 foram produzidas com várias concentrações de ácido oleico (0,5%; 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10,0% m m^{-1}) e os dados foram comparados com os resultados de S2.

As imagens microscópicas foram obtidas com aumento de 1000x e analisadas medindo-se diâmetros de 100 gotas de cada amostra com o software Image J. A partir dessas medidas, determinou-se o diâmetro médio e desvio padrão das amostras.

3.3.4 Microscopia confocal de varredura a laser

O efeito Pickering e o tipo de emulsão foram determinados por imagens de microscopia confocal de varredura a laser usando microscópios invertidos (Leica SP5 AOBS e Nikon Ti A1RSiMP) equipados com objetivas de 20× e 63× e um laser de HeNe em 488 – 518 (fluoresceína) e 568 – 625 nm (rodamina). O programa Nis Elements Advanced Research 4.20 foi utilizado para visualizar as imagens. As emulsões S1, S2 e S3 foram analisadas nas Φ 0,2; 0,5 e 0,8 com caulinita a 1% m m⁻¹. Além disso, emulsões contendo apenas ácido oleico a 0,5% m m⁻¹ sem caulinita (controle) também foram analisadas. A fase aquosa foi marcada com 5 ppm de fluoresceína (relacionada à massa da emulsão) e a caulinita foi marcada com 5 ppm de rodamina, conforme relatado anteriormente (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; KHAN; DAHIYA; ALI, 2012). Após a agitação, apenas a região emulsificada foi colocada em uma câmara de 35 x 10 mm (Cellview™) e analisada em intervalos que variaram de 0 h a 3 h após a emulsificação.

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão criogênica (Crio-MET)

Experimentos Crio-MET foram conduzidos para avaliar o comportamento da caulinita e ácido oleico na interface das emulsões formadas (JIANG et al., 2018). Os experimentos foram realizados por microscopia eletrônica de transmissão criogênica utilizando microscópio JEOL JEM 1200EX-II, com temperatura de -150 °C a +150 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As imagens foram gravadas com uma câmera Gatan CCD (BioScan) e uma câmera Gatan CCD de alta resolução (Orius SC1000B). As emulsões S1 e S2 foram analisadas a Φ 0,5, caulinita a 1,0% m m⁻¹, 24 h após a emulsificação, com diluição de 0,5% em massa da região emulsionada de cada amostra. A emulsão S3 não foi avaliada porque a emulsificação realizada por ultrassom promoveu a dessorção do ácido oleico da superfície da caulinita, o que indicou comportamento semelhante ao da amostra S1. Além disso, a relação entre o diâmetro da gotícula desta amostra emulsificada por vórtex e o limite máximo de detecção por esta técnica não permitiu sua análise pelo Crio-MET.

3.3.6 Análises estatísticas

Para comparar os resultados macroscópicos e microscópicos das emulsões avaliadas foram utilizadas as análises estatísticas: ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey, onde os valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos, utilizando o software GraphPad Prisma 5.

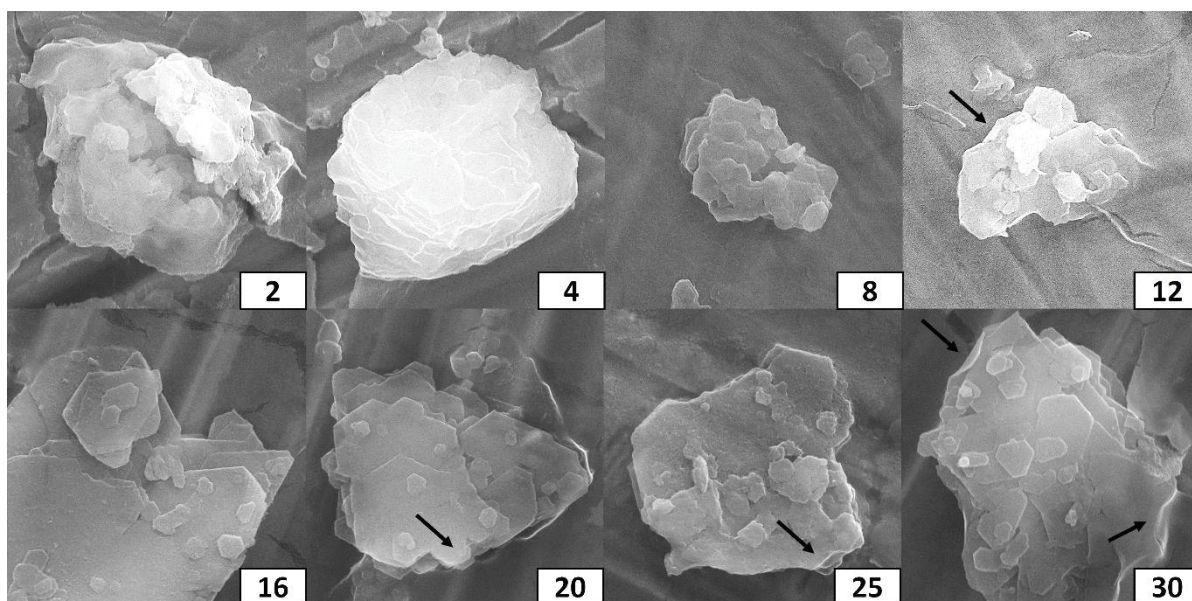
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Purificação da caulinita e testes com ultrassom

A caulinita foi purificada por ciclos de elutriação em coluna e apresentou recuperação de 80,3% de massa seca em relação à massa inicial, com aspecto macroscópico antes e depois da elutriação semelhante a um pó branco. A purificação foi realizada para remover impurezas da caulinita, como quartzo e outros minerais secundários com alta densidade.

Os testes com uso de ultrassom em dispersões aquosas de caulinita foram conduzidos para verificar se ocorre alguma modificação na estrutura lamelar da partícula. Conforme imagens captadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 6), observa-se que nos tempos iniciais de 2, 4 e 8 minutos não são observadas alterações críticas na organização das lamelas. A partir de 12 minutos de sonicação observa-se alguma deformação e curvatura nas bordas das camadas, porém sem alterações significativas na organização lamelar da caulinita. Somente o uso de agitação por meio de ultrassom não é suficiente para alterar criticamente a organização lamelar da caulinita.

FIGURA 6 - Imagens MEV da caulinita com diferentes tempos de sonicação. Os tempos (em minutos) estão indicados nas imagens. As setas indicam leves deformações nas camadas de caulinita.



FONTE: O autor (2022).

Estudos em literatura, por meio de microscopia eletrônica, relatam o processo de delaminação ou esfoliação da caulinita, realizado para obter lamelas com menor dimensão, na escala de nanopartículas, as quais também podem ser foco de modificações químicas e comportar-se como matrizes contendo moléculas bioativas, gerando inúmeras possibilidades de reações e aplicações da caulinita (CHEN; TREMBLAY; FAUTEUX-LEFEBVRE, 2022; FRANCO; PÉREZ-MAQUEDA; PÉREZ-RODRÍGUEZ, 2004; MO et al., 2019).

As ligações entre as camadas da caulinita são altamente estáveis e coesas, dificultando as reações de esfoliação. Para tanto, a caulinita pode ser intercalada com diferentes substâncias químicas neutras a fim de aumentar o espaço entre lamelas e facilitar o processo de esfoliação. Alguns exemplos de substâncias intercaladas em estudos da literatura são dimetilsulfóxido (DMSO), uréia e dimetilformamida (DMF) (ZHANG et al., 2018, 2019a, 2019b, 2014a). Um estudo teórico estimou o espectro infravermelho da caulinita intercalada com formamida. As ligações de hidrogênio são formadas entre os átomos de hidrogênio da formamida com a superfície do siloxano da caulinita, além das ligações entre os átomos de oxigênio e nitrogênio da formamida com as hidroxilas de aluminol, resultando em múltiplas conformações (CAMPOS; WYPYCH; FILHO, 2011).

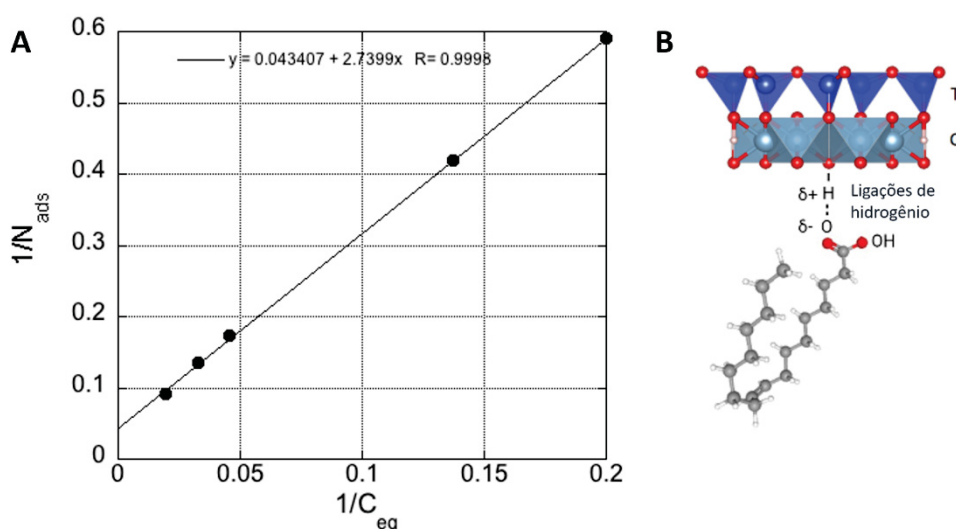
3.4.2 Hidrofobização da caulinita

Experimentos de índice de refração foram realizados para estudar a interação do ácido oleico na superfície da caulinita. Foram realizadas análises do sobrenadante de amostras contendo ácido oleico diluído em óleo mineral em diferentes concentrações, preparadas com e sem caulinita adsorvida, utilizando uma concentração inicial de caulinita fixa. Calculou-se a concentração de equilíbrio (C_{eq}) e de ácido oleico adsorvido pela massa de caulinita (N_{ads}) de cada amostra (Fig. 7a). Usando uma equação de Langmuir linearizada, a constante de Langmuir (K_L) e a adsorção máxima de ácido oleico na caulinita foi determinada (N_{max}).

Os resultados indicam uma isoterma de Langmuir, significando que a adsorção e dessorção do ácido oleico em equilíbrio ocorre em monocamada. A adsorção é desfavorável (constante de Langmuir $K_L = 0,0160 \text{ L mmol}^{-1}$), com valor máximo de $23,0 \text{ mmol g}^{-1}$ de ácido oleico adsorvido a cada grama de caulinita, ocorrendo apenas em altas concentrações de ácido oleico. No entanto, através da metodologia de

hidrofobização utilizada com ácido oleico e caulinita na presente pesquisa, foi possível obter diferenças no ângulo de contato e resultados com obtenção de maior volume emulsionado e proporção de óleo emulsionado, conforme resultados descritos a seguir em 3.4.4 e 3.4.5.

FIGURA 7 - $1/N_{ads}$ ($1/\text{mmol g}^{-1}$) em função de $1/C_e$ ($1/\text{mmol L}^{-1}$) para Isoterma de Langmuir da adsorção de ácido oleico em caulinita a 25 °C (A). Ilustração da interação molecular entre caulinita e ácido oleico (B).



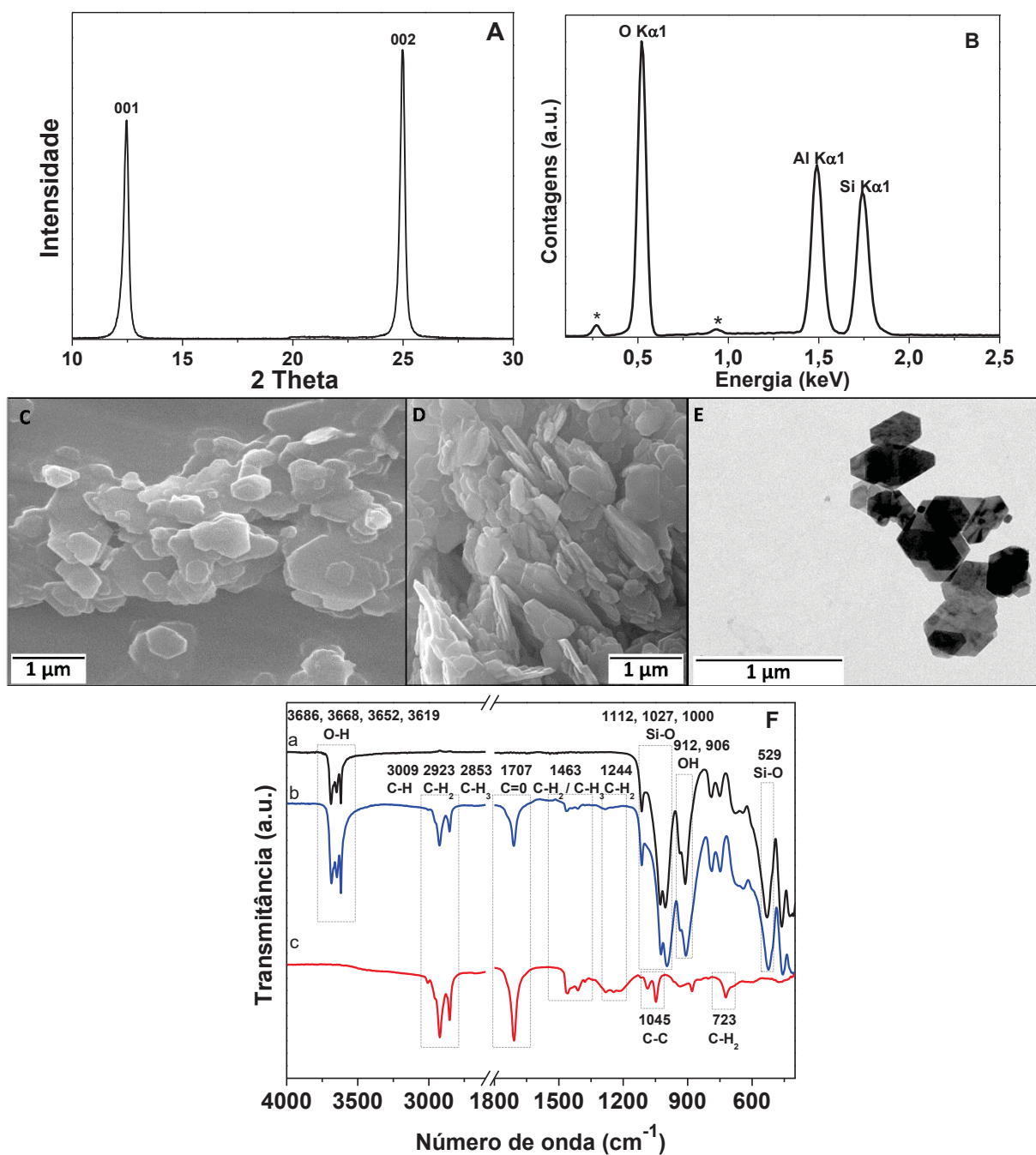
FONTE: O autor (2022).

Uma ilustração da interação molecular entre caulinita e ácido oleico é demonstrada (Fig. 7b), com base na química estrutural e publicações anteriores (LUO et al., 2021; NALLAMILI; BASAVARAJ, 2017; QUAST, 2016; SPECHT; FRIMMEL, 2001; ZHANG et al., 2019a).

3.4.3 Caracterização da caulinita e caulinita-ol

Na FIGURA 8 estão compiladas algumas caracterizações realizadas para a caulinita purificada e caulinita-ol. O difratograma obtido por DRX, após a purificação da caulinita (Fig. 8A), demonstrou que impurezas como o quartzo comum foi removido, indicado pela ausência do pico de difração principal em cerca de $26,6^\circ$ (em 2θ) (FRANCO; PÉREZ-MAQUEDA; PÉREZ-RODRÍGUEZ, 2004; PENG et al., 2022; SILVA et al., 2018). A distância basal de caulinita de 7,15 Å foi obtida a partir do segundo pico de difração basal usando a equação de Bragg.

FIGURA 8 - Difratoograma DRX de caulinita (A), espectro EDS de caulinita (B), imagens MEV com aumento de 50 kx (C, D) e imagem MET com aumento de 8kx de caulinita (E). Espectros FTIR (F) de caulinita (a, preto), caulinita-ol (b, azul) e ácido oleico (c, vermelho). Todos os resultados referem-se à caulinita ou caulinita-ol após purificação.



FONTE: O autor (2022).

As imagens MEV (Fig. 8C, Fig. 8D) e MET (Fig. 8E) confirmaram a morfologia em lamelas sobrepostas da caulinita, com partículas polidispersas com diâmetro médio de 266 ± 130 nm (KIRILLOVA et al., 2014; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; ZHANG et al., 2012). O espectro EDS (Fig. 8B) corroborou com a

composição qualitativa da caulinita, apresentando três picos relacionados aos elementos O, Al e Si, e outros dois pequenos picos referentes a C e Cu (indicados com *), que podem estar relacionados a impurezas na superfície do porta amostra.

No espectro FTIR da caulinita (Fig. 8F), bandas típicas em 3686 cm^{-1} , 3668 cm^{-1} e 3652 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de estiramento da superfície interna dos grupos hidroxila; em 3619 cm^{-1} uma banda pode ser atribuída ao modo vibracional dos grupos hidroxila internos, situados entre as superfícies octaédrica e tetraédrica, na mesma camada. Uma banda em 912 cm^{-1} é atribuída à deformação interna da hidroxila. As bandas relacionadas aos grupos siloxano estão presentes em 1112 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} ; a banda em 1112 cm^{-1} é atribuída a vibrações fora do plano causadas por ligações Si-O; bandas em 1027 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referem-se a vibrações Si-O no plano. Por fim, uma banda relacionada às ligações metal-oxigênio está presente em 529 cm^{-1} (FRANCO; PÉREZ-MAQUEDA; PÉREZ-RODRÍGUEZ, 2004; SILVA et al., 2018).

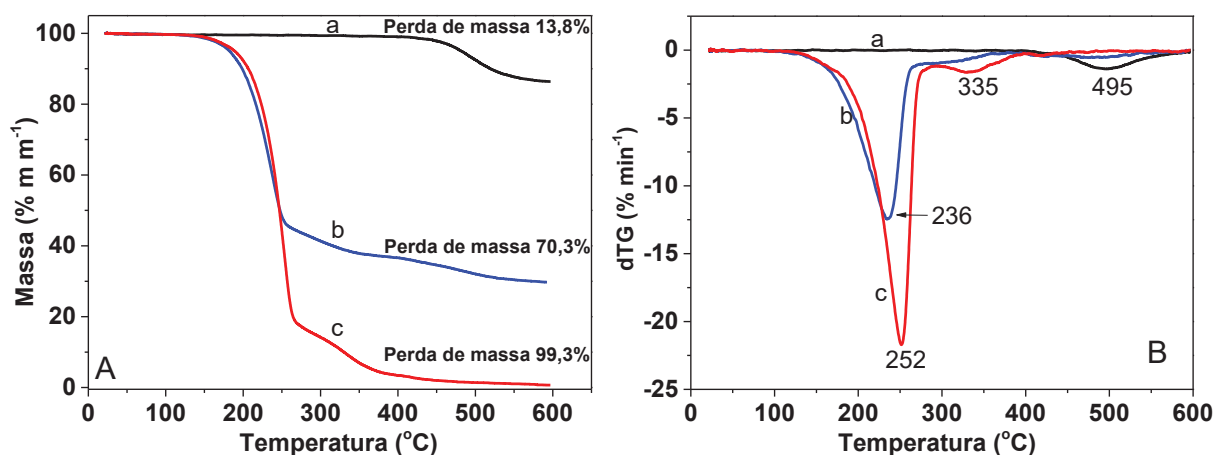
No espectro da caulinita, as bandas em 3686 e 3619 cm^{-1} (Fig. 8Fa) possuem a mesma intensidade e após a adsorção do ácido oleico (Fig. 8Fb), a banda em 3686 cm^{-1} apresenta menor intensidade que a banda 3619 cm^{-1} . De fato, como a banda em 3619 cm^{-1} é atribuída às ligações O-H internas, consequentemente inacessíveis aos grupos carboxilato do ácido oleico, foram as superfícies externas relacionadas à banda em 3686 cm^{-1} que interagiram com o ácido oleico, reduzindo, portanto, a intensidade desta banda. Além disso, no espectro de caulinita-ol observam-se bandas típicas referentes à caulinita (regiões próximas à 3600 cm^{-1} e abaixo de 1100 cm^{-1}), conforme discussão acima, associadas às bandas características de hidrocarbonetos e grupos carbonila referentes ao ácido oleico (regiões entre 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}), conforme descrito a seguir.

O espectro FTIR do ácido oleico (Fig. 8Fc) apresenta uma banda em 3009 cm^{-1} associada à deformação axial de carbono e hidrogênio das ligações duplas, bandas em 2923 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático em CH_2 e bandas em 2853 cm^{-1} correspondem aos grupos terminais CH_3 . Uma banda única forte em 1707 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento C=O no ácido oleico. A banda em 1377 cm^{-1} refere-se à flexão simétrica H-C-H de grupos alifáticos e em 1463 cm^{-1} a CH_2 à flexão em tesoura e deformações $\delta(\text{C-H}_2)$ e $\delta(\text{C-H}_3)$. A banda em 1244 cm^{-1} corresponde à vibração de torção $\delta(\text{C-H}_2)$ e em 1045 cm^{-1} a vibrações de alongamento $\nu(\text{C-C})$. Por fim, uma banda em 723 cm^{-1}

refere-se à sobreposição da vibração de balanço $(CH_2)_n$ e a vibração fora do plano de C-H cis-dissubstituído (LI et al., 2015; NIU et al., 2017).

As curvas de análise térmica (Fig. 9A, Fig. 9B) indicam que a caulinita tem alta estabilidade térmica e teor de umidade de 0,5% $m\ m^{-1}$ (até 188 °C). A perda de massa da caulinita observada a partir de 410 °C (T_i) na curva TGA, corresponde ao processo de desidroxilação, caracterizado por um evento discreto na curva dTG, com T_p em 495 °C. A perda de massa observada no final da análise é de 13,6% $m\ m^{-1}$ em base úmida e 13,1% $m\ m^{-1}$ em base seca (Tabela 4), correspondendo à perda de massa teórica de caulinita (13,96%), indicando a pureza da amostra, como já atestado por DRX (KIRILLOVA et al., 2014; YAO; ZHANG; SUN, 2012; ZHANG et al., 2014b).

FIGURA 9 - Análise termogravimétrica – TGA (A) e termogravimetria derivada - dTG (B) de caulinita (a, preta), mistura física de caulinita com ácido oleico (b, azul) na proporção de 1,00:1,35 ($m\ m^{-1}$) e ácido oleico (c, vermelho) em atmosfera de N_2 .



FONTE: O autor (2022).

Os resultados de TGA e dTG para ácido oleico apresentaram um pico bem definido na curva de dTG referente à primeira decomposição e volatilização, com T_p a 252 °C. Ao final da primeira decomposição (T_f 290 °C) é visualizada uma perda de 84,7% $m\ m^{-1}$. O segundo evento ocorreu com T_p a 335 °C, correspondendo a 14,6% $m\ m^{-1}$ de perda de massa. Ao final do experimento, observou-se uma decomposição quase completa da amostra, com 0,7% $m\ m^{-1}$ de resíduo carbonáceo. Com o aumento da temperatura, ligações químicas insaturadas e saturadas foram quebradas e a curva TGA apresentou comportamento descendente. Niu et al. (2017) relataram as características e as principais temperaturas de decomposição térmica para o ácido oleico a 213 °C e 312 °C.

TABELA 4 - Parâmetros característicos de degradação térmica para caulinita, caulinita e ácido oleico (1,00:1,35 m m⁻¹) e ácido oleico.

Amostras	Evento	T _i / °C	T _p / °C	T _f / °C	Perda de massa/% m m ⁻¹
Caulinita	1°	410	495	600	13,6
Caulinita e ácido oleico	1°	115	236	270	44,2
	2°	365	485	600	26,1
Ácido oleico	1°	115	252	290	84,7
	2°	295	335	600	14,6

FONTE: O autor (2022).

A amostra de caulinita e ácido oleico (1,00:1,35 m m⁻¹) apresentou o comportamento de decomposição individual do ácido oleico a partir de 115 °C (T_i), com o primeiro evento em T_p 236 °C e perda ao final deste primeiro evento (T_f 270 °C) de 44,2% m m⁻¹. Depois disso, um segundo evento discreto foi observado em T_p 485 °C e 26,1% m m⁻¹ de perda ao final, atribuído ao segundo evento de degradação do ácido oleico e ao único evento de decomposição da caulinita (Tabela. 4). Ao final da análise, ainda restaram 29,7% m m⁻¹ de resíduos, correspondendo à proporção em massa desta amostra de caulinita (11,49 mg) e ácido oleico (0,19 mg), em comparação com as massas iniciais de caulinita (13,3 mg) e oleico ácido (26,7 mg) e seus respectivos percentuais em perda de massa.

A análise de Potencial zeta foi realizada a fim de obter informações sobre a estabilidade coloidal das partículas em mesmo solvente, embora a água seja considerada um solvente liofóbico para a caulinita-ol, o que limita a interpretação dos resultados como conclusivos para avaliar a estabilidade desta partícula.

O Potencial zeta obtido para caulinita em dispersão aquosa a 0,1% (m m⁻¹) foi de -10,0 mV em pH 4,0 e -30,0 mV em pH 5,5. Como o ponto isoelétrico da caulinita está em pH ~ 3,3, esperavam-se cargas negativas em valores de pH mais altos. A caulinita-ol também em dispersão aquosa apresentou valores de - 21,8 mV em pH 4,0 e - 34,1 mV em pH 5,5. Portanto, a adsorção de ácido oleico na superfície da caulinita promoveu apenas pequenas alterações no Potencial zeta, como também encontrado por outros pesquisadores (LIU et al., 2019; NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; QUAIST, 2016).

A concentração de ácido oleico adsorvido não foi alta o suficiente para promover a inversão de carga de caulinita-ol e o Potencial zeta aumentou com o aumento do pH. A teoria da densidade funcional prevê perfis de densidade de contra-íons e co-íons com baixa densidade de carga superficial, como observado no Potencial zeta da caulinita-ol (YU; WU; GAO, 2004a, 2004b).

3.4.4 Experimentos de tensiometria interfacial e ângulo de contato

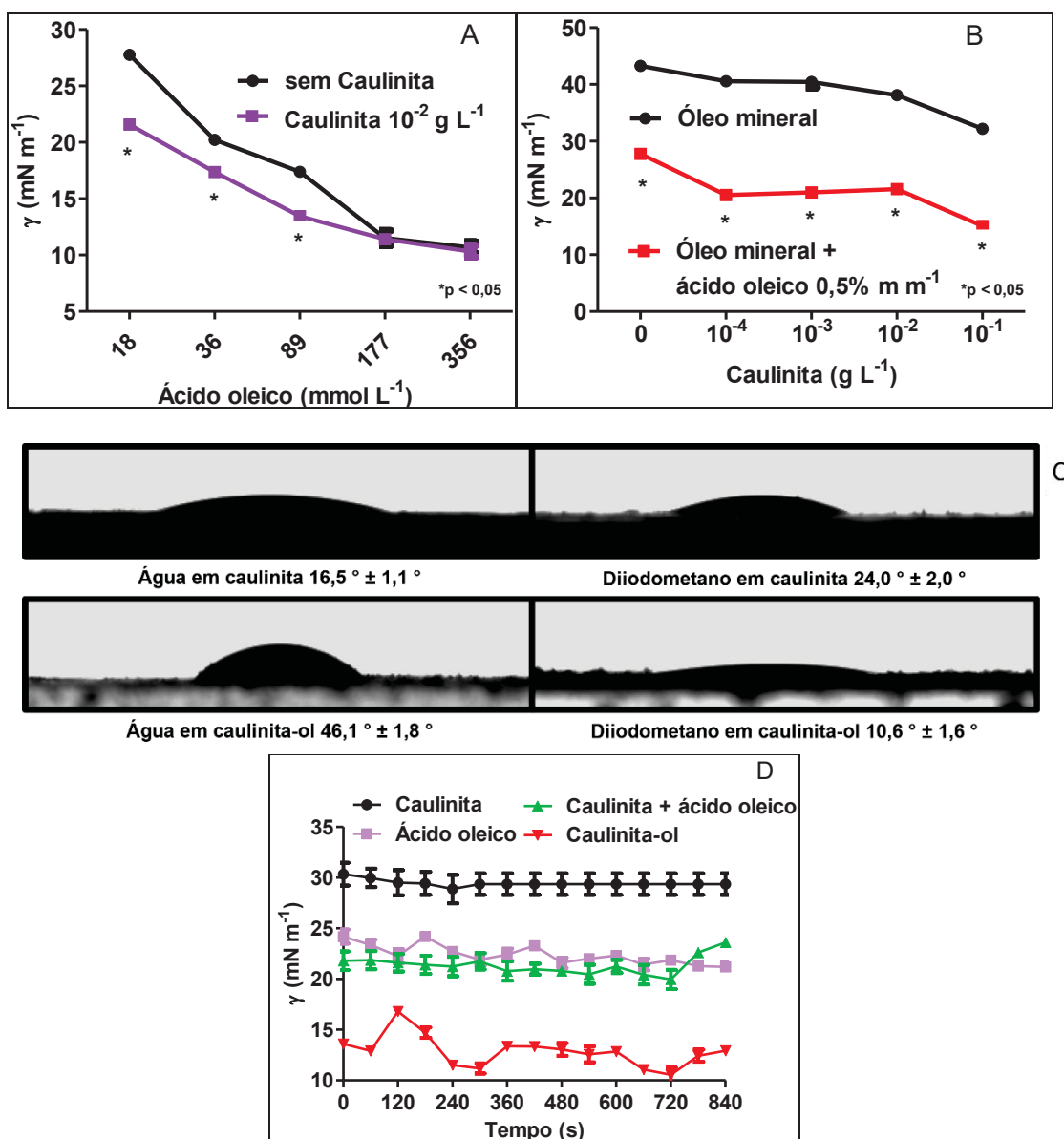
Para entender o comportamento da caulinita e do ácido oleico na interface o/a, foram realizadas medições da tensão interfacial óleo-água. Foram registrados os valores médio e desvio padrão da tensão interfacial, obtidos em triplicata, na presença ou ausência de caulinita, em função de diferentes concentrações de ácido oleico diluído no óleo mineral.

Os valores de γ da caulinita gotejada em ácido oleico diluído em óleo mineral nas concentrações de 18 mmol L⁻¹, 36 mmol L⁻¹ e 89 mmol L⁻¹ (indicado com *) foram estatisticamente diferentes da água ultrapura, destacando-se o papel da caulinita na redução do valor de γ nos sistemas óleo-água (Fig. 10A). Nas concentrações de ácido oleico de 177 mmol L⁻¹ e 356 mmol L⁻¹, os valores de γ foram semelhantes para caulinita e água, de modo que a redução de γ se deu principalmente pela concentração de ácido graxo presente no meio ($p < 0,0001$). Concentrações crescentes de caulinita (Fig. 10B) gotejadas em óleo mineral ou ácido oleico 18 mmol L⁻¹ (0,5% m m⁻¹) diluído em óleo mineral mostraram uma redução da tensão interfacial à medida que a concentração de partículas aumentou.

Estudos cinéticos foram realizados para avaliar o efeito do tempo na tensão interfacial (Fig. 10D). Foram preparadas quatro amostras a 0,5% (m m⁻¹): ácido oleico, caulinita, caulinita e ácido oleico (*in situ*) e caulinita-ol, as quais foram gotejadas em óleo mineral, com observação durante 840 segundos. Os valores de tensão interfacial diminuíram na seguinte ordem: caulinita > ácido oleico > caulinita e ácido oleico (*in situ*) > caulinita-ol. Durante os experimentos, apenas uma variação muito baixa de γ foi observada conforme o tempo decorrido de análise. Além disso, o valor de γ observado para o ácido oleico foi semelhante ao obtido para caulinita mais ácido oleico. A adição de 0,5% m m⁻¹ de ácido oleico em sistemas óleo-água prontamente reduziu a tensão interfacial, destacando o papel do ácido oleico como agente redutor de tensão interfacial em emulsões o/a. A amostra de caulinita-ol se destacou na

redução da tensão interfacial óleo-água (LIU et al., 2019; QUAST, 2016; WANG et al., 2010).

FIGURA 10 - Tensão interfacial de caulinita e água ultrapura (γ) em concentrações crescentes de ácido oleico diluído em óleo mineral (A), concentrações de caulinita em óleo mineral e ácido oleico diluído em óleo mineral (B). Ângulos de contato obtidos a partir de caulinita (superior) e caulinita-ol (inferior) (C). Tensão interfacial (γ) a 0,5% m m⁻¹ de caulinita (preto), ácido oleico (roxo), caulinita e ácido oleico (verde) e caulinita-ol (vermelho) gotejados em óleo mineral versus tempo (D).



FONTE: O autor (2022).

Um aspecto importante associado à formação de emulsões de Pickering é a molhabilidade das partículas na interface. Como cada partícula apresenta um ângulo de contato finito na interface, esse comportamento pode prever a permanência da partícula na interface para estabilizar sistemas como emulsões óleo-água

(MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; SILVA et al., 2018). Para verificar esta molhabilidade, experimentos com caulinita e caulinita-ol foram realizados para medir os ângulos de contato em água e diodometano, dois solventes com diferentes polaridades (Fig. 10C).

A caulinita apresentou característica anfifílica, com ângulos de contato de $16,5^\circ \pm 1,1^\circ$ e $24,0^\circ \pm 2,0^\circ$ obtidos em água e diodometano, respectivamente. A característica Janus das partículas de caulinita foi associada às duas superfícies e polaridade oposta, uma composta por ligações hidrofóbicas Si-O e outras ligações hidrofílicas Al-OH, sendo a componente polar muito mais significativa que a apolar. Essa polaridade foi modificada quando as partículas foram adsorvidas fisicamente com ácido oleico, provavelmente pela interação do grupo carboxilato do ácido oleico com o grupo hidroxila da caulinita. Para a caulinita-ol, os ângulos de contato obtidos foram de $46,1^\circ \pm 1,8^\circ$ em água e $10,6^\circ \pm 1,6^\circ$ em diodometano, demonstrando a hidrofobização das partículas modificadas, utilizadas nas emulsões S3. Essa diferença significativa na polaridade das partículas pode ser atribuída às diferentes características observadas nas emulsões, descritas a seguir.

A adsorção entre os grupos carboxilato do ácido oleico e os sítios Al-OH da superfície da caulinita foi descrita por outros autores, a hidrofobicidade observada na caulinita-ol correspondeu à superfície anisotrópica e as densidades de ligação associadas ao número de ligações Al-O (QUAST, 2016). Nallamilli e Basavaraj (2017) avaliaram a hidrofobicidade da caulinita por meio da análise de ângulo de contato, a qual pode ser modificada com a adição de monooleato de sorbitano (Span-80), resultando na estabilização sinérgica de emulsões decano-água, formando emulsões óleo-água muito estáveis (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017). Outro estudo indicou que a interação entre as superfícies de caulinita e o grupo de cabeça Span-80 pode ocorrer por ligações de hidrogênio e atração eletrostática, o que aumenta a hidrofobicidade da caulinita e causa melhor dispersão de partículas e formação de barreira estérea em emulsões óleo-água (LIU et al., 2019). Esses resultados, juntamente com os nossos, confirmam que o ácido oleico pode interagir com a caulinita, resultando na modificação da polaridade na superfície das partículas.

3.4.5 Emulsões óleo-água

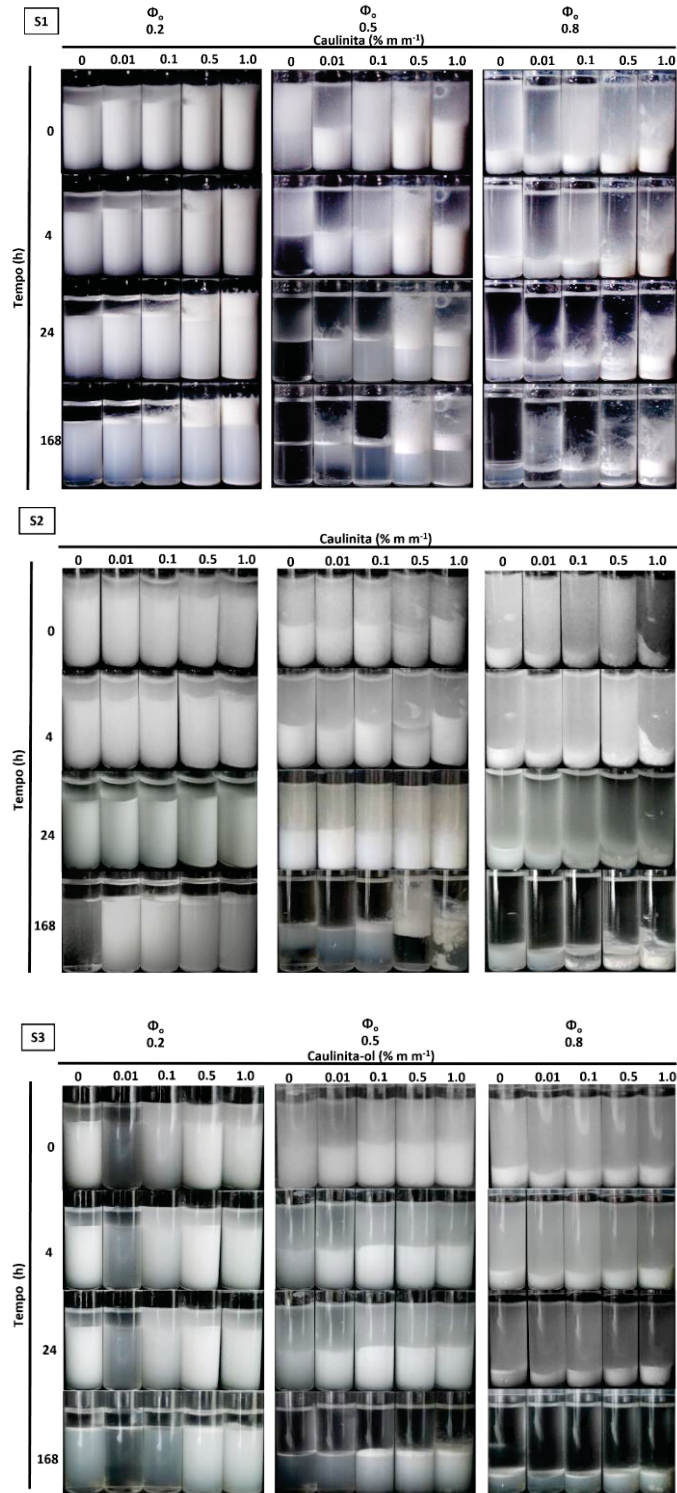
Três sistemas emulsivos, denominados S1, S2 e S3 foram preparados com variações nas proporções de óleo e concentrações de partículas usando caulinita purificada, óleo mineral e água ultrapura (S1), ou adicionando ácido oleico 0,5% (m m^{-1}) *in situ* ao óleo mineral (S2), ou substituindo a caulinita por caulinita-ol (S3).

De acordo com as imagens macroscópicas das emulsões agitadas por ultrassom (Fig. 11), todas as séries exibiram alguma emulsificação, e isso pareceu ser dependente da concentração de partículas. Em concentrações mais altas de caulinita ($\geq 0,5\% \text{ m m}^{-1}$), houve uma clara saturação da interface óleo-água e partículas de caulinita se depositaram no fundo do frasco, especialmente em S1. As emulsões S1 apresentaram coalescência a partir da 1ª hora após emulsificação, com volumes cremeados estáveis até 168 h. Nas concentrações de caulinita acima de $0,5\% \text{ m m}^{-1}$ os volumes cremeados apresentaram-se estáveis por período superior a 168 h.

Para S2 foi observada maior área emulsificada, sugerindo que o ácido oleico atua sinergicamente com a caulinita para formar emulsões estáveis acima de 168 h, em especial as amostras nas Φ_o 0,2 e 0,5, em concentrações de caulinita superiores a $0,5\% \text{ m m}^{-1}$. Estudos anteriores relataram o sinergismo entre caulinita e tensoativos na formação de emulsões (LIU et al., 2019; NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; REN et al., 2020; SILVA et al., 2018). Durante a formação das gotículas, o ácido oleico provavelmente foi adsorvido na interface da caulinita e/ou migrou para a interface óleo-água junto com a caulinita, melhorando a estabilidade das gotículas formadas.

Além disso, a adição *in situ* de ácido oleico na emulsão S2 aumentou a viscosidade na taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}$, com valor médio de $118 \pm 51 \text{ Pa s}^{-1}$, enquanto para S1 o valor foi de $52 \pm 24 \text{ Pa s}^{-1}$ no mesmo Φ_o e concentração de caulinita. Esse aumento na viscosidade reduziu a colisão e a coalescência das gotas, melhorando também a estabilidade das emulsões (QUAST, 2016; SONG et al., 2018). Os sistemas emulsivos apresentaram comportamento pseudoplástico e S2 apresentou maior viscosidade, possivelmente associada ao aumento de Φ_o nas emulsões. De acordo com os resultados obtidos até então, o mecanismo de estabilização pode estar associado à formação da emulsão devido ao efeito Pickering e ao efeito de depleção.

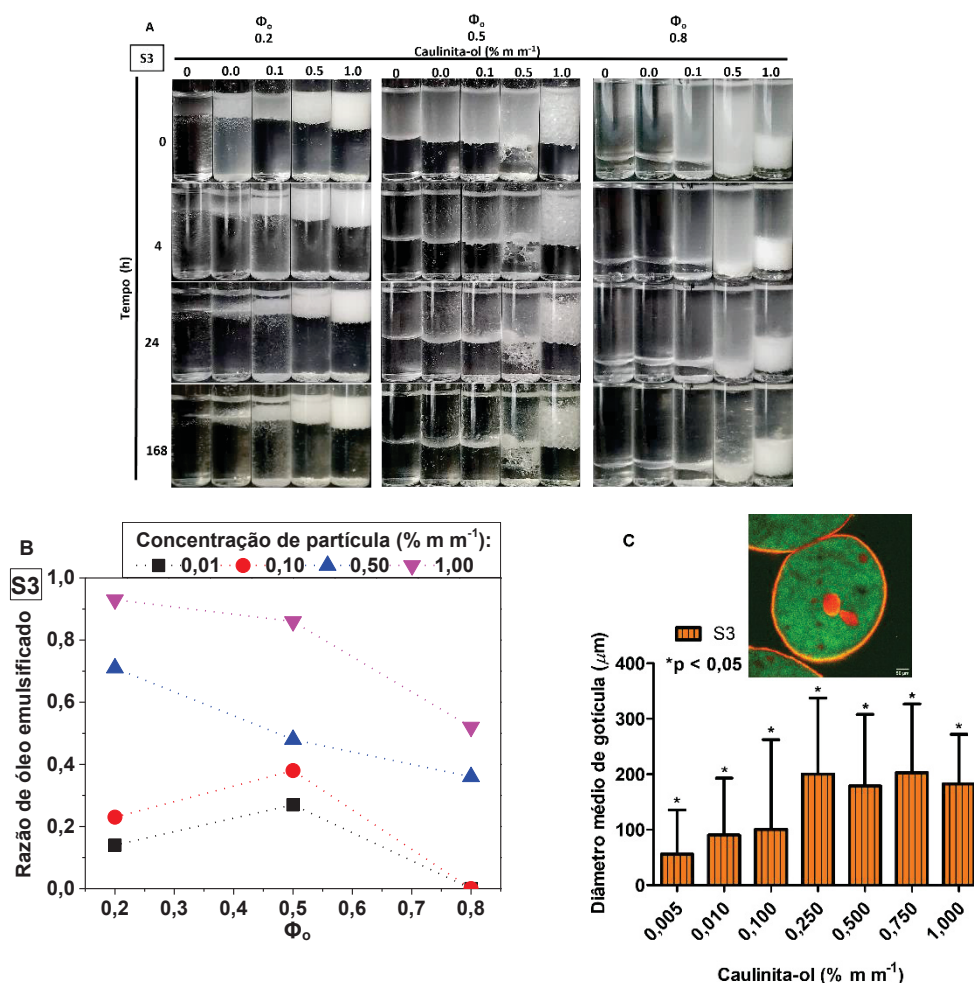
FIGURA 11 - Imagens das emulsões às 0 h, 4 h, 24 h e 168 h, com variação nas razões emulsivas (Φ_o) e concentração de partículas. Emulsões: S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura (acima); S2 - caulinita, ácido oleico a 0,5% em massa, óleo mineral e água ultrapura (meio) e S3 - caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura (abaixo). Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.



FONTE: O autor (2022).

Surpreendentemente, S3 apresentou emulsões instáveis em comparação com as outras séries, utilizando sonicação. No entanto, quando a sonicação foi substituída por vórtex, o volume emulsionado observado foi maior em todos as Φ_o , especialmente nas concentrações 0,5% $m\ m^{-1}$ e 1,0% $m\ m^{-1}$ de caulinita-ol (Fig. 12). Gotas macroscópicas foram observadas usando este procedimento. A molhabilidade das partículas de caulinita-ol foi alterada, conforme determinado pela análise dos ângulos de contato (Fig. 10C), mas a sonicação pode interferir negativamente na emulsificação dessas partículas, provavelmente devido à dessorção do ácido oleico da superfície da caulinita, promovendo resultados semelhantes aos visualizados em S1.

FIGURA 12 - Imagens da emulsão S3 às 0 h, 4 h, 24 h e 168 h, com variação nas razões emulsivas (Φ_o) e concentração de caulinita-ol (A). Razão de óleo emulsionado *versus* razão emulsiva (Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8), 24 h após a emulsificação (B). Tamanho médio de gotículas *versus* concentrações de partículas após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita-ol a 0,250% $m\ m^{-1}$ e 200X (C). Todos os resultados referem-se à emulsão S3 agitada por vórtex.



FONTE: O autor (2022).

Em todas as séries, os frascos de controle (sem partículas) continham algumas dispersões com baixas quantidades de óleo em água. Em S2, essa dispersão pode estar relacionada ao ácido oleico, mas alguns pesquisadores (GRACIAA et al., 2002; MARINOVA et al., 1996) descreveram que alcanos presentes no óleo mineral podem formar emulsões óleo-água mesmo sem surfactantes, resultantes da adsorção de ânions hidróxidos de água ionizada na interface óleo-água, gerando um Potencial zeta negativo. Esta explicação pode ser aplicada aos controles S1 e S3 (Fig. 11).

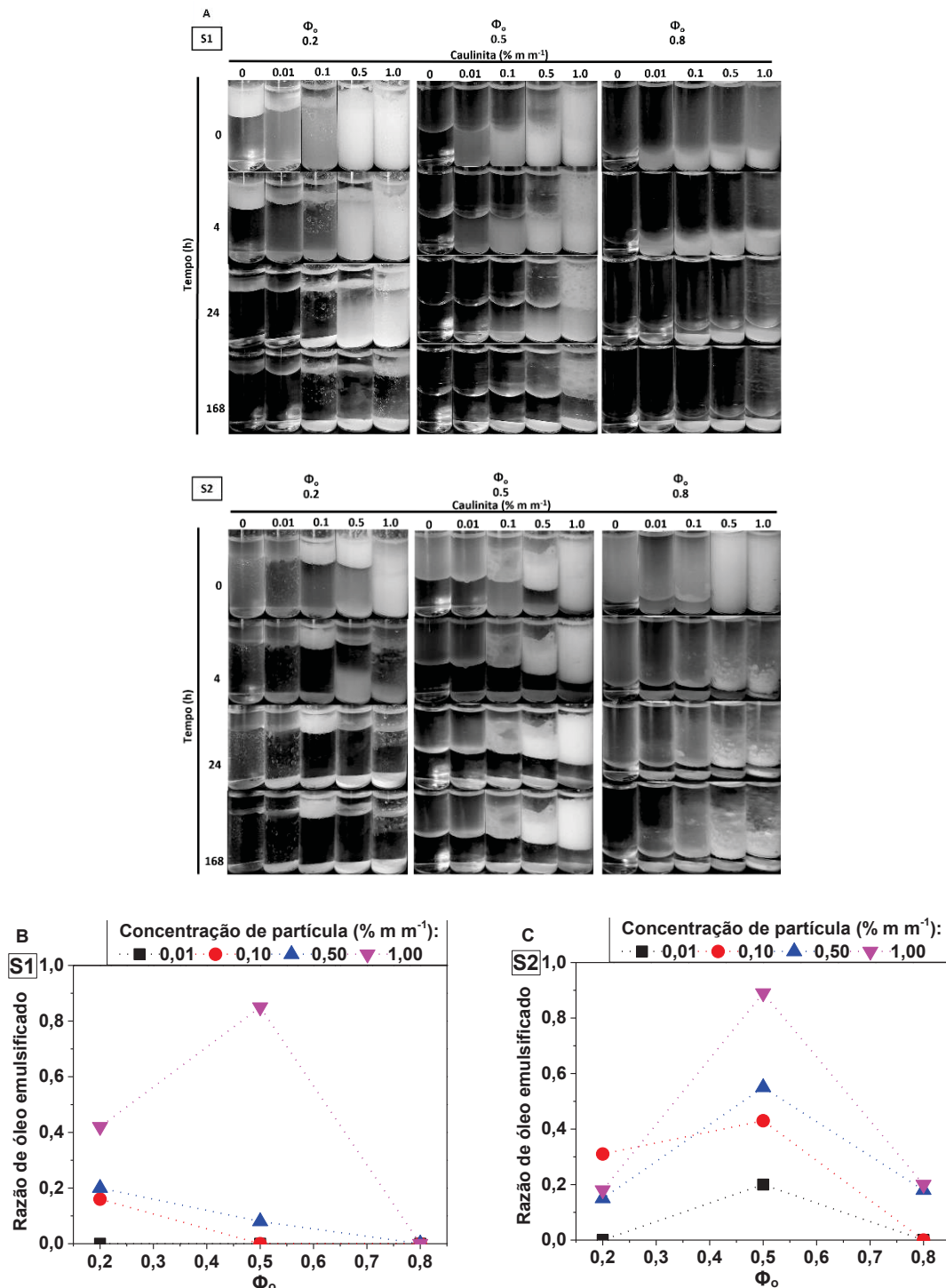
As amostras S1 e S2 emulsionadas por agitação com vórtex foram estáveis apenas na Φ_o 0,5 e com concentração de caulinita acima de 0,5% m m⁻¹ (Fig. 13). Porém destaca-se que foi possível produzir emulsões de Pickering utilizando o método de agitação por vórtex, o qual é considerado de maior interesse para uma posterior etapa de escalonamento industrial, utilizando processos mais baratos e viáveis em larga escala. Para avaliar e comparar as emulsões, a razão emulsiva (Φ_o) foi plotada *versus* a razão de óleo emulsionado (Fig. 14). Maiores proporções de óleo emulsionado foram observados conforme o aumento na concentração de partículas em todas as emulsões.

As emulsões S1 a 1,0% m m⁻¹ de caulinita e Φ_o 0,2 e 0,5 exibiram razões de cerca de 0,46 e 0,55, respectivamente, provavelmente devido à molhabilidade das partículas na fase hidrofílica, conforme indicado pelos resultados do ângulo de contato (Fig. 10C) (LIU et al., 2015; SILVA et al., 2018). A 0,5% m m⁻¹ de caulinita, o óleo emulsionado em diferentes frações de óleo ficou próximo ao valor médio de 0,30 (0,25 - 0,35). Em baixas concentrações de caulinita, a fase oleosa foi apenas parcialmente emulsificada devido à concentração insuficiente de partículas na interface, promovendo o recobrimento parcial das gotículas, como previamente encontrado por Silva et al. (2018).

As emulsões S2 apresentaram valores de razão de óleo emulsionado superiores a S1, principalmente em Φ_o 0,2 e 0,5. Em Φ_o 0,2, o valor aumentou de 0,57 para 0,68 à medida que a concentração de partículas aumentou, indicando que a adição de ácido oleico influencia positivamente no volume emulsionado. A interação do ácido oleico com as superfícies de argilominerais por adsorção física é otimizada em ambientes ácidos (QUAST, 2016), o que corresponde à condição ácida observada nas emulsões logo após a emulsificação, por meio da aferição potenciométrica do pH. Os valores de pH de todas as amostras variaram entre 4,0 e 5,5, sendo considerados

compatíveis com o pH fisiológico da pele, o qual situa-se entre 5,5 e 6,5, variando conforme região anatômica da pele.

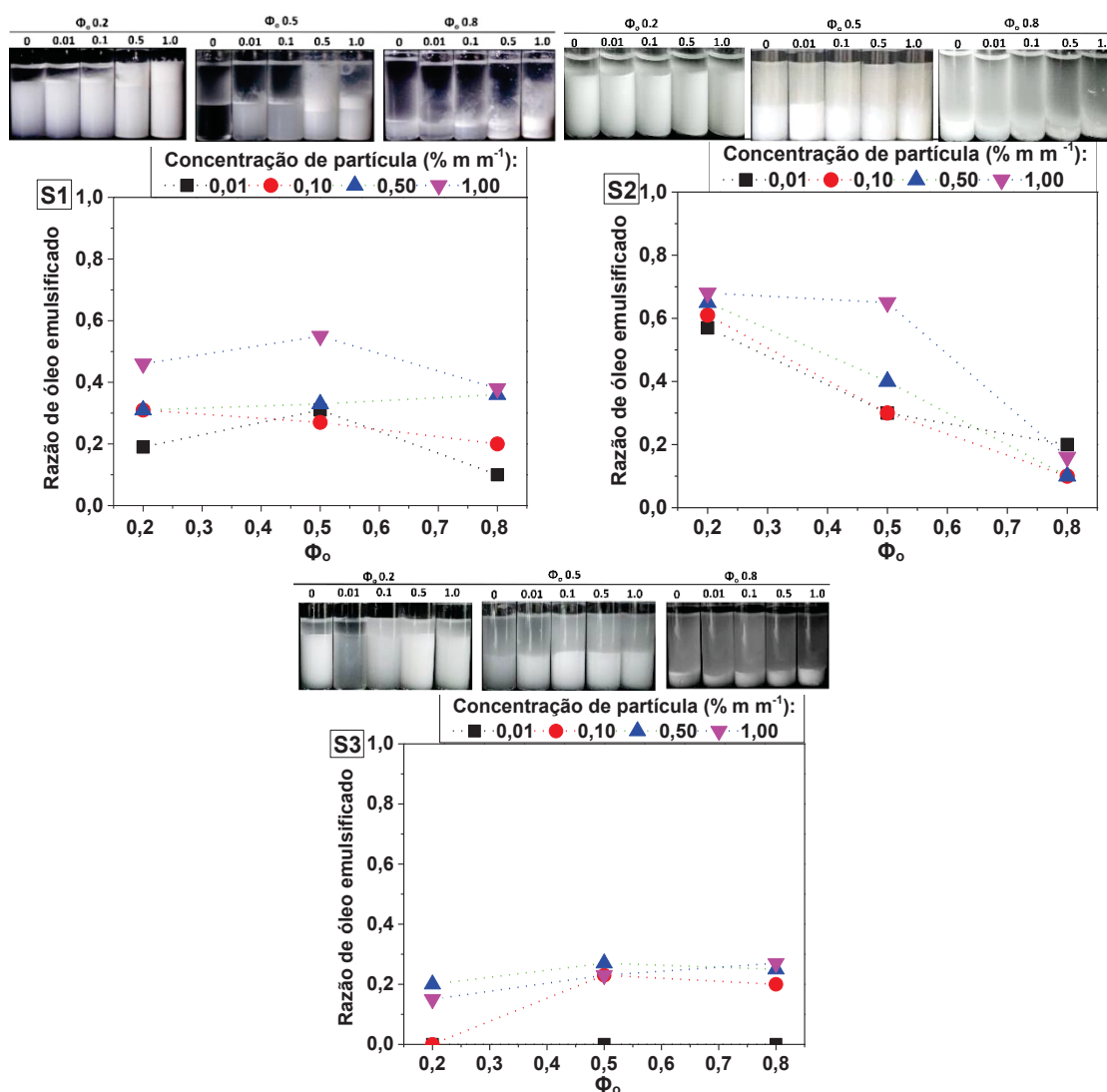
FIGURA 13 - Imagens das emulsões S1 e S2 às 0 h, 4 h, 24 h e 168 h, com variação nas razões emulsivas (Φ_o) e concentração de caulinita. Emulsões: S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura (acima) e S2 - caulinita, ácido oleico a 0,5% $m\ m^{-1}$, óleo mineral e água ultrapura (abaixo) (A). Razão de óleo emulsionado *versus* razão emulsiva (Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8) das emulsões S1 (B) e S2 (C). Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por vórtex.



FONTE: O autor (2022).

As menores razões de óleo emulsionado ocorreram com as emulsões S3, provavelmente devido ao efeito de dessorção do ácido oleico associado à sonicação. No entanto, esses valores foram substancialmente aumentados quando S3 foi agitado por vórtex, especialmente em 0,5% e 1,0% $m\ m^{-1}$ de caulinita-ol, em todas as Φ_o testadas (Fig. 12).

FIGURA 14 - Razão de óleo emulsificado *versus* razão emulsiva (Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8) das emulsões S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura (esquerda), S2 - caulinita, ácido oleico 0,5% $m\ m^{-1}$, óleo mineral e água ultrapura (direita) e S3 - caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura (abaixo), 24 h após a emulsificação. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.

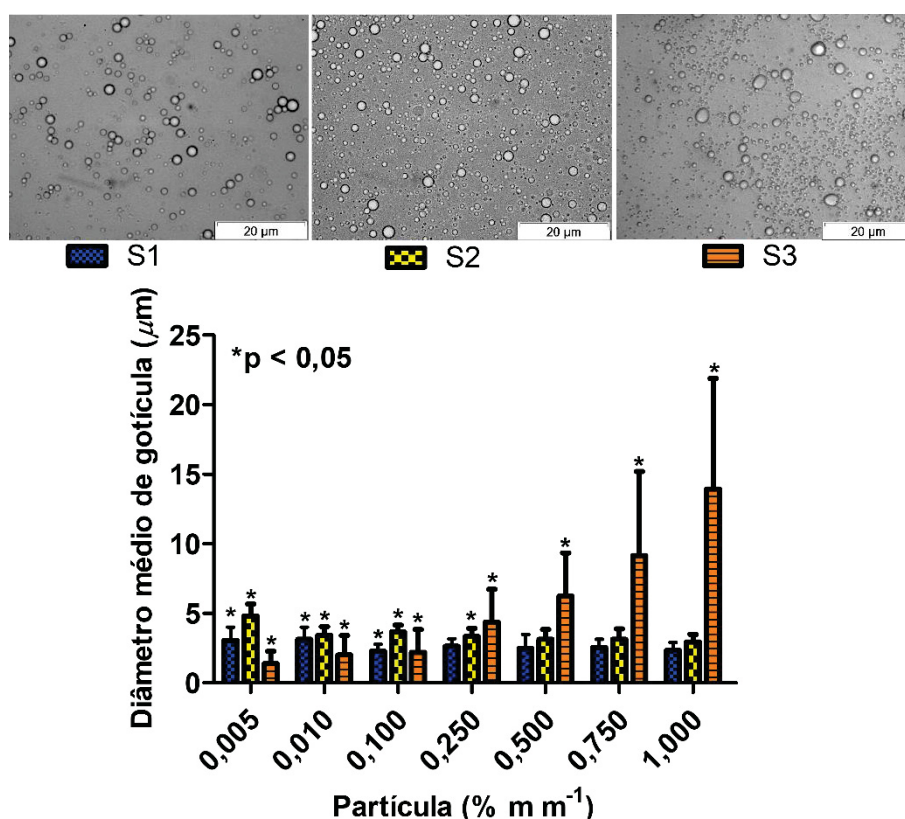


FONTE: O autor (2022).

Estudos detalhados foram realizados para avaliar a formação de gotículas e os aspectos da interface da emulsão. O diâmetro médio das gotículas (Fig. 15) em

relação ao aumento da concentração de partículas nas emulsões variou significativamente entre as séries de acordo com o teste de variância ANOVA ($p < 0,05$).

FIGURA 15 - Diâmetro médio de gotícula *versus* concentração de partículas após 1h de emulsificação na Φ_0 0,5. Emulsões: S1 - caulinita, óleo mineral e água ultrapura, S2 - caulinita, ácido oleico 0,5% $m\ m^{-1}$, óleo mineral e água ultrapura e S3 - caulinita-ol, óleo mineral e água ultrapura. As barras de desvio padrão estão acima das colunas. As imagens microscópicas referem-se a caulinita e caulinita-ol a 0,25% $m\ m^{-1}$ e ampliação de 1000x. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.



FONTE: O autor (2022).

A emulsão S1 apresentou diâmetros de gotículas no intervalo entre 2,3 μm e 3,1 μm , porém após adição de 0,1% $m\ m^{-1}$ de caulinita, as gotículas apresentaram diâmetros próximos a 2,3 μm . O aumento da concentração de caulinita (fração em massa) tendeu a diminuir o tamanho das gotas nas emulsões S1 e S2.

Emulsões preparadas sem caulinita, usando apenas ácido oleico como estabilizante em várias concentrações em $m\ m^{-1}$ (0,5%; 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10,0%) apresentaram diâmetros médios de gotículas entre 2,2 μm e 3,0 μm . Como o ácido oleico a 0,5% apresentou um baixo valor em diâmetro, semelhante em relação às demais concentrações avaliadas, a emulsão S2 foi preparada com ácido oleico na

concentração fixa de 0,5% m m^{-1} . A pequena adição deste tensoativo não iônico foi suficiente para estabilizar as emulsões, como também relatado por outros estudos utilizando o tensoativo Span-80 (NALLAMILI; BASAVARAJ, 2017; SONG et al., 2018).

A emulsão S2 apresentou diâmetros entre 3,0 μm e 4,8 μm . Os maiores diâmetros de gotículas em S2 em comparação com S1 podem ser explicados pela presença do ácido oleico na interface da emulsão e, portanto, um mecanismo diferente na formação e estabilização de gotículas. Na emulsão S2, com adição de caulinita a 0,010% m m^{-1} , observou-se queda significativa no tamanho das gotas; porém com a adição de caulinita a 0,500% m m^{-1} não houve diferença estatística entre os diâmetros das gotículas, de acordo com ANOVA. Embora a análise estatística tenha indicado uma variação significativa no diâmetro das gotículas com a concentração de caulinita 0,250% m m^{-1} em S2, este valor ficou muito próximo aos demais com concentrações crescentes de partícula, como observado em S1. Este fato indica que a concentração ideal de caulinita para estabilização das emulsões varia em torno de 0,25% a 0,50% m m^{-1} .

Ao contrário de S1 e S2, o tamanho das gotículas nas emulsões S3 aumentou com o aumento da concentração de caulinita-ol. Isso indica que o aumento de ácido oleico desorvido da superfície da partícula, promovido pelo ultrassom utilizado na emulsificação, resultou em maior presença de ácido oleico livre na interface óleo-água, com a cadeia carbônica na fase interna. O diâmetro médio das gotículas ficou entre 1,4 μm e 13,9 μm , com diferença estatística para todas as concentrações de caulinita-ol, segundo análise de variância ANOVA seguida de teste pós-hoc de Tukey ($p < 0,05$).

Como esperado, o uso de agitação por vórtex em S3 resultou em gotículas maiores (cerca de 50 vezes maiores do que com uso de ultrassom). A alta energia promovida pela sonicação contribuiu para diminuir o diâmetro das gotículas, diferentemente do caso das gotículas obtidas por vórtex em S3, que variaram entre 56 μm e 202 μm , apresentando aspecto polidisperso (Fig. 12). De acordo com a análise de variância ANOVA ($p < 0,05$), o diâmetro das gotículas apresentou diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de partículas utilizadas. Para as emulsões sonicadas S1 e S2, na concentração de caulinita a 0,25% m m^{-1} , não houve variação estatística significativa no diâmetro das gotículas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), de acordo com os resultados obtidos.

3.4.5.1 Microscopias confocal de varredura a laser e transmissão eletrônica criogênica (Crio-MET)

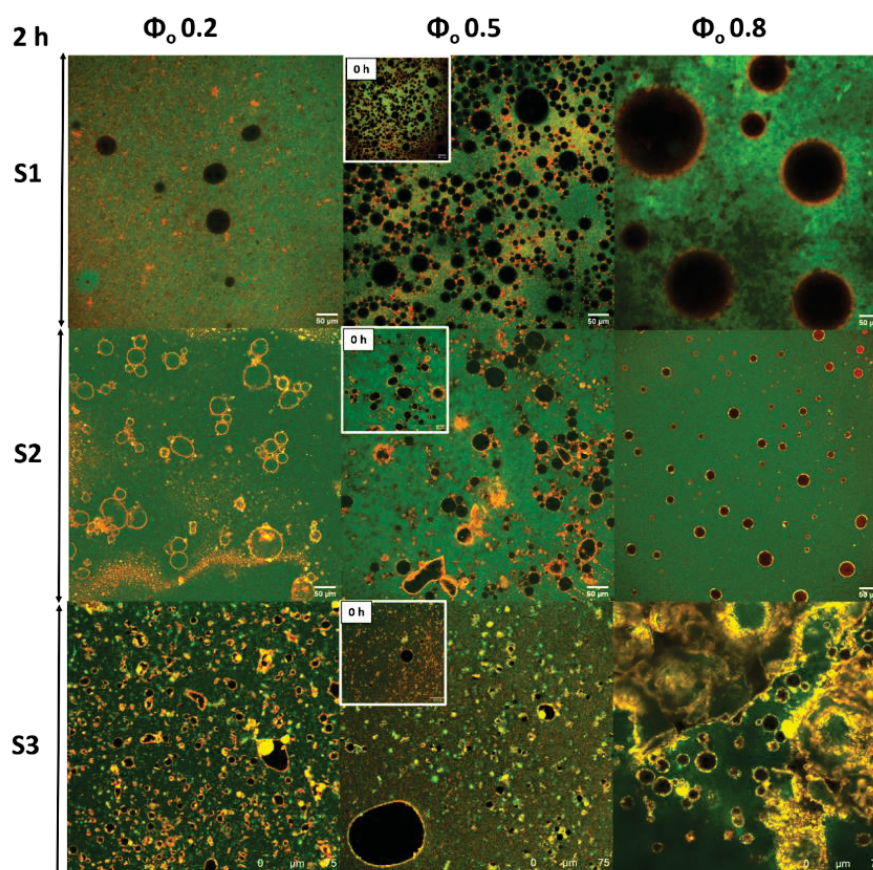
Análises de microscopia confocal de fluorescência foram realizadas para descrever o mecanismo de interação entre ácido oleico e caulinita na interface e discutir sua capacidade de estabilizar emulsões óleo-água. As imagens revelaram gotículas duas horas após a emulsificação (Fig. 16), que permaneceram com aparência semelhante a partir da hora zero da emulsificação. No entanto, cada sistema emulsivo apresentou diferentes aspectos, diâmetros e morfologia. Houve um pronunciado efeito Pickering causado pela caulinita nas emulsões S1, S2 e caulinita-ol em S3. De acordo com as imagens macroscópicas (Fig.11), o sinergismo entre ácido oleico e caulinita *in situ* auxiliou na formação de emulsões estáveis, com maior fração de óleo emulsionado ao adicionar ácido oleico. Como o equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) do ácido oleico é próximo a 1,0, este é muito mais solúvel na fase oleosa (PASQUALI; TAUROZZI; BREGNI, 2008). Aparentemente, a distribuição do ácido oleico na fase oleosa expôs os grupos carboxílicos ao meio aquoso, induzindo a adsorção da caulinita na interface das gotículas.

Sem caulinita (0%), o ácido oleico foi o responsável pela emulsificação, conforme interface observada por microscopia confocal. A autoemulsificação do óleo de castanha do Brasil na ausência de caulinita, que contém ácidos graxos não esterificados (ácido oleico) e tocoferóis, frações de esteróis e fosfolipídios, também foi relatada anteriormente. No entanto, a auto-emulsificação e a estabilidade obtidas com óleo de castanha-do-brasil isolado ou com ácido oleico neste estudo foi sempre inferior às amostras contendo caulinita (SILVA et al., 2018). Isso sugere que a presença de alguma fração de ácido graxo é um fator determinante para a formação da emulsão.

O método de agitação das emulsões teve um efeito significativo no tipo e formato das gotículas formadas na presença de ácido oleico. Nas emulsões S2 e S3, a sonicação deformou as gotículas, enquanto na caulinita-ol aplicada na emulsão S3 provavelmente ocorreu a dessorção do ácido oleico da superfície das partículas. Além disso, tanto a sonicação quanto a agitação mecânica por vórtex promovem formação de gotículas.

Fato interessante foi observado nas gotículas em S3, quando agitadas por vórtice estas tendem a agregar, formando grandes gotículas e aglomerados logo após a emulsificação e permanecendo com a mesma aparência nas próximas horas de avaliação microscópica (Fig. 17). Esta membrana apresentou-se reativa e deformável, provavelmente gerando algum fenômeno de gelificação, adicionando resistência à coalescência das gotas e melhorando a estabilidade da emulsão S3. Os menores valores de tensão interfacial nesta emulsão, de acordo com a tensão superficial cinética (Fig. 10D), também podem explicar esse comportamento das gotículas.

FIGURA 16 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões: S1 - caulinita 1,0%, óleo mineral e água ultrapura, S2 - caulinita 1,0% m^{-1} , ácido oleico 0,5% m^{-1} , óleo mineral e água ultrapura e S3 - caulinita-ol 1,0% m^{-1} , óleo mineral e água ultrapura, nas Φ_0 0,2, 0,5 e 0,8, 2 h após a emulsificação. Imagens de emulsões na Φ_0 0,5 em 0 h também são demonstradas para comparação. Fluoresceína (5 ppm) na fase aquosa foi observada em verde e rodamina (5 ppm) em vermelho para caulinita. Os valores de fluorescência foram mesclados e observados sob ampliação objetiva de 200x. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.

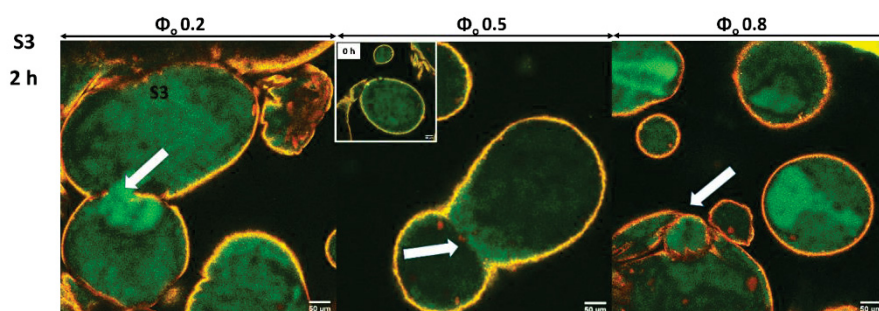


FONTE: O autor (2022).

Além disso, as emulsões sonicadas S1, S2 e S3 eram do tipo óleo-em-água em todas as razões de óleo analisadas: 0,2, 0,5 e mesmo em Φ_0 0,8; apesar da fase

oleosa ter maior concentração; conforme imagens de microscopia confocal (Fig. 16). A caulinita apresenta afinidade com ambientes hidrofílicos, como confirmado pela medição do ângulo de contato (Fig. 10C), explicando sua presença na interface e na fase contínua. As emulsões preparadas com caulinita-ol quando emulsificadas por vórtex eram do tipo água-em-óleo em todas as Φ_o testadas (Fig. 17), exceto em caulinita-ol a 0,005% e 0,010%, concentrações que resultaram em emulsões óleo-em-água. A alteração da molhabilidade da caulinita-ol promoveu sua presença na interface e na fase oleosa contínua quando a emulsificação foi realizada por vórtex, ao contrário do observado nas emulsões agitadas por ultrassom.

FIGURA 17 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões S3 - caulinita-ol 1,0% m m⁻¹, óleo mineral e água ultrapura, nas Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8, 2 h após a emulsificação. Imagens de emulsões na Φ_o 0,5 em 0 h também foram demonstradas como comparação. Fluoresceína (5 ppm) na fase aquosa foi observada em verde e rodamina (5 ppm) em vermelho para caulinita. Os valores de fluorescência foram mesclados e observados sob ampliação objetiva de 200x. Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por vórtex.



Nota: As setas indicam as membranas reativas e deformadas.

FONTE: O autor (2022).

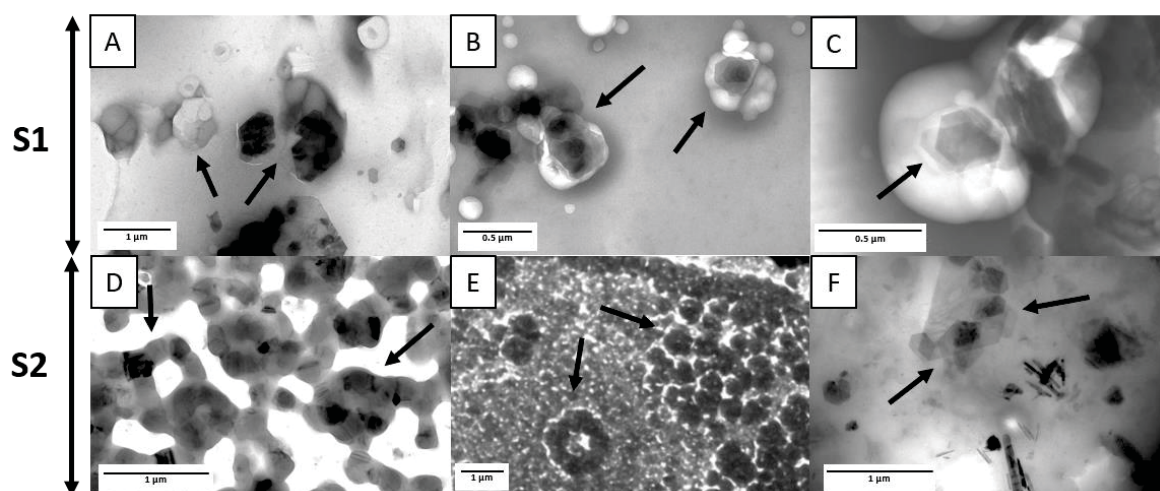
Alguns estudos descreveram a inversão de fases de emulsões com surfactantes. Nallamilli et al. (2017) descreveram a inversão de o/a para a/o em emulsões Φ_o 0,5 compostas por água, decano, caulinita e Span-80. Concentrações de Span-80 até 1,7% promoveram essa inversão e os autores explicaram esse efeito pela adsorção competitiva do excesso de surfactante não adsorvido. Silva et al. (2018) observaram inversão de fase em Φ_o 0,25 e Φ_o 0,8 em emulsões formadas por óleo de castanha do Brasil, caulinita e água. Segundo os autores, a inversão de fases ocorreu após a rápida separação de fases inicial devido à formação de creme, onde as partículas migraram da fase água para a fase oleosa, resultando na estabilização da quantidade de água remanescente na fase oleosa contínua. Song et al. (2018) propuseram um mecanismo para a formação de sistemas de emulsão contendo

nanopartículas de hidroxiapatita, Span-80 e poli (ácido L-láctico). Parte do surfactante é adsorvido na superfície da partícula, alterando sua molhabilidade, e outra porção do surfactante é distribuída na interface óleo-água, reduzindo a tensão interfacial.

No entanto, S2 (Fig. 16) e as emulsões sem partícula não sofreram inversão de fase e, como S1, formaram emulsões óleo-em-água em todos os valores de Φ_o testados, embora o ácido oleico seja um estabilizante com menor EHL. A adição de ácido oleico a 0,5% m m⁻¹ em S2 e na amostra controle (0% de partícula) não resultou em inversão de fase e o tipo de emulsão foi determinado pela molhabilidade da caulinita, que foi modificada pela adsorção com ácido oleico em S3. Algumas análises adicionais foram realizadas por microscopia confocal com ácido oleico a 2,5% m m⁻¹ em S2 com e sem adição de caulinita, resultando nas mesmas emulsões óleo-água (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; SILVA et al., 2018; WANG et al., 2010).

Imagens de Crio-MET (Fig. 18A, Fig. 18B, Fig. 18C) revelaram o recobrimento parcial das gotículas com partículas de caulinita (lamelas indicadas por setas), sobrepostas na emulsão S1. Na emulsão S2, havia uma rede contínua envolvendo as gotículas com partículas de caulinita (Fig. 18D, Fig. 18E). Após 125 °C, as gotículas não eram mais visíveis, provavelmente devido à degradação do sistema emulsivo (Fig. 18F), onde apenas partículas em lamelas e óleo foram observados.

FIGURA 18 - Imagens Crio-MET das emulsões S1 (acima) e S2 (abaixo) após 24 h de emulsificação com caulinita a 1,0% m m⁻¹ na Φ_o 0,5. As imagens da emulsão S1 foram obtidas a 110°C com as ampliações: A (5 kx), B (10 kx) e C (15 kx). As imagens da emulsão S2 foram obtidas em diferentes temperaturas e ampliações: D (-110 °C e 8 kx), E (125 °C, 1 kx) e F (150 °C, 8kx). Todos os resultados referem-se às emulsões agitadas por ultrassom.



Nota: As setas indicam as partículas de caulinita.

FONTE: O autor (2022).

Além disso, as imagens microscópicas de fluorescência confocal e Crio-MET indicaram que o ácido oleico interage com a interface óleo-água junto com a caulinita, provavelmente por ligações de hidrogênio e atração eletrostática com a superfície da caulinita, consequentemente resultando no efeito Pickering. Este mecanismo pode explicar os maiores diâmetros de gotículas em emulsões S2 do que S1 (Fig. 15). Por sua vez, em relação à emulsão S3 agitada por vórtex, a mudança no tipo de emulsão, os maiores diâmetros e aspecto reativo e deformável da membrana das gotículas podem ser explicados pela interação das cadeias hidrocarbônicas do ácido oleico com a fase oleosa da emulsão (LIU et al., 2019; REN et al., 2020). Estas propostas estão de acordo com relatos anteriores da literatura sobre sistemas emulsivos semelhantes (SILVA et al., 2018), mas acredita-se que o aumento no volume emulsionado e na estabilidade das emulsões preparadas com caulinita e ácido oleico deve-se à modificação da molhabilidade das partículas, e não à adsorção competitiva de ácidos graxos na interface (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017). Este mecanismo sinérgico de interação e cooperação do ácido oleico e da caulinita na interface óleo-água pode modificar a molhabilidade das partículas e melhorar a estabilidade das emulsões, por efeitos como formação de emulsão, impedimento estérico, depleção e gelificação.

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observa-se sinergismo entre caulinita e ácido oleico nos sistemas óleo-água produzidos por adição *in situ* ou por adsorção prévia de ácido oleico na superfície da caulinita. Essas emulsões foram mais estáveis que as emulsões preparadas somente com caulinita, possuindo maiores volume emulsificado e razão de óleo emulsionado. A ação das partículas e ácido graxo promoveu uma diminuição da tensão interfacial, gerando emulsões óleo-água após a sonicação, com baixos diâmetros de gotículas.

Emulsões instáveis foram obtidas com a partícula hidrofobizada (caulinita-ol), fato atribuído à dessorção do ácido carboxílico da superfície da caulinita, promovido por sonicação. Quando a agitação por ultrassom foi substituída por agitação em vórtex, houve um aumento no volume emulsionado e na quantidade de óleo emulsificado, formando-se emulsões do tipo água-em-óleo. O diâmetro médio destas gotículas foi cerca de 50 vezes superior ao diâmetro de gotículas das emulsões sonicadas, apresentando distribuição polidispersa. A membrana destas gotículas apresentou-se reativa e deformável, provavelmente gerando alguma gelificação que aumentou a resistência à coalescência das gotículas e otimizou o volume emulsionado e a estabilidade da emulsão.

Sugere-se que o mecanismo de estabilização das emulsões aqui analisadas está relacionado com a formação de emulsão, efeito Pickering, depleção e efeito de gelificação. A interação do ácido oleico com a caulinita *in situ* na interface óleo-água ocorreu durante a formação das gotículas por ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, alterando a molhabilidade das partículas e melhorando o volume emulsionado e a estabilidade das emulsões.

4 CAPÍTULO 2 – CAULINITA E TALCO NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ANIDRAS E ÓLEO-ÓLEO

4.1 MATERIAIS

Utilizou-se a mesma amostra de caulinita aplicada nas emulsões óleo-água descritas no capítulo 1, após purificação por elutriação, para a estabilização das emulsões anidras e óleo-óleo (o/o) deste presente capítulo. O Talco foi obtido do fabricante Talmag (SP). Água ultrapura foi obtida a partir do sistema Milli-Q (Millipore) para preparo de amostras em análises de caracterização. Os solventes utilizados no preparo das emulsões: glicerina (densidade $1,260 \text{ g cm}^{-3}$ e viscosidade a 25°C de $0,42 \text{ Pa.s}$), óleo de castor ou mamona (densidade $0,910 \text{ g cm}^{-3}$ e viscosidade a 25°C de $0,39 \text{ Pa.s}$), óleo mineral (densidade $0,820 \text{ g cm}^{-3}$ e viscosidade a 25°C de $0,11 \text{ Pa.s}$) e óleo de silicone (densidade $0,980 \text{ g cm}^{-3}$ e viscosidade a 25°C de $0,21 \text{ Pa.s}$) foram obtidos do fabricante Labsynth e o reagente rodamina do fabricante Sigma Chemical Co., para análises de microscopia confocal a laser.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) e determinação do Potencial zeta (PZ) foram realizados para a caracterização da caulinita, talco e solventes utilizados no preparo das emulsões anidras e o/o, conforme descrição presente no capítulo 3.2. Somente para as análises de ângulo de contato ocorreram adaptações da técnica descrita em 3.2.5, conforme metodologia relatada a seguir (4.2.1).

4.2.1 Análise de ângulo de contato

As análises de ângulo de contato aparente (AC) foram realizadas em um tensiômetro Dataphysics Oca Plus a 25 °C, com auxílio de uma seringa Hamilton de 500 µL (Bonaduz, Switzerland) e uma agulha com diâmetro de 0,91 mm. Para determinação do AC aparente, caulinita e talco foram secos separadamente em estufa a 40 °C/24 h e pastilhados individualmente com auxílio de uma prensa em torno de 200mg de pó e 2,5 toneladas de compactação durante 1 minuto. O AC aparente foi determinado pelo método da gota sêssil.

Todas as medições foram obtidas por meio de imagens captadas logo após a deposição de 3 µL de: água ultrapura, glicerina, óleo de castor e óleo de silicone sobre a superfície das pastilhas de caulinita ou talco, a fim de avaliar a interação das partículas com líquidos de diferentes polaridades, utilizados no preparo das emulsões anidras e o/o (exceto a água). As determinações dos AC aparentes foram realizadas com um software SCA 20 DATAPHYSICS (Filderstadt, Alemanha). Cada valor de AC aparente foi a média de pelo menos 4 gotas de líquido por amostra, com desvio padrão máximo estimado em $\pm 3^\circ$.

4.3 EMULSÕES ANIDRAS E ÓLEO-ÓLEO (O/O)

4.3.1 Pré-formulação

Foram realizados testes com diferentes solventes para avaliar a formação de emulsões anidras e óleo-óleo sem e com a presença de partículas sólidas, sendo associados os seguintes solventes na Φ 0,5: 1) óleo de castor- glicerina, 2) óleo mineral-glicerina, 3) óleo de silicone-glicerina, 4) óleo de castor-óleo de silicone, 5) óleo de castor-óleo mineral e 6) óleo mineral-óleo de silicone. Os sistemas anidros seriam os descritos em 1, 2 e 3, nos quais uma fase é composta por um óleo e a outra por um solvente diferente da água; neste caso a glicerina foi o solvente de escolha. Os sistemas 4, 5 e 6 seriam as emulsões o/o, com a presença de dois óleos associados em cada amostra. Os sistemas emulsivos 1 a 6 também foram testados com a adição de 4% m m⁻¹ de caulinita ou talco, separadamente.

Para o preparo das emulsões foram testados diferentes parâmetros: a) tipo de agitação: em ultrassom a 20% de amplitude (Sonics Vibra Cell, SM0220, Misonix, Nova Iorque, EUA) ou agitação mecânica em vórtex; b) amplitude de sonicação em 20%, 25% ou 30%, por meio de ultrassom; c) tempo de agitação e ordem de adição dos solventes: 30 segundos a 2 minutos para a pré-dispersão das partículas a 4,0% m m⁻¹ nos solventes utilizados nos sistemas emulsivos e 1 a 3 minutos para emulsificação, variando a ordem dos dois solventes em cada sistema emulsivo (1 a 6, descritos acima). Nas condições avaliadas e aspectos macroscópicos observados, padronizou-se a agitação por sonicação com uso de ultrassom por sonda a 30% de amplitude e se determinou o tempo de pré-dispersão das partículas em 1 minuto e 15 segundos e o tempo para emulsificação em 2 minutos. Para cada sistema emulsivo padronizou-se a ordem de adição dos solventes.

Todos os sistemas descritos (1 a 6, sem e com adição de caulinita ou talco) foram avaliados com relação aos aspectos macroscópicos nos tempos: 0 (zero hora) e após 4 h, 24 h e 168 h. Foi avaliado o diâmetro médio de gotículas com registro de imagens microscópicas das emulsões após 1 h de preparo, com uso de um microscópio óptico Bioval. As imagens microscópicas foram obtidas com aumento de 100x ou 400x (conforme sistema emulsivo) e analisadas medindo-se diâmetros de 100 gotas de cada amostra com o software Image J. A partir dessas medidas, determinou-se o diâmetro médio e desvio padrão das amostras.

A partir destas avaliações macroscópicas e microscópicas, definiu-se por dar sequência aos estudos relacionados às emulsões com maior volume emulsionado. Foram escolhidos os sistemas emulsivos: 1) óleo de castor- glicerina; 3) óleo de silicone-glicerina, 4) óleo de castor-óleo de silicone.

4.3.2 Sistemas emulsivos e preparo das emulsões anidras e o/o

Com o objetivo de verificar o papel da caulinita e talco, separadamente, na formação de emulsões anidras/o e o/o, foram preparadas emulsões (Tabela 5): 1) anidra com óleo de castor-glicerina (Cast-Glic); 2) anidra com óleo de silicone-glicerina (Sil-Glic) e 3) o/o com óleo de castor-óleo de silicone (Cast-Sil). Para isso foram utilizadas quatro concentrações diferentes de caulinita ou talco, separadamente, sendo: 1%, 2%, 3% e 4% m m^{-1} . Todas as emulsões foram preparadas nas razões emulsivas (Φ_o) Φ_o 0,2 (20% fase 1 e 80% fase 2); Φ_o 0,5 (50% fase 1 e 50% fase 2) e Φ_o 0,8 (80% fase 1 e 20% fase 2).

TABELA 5 - Razão emulsiva (Φ_o) e concentração de partículas e solventes nas emulsões anidras e o/o.

Φ_o	Partículas (Caulinita ou Talco) (%m m^{-1})	Glicerina (%m m^{-1})	Óleo de Castor (%m m^{-1})	Óleo de silicone (%m m^{-1})
Emulsão anidra óleo de castor-glicerina (Cast-Glic)				
0,2	0; 1; 2; 3; 4	80	20	-
0,5	0; 1; 2; 3; 4	50	50	-
0,8	0; 1; 2; 3; 4	20	80	-
Emulsão anidra óleo de silicone-glicerina (Sil-Glic)				
0,2	0; 1; 2; 3; 4	80	-	20
0,5	0; 1; 2; 3; 4	50	-	50
0,8	0; 1; 2; 3; 4	20	-	80
Emulsão o/o óleo de castor-óleo de silicone (Cast-Sil)				
0,2	0; 1; 2; 3; 4	-	20	80
0,5	0; 1; 2; 3; 4	-	50	50
0,8	0; 1; 2; 3; 4	-	80	20

NOTA: Na emulsão o/o Cast-Sil contendo caulinita foram também testadas concentrações de 0,25 e 0,50 % m m^{-1} de partícula.

FONTE: O autor (2022).

Para o preparo das emulsões anidras foi pesado primeiramente a glicerina (conforme testes em 4.3.1 pré-formulação) e as partículas de talco ou caulinita, separadamente. As partículas foram dispersas separadamente em glicerina, com agitação por meio de ultrassom (Sonics Vibra Cell, SM0220, Misonix, Nova Iorque, EUA) a 30% de amplitude durante um minuto e quinze segundos; tempo padronizado para a máxima dispersão visual das partículas nos solventes. Na sequência os óleos de castor ou silicone foram adicionados (conforme o sistema emulsivo) e as amostras foram agitadas com uso do ultrassom a 30% de amplitude durante 2 minutos.

No preparo das emulsões o/o foi pesado primeiramente o óleo de silicone (conforme testes em 4.3.1 pré-formulação) e em seguida as partículas de talco ou caulinita, previamente pesadas, foram dispersas separadamente em óleo de silicone, com agitação por meio de ultrassom (Sonics Vibra Cell, SM0220, Misonix, Nova Iorque, EUA) a 30% de amplitude durante um minuto e quinze segundos. Na sequência o óleo de castor foi adicionado e as amostras foram agitadas com uso do ultrassom a 30% de amplitude durante 2 minutos.

Nestas emulsões o/o com adição de caulinita as concentrações de 0,25% e 0,50% m m⁻¹ também foram testadas nas Φ_0 0,2; 0,5 e 0,8, para maior detalhamento deste sistema emulsivo, que se mostrou de maior interesse devido aos resultados preliminares macroscópicos e microscópicos discutidos a seguir, na seção 4.4 resultados e discussão.

4.3.3 Avaliação macroscópica e microscópica das emulsões e estabilidade

As imagens dos tubos contendo as emulsões anidras e o/o foram registradas imediatamente após o preparo 0 h (zero hora) e após 4, 24 e 168 h e 30 dias. Imagens adicionais foram realizadas em tempos superiores a 30 dias, conforme o comportamento e estabilidade das emulsões. Para todas os sistemas, a razão de óleo emulsionado ((altura de óleo em 24 h após emulsificação – altura de óleo inicial pré-agitação)/altura total da emulsão)) e o volume emulsificado (altura emulsionada/altura total da emulsão) foram medidos digitalmente usando o software Image J, comparando o tempo 0 h e 24 h após a emulsificação. Os volumes emulsificados podem variar de 0 a 1,00, e as razões de óleo emulsificado podem variar conforme a razão emulsiva, indicando a estabilidade quanto à cremagem ou sedimentação. Nos sistemas anidros os óleos de castor ou silicone foram relacionados à razão de óleo

emulsionado; no sistema o/o, o óleo de castor foi relacionado à razão de óleo emulsionado.

Para avaliar o tamanho das gotículas da emulsão e a influência da concentração de caulinita ou talco, imagens de microscopia óptica foram obtidas com um microscópio Bioval. As emulsões foram avaliadas microscopicamente na Φ_0 0,5 com as concentrações de partículas utilizadas nas emulsões: 0%, 1%, 2%, 3% e 4% $m\ m^{-1}$, 1 h após a emulsificação. As imagens microscópicas foram obtidas com aumento de 100x ou 400x (conforme sistema emulsivo) e analisadas medindo-se diâmetros de 100 gotas de cada amostra com o software Image J.

4.3.4 Microscopia confocal de varredura a laser

O efeito Pickering e o tipo de emulsão foram determinados por imagens de microscopia confocal de varredura a laser (CLMS) usando microscópios invertidos (Leica SP5 AOBS e Nikon Ti A1RSiMP) equipados com objetivas de 20 $\times$ e um laser de HeNe em 568 – 625 nm (rodamina). O programa Nis Elements Advanced Research 4.20 foi utilizado para visualizar as imagens. Todas as emulsões foram analisadas com caulinita ou talco a 0% e 4% $m\ m^{-1}$, na Φ_0 0,5; exceto a emulsão óleo de castor-glicerina sem partículas, a qual não apresentou autoemulsificação. As partículas de caulinita ou talco foram marcadas com 5 ppm de rodamina (relacionada à massa da emulsão), conforme relatado anteriormente (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; KHAN et al., 2012) e dispersas em glicerina nas emulsões anidras ou óleo de silicone nas emulsões o/o. Após as amostras foram agitadas em ultrassom a 30% de amplitude durante um minuto e quinze segundos e deixadas em repouso durante no mínimo 24 h. Na sequência os óleos de castor ou silicone foram adicionados (conforme o sistema emulsivo) e as amostras foram agitadas com uso do ultrassom a 30% de amplitude durante 2 minutos. Após a formação das emulsões, apenas a região emulsificada foi colocada em uma câmara de 35 x 10 mm (Cellview™) e analisada nos tempos de 2 h e 24 h após a emulsificação.

As emulsões contendo óleo de castor-óleo de silicone estabilizadas por caulinita também foram avaliadas nas concentrações de partícula de 0%, 0,25%, 2% e 4% $m\ m^{-1}$, nas Φ_0 0,2, 0,5 e 0,8 e tempos de 2 h e 24 h após a emulsificação.

4.3.5 Teste de inclinação (*tilt test*) e Reologia

O teste de inclinação foi realizado inclinando o tubo contendo a emulsão a ser avaliada em 45° e observando, macroscopicamente, o fluxo da amostra. Experimentos reológicos foram realizados em um reômetro TA Instruments HR10 para avaliar o comportamento de deformação e fluxo das emulsões anidras e o/o. As emulsões foram avaliadas por testes cone-placa (diâmetro do cone: 40 mm; ângulo do cone: 2°), com gap de 0,3 µm, a 25 °C ± 2 °C, em tempos variáveis de 24h, 6 e 8 meses após emulsificação, conforme as amostras selecionadas. A análise foi realizada com o programa TRIOS TA Instruments.

Curvas de amplitude foram realizadas nas condições experimentais de frequência 0,1 Hz e intervalo de estresse de 1×10^{-3} Pa a 20,0 Pa. O comportamento dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') foram observados em todas as emulsões anidras e o/o na Φ_0 0,5 e concentração de partículas a 4% m/m. Curvas de frequência foram realizadas no regime viscoelástico linear das amostras (tensão de 1×10^{-2} Pa), usando o intervalo de frequência de 50 Hz a 0,001 Hz. Concentrações de caulinita a 0%, 0,25%, 0,50%, 1,00%, 2,00%, 3,00% e 4,00% m m⁻¹ foram avaliadas nas emulsões óleo de castor-óleo de silicone, preparadas nas Φ_0 0,2; 0,5 e 0,8, 24 h após emulsificação.

Adicionalmente, curvas de fluxo foram realizadas para as partículas de caulinita ou talco em diferentes concentrações (0%, 0,5%, 1,0% e 4,0% m m⁻¹), nos solventes utilizados para o preparo das emulsões anidras e o/o: glicerina, óleo de castor e óleo de silicone. As condições experimentais aplicadas na curva de fluxo foram: taxa de cisalhamento de 1 a 100 s⁻¹ durante 300 segundos, seguido de taxa de cisalhamento constante a 100 s⁻¹ durante 180 segundos e término do experimento com taxa de cisalhamento de 100 a 1 s⁻¹ durante 300 segundos. Amostras de caulinita ou talco foram dispersas separadamente nos solventes e agitadas conforme o preparo de emulsões (ultrassom a 30% de amplitude/1 minuto e 15 segundos), sendo analisadas 2h após a agitação. Essa mesma curva foi aplicada em algumas emulsões que apresentaram comportamento viscoso predominante ao comportamento elástico nas curvas de amplitude.

4.3.6 Análises estatísticas

Para comparar os resultados macroscópicos e microscópicos das emulsões avaliadas foram utilizadas as análises estatísticas: ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey, onde os valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos, utilizando o software GraphPad Prisma 5.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Caracterização do talco e solventes

Os resultados de caracterização da caulinita foram descritos no capítulo 3.4.3, sendo a mesma amostra aplicada nas emulsões anidras e o/o descritas neste presente capítulo.

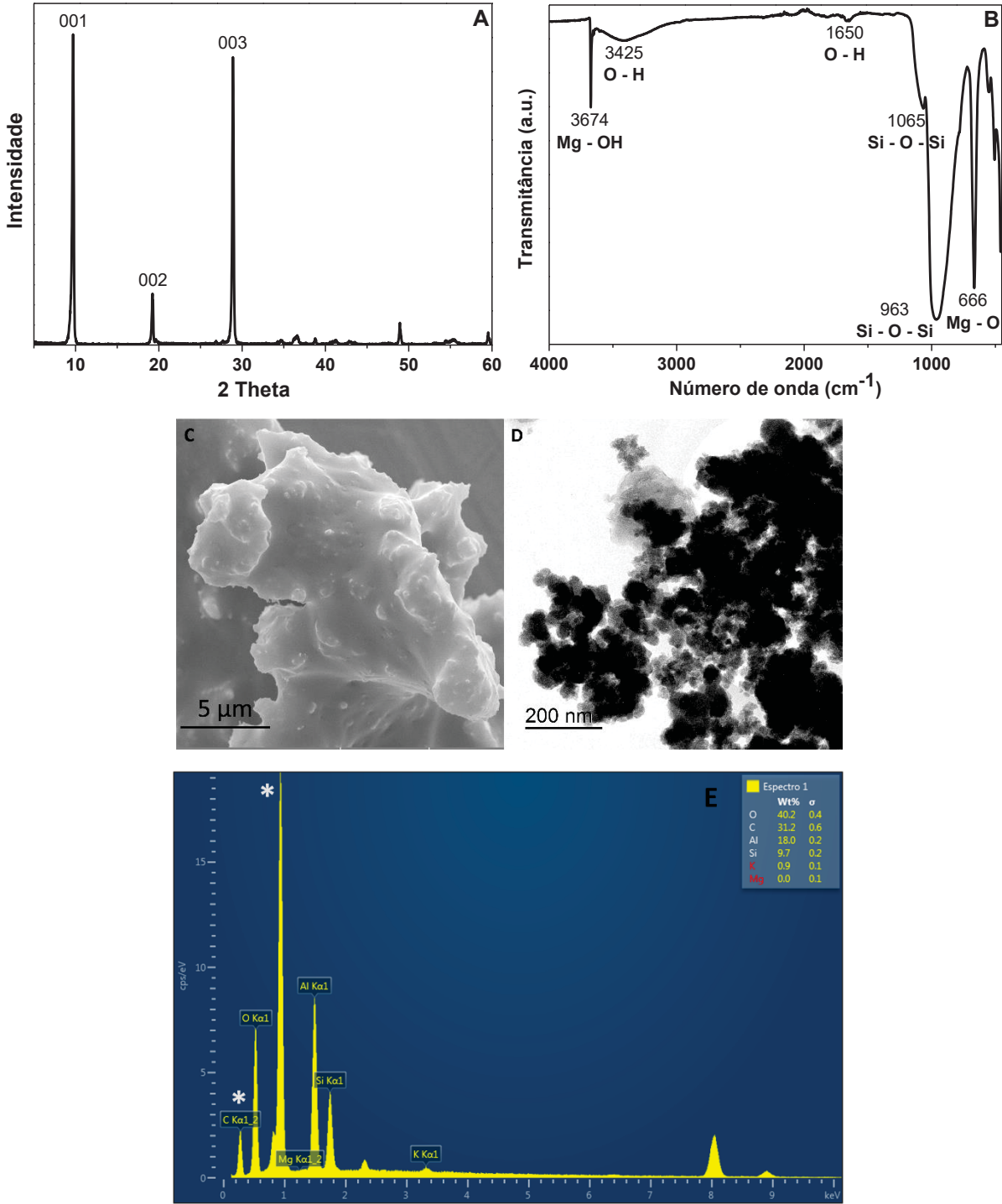
Na FIGURA 19 estão compiladas algumas caracterizações realizadas para as partículas de talco. No espectro de DRX (Fig. 19A) do talco todos os picos identificados estão de acordo com o esperado para um material de alta cristalinidade, os picos majoritários 001, 002 e 003 estão de acordo com a organização 2:1 das camadas deste argilomineral (TOT). A distância basal entre os picos foi calculada utilizando a equação de Bragg, a qual apresentou valor de $9,5^\circ$ referente ao segundo pico basal, afirmando a cristalinidade do material trabalhado conforme comparação em literatura; distância basal que varia entre 9,3 e 9,4 Å (CLAVERIE et al., 2018; YI et al., 2018).

O espectro de FTIR (Fig. 19B) apresenta vibrações de estiramento Mg–OH em 3674 cm^{-1} , vibrações de estiramento referente a hidroxilas presentes no grupo silanol e possível adsorção de moléculas de água em torno de 3425 cm^{-1} . Bandas próximas a 1650 cm^{-1} representam a deformação de OH referente a moléculas de água adsorvidas. As bandas representas em 1065 , 963 e 460 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de Si–O–Si presentes na camada tetraédrica. A banda de 666 cm^{-1} é referente a organização octaédrica do talco, associada à deformação de Mg–O (BARUD et al., 2019; CLAVERIE et al., 2018). A ausência de bandas em 1424 cm^{-1} indica a ausência de carbonato de cálcio como impurezas no processo extrativo (CASANOVA; ORREGO; ZAPATA, 2007).

As imagens de MEV (Fig. 19C) e MET (Fig. 19D) confirmam o aspecto morfológico do talco, com camadas sobrepostas e distribuição polidispersa do tamanho de partícula, apresentando diâmetro médio de $645 \pm 298\text{ nm}$ (FIUME et al., 2015; YI et al., 2018). Por meio das imagens de MEV observa-se uma certa tendência de agregação das partículas de talco, formando uma espécie de filme na superfície do material. O gráfico de análise elementar qualitativa (Fig. 19E) identifica a composição qualitativa do talco, identificando picos mais evidentes referentes aos elementos O, Si e Al, além de discretos picos referente ao Mg e K. Os picos

relacionados ao C e Cu (identificados com *) podem ser relacionados a impurezas presentes na superfície do porta amostras.

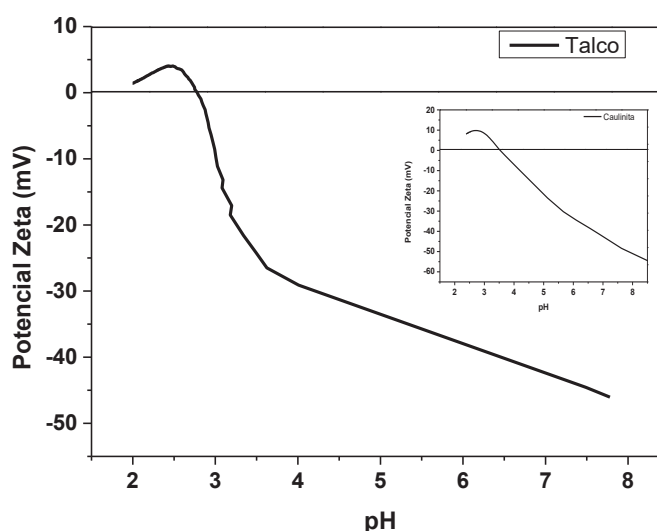
FIGURA 19 - Caracterização do talco: difratograma DRX do talco (A) e espectro FTIR (B), imagens MEV com aumento de 15 kx (C) e MET com aumento de 20kx (D), espectro EDS (E).



FONTE: O autor (2022).

A análise de potencial zeta aplicada ao talco foi a mesma realizada na caulinita, com objetivo de complementar as análises de caracterização e confirmar as informações sobre a estabilidade coloidal da partícula; embora a água seja considerada um solvente liofóbico para o talco. Na FIGURA 20 está representada a titulação do talco e o ponto isoelétrico obtido, próximo ao pH 2,8, resultados que estão de acordo com a literatura para a partícula (YUAN et al., 2019). O gráfico obtido a partir da titulação da caulinita, em mesmas condições metodológicas, é inserido a fim de comparação das partículas; para a caulinita o ponto isoelétrico obtido foi próximo a 3,5, conforme o esperado para o argilomineral (NALLAMILLI; BASAVARAJ, 2017; QUAST, 2016).

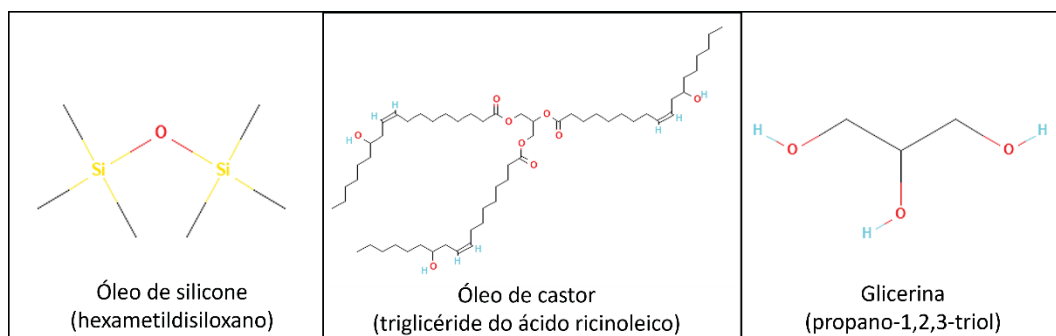
FIGURA 20 - Titulação do talco e caulinita a 0,1% m m⁻¹ incubados com NaCl 0,01% m m⁻¹. A linha horizontal em Potencial zeta 0 (zero) auxilia a visualização do ponto isoelétrico das partículas. Inserto: titulação da caulinita.



FONTE: O autor (2022).

Os solventes utilizados nas emulsões anidras e o/o: glicerina, óleo de silicone e óleo de castor foram escolhidos por serem ingredientes comuns em produtos dermatológicos e cosméticos, além de já terem sido alvo de pesquisa em emulsões anidras e o/o (BINKS; TYOWUA, 2016; DYAB; MOHAMED; TAHA, 2018; TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014; TYOWUA; YIASE; BINKS, 2017). A FIGURA 21 traz as estruturas químicas referentes à cada um destes solventes, para caracterização química foi realizada análise de espectrofotometria no infravermelho.

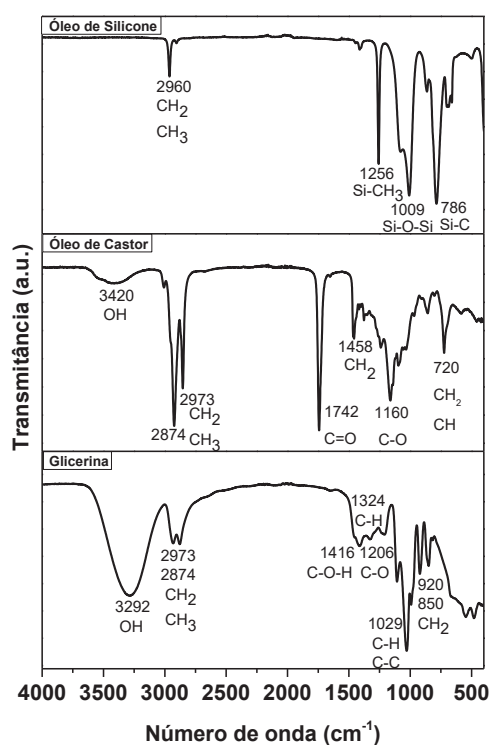
FIGURA 21 – Composição química dos solventes: óleo de silicone, óleo de castor (composição acima de 90% em ácido ricinoleico) e glicerina.



FONTE: National Library of Medicine. Pubchem (2023).

No espectro FTIR (Fig. 22) observa-se na região de 3420 e 3292 cm^{-1} bandas referentes à vibração de estiramento de grupos -OH para o óleo de castor e bem evidente para a glicerina, respectivamente. Bandas na região de 2870 cm^{-1} a 2973 cm^{-1} são observadas em todos os solventes e são características de grupos -CH₂ e -CH₃, correspondendo a vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de C-H alifático em CH₂ e aos grupos terminais CH₃ (DANISH et al., 2016; KACHEL-JAKUBOWSKA; MATWIJCZUK; GAGOS, 2017; LI et al., 2015).

FIGURA 22 - Espectros FTIR de óleo de silicone (acima), óleo de castor (meio) e glicerina (abaixo).



FONTE: O autor (2022).

No espectro do óleo de castor visualiza-se uma banda única forte em 1742 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento C=O da porção terminal do ácido graxo e uma banda em 1458 cm^{-1} , referente a vibrações $-\text{CH}_2$ em cadeia saturada de ácido graxo (DANISH et al., 2016; HERNANDEZ et al., 2016; LI et al., 2015). A banda em 1160 cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento C-O e em 720 cm^{-1} à sobreposição da vibração de balanço $(\text{CH}_2)_n$ e a vibração fora do plano de C-H (LI et al., 2015).

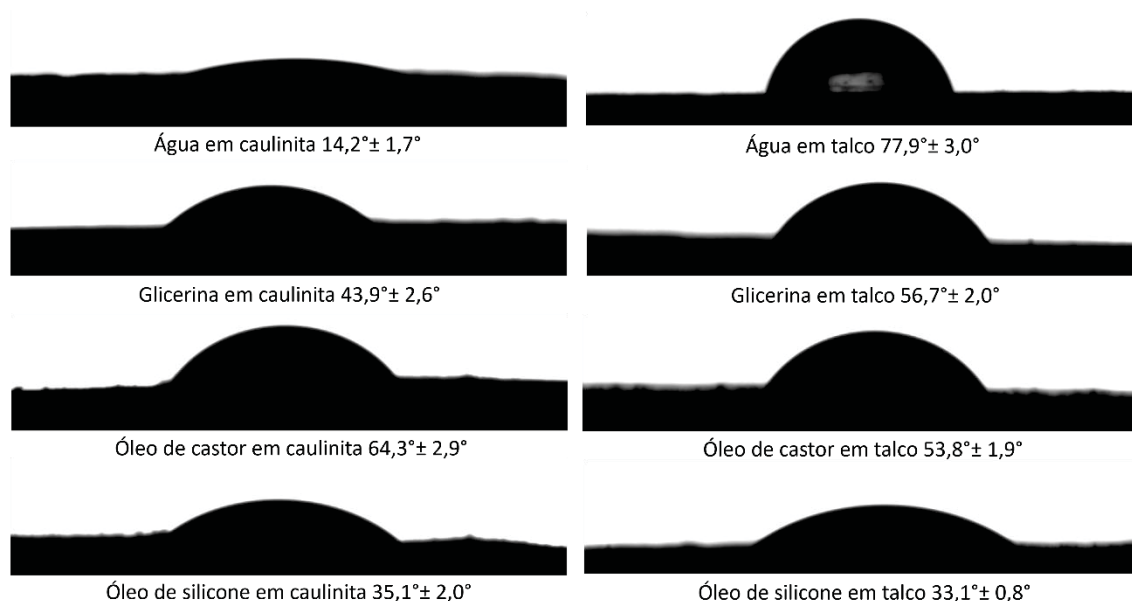
O espectro FTIR do óleo de silicone apresenta bandas características de ligação silício-carbono em 1256 cm^{-1} , vibrações de estiramento Si- CH_3 , e em 786 cm^{-1} , vibrações de estiramento Si-C. Em 1009 cm^{-1} observa-se vibrações de estiramento Si-O-Si (LUSHINGA; CAO; DONG, 2019; SHEN et al., 2014).

No espectro da glicerina a banda em 1416 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação das ligações em C-O-H e em 1324 cm^{-1} às vibrações de estiramento e deformação de grupos $-\text{CH}$; ambas as bandas 1416 e 1324 podem ser relacionadas ao grau de pureza da glicerina. A banda em 1206 cm^{-1} pode estar relacionada à estiramentos C-O referente à grupamento éster, indicando presença de resíduos esterificados oriundos do processo de síntese e purificação do solvente. Vibrações em 1029 cm^{-1} são relacionadas às deformações de C-H e estiramento de ligações C-C. Uma discreta banda em 1106 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento de álcool primário. Bandas observadas em 920 e 850 são características da molécula de glicerina, referente às vibrações de estiramento C-C e $-\text{OH}$ e vibrações simétricas C-O-C (DANISH et al., 2016; KACHEL-JAKUBOWSKA; MATWIJCZUK; GAGOS, 2017; LI et al., 2015).

4.4.2 Análise de ângulo de contato

As imagens obtidas dos ângulos de contato da caulinita ou talco em contato com a água e os solventes utilizados nas emulsões anidras e o/o (Fig. 23) estão de acordo com o esperado com relação ao comportamento hidrofílico da caulinita e hidrofóbico do talco (SILVA et al., 2018; YUAN et al., 2019). Assim como discutido no capítulo 2.1, um aspecto importante associado à formação de emulsões de Pickering é a molhabilidade das partículas na interface líquido-líquido do sistema emulsivo (DICKINSON, 2010; FERNANDEZ-RODRIGUEZ et al., 2017).

FIGURA 23 - Ângulos de contato obtidos a partir de caulinita (esquerda) e talco (direita) em contato com água e solventes utilizados nas emulsões anidras e o/o. Os solventes, valores de ângulo de contato e desvio padrão estão indicados abaixo das imagens.



FONTE: O autor (2022).

Conforme resultados descritos no capítulo das emulsões óleo-água, a caulinita apresentou característica anfifílica, com ângulos de contato mínimo de $14,2^\circ \pm 1,7^\circ$ em água e máximo de $64,3^\circ \pm 2,9^\circ$ em óleo de castor, afirmando a característica Janus das partículas de caulinita, sendo o componente polar muito mais significativo que o apolar. Em glicerina a caulinita apresenta molhabilidade parcial, atribuída ao ângulo de contato de $43,9^\circ \pm 2,6^\circ$. Para ambas as partículas, caulinita e talco em óleo de silicone, foram observados ângulos de contato similares, com valores de $35,1^\circ \pm 2,0^\circ$ e $33,1^\circ \pm 0,8^\circ$ respectivamente. A molhabilidade das partículas em óleo de silicone pode ser atribuída à presença de grupos siloxânicos nos materiais. O talco apresentou ângulos de contato de $56,7^\circ \pm 2,0^\circ$ e $53,8^\circ \pm 1,9^\circ$ para a glicerina e óleo de castor, respectivamente. O ângulo de contato obtido com a pastilha de talco em água foi de $77,9^\circ \pm 1,7^\circ$, afirmando o comportamento predominantemente apolar deste argilomineral.

A fim de facilitar a comparação das propriedades da caulinita e talco para a discussão seguinte dos sistemas emulsivos anidros e o/o, na TABELA 6 são resumidos alguns resultados pertinentes, referentes aos argilominerais.

TABELA 6 – Propriedades dos argilominerais neutros caulinita e talco aplicados nas emulsões anidras e o/o.

Propriedades	Caulinita	Talco
Fórmula molecular	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Diâmetro médio	$266 \pm 130 \text{ nm}$	$645 \text{ nm} \pm 298 \text{ nm}$
Molhabilidade em água (ângulo de contato em graus)	$14,2^\circ \pm 1,7^\circ$	$77,9^\circ \pm 1,7^\circ$

FONTE: (CLAVERIE et al., 2018; FIUME et al., 2015; WYPYCH, F., SATYANARAYANA, 2004; ZHANG et al., 2014a)

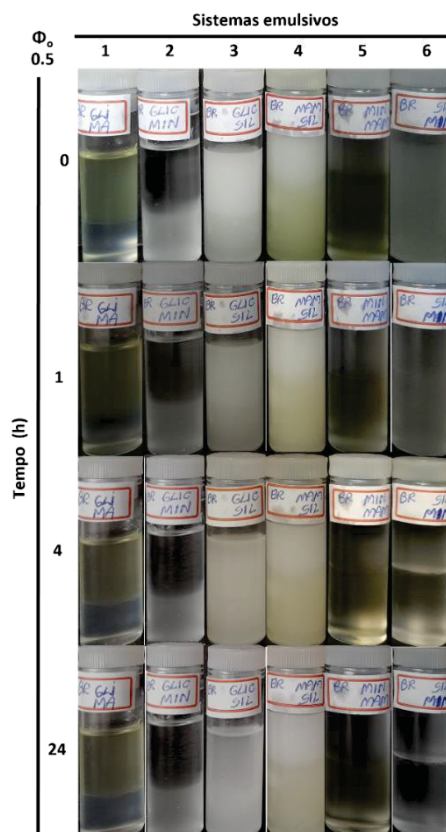
4.4.3 Emulsões anidras e óleo-óleo

Foram realizados testes com diferentes solventes para avaliar a formação de emulsões anidras e óleo-óleo sem e com a presença de partículas sólidas, sendo associados os seguintes solventes na Φ_0 0,5 (Fig. 24): 1) óleo de castor- glicerina, 2) óleo mineral-glicerina, 3) óleo de silicone-glicerina, 4) óleo de castor-óleo de silicone, 5) óleo de castor-óleo mineral e 6) óleo mineral-óleo de silicone. Os sistemas anidros seriam os descritos em 1, 2 e 3, nos quais uma fase é composta por um óleo e a outra por um solvente diferente da água; neste caso a glicerina foi o solvente de escolha. Os sistemas 4, 5 e 6 seriam as emulsões o/o, com a presença de dois óleos associados em cada amostra.

Os sistemas foram avaliados macroscopicamente nos tempos de 0 h, 1 h, 4 h e 24 h (Fig. 24), observando-se a autoemulsificação, ou seja, emulsificação sem partícula sólida e sem separação de fases em 24 h, para as amostras de números 3 (óleo de silicone-glicerina) e 4 (óleo de castor-óleo de silicone). Os demais sistemas emulsivos apresentaram certa turvação, mas sem a presença de emulsificação, confirmada por análises microscópicas, onde não se detectou a presença de gotículas relacionadas à formação de emulsão. Os sistemas emulsivos 1 a 6 também foram testados com a adição de $4\% \text{ m m}^{-1}$ de caulinita ou talco, separadamente, e avaliados macroscopicamente em até 24 h.

A partir dos registros macroscópicos foram avaliados quais sistemas apresentaram maior volume emulsionado em até 24 h, então foram escolhidos quais sistemas emulsivos seriam utilizados para a continuidade do trabalho. Os sistemas escolhidos foram: 1) óleo de castor- glicerina; 3) óleo de silicone-glicerina e 4) óleo de castor-óleo de silicone; tais sistemas foram estudados sem e com a aplicação de caulinita ou talco em diferentes concentrações e razões emulsivas, conforme descrição a seguir (tópicos 4.4.3.1 a 4.4.3.4).

FIGURA 24 - Imagens macroscópicas dos testes iniciais com diferentes solventes para emulsões anidras e o/o, sem a presença de partículas sólidas, às 0 h, 1 h, 4 h e 24 h, na Φ_o 0,5. Sistemas emulsivos: 1) óleo de castor- glicerina; 2) óleo mineral-glicerina; 3) óleo de silicone-glicerina; 4) óleo de castor-óleo de silicone; 5) óleo de castor-óleo mineral e 6) óleo mineral-óleo de silicone.



FONTE: O autor (2022).

A escolha dos sistemas também levou em consideração a inclusão de solventes que fossem considerados ecologicamente corretos, portanto, o óleo mineral foi o solvente excluído neste estudo, por ser um petroato com potencial impacto ambiental negativo. É importante citar que o uso de óleo mineral em produtos farmacêuticos e cosméticos é permitido e regulamentado em diversos países, sendo ressaltada a importância do grau de pureza do solvente e a sua relação com a segurança de uso (CHUBERRE et al., 2019; PIROW et al., 2019). Entretanto, diversos estudos vêm buscando alternativas para diminuir o risco ambiental associado ao óleo mineral em diversas áreas tecnológicas (ALUYOR; ORI-JESU, 2009; GAJRANI; RAM; SANKAR, 2017; JACOB; PREETHA; KRISHNAN, 2020).

Para melhor compreensão dos resultados obtidos com a aplicação da caulinita ou talco em sistemas anidros e o/o, optou-se por descrever em tópicos separados as

emulsões estudadas, comparando-se os resultados das emulsões com a adição de cada partícula sólida, separadamente. O tópico 4.4.3.1 abrange a descrição dos resultados do sistema óleo de castor-glicerina; em 4.4.3.2 discute-se os resultados referentes ao sistema óleo de silicone-glicerina; o tópico 4.4.3.3 traz os resultados das emulsões óleo de castor-óleo de silicone, onde são discutidos inicialmente os resultados obtidos com as partículas de talco ou caulinita. Neste último tópico também se detalha o estudo desta emulsão o/o com adição de caulinita, visto os resultados apresentarem-se mais promissores do que os obtidos com o talco, conforme discussão a seguir.

4.4.3.1 Óleo de castor-glicerina contendo caulinita ou talco

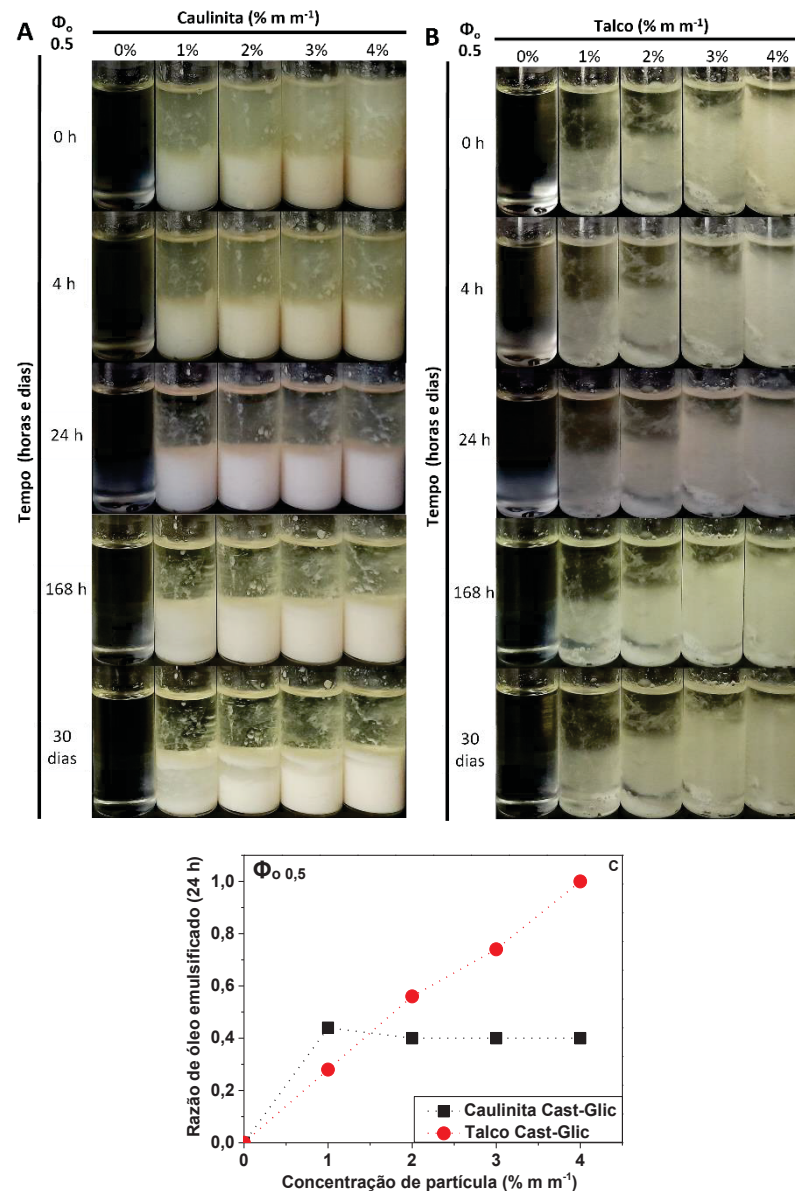
Foram obtidas emulsões anidras no sistema emulsivo óleo de castor-glicerina (Cast-Glic) em todas as concentrações de caulinita ou talco testadas, variando em 1%, 2%, 3% e 4% m m⁻¹ (Fig. 25A, 25B). As amostras sem partículas não apresentaram autoemulsificação, demonstrando o papel da caulinita e talco na formação e estabilização destas emulsões. Observa-se a presença de sobrenadante de coloração amarela nos tubos sem e com partícula desde o tempo zero, relacionado às características do óleo de castor, com densidade de 0,91 g cm⁻³, inferior à da glicerina, 1,26 g cm⁻³ (DANISH et al., 2016; HERNANDEZ et al., 2016; KACHEL-JAKUBOWSKA; MATWIJCZUK; GAGOS, 2017).

Macroscopicamente a concentração de caulinita adicionada na emulsão não interfere no volume emulsionado do tempo zero até 24 h após a emulsificação (Fig. 25A). As amostras contendo caulinita são estáveis até 168 h, porém, a partir deste tempo e nitidamente em 30 dias observa-se diminuição e sedimentação do volume emulsionado, em função da concentração de caulinita, a qual em maiores concentrações apresenta os maiores volumes emulsionados. Esse comportamento já é conhecido para outros sistemas emulsivos óleo-água utilizando a caulinita como partícula estabilizante, nos quais maiores concentrações de partícula formam maior volume emulsionado (CAI et al., 2019; LIANG et al., 2018; SIEBEN; WYPYCH; FREITAS DE, 2022; SILVA et al., 2018).

Além disso, observa-se também sedimentação parcial de caulinita ao fundo dos frascos a partir de 24 h, fato que não é observado para as amostras estabilizadas com talco. Um estudo avaliando a interação da caulinita e um tensoativo não iônico (Noigen

RN10) em emulsões anídras obteve emulsões estáveis de óleo de castor-em-glicerina com concentração de 5% de caulinita em relação à uma das fases do sistema, na Φ_o 0,5 e sem adição do tensoativo, o qual quando inserido na formulação promoveu a desestabilização do sistema (TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014). Diferenças na composição dos solventes utilizados, (especialmente o óleo de castor e a composição em ácidos graxos) e na origem e morfologia da caulinita podem resultar em diferentes volumes emulsificados e interferir na estabilidade das emulsões.

FIGURA 25 – Imagens das emulsões óleo de castor-glicerina às 0 h, 4 h, 24 h, 168 h e 30 dias, na Φ_o 0,5, com variação na concentração de caulinita (A) ou talco (B). Razão de óleo emulsionado *versus* concentrações de partículas após 24 h de emulsificação, na Φ_o 0,5 (C).



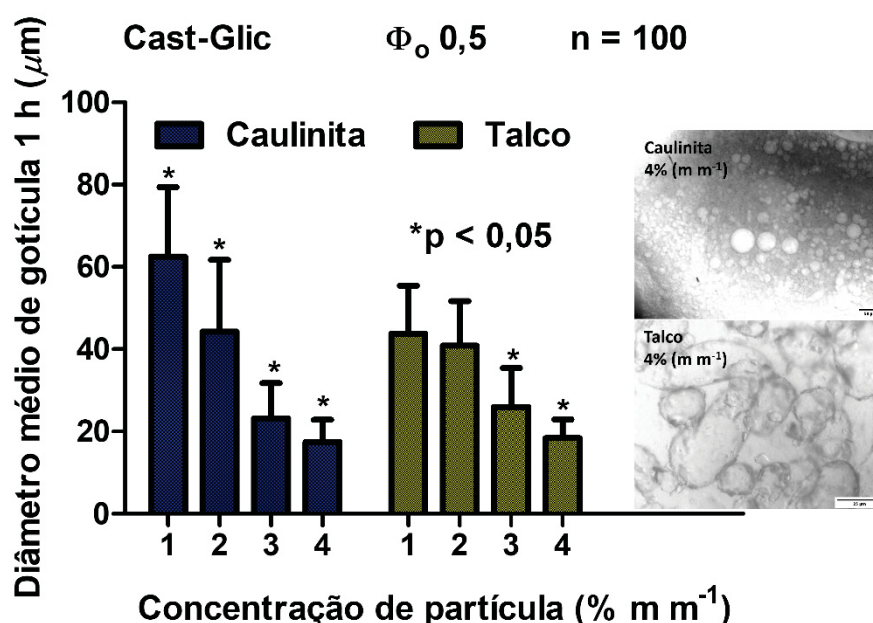
FONTE: O autor (2022).

Para as emulsões estabilizadas com talco (Fig. 25B) é claramente observado que o aumento da concentração de partícula aumenta o volume emulsionado, conforme relatado previamente em literatura para emulsões óleo-água (NUSHTAEVA, 2016, 2019). As emulsões formadas apresentam o mesmo aspecto macroscópico e volume emulsionado a partir do tempo zero até 30 dias. Amostras com talco são estáveis por mais de 1 ano, de acordo com acompanhamento macroscópico realizado. Calculando-se o volume emulsionado (razão da altura emulsionada pela altura total da preparação, em uma escala de 0 a 1,00) das amostras com 24 h e 4% m m⁻¹ de partícula, têm-se os valores de 0,53 para a emulsão contendo caulinita e 0,87 para a emulsão com adição de talco.

Com relação à razão de óleo emulsionado nas emulsões contendo caulinita ou talco (Fig. 25C) foi observado comportamento semelhante ao volume emulsionado; emulsões estabilizadas com caulinita apresentaram valores próximos a 0,4 e semelhantes em todas as concentrações de partícula; já as emulsões contendo talco apresentaram razões de óleo emulsificado crescentes de acordo com o aumento na concentração de partícula, chegando próximo ao valor máximo de 1,00 em 4% m m⁻¹ de talco. Essas observações estão de acordo com o comportamento hidrofóbico do talco, o qual apresenta maior afinidade e molhabilidade por solventes de baixa polaridade como o óleo de castor, confirmado anteriormente pelo ângulo de contato (Fig. 23). Até o momento as emulsões na Φ_0 0,5 formadas com o talco no sistema Cast-Glic são mais interessantes com relação à estabilização deste sistema emulsivo.

Para observação do aspecto microscópico das emulsões formadas com caulinita ou talco foram realizadas análises microscópicas ópticas e confocal. O diâmetro médio de gotícula (Fig. 26) ficou em um intervalo de aproximadamente 15 µm a 80 µm para a caulinita e entre 15 µm a 60 µm para o talco. O diâmetro médio de gotícula diminui conforme o aumento na concentração das partículas, apresentando diferença estatisticamente significativa, de acordo com a análise de variância ANOVA seguido de teste pós-hoc de Tukey ($p < 0,05$). Apenas para as concentrações de 1% e 2% m m⁻¹ de talco não se observa diferença significativa, conforme ANOVA ($p < 0,05$). As gotículas obtidas pela adição de caulinita são circulares e com o talco apresentam aspecto alongado a oval, mais heterogêneo que as amostras contendo caulinita.

FIGURA 26 - Tamanho médio de gotículas *versus* concentrações de partículas, após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita (100x, legenda de 50 μm) e talco (400x, legenda de 25 μm).



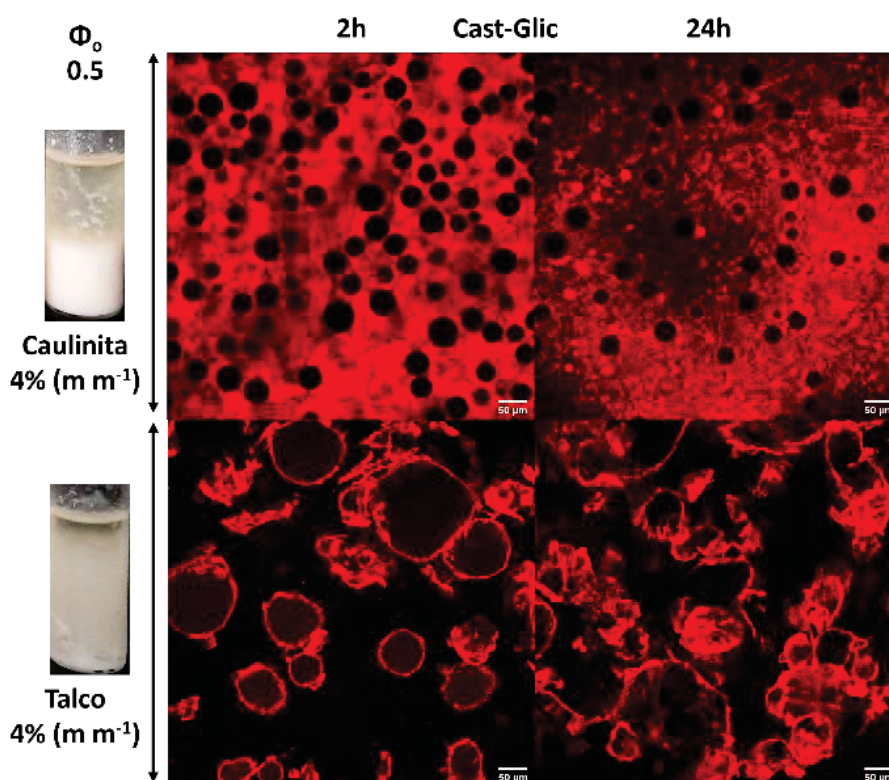
FONTE: O autor (2022).

Para a visualização do efeito Pickering e identificação das fases interna e contínua das emulsões avaliadas, foram realizadas análises de microscopia confocal na Φ_o 0,5 e 4% m m⁻¹ de partículas, nos tempos de 2 h e 24 h. A partir das observações macroscópicas (Fig. 25A, 25B) e densidade dos solventes esperava-se que a fase contínua da emulsão fosse composta por glicerina e a fase interna por óleo de castor; fato que foi observado somente nas emulsões estabilizadas por caulinita (Fig 27). Como a caulinita apresenta maior molhabilidade em glicerina do que em óleo de castor (Fig. 23), a preferência da partícula foi predominante junto à densidade do solvente na composição da fase contínua, formando emulsões do tipo óleo de castor-em-glicerina (TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014). Observa-se em ambas as amostras efeito Pickering, porém nas amostras contendo talco o recobrimento das gotículas é mais destacado. O aspecto das gotículas é semelhante nos tempos de 2 h e 24 h, sendo o diâmetro médio compatível com as análises de microscopia óptica (Fig. 26). Imagens do sistema emulsivo sem as partículas não foram registradas devido à ausência de autoemulsificação, conforme visualizado nos registros macroscópicos (Fig. 25).

As emulsões Cast-Glic estabilizadas com talco a 4% m m⁻¹ apresentam-se como glicerina-em-óleo de castor, fato que pode ser explicado pela maior afinidade

do talco com o solvente oleoso; embora as análises de ângulo de contato tenham apresentado valores semelhantes para a partícula em ambos os solventes (Fig. 23). Conforme mencionando anteriormente, a molhabilidade preferencial da superfície da partícula pela fase contínua pode aumentar a eficácia do efeito estérico na interface líquido-líquido, aumentando a estabilidade da emulsão (DICKINSON, 2010).

FIGURA 27 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de castor-glicerina contendo caulinita (superior) e talco (inferior), Φ_o 0,5, às 2 h e 24 h após a emulsificação. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em glicerina. As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. Os tubos contendo as emulsões são referentes a 24 h.



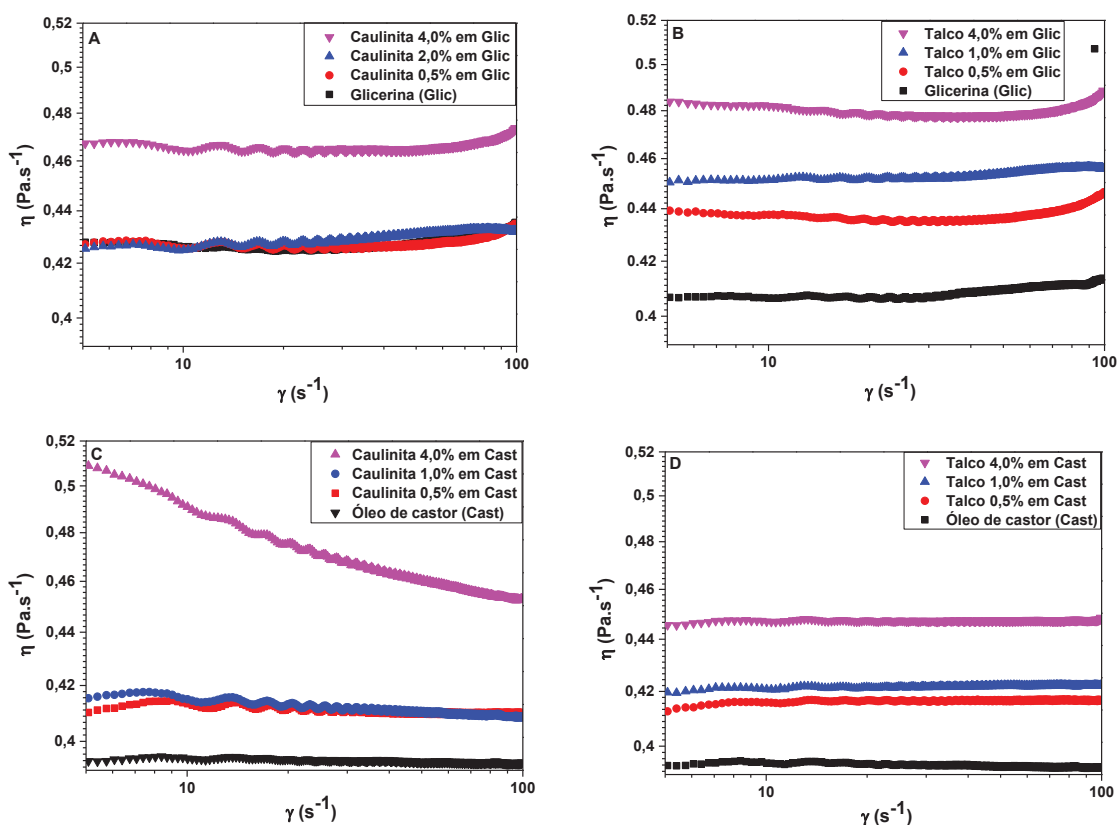
FONTE: O autor (2022).

Um estudo avaliou a formação de emulsões anidras contendo óleo de oliva, glicerina e nanopartículas de sílica com 50% de grupos silanol. As emulsões exibiram comportamento estável por mais de um ano, com diminuição no diâmetro de gotícula conforme aumento na concentração de nanopartícula. Emulsões do tipo óleo de oliva-em-glicerina foram observados até Φ_o 0,4, com relação à adição do óleo em relação à glicerina, acima desta Φ_o foram observadas emulsões múltiplas óleo de oliva-em-glicerina-em-óleo de oliva com diminuição do volume emulsionado e prejuízo na estabilidade das emulsões (DYAB; MOHAMED; TAHA, 2018).

A fim de explorar o aspecto reológico do sistema Cast-Glic, foram realizadas curvas de viscosidade com as partículas dispersas em cada solvente separadamente, em concentrações crescentes: 0,5%, 2,0% e 4,0% m m⁻¹ (Fig. 28).

Observa-se, para a caulinita, um aumento na viscosidade (η) somente com adição de 4,0% em massa de partícula dispersa em glicerina (Fig. 28A) e a partir de 0,5% em massa em óleo de castor (Fig. 28C). Concentrações abaixo de 2,0% m m⁻¹ de partícula apresentaram valores de viscosidade muito próximos ao da glicerina e ligeiramente superiores ao óleo de castor. Para o talco concentrações crescentes de partícula promoveram o aumento nos valores de viscosidade nas três concentrações analisadas, porém a concentração de 4,0% m m⁻¹ de talco destaca-se das demais com relação ao aumento da viscosidade em ambos os solventes, glicerina (Fig. 28B) e óleo de castor (Fig. 28D).

FIGURA 28 - Curvas de viscosidade dos solventes e partículas de caulinita ou talco dispersas em glicerina (A, B) e em óleo de castor (C, D) em diferentes concentrações.

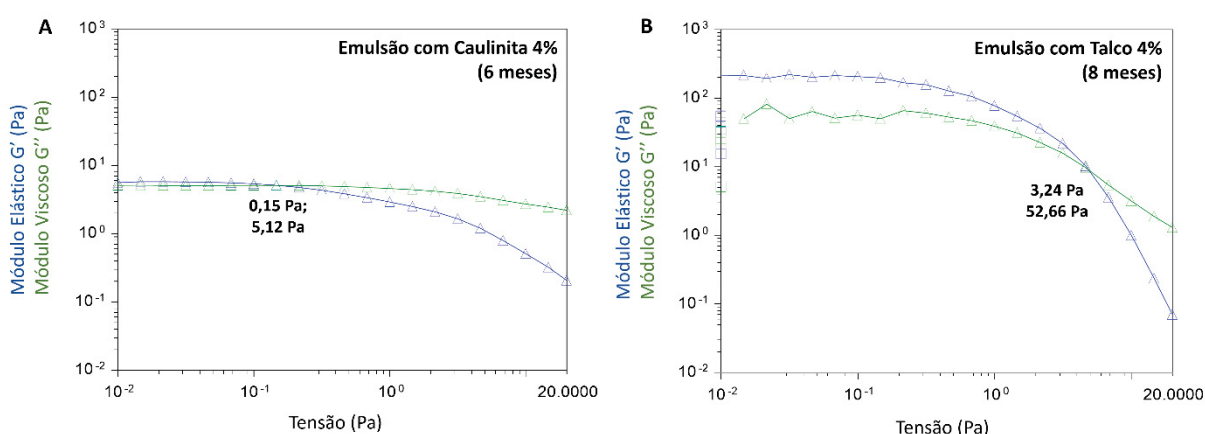


FONTE: O autor (2022).

De acordo com os resultados das curvas de fluxo e aspecto macroscópico (Fig. 25) e microscópico (Fig. 26) das emulsões contendo caulinita ou talco, a concentração de 4,0% em massa de partícula é a mais interessante para a estabilidade do sistema emulsivo Cast-Glic. Este aumento na estabilidade seria relacionado; além do efeito estérico devido ao recobrimento das gotículas; ao mecanismo de depleção por impedimento ou retardo da coalescência das gotículas na fase interna da emulsão, devido à provável presença de partículas suspensas na fase contínua e aumento da viscosidade desta fase.

Curvas de amplitude foram realizadas com as emulsões na Φ_0 0,5 e 4% em massa de partículas, nos tempos de 6 e 8 meses após emulsificação, a fim de corroborar com os aspectos referentes à estabilidade das emulsões (Fig. 29). Ambas as amostras apresentam o módulo elástico (G') inicialmente superior ao módulo viscoso (G''), com comportamento referente a sólidos viscoelásticos, embora nas emulsões formadas com caulinita (Fig. 29A) as interações sejam fracas, com o módulo elástico ligeiramente superior ao módulo viscoso e ponto de ruptura em 0,15 Pa. As emulsões estabilizadas com talco (Fig. 29B) apresentam valores de módulo elástico e viscoso superiores às emulsões formadas com caulinita, com ponto de ruptura em 3,24 Pa.

FIGURA 29 - Curvas de amplitude das emulsões Cast-Glic na Φ_0 0,5 e 4% m m⁻¹ de caulinita (A) e talco (B), 6 e 8 meses após emulsificação.

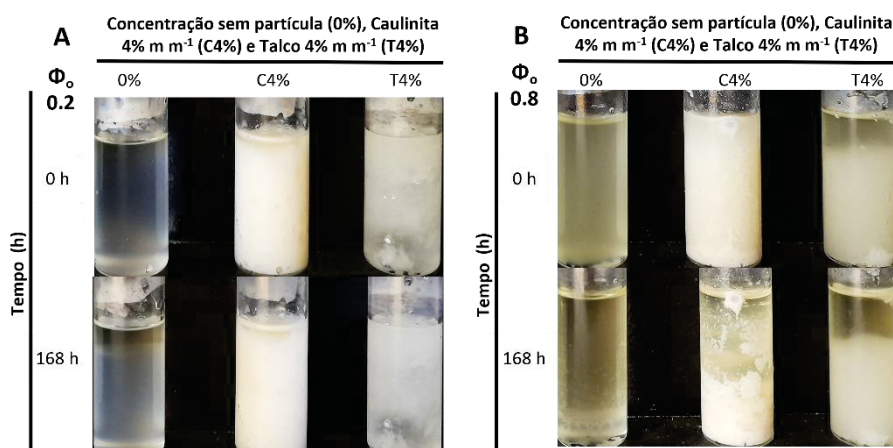


FONTE: O autor (2022).

Na FIGURA 30 é apresentado o aspecto macroscópico de caulinita ou talco a 4% m m⁻¹ nas Φ_0 0.2 (Fig. 30A) e Φ_0 0.8 (Fig. 30B). Observa-se volumes emulsionados

próximos a 1,00 na $\Phi_o 0.2$ e $\Phi_o 0.8$ no tempo 0 h de emulsificação, porém as emulsões na $\Phi_o 0.8$ contendo caulinita apresentam sedimentação crítica no tempo de 168 h. Este fato pode estar associado à interação preferencial da caulinita com a glicerina, a qual na $\Phi_o 0.8$ provavelmente interage como fase interna da emulsão e resulta em acréscimo na densidade das gotículas, induzindo a sedimentação ao longo do tempo. As emulsões na $\Phi_o 0.2$ apresentam-se estáveis macroscopicamente até o tempo 168 h e assim permaneceram até o tempo aproximado de 8 meses, de acordo com acompanhamento macroscópico.

FIGURA 30 - Imagens das emulsões óleo de castor-glicerina às 0 h e 168 h nas $\Phi_o 0,2$ (A) e 0,8 (B), sem adição de partícula (0%) e com concentração de 4% $m\ m^{-1}$ de caulinita (C4%) ou talco (T4%).



FONTE: O autor (2022).

De acordo com a FIGURA 27 discutida anteriormente, a caulinita apresentou distribuição mais uniforme no diâmetro de gotículas do que o talco, porém devido às observações macroscópicas e reológicas relacionadas à formação de emulsão e estabilidade, o sistema Cast-Glic na $\Phi_o 0.5$ e também na $\Phi_o 0.8$, com adição de 4% $m\ m^{-1}$ de Talco, está sendo considerado promissor para a continuidade de estudos. Já na $\Phi_o 0.2$, ambas as partículas na concentração de 4% $m\ m^{-1}$ de apresentaram resultados macroscópicos considerados de interesse para continuidade de estudos microscópicos e reológicos, a fim de aprofundar os mecanismos de formação de emulsão e estabilidade das emulsões citadas. Testes de padronização no tamanho de partícula do talco, como elutriação em coluna e separação de fases com diferentes densidades, podem auxiliar na formação de emulsões com distribuição mais uniforme no diâmetro de gotículas, contribuindo para a estabilidade a longo prazo.

Portanto, no sistema emulsivo Cast-Glic o talco destacou-se frente à caulinita na Φ_0 0,5 por ter apresentado maior volume emulsionado, efeito Pickering mais pronunciado e comportamento reológico de um sólido viscoelástico, com valores relacionados aos módulos elástico e viscoso superiores às emulsões obtidas com caulinita. A concentração de 4% $m\ m^{-1}$ de partículas proporcionou os maiores volumes e razões de óleo emulsionados, maior viscosidade agregada aos solventes e menores diâmetros de gotículas. Emulsão do tipo óleo de castor-em-glicerina foi obtida para as amostras na Φ_0 0,5 e 4% $m\ m^{-1}$ de caulinita; nas mesmas condições para as amostras contendo talco foi visualizado emulsão do tipo glicerina-em-óleo de castor. A estabilização das emulsões contendo caulinita ou talco no sistema Cast-Glic pode estar relacionada à formação de emulsão, efeito Pickering e depleção, conforme observado em estudos relacionando argilominerais em emulsões de Pickering (DO AMARAL; DE FREITAS; WYPYCH, 2020; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; SIEBEN; WYPYCH; FREITAS DE, 2022; SILVA et al., 2018).

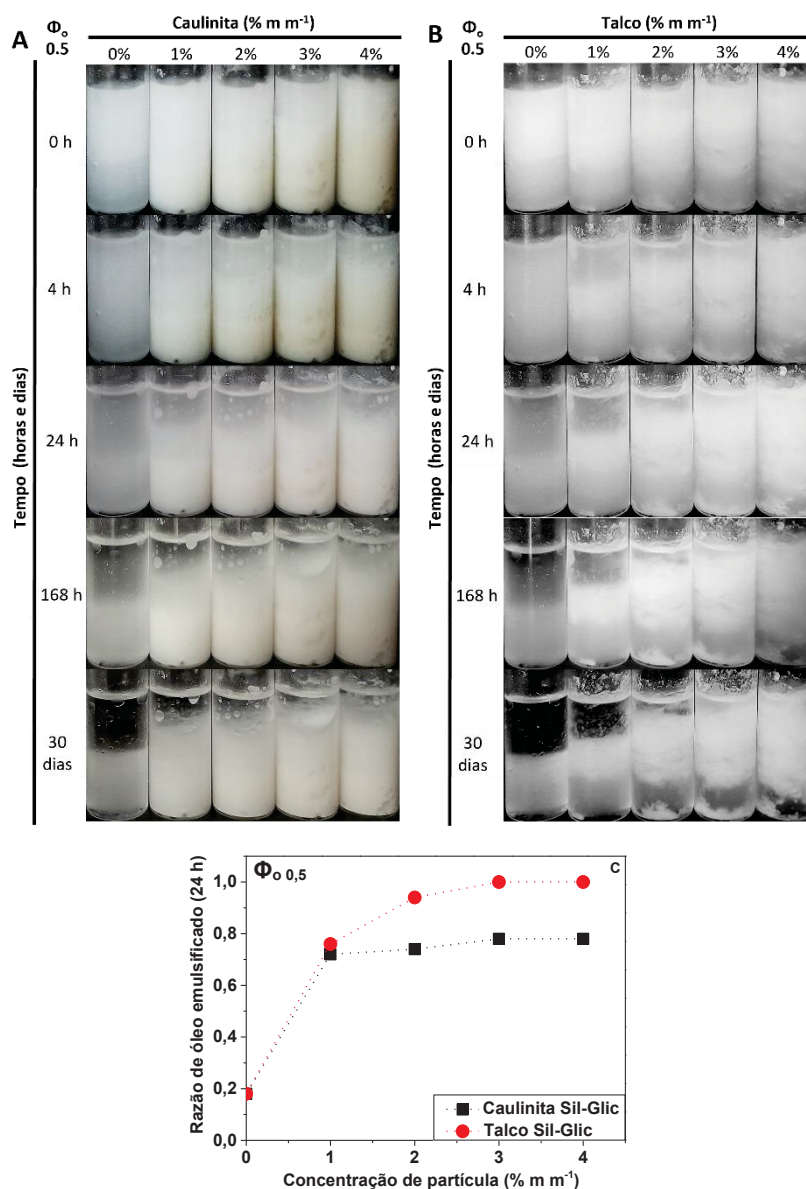
4.4.3.2 Óleo de silicone-glicerina contendo caulinita ou talco

No sistema anidro contendo óleo de silicone-glicerina (Sil-Glic) na Φ_0 0,5, observa-se formação de emulsões sem e com a adição das partículas de caulinita (Fig. 31A) ou talco (Fig. 31B), em todas as concentrações testadas. Desde o tempo zero observa-se maior volume emulsionado nos tubos contendo as partículas, demonstrando a importância da caulinita e talco na formação e estabilização destas emulsões anidras. A emulsão formada por autoemulsificação dos solventes (0% $m\ m^{-1}$ de partículas) apresenta tênue separação de fases e sedimentação a partir de 4 h, que se intensificam nos tempos seguintes 24 h, 168 h e 30 dias. Por meio de análises microscópicas observou-se a presença de gotículas relacionadas à emulsão sem presença de partículas até o tempo analisado de 60 dias.

As emulsões estabilizadas com caulinita ou talco apresentam volumes emulsionados próximos a 1,0 no tempo zero, a partir de 4 h já se observa os fenômenos de sedimentação das emulsões formadas com caulinita e cremagem das emulsões formadas com talco. Esses fenômenos tornam-se mais evidentes nos tempos seguintes. Em 30 dias as amostras sem e com caulinita apresentam um sobrenadante transparente relacionado ao óleo de silicone, o qual possui densidade de $0,96\ g\ cm^{-3}$, inferior à glicerina. Devido à cremagem observada nas emulsões

formadas por talco, em 4 h após emulsificação inicia-se a separação de glicerina (solvente mais denso, $1,26 \text{ g cm}^{-3}$) no fundo dos tubos, inicialmente com aspecto turvo tornando-se mais evidente em 30 dias.

FIGURA 31 - Imagens das emulsões óleo de silicone-glicerina às 0 h, 4 h, 24 h, 168 h e 30 dias, na razão emulsiva (Φ_o) 0,5, com variação concentração de caulinita (A) ou talco (B). Razão de óleo emulsionado *versus* concentrações de partículas após 24 h de emulsificação, na Φ_o 0,5 (C).



FONTE: O autor (2022).

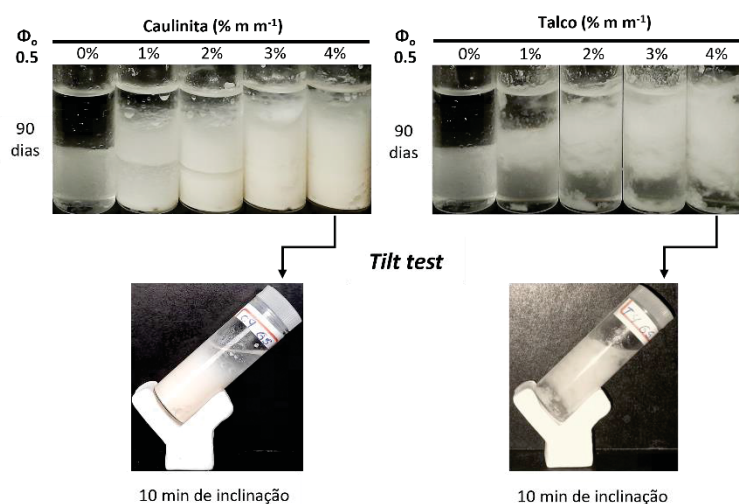
Assim como no sistema Cast-Glic, observa-se aumento no volume emulsionado e razão de óleo emulsionado (Fig. 31C) conforme a concentração crescente de partículas e o tempo decorrido após emulsificação. Na concentração de $1\% \text{ m m}^{-1}$ de

caulinita ou talco, a razão de óleo emulsionado está em torno de 0,7 (24 h) para ambas as partículas, valor que permanece constante para as concentrações acima de 2% m m^{-1} de caulinita. Concentrações superiores a 2% em massa de talco apresentam razões de óleo emulsionado acima de 0,9.

Um estudo sobre emulsões anidras e o/o na Φ_o 0,5 com diferentes solventes combinados obteve emulsões estáveis do tipo óleo de silicone-em-glicerina em até 90 dias, utilizando concentrações de caulinita de 3,0% e 5,0% m m^{-1} com relação à uma das fases da emulsão. Emulsões contendo 0,5%, 1,0% e 2,0% de partículas apresentaram fenômenos de instabilidade (TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014). Estes resultados estão de acordo com a estabilidade observada nas emulsões avaliadas nesta presente tese, nas quais a estabilidade máxima observada é alcançada com maiores concentrações de caulinita, relacionado ao recobrimento parcial de gotículas pelas partículas na interface da emulsão.

Registros macroscópicos das emulsões com caulinita ou talco no tempo 90 dias e o teste de inclinação dos tubos à aproximadamente 45° (*Tilt test*), para verificação do fluxo e deformação visual das emulsões, são apresentados na FIGURA 32. Observa-se pouca deformação das amostras após 10 minutos de inclinação dos tubos contendo 4% m m^{-1} de partículas. Este fato está relacionado à resistência ao fluxo das emulsões no tempo avaliado, estes resultados são confirmados com as curvas de amplitude discutidas a seguir (Fig. 36).

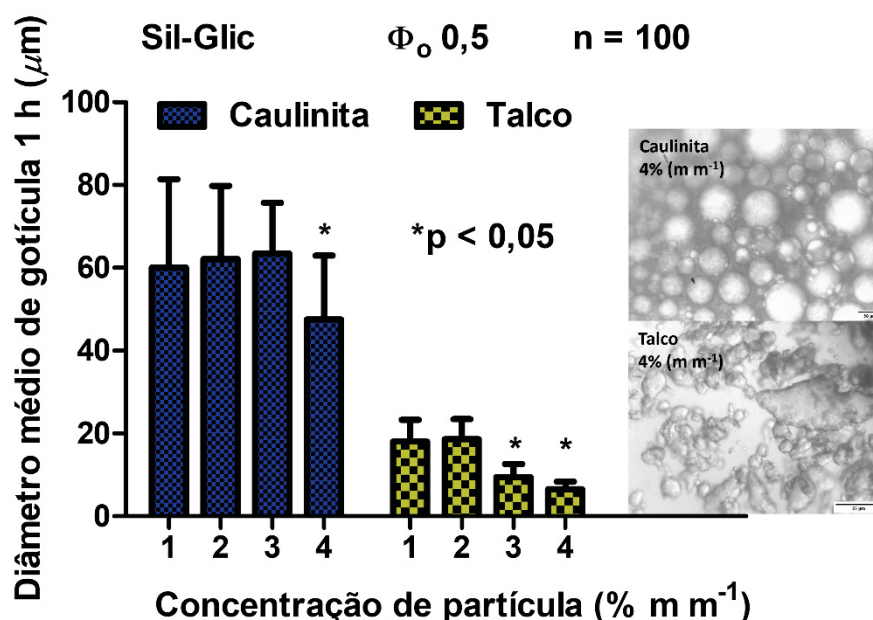
FIGURA 32 - Imagens das emulsões óleo de silicone-glicerina em 90 dias, Φ_o 0,5, com variação da concentração de caulinita ou talco. Os tubos inclinados no *tilt test* referem-se à concentração de partículas de 4% m m^{-1} .



FONTE: O autor (2022).

O diâmetro médio das gotículas após 1 h de emulsificação (Fig. 33) ficou entre 45 μm e 80 μm aproximadamente para as amostras preparadas com caulinita e entre 5 μm e 20 μm aproximadamente para as amostras contendo talco. Observa-se diminuição do diâmetro de gotículas conforme aumento na concentração de partículas, considerado estatisticamente significativo, de acordo com a análise de variância ANOVA ($p < 0,05$). As emulsões estabilizadas com caulinita apresentaram diferença no diâmetro de gotícula apenas para a concentração de 4% m m^{-1} de partícula, de acordo com o teste de ANOVA pós-hoc Tukey ($p < 0,05$). Ao contrário, o diâmetro de gotícula das emulsões formadas com talco foi considerado diferente nas concentrações acima de 2% m m^{-1} de partícula. Assim como no sistema anidro Cast-Glic, o sistema Sil-Glic estabilizado com caulinita apresentou gotículas esféricas, enquanto as gotículas referentes à emulsão contendo talco apresentaram-se alongadas a ovaladas.

FIGURA 33 - Tamanho médio de gotículas *versus* concentrações de partículas após 1 h de emulsificação na Φ_o 0,5. As imagens microscópicas referem-se a caulinita (100x, legenda de 50 μm) e talco (400x, legenda de 25 μm).

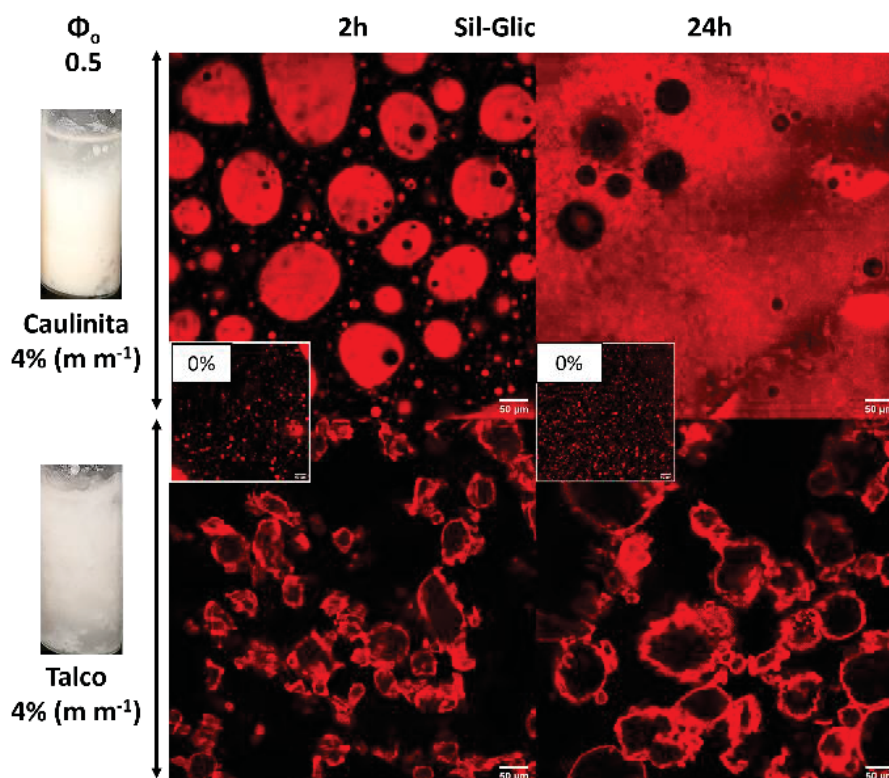


FONTE: O autor (2022).

Por meio das análises de microscopia confocal com fluorescência foi confirmado o efeito Pickering para o talco de maneira evidente e para a caulinita de

maneira menos pronunciada (Fig. 34). Junto às análises das emulsões contendo partículas foi realizada a microscopia das emulsões sem a presença de partículas (registros macroscópicos na FIGURA 31), as quais formaram emulsões do tipo glicerina-em-óleo de silicone, com diâmetro médio inferior aos obtidos com a adição das partículas sólidas.

FIGURA 34 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de silicone-glicerina contendo caulinita (superior) ou talco (inferior), Φ_o 0,5, às 2 h e 24 h após a emulsificação. As microscopias obtidas por autoemulsificação (0% $m\ m^{-1}$ de partículas) estão inseridas na imagem. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em glicerina ou somente glicerina (0% $m\ m^{-1}$). As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. Os tubos contendo as emulsões são referentes a 24 h.



FONTE: O autor (2022).

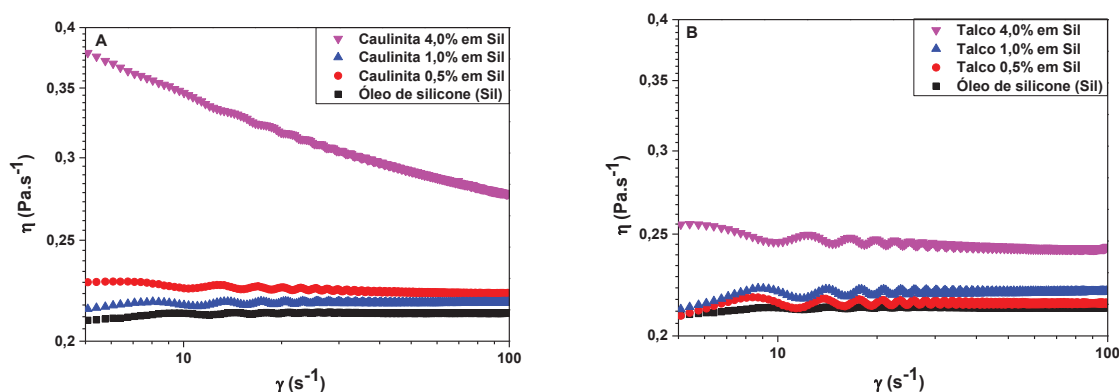
Observa-se nas emulsões estabilizadas com caulinita uma inversão catastrófica de fases entre os tempos 2 h (glicerina-em-óleo de silicone) e 24 h (óleo de silicone-em-glicerina), com aparente redução do diâmetro das gotículas. Embora a afinidade da caulinita com a glicerina é ligeiramente inferior quando comparado ao óleo de silicone, de acordo com as análises de ângulo de contato (Fig. 23), provavelmente a densidade da glicerina neste sistema emulsivo foi o fator decisivo

para a ocorrência da inversão de fases e estabelecimento da glicerina com fase contínua.

As emulsões obtidas com o talco são do tipo glicerina-em-óleo de silicone nos tempos de 2 h e 24 h avaliados, fato que pode ser relacionado à molhabilidade da superfície do talco com o óleo de silicone e baixa afinidade pela glicerina (Fig. 23). Nesta emulsão o fator predominante para a determinação da fase contínua foi a natureza hidrofóbica do talco. Como as partículas apresentam certa afinidade com as fases contínuas das emulsões, pode-se ter presente partículas tanto na interface óleo de silicone-glicerina quanto suspensas na fase contínua. De acordo com os presentes resultados, ambas as partículas de caulinita ou talco podem contribuir na emulsificação e estabilização das emulsões Sil-Glic por efeitos de formação de emulsão, efeito estérico e por depleção. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para o sistema emulsivo Cast-Glic.

Conforme discutido no sistema emulsivo Cast-Glic (tópico 4.4.3.1), curvas de viscosidade foram realizadas também com o óleo de silicone, a fim de visualizar o acréscimo na viscosidade do solvente com a dispersão de caulinita ou talco (Fig. 35).

FIGURA 35 - Curvas de viscosidade do óleo de silicone e partículas de caulinita (A) ou talco (B) dispersas no solvente, em diferentes concentrações.

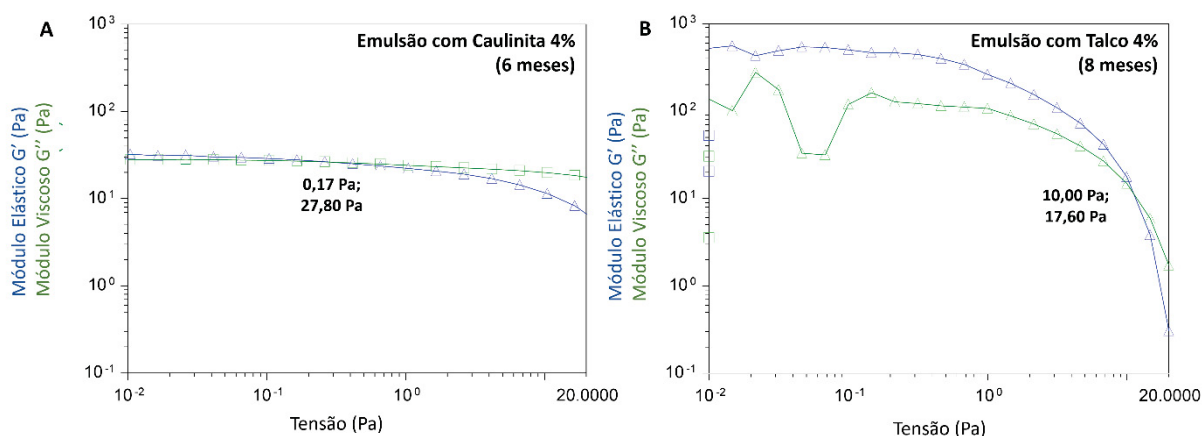


FONTE: O autor (2022).

Observa-se que somente caulinita ou talco a 4% m m⁻¹ promovem aumento significativo nos valores de viscosidade do óleo de silicone. Nas concentrações em 0,5% m m⁻¹ e 1,0% m m⁻¹ de partículas foram obtidos valores de viscosidade próximos ao do óleo de silicone, em torno de 0,20 Pa.s⁻¹.

Com relação às curvas de amplitude realizadas com amostras de 6 e 8 meses das emulsões Sil-Glic (Fig. 36), observa-se o módulo elástico (G') superior ao módulo viscoso (G'') para ambas as emulsões. As duas amostras demonstraram certa resistência ao fluxo no *tilt test* (Fig. 32), fato confirmado nas curvas de amplitude e relacionado ao comportamento de sólidos viscoelásticos. Para a emulsão com caulinita observa-se fracas interações, com os módulos G' e G'' inicialmente muito próximos e ponto de ruptura em 0,17 Pa. Para a emulsão estabilizada com talco os módulos G' e G'' são superiores à emulsão com caulinita, além do módulo elástico predominar sobre o módulo viscoso inicialmente, com ponto de quebra em 10,00 Pa.

FIGURA 36 - Curvas de amplitude das emulsões Sil-Glic na Φ_0 0,5 e 4% $m\ m^{-1}$ de caulinita (A) ou talco (B), 6 e 8 meses após emulsificação.

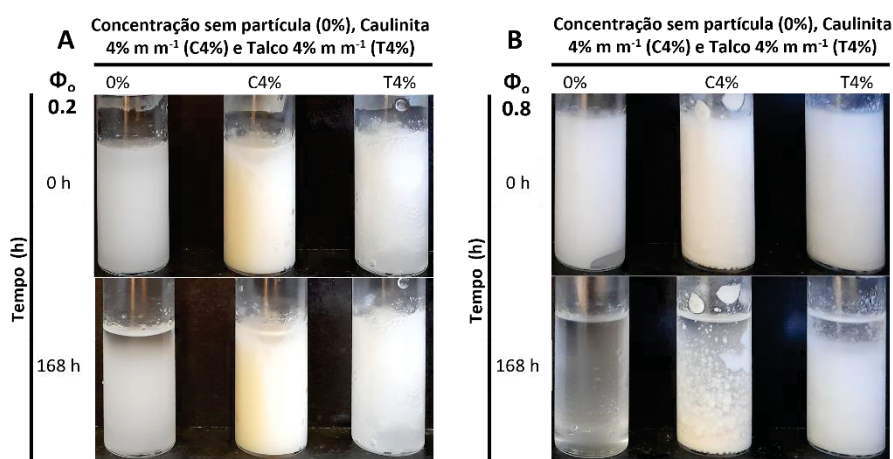


FONTE: O autor (2022).

Registros macroscópicos (Fig. 37) das emulsões Sil-Glic nas Φ_0 0,2, Φ_0 0,8 e 4% $m\ m^{-1}$ das partículas e revelaram emulsões formadas no tempo zero em todas as amostras, com e sem adição de partículas, com volumes emulsificados próximos a 1,0. Observa-se na Φ_0 0,2 (Fig. 37A) em 168 h, pouca variação macroscópica desde o tempo zero nas emulsões formadas por caulinita ou talco; em contraste à sedimentação da emulsão sem partícula (0%), destacando a estabilidade agregada às emulsões com adição de caulinita ou talco. Na Φ_0 0,8 (Fig. 37B) a amostra sem partículas apresentou separação de fases em 168 h e a amostra contendo caulinita apresentou sedimentação crítica e precipitação de partícula a partir de 24 h. A única emulsão sem alterações críticas na Φ_0 0,8 em 168 h foi a amostra preparada com talco, na qual visualiza-se sedimentação com decréscimo de volume emulsionado. Análises

adicionais com relação aos aspectos microscópicos e reológicos na Φ_o 0,2 e 4% $m\ m^{-1}$ de partículas do sistema Sil-Glic seriam interessantes para detalhamento dos aspectos de formação e estabilização destas emulsões. Além disso, conforme discutido no sistema anidro Cast-Glic, testes de padronização no tamanho de partícula do talco, como elutriação em coluna e separação de fases com diferentes densidades, podem auxiliar na formação de emulsões com distribuição mais uniforme no diâmetro de gotículas, contribuindo para a estabilidade a longo prazo.

FIGURA 37 - Imagens das emulsões óleo de silicone-glicerina às 0 h e 168 h nas Φ_o 0,2 (A) e 0,8 (B), sem adição de partícula (0%) e com concentração de 4% $m\ m^{-1}$ de caulinita (C4%) ou talco (T4%).



FONTE: O autor (2022).

A partir dos resultados descritos para o sistema Sil-Glic, conclui-se que a caulinita e talco contribuem para a formação e estabilização de emulsões óleo de silicone-glicerina. As emulsões obtidas com a adição das partículas apresentam estabilidade superior às emulsões sem a presença de partículas, sendo estáveis por mais de um ano conforme acompanhamento macroscópico. Em literatura, emulsões óleo de silicone-glicerina com adição de caulinita apresentaram estabilidade por mais de 90 dias (TAWFEEK; DYAB; AL-LOHEDAN, 2014). As concentrações de 4% $m\ m^{-1}$ de partículas resultaram em razões de óleo emulsionado acima de 0,7, aumento na viscosidade dos solventes, resistência ao fluxo das emulsões e menores diâmetros de gotículas. Na Φ_o 0,5 são obtidas emulsões do tipo óleo de silicone-em-glicerina com adição de caulinita 4% $m\ m^{-1}$, com inversão catastrófica de fases; nas amostras contendo talco 4% $m\ m^{-1}$ o tipo de emulsão observado é glicerina-em-óleo de silicone.

A formação e estabilização das emulsões é relacionada aos mecanismos de emulsificação, efeito de impedimento estérico e depleção.

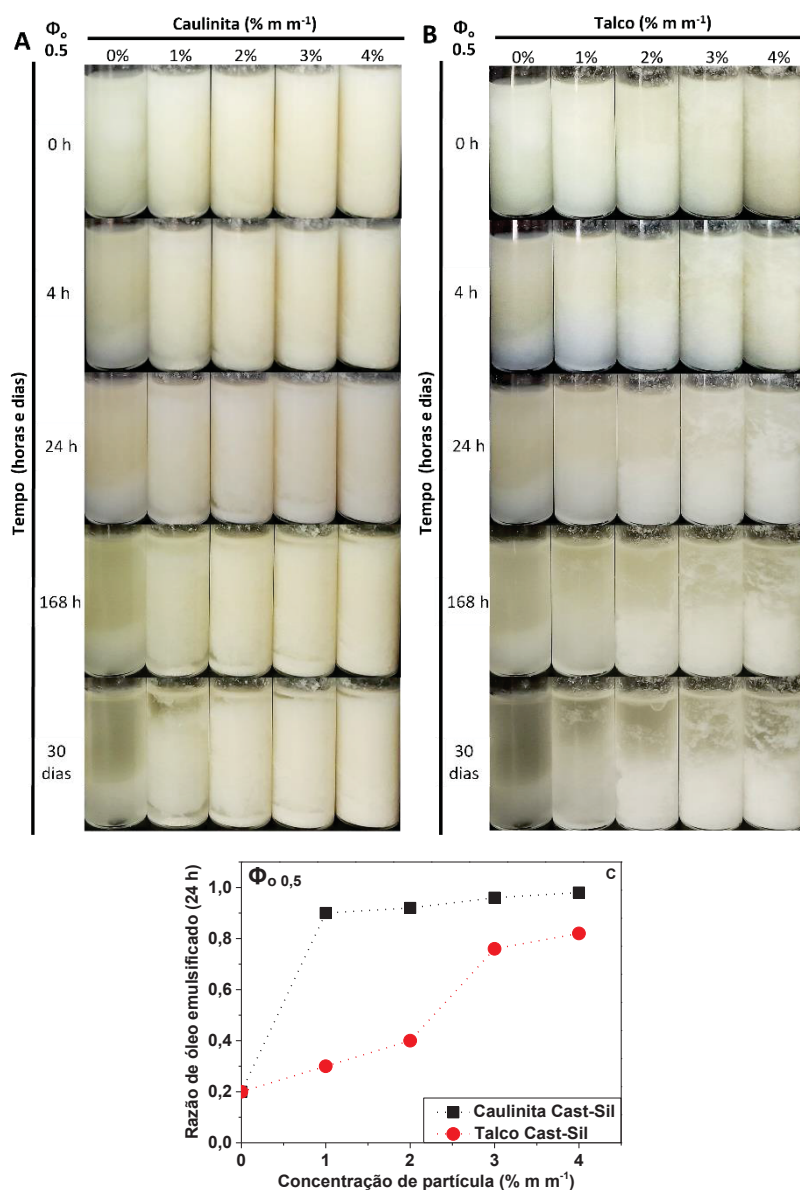
4.4.3.3 Emulsões óleo de castor-óleo de silicone contendo caulinita ou talco

No sistema emulsivo óleo de castor-óleo de silicone (Cast-Sil) foram obtidas emulsões em todas as amostras testadas, sem e com a presença de partículas (Fig. 38). As amostras sem adição de partículas (0%) apresentam emulsões que sedimentam a partir de 4 h, com volume emulsionado inferior às emulsões contendo caulinita ou talco.

As emulsões contendo caulinita (Fig. 38A) destacam-se das obtidas com o talco pelos volumes emulsionados próximos a 1,0 desde o tempo 0 h até 30 dias, em todas as concentrações testadas. A partir de 4 h observa-se precipitação parcial de caulinita no fundo dos tubos, em todas as concentrações analisadas. As emulsões formadas com talco (Fig. 38B) apresentam volume emulsionado próximo a 1,0 em todas as concentrações testadas no tempo 0 h. A partir de 4 h observa-se sedimentação, resultando em volumes emulsionados crescentes conforme o acréscimo na concentração de talco.

As razões de óleo emulsificado no tempo de 24 h (Fig. 38C) corresponderam ao mesmo perfil visualizado para os volumes emulsificados. Para as amostras contendo caulinita as razões são constantes e superiores a 0,9 em todas as concentrações de partícula testadas: 1%, 2%, 3% e 4% m m⁻¹. Nas emulsões formadas por talco as razões de óleo emulsionado apresentam-se crescentes conforme o aumento na concentração da partícula. A razão de óleo emulsificado obtida para a emulsão sem a presença de partículas foi 0,2, inferior às emulsões obtidas com adição de caulinita ou talco, ressaltando o papel destes argilominerais na formação e estabilização das emulsões o/o analisadas. As emulsões obtidas sem partículas no sistema Cast-Sil são estáveis por mais de 120 dias e as emulsões formadas por caulinita ou talco são estáveis por mais de 1 ano, conforme acompanhamento macroscópico.

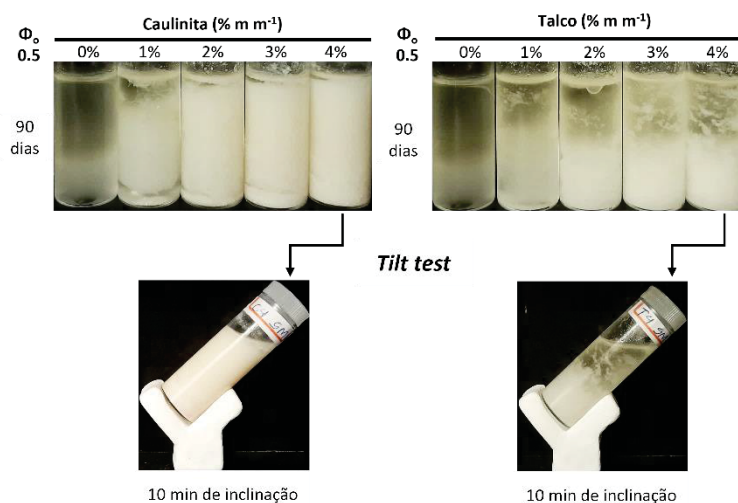
FIGURA 38 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone às 0 h, 4 h, 24 h, 168 h e 30 dias, na razão emulsiva (Φ_o) 0,5, com variação concentração de caulinita (A) ou talco (B). Razão de óleo emulsionado versus concentrações de partículas após 24 h de emulsificação, na Φ_o 0,5 (C).



FONTE: O autor (2022).

Na FIGURA 39 observa-se o aspecto macroscópico das emulsões em 90 dias, com pouca variação se comparado ao tempo de 30 dias. Os tubos inclinados no *tilt test* contendo 4% m m⁻¹ de partículas praticamente não fluíram no tempo de inclinação de 10 minutos, indicando comportamento de resistência ao fluxo, confirmado posteriormente nas curvas de amplitude.

FIGURA 39 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone em 90 dias, Φ_o 0,5, com variação da concentração de caulinita ou talco. Os tubos inclinados no tilt test referem-se à concentração de partículas de 4% $m\ m^{-1}$.

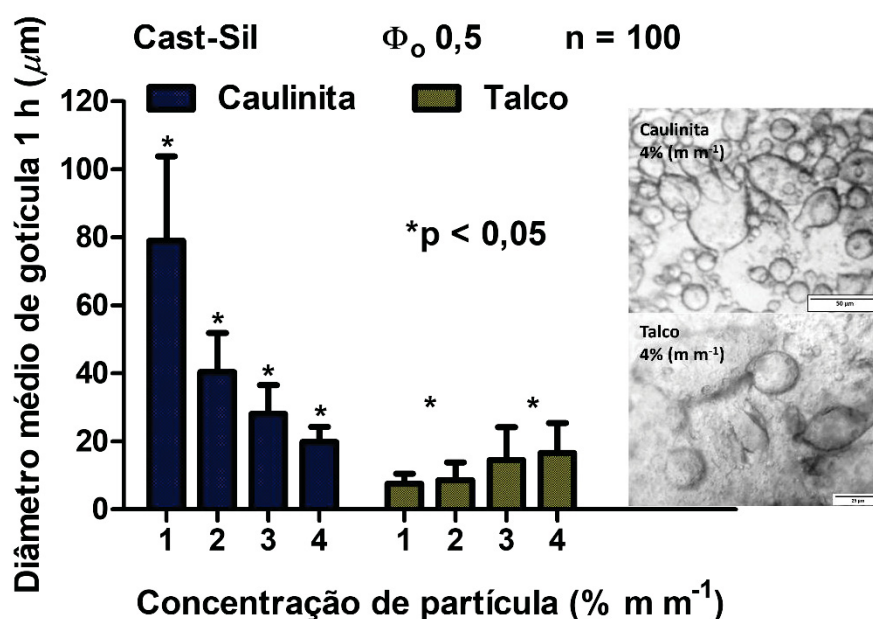


FONTE: O autor (2022).

O diâmetro médio de gotícula obtido nas emulsões após 1 h de emulsificação (Fig. 40) oscilou entre 20 μm e 100 μm aproximadamente para as amostras preparadas com caulinita, apresentando formato circular e diminuição significativa conforme o aumento na concentração de partícula, de acordo com a análise de variância ANOVA ($p < 0,05$). Tal comportamento já é conhecido em literatura para a caulinita, conforme as discussões dos sistemas emulsivos anidros (tópicos 4.4.3.1 e 4.4.3.2).

Para as emulsões contendo talco o diâmetro médio de gotículas apresentou valores no intervalo entre 10 μm a 30 μm aproximadamente, inferior às amostras com caulinita, com diâmetros estatisticamente semelhantes nas concentrações entre 1% e 2% e entre 3 e 4% $m\ m^{-1}$ de talco, conforme ANOVA ($p > 0,05$). Como a morfologia das gotículas formadas por talco apresentam-se irregulares e alongadas, com aspecto polidisperso, o perfil crescente visualizado no diâmetro de gotículas pode estar relacionado à esta variação do perfil microscópico. Conforme discutido nos sistemas anidros, testes de padronização no tamanho de partícula do talco, como elutriação em coluna e separação de fases com diferentes densidades, podem auxiliar na formação de emulsões com distribuição mais uniforme no diâmetro de gotículas, contribuindo para a estabilidade a longo prazo, minimizando o fenômeno de sedimentação observado.

FIGURA 40 - Tamanho médio de gotículas *versus* concentrações de partículas após 1 h de emulsificação na $\Phi_o 0,5$. As imagens microscópicas referem-se a caulinita (100x, legenda de 50 μm) ou talco (400x, legenda de 25 μm).



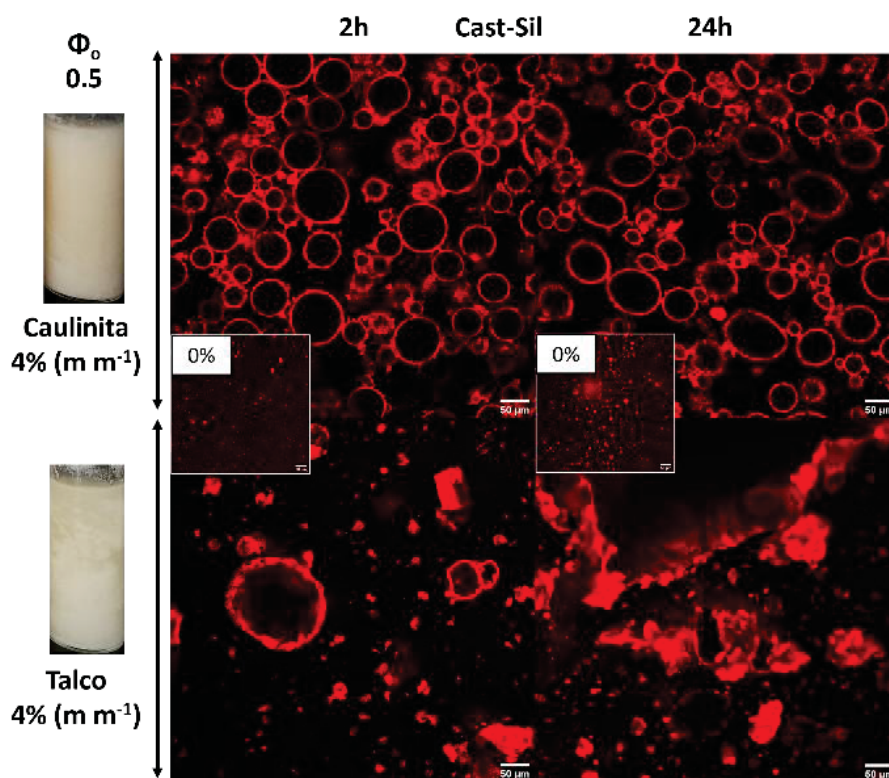
FONTE: O autor (2022).

Um estudo analisou o efeito do confinamento no comportamento eletro-hidrodinâmico de gotículas de óleo de silicone em óleo de castor, em um sistema emulsivo preparado 1:16, respectivamente. Os resultados obtidos correspondem prioritariamente à metodologia utilizada, não sendo estudados parâmetros macroscópicos, microscópicos e reológicos relacionados à emulsão. Foram observados fluxos em múltiplas escalas de comprimento e tempo, mas o mecanismo originário dos fluxos caóticos e em múltiplas escalas ainda não foi elucidado (TADAVANI; MUNROE; YETHIRAJ, 2016). Em outro trabalho, o mesmo sistema emulsivo óleo de silicone-óleo de castor foi formulado na proporção de 1:10 sem e com adição de partículas sólidas de poliestireno, polietileno e sílica. As emulsões foram agitadas com uso de ultrassom e posteriormente submetidas a campos elétricos com diferentes voltagens, a fim de estudar e otimizar o recobrimento das gotículas. Os resultados indicaram um aumento na cobertura das gotículas pelas partículas, formando gotículas de Pickering densamente compactadas, as quais apresentam maior resistência à coalescência. Os autores afirmam que a utilização de campos elétricos desempenha um papel importante na rotação de gotículas e deposição de

partículas na superfície; otimizando o impedimento estéreo e a estabilidade das emulsões (ROZYNEK; BIELAS; JÓ, 2018).

Por meio das análises de microscopia confocal com fluorescência (Fig. 41) foi possível observar efeito Pickering nas emulsões preparadas com caulinita ou talco a $4\% \text{ m m}^{-1}$, na $\Phi_o 0,5$. Além do efeito estéreo, observa-se partículas suspensas na fase contínua em ambas as amostras, associando também o efeito de depleção na formação e estabilização das emulsões.

FIGURA 41 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de castor-óleo de silicone contendo caulinita (superior) ou talco (inferior), $\Phi_o 0,5$, 2 h e 24 h após a emulsificação. As microscopias obtidas por autoemulsificação ($0\% \text{ m m}^{-1}$ de partículas) estão inseridas na imagem. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em óleo de silicone ou somente óleo de silicone (0%). As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x. Os tubos contendo as emulsões são referentes a 24 h.



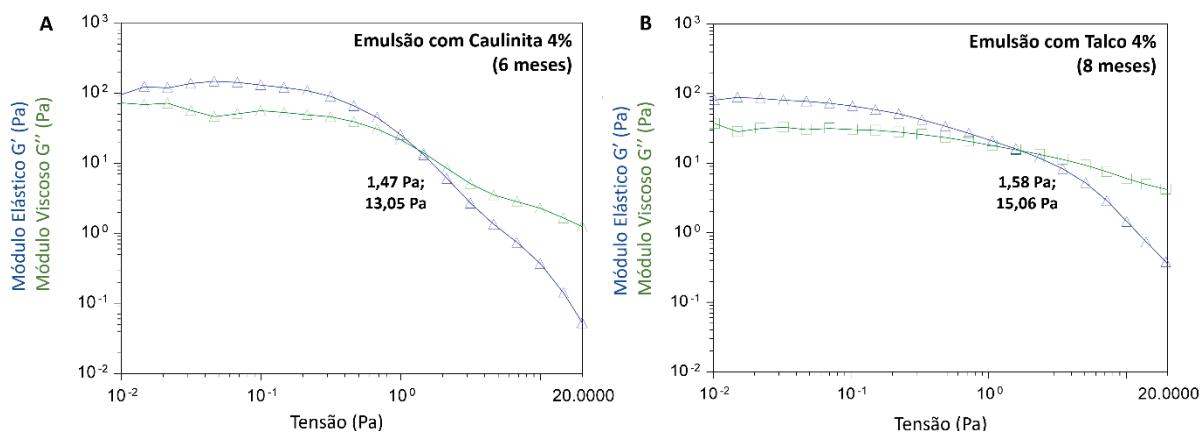
FONTE: O autor (2022).

As emulsões sem partículas apresentaram diâmetros inferiores de gotículas, do tipo óleo de silicone-em-óleo de castor. Para as emulsões com adição de partículas acredita-se que o tipo de emulsão formada é óleo de castor-em-óleo de silicone. O tipo de emulsão formada pode ser relacionado: a) à intensidade do fluoróforo rodamina na alteração do brilho e contraste das imagens obtidas, b) à densidade do

óleo de silicone apresentar-se ligeiramente superior à atribuída ao óleo de castor, c) à molhabilidade das partículas de caulinita e talco, as quais apresentaram menores ângulos de contato em óleo de silicone (Fig. 23).

As curvas de amplitude (Fig. 42) das emulsões na Φ_0 0,5 contendo 4% em massa de caulinita (tempo de 6 meses) ou talco (tempo de 8 meses) confirmaram as observações do *tilt test*, realizado nas emulsões com 90 dias (Fig. 39). As emulsões demonstraram certa resistência ao fluxo, com o módulo elástico (G') dominando o módulo viscoso (G''), apresentando pontos de ruptura semelhantes (indicados na Fig. 42). De acordo com os resultados obtidos, as emulsões Cast-Sil formadas por caulinita ou talco a 4% em massa demonstraram comportamento relacionado a sólidos viscoelásticos. Além disso, conforme as curvas de viscosidade realizadas com os solventes e partículas utilizados nas emulsões anidras e o/o, discutidas nos tópicos referentes às emulsões anidras (4.4.3.1 e 4.4.3.2), visualiza-se que as concentrações de 4% m m⁻¹ de caulinita ou talco resultam em maiores valores de viscosidade atribuídos ao óleo de castor (Fig. 28C, 28D) e ao óleo de silicone (Fig. 35A, 35B).

FIGURA 42 - Curvas de amplitude das emulsões Cast-Sil na Φ_0 0,5 e 4% m m⁻¹ de caulinita (A) ou talco (B), 6 e 8 meses após emulsificação.

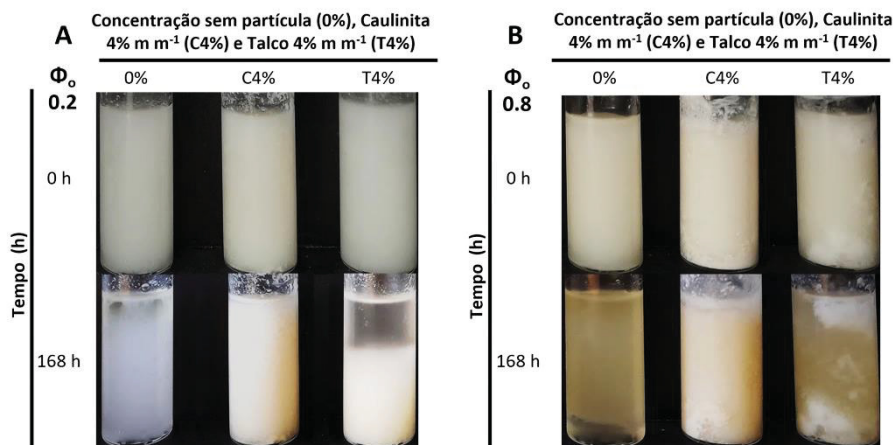


FONTE: O autor (2022).

Foi realizado o acompanhamento macroscópico das emulsões Cast-Sil contendo 4% m m⁻¹ de caulinita ou talco preparadas nas Φ_0 0,2 (Fig. 43A) e Φ_0 0,8 (Fig. 43B). Observou-se formação de emulsões em todos os tubos no tempo 0 h, com volumes emulsionados iguais a 1,0. Em 168 h a emulsão sem partícula apresentou sedimentação na Φ_0 0,2 e separação de fases na Φ_0 0,8. As amostras preparadas com caulinita sofreram mínima diminuição no volume emulsionado no tempo de 168 h; ao

contrário da visível sedimentação apresentada pelas emulsões contendo talco, sendo mais crítica na Φ_o 0,8.

FIGURA 43 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone às 0 h e 168 h nas Φ_o 0,2 (A) e 0,8 (B), sem adição de partícula (0%) e com concentração de $4\% \text{ m m}^{-1}$ de caulinita (C4%) ou talco (T4%).



FONTE: O autor (2022).

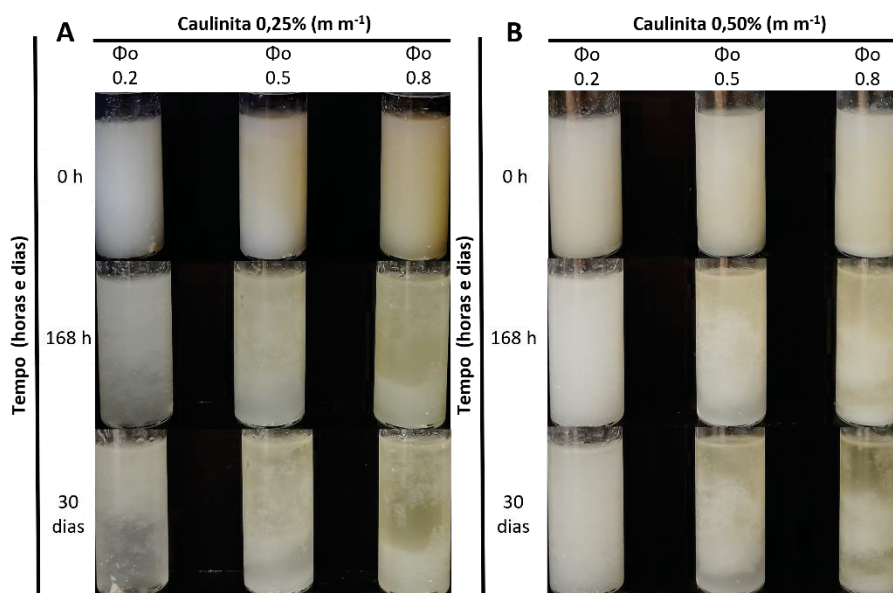
De acordo com os resultados obtidos até o momento para o sistema Cast-Sil, a caulinita foi considerada a partícula de interesse para detalhamento de estudos neste sistema, devido aos maiores volumes emulsivos, razões de óleo emulsificado e estabilidade obtida nas emulsões preparadas, em comparação aos resultados obtidos nas emulsões contendo talco. As emulsões obtidas com a adição de caulinita ou talco apresentam estabilidade superior às emulsões sem a presença de partículas, sendo estáveis por mais de um ano, conforme acompanhamento macroscópico.

Foram obtidos volumes emulsionados próximos a 1,0 desde o tempo 0 h até 90 dias, em todas as concentrações de caulinita testadas, com razões de óleo emulsionado acima de 0,9 após 24 h de emulsificação. A concentração de $4\% \text{ m m}^{-1}$ de caulinita resultou em maior viscosidade agregada aos solventes (assim como o talco) e menores diâmetros de gotículas. Foi visualizado efeito Pickering nas emulsões analisadas na Φ_o 0,5 e $4\% \text{ m m}^{-1}$ de caulinita ou talco, sendo consideradas do tipo óleo de castor-em-óleo de silicone; ao contrário das emulsões formadas sem adição de partículas, do tipo óleo de silicone-em-óleo de castor. As emulsões contendo caulinita (tempo de 6 meses) ou talco (tempo de 8 meses) apresentaram resistência ao fluxo e comportamento reológico de sólidos viscoelásticos.

Até o presente momento, a formação e estabilização das emulsões no sistema Cast-Sil foi atribuída aos mecanismos de formação de emulsão, impedimento estérico e depleção, conforme observado nas emulsões anidras discutidas anteriormente e em estudos relacionando argilominerais em emulsões de Pickering do tipo óleo-água (DO AMARAL; DE FREITAS; WYPYCH, 2020; MACHADO; DE FREITAS; WYPYCH, 2019; SIEBEN; WYPYCH; FREITAS DE, 2022; SILVA et al., 2018).

Com o objetivo de detalhar o mecanismo de formação e estabilização das emulsões Cast-Sil contendo caulinita, foram realizados ensaios macroscópicos com adição de $0,25\% \text{ m m}^{-1}$ (Fig. 44A) e $0,50\% \text{ m m}^{-1}$ (Fig. 44) de partícula, nas $\Phi_o 0,2$, $\Phi_o 0,5$ e $\Phi_o 0,8$. Foram obtidas emulsões em todas as amostras testadas no tempo 0 h, com volumes emulsionados próximos a 1,0, as quais apresentaram em 168 h sedimentação nas $\Phi_o 0,5$ e $\Phi_o 0,8$ e cremagem na $\Phi_o 0,2$ com $0,25\%$ em massa de caulinita. A única amostra que manteve o volume emulsionado durante o tempo avaliado foi a emulsão obtida com $0,50\%$ em massa de caulinita na $\Phi_o 0,2$. Esta amostra manteve o volume emulsionado próximo a 1,0 no tempo de 30 dias.

FIGURA 44 - Imagens das emulsões óleo de castor-óleo de silicone às 0 h, 168 h e 30 dias, nas $\Phi_o 0,2$, $0,5$ e $0,8$, com concentração de Caulinita $0,25\%$ (A) e $0,50\%$ (B) em massa.

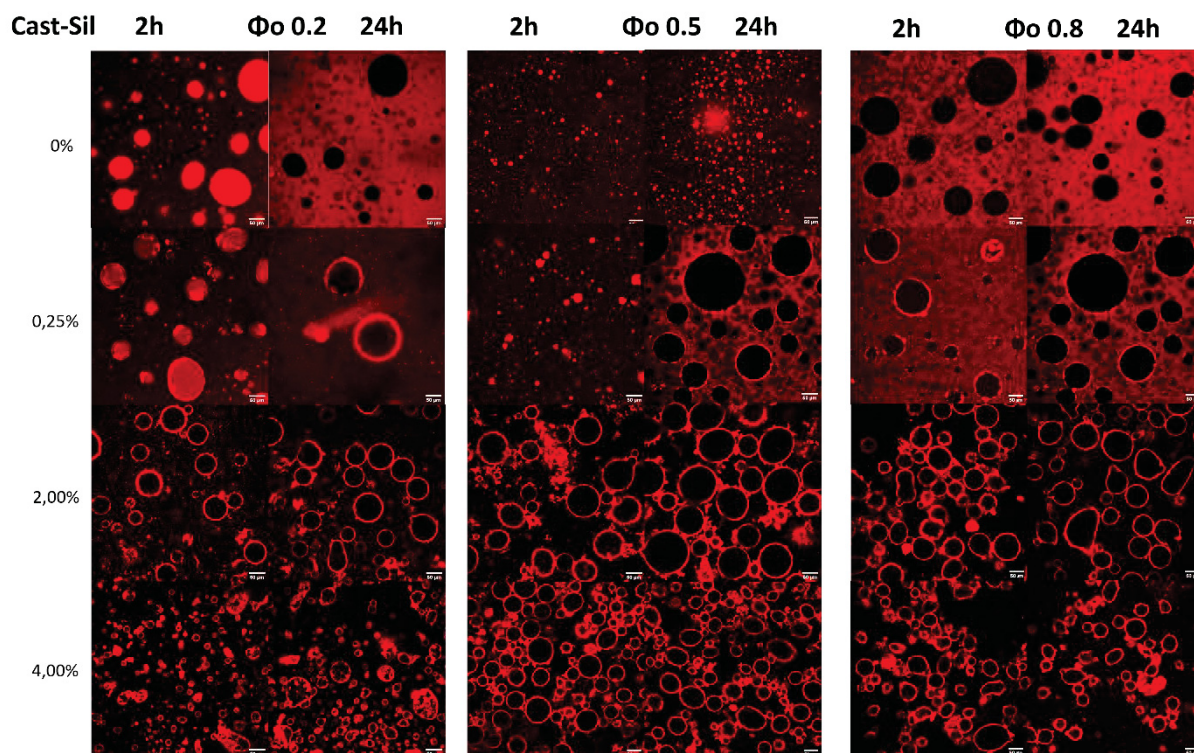


FONTE: O autor (2022).

Imagens de microscopia confocal realizadas nas $\Phi_o 0,2$, $\Phi_o 0,5$ e $\Phi_o 0,8$ e concentrações de caulinita a 0%, 0,25%, 2,00% e 4,00% em massa (Fig. 45) revelaram efeito Pickering em todas as amostras, com autoemulsificação nas

amostras sem partículas. Observam-se partículas suspensas na fase contínua das emulsões nas Φ_o 0,2 e Φ_o 0,5, acredita-se que estas emulsões sejam do tipo óleo de castor-em-óleo de silicone, sugerindo que uma rede de partículas cria algum efeito de empacotamento nesses sistemas, corroborando para a estabilidade das emulsões por depleção. Na Φ_o 0,8 e concentrações de 4,00% m m⁻¹ de caulinita a rede não foi evidente, sugerindo emulsões de óleo de silicone-em-óleo de castor.

FIGURA 45 – Imagens de microscopia confocal de fluorescência das emulsões óleo de castor-óleo de silicone contendo caulinita em diferentes concentrações, nas Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8, em 2 h e 24 h após a emulsificação. Rodamina (5 ppm) está em vermelho para a partícula dispersa em óleo de silicone ou óleo de silicone (0%). As imagens foram observadas sob ampliação objetiva de 200x.



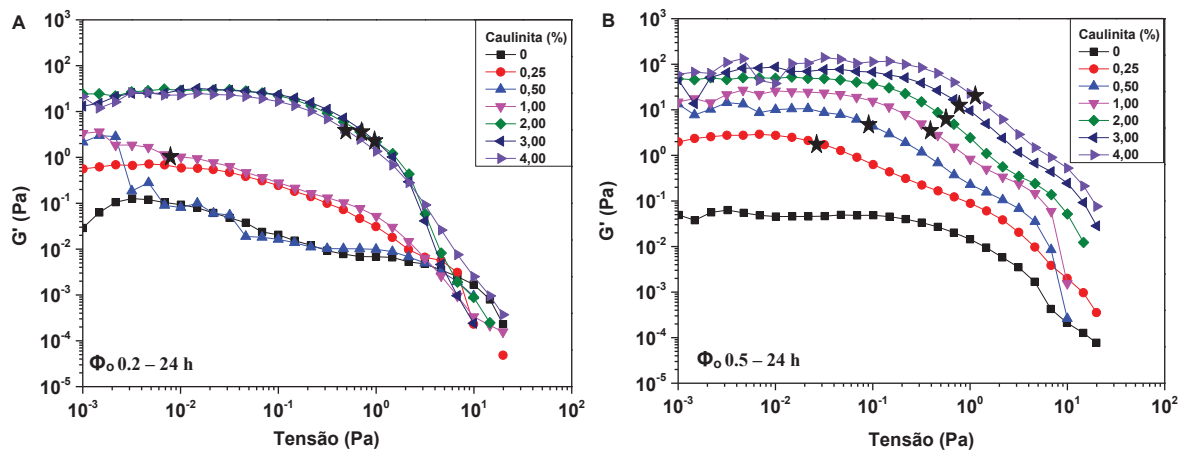
FONTE: O autor (2022).

Além disto, a partir de 2,00% em massa de caulinita observa-se um volume expressivo de gotículas nas imagens, especialmente na Φ_o 0,5. Quando uma emulsão apresenta um alto volume de gotículas esféricas organizadas de maneira a formar uma rede compactada e auto-organizada, pode-se ter um efeito denominado *closest packing* (do inglês) ou empacotamento, o qual contribui para o aumento da viscosidade da fase contínua e resistência ao fluxo da emulsão, impedindo a coalescência das gotículas e agregando estabilidade ao sistema emulsivo. Dependendo da distribuição de tamanho e disposição das gotículas no sistema

emulsionado, a concentração limite da fase dispersa é de cerca de 0,71 a 0,75 (DERKACH, 2009). No caso das emulsões Cast-Sil contendo caulinita acima de 2,00%, a distribuição de gotículas apresentou concentrações da fase dispersa em valores até 0,50, indicando que o empacotamento não evoluiu para o *closest packing*. Porém, como na Φ_o 0,5 foram observados os maiores valores de fase dispersa, pode-se considerar o fenômeno de *caged*, onde os aglomerados de gotículas começaram a se organizar de maneira próxima, devido às interações de partículas na interface. Este fato pode explicar a estabilidade superior a longo prazo para as emulsões nesta Φ_o , com proporções de óleo de castor e volumes emulsionados de até 0,9 para caulinita acima de 1,00% m m⁻¹.

Curvas de amplitude foram realizadas nas emulsões em 24 h após emulsificação nas Φ_o 0,2, Φ_o 0,5 e Φ_o 0,8 e em todas as concentrações de caulinita testadas: 0%, 0,25%, 0,50%, 1,00%, 2,00%, 3,00% e 4,00% em massa (Fig. 46).

FIGURA 46 - Curvas de amplitude das emulsões Cast-Sil nas Φ_o 0,2 (A) e 0,5 (B), em concentrações crescentes de caulinita, 24 h após a emulsificação. Os símbolos em estrela representam o ponto de ruptura ($G' = G''$).



FONTE: O autor (2023).

Na Φ_o 0,2 (Fig. 46A) as amostras contendo 2,00%, 3,00% e 4,00% em massa de partícula apresentaram perfil reológico semelhante, com valores associados ao módulo elástico (G'), na região viscoelástica linear, muito próximos entre si e ligeiramente superiores ao módulo viscoso (G''), até a equivalência dos módulos (indicados na figura como ponto de ruptura). A emulsão contendo caulinita a 1,00% em peso apresentou menor módulo de ruptura do que as demais concentrações. Para estas amostras, o valor da equivalência dos módulos ($G' = G''$) aumenta conforme o

acréscimo na concentração de partícula. As emulsões na Φ_o 0,2 acima de 1,00% em massa de caulinita foram consideradas sólidos viscoelásticos. Emulsões contendo caulinita a 0,25% m m⁻¹ e 0,50% m m⁻¹ apresentaram o módulo viscoso acima do elástico, sendo classificadas como líquidos viscoelásticos, sem ponto de ruptura.

Nas emulsões preparadas na Φ_o 0,5 (Fig. 46B) foi observado o módulo elástico predominante sobre o módulo viscoso em todas as concentrações analisadas de caulinita, e pontos de ruptura (indicados na figura) crescentes conforme o aumento na concentração de partícula, mesmo na concentração de caulinita abaixo de 1,00 % m m⁻¹. Todas as amostras analisadas na Φ_o 0,8 não apresentaram resistência ao fluxo nas curvas de amplitude, apresentando o módulo viscoso acima do módulo elástico nas emulsões sem a adição de partícula e em todas as concentrações de caulinita, apresentando comportamento de líquidos viscoelásticos. Devido ao comportamento reológico diferenciado das demais razões emulsivas, os resultados da Φ_o 0,8 não foram demonstrados na FIGURA 46.

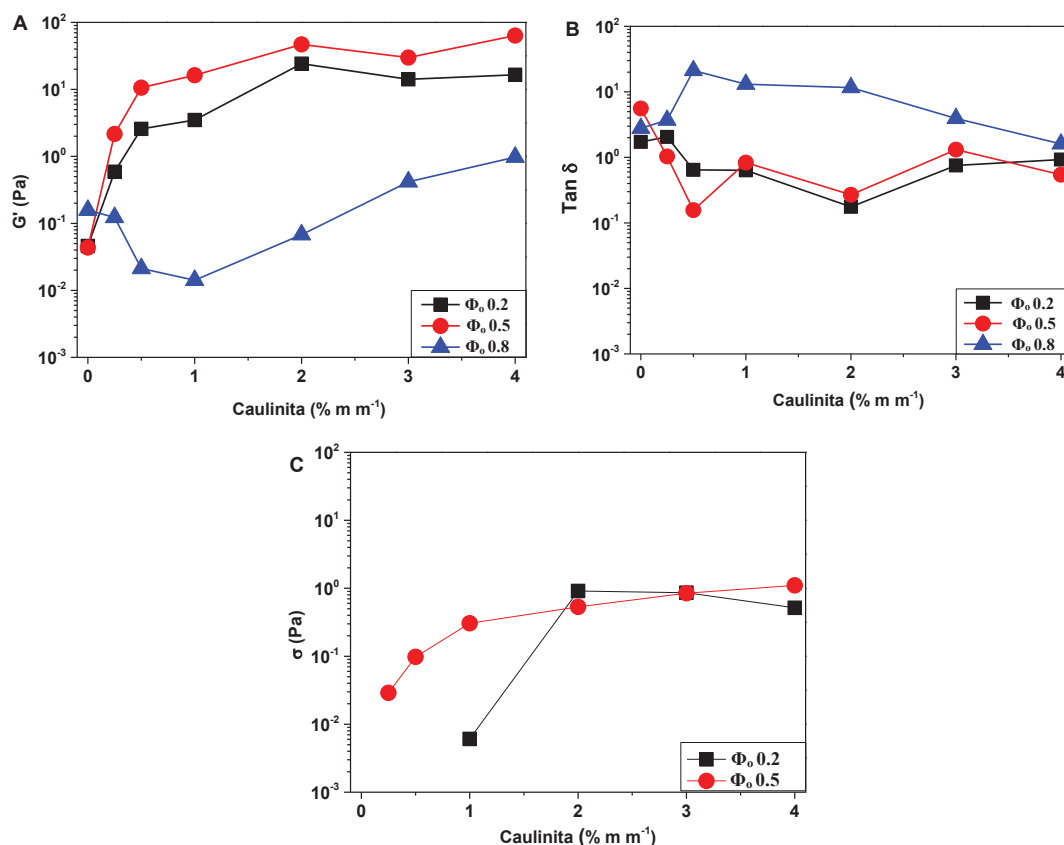
A fim de detalhar os aspectos reológicos das emulsões nas três Φ_o analisadas, foram plotados o módulo elástico (Fig. 47A) e a tangente δ (Fig. 47B) *versus* a concentração de caulinita. Na Φ_o 0,2 os perfis reológicos semelhantes para concentrações de caulinita acima de 2,00 % m m⁻¹ são visualizados com valores de tangente δ próximos a 1. Nesta Φ_o as emulsões também mostraram um comportamento diferenciado com relação às concentrações de partículas abaixo de 1,00 % m m⁻¹.

Observou-se que o módulo elástico é diretamente dependente da concentração de caulinita nas Φ_o 0,2 e Φ_o 0,5, o que não foi observado para Φ_o 0,8. Os resultados da tensão de ruptura (Fig. 47C) também confirmam essa dependência linear da partícula nas Φ_o 0,2 e Φ_o 0,5. Parece que na Φ_o 0,5 forma-se uma rede entre a caulinita e a fase contínua (Fig. 41; Fig. 45), promovendo a gelificação desta fase, o que aumenta o módulo elástico e diminui a coalescência das gotículas, aumentando a estabilidade nestas emulsões. Esses resultados confirmam as observações feitas pelo teste de inclinação (*tilt test*), realizado na emulsão com caulinita a 4,00% m m⁻¹ e 90 dias (Fig. 39).

Surpreendentemente, esta amostra na Φ_o 0,5 com caulinita a 4,00% m m⁻¹ em 24 h apresentou um perfil semelhante ao da mesma emulsão analisada no tempo de 6 meses após a emulsificação (Fig. 42), indicando o comportamento de sólido

viscoelástico desde 24 h e enfatizando a estabilidade a longo prazo deste sistema estabilizante, formado por caulinita a partir de 0,25% m m⁻¹.

FIGURA 47 – Módulo elástico (G') (A) e tangente δ ($\tan \delta$) (B) das emulsões Cast-Sil nas Φ_o 0,2, Φ_o 0,5 e Φ_o 0,8 *versus* concentração de caulinita. Os valores foram plotados a partir da região viscoelástica linear (1×10^{-3} Pa). Tensão de ruptura (σ) das emulsões Cast-Sil nas Φ_o 0,2 e Φ_o 0,5 *versus* concentração de caulinita (C). As amostras foram analisadas 24 h após emulsificação.

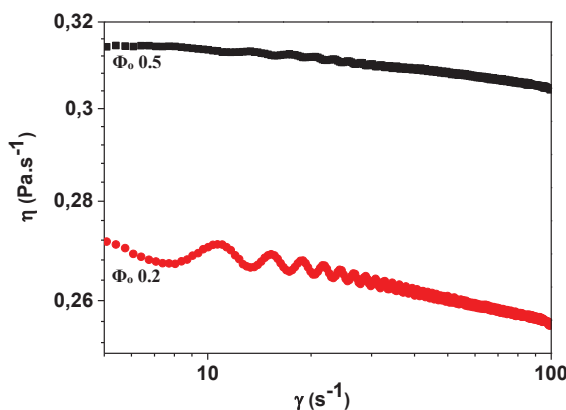


FONTE: O autor (2023).

As amostras sem adição de caulinita nas Φ_o 0,2 e 0,5 não apresentaram ponto de ruptura (Fig. 46) e foram submetidas a curvas de viscosidade (Fig. 48); as quais demonstraram o comportamento associado à de fluidos Newtonianos, não sofrendo variações na viscosidade conforme aumento na taxa de stress e cisalhamento. Portanto, a adição de caulinita acima de 1,00% m m⁻¹ na Φ_o 0,2 e acima de 0,25% m m⁻¹ na Φ_o 0,5 resulta em uma modificação do comportamento reológico das emulsões. Esta alteração corrobora para o aumento da estabilidade das emulsões, conforme observado nas: a) imagens macroscópicas, devido ao crescente volume emulsionado e razão de óleo de castor emulsionado conforme aumento da concentração de caulinita (Fig. 38A, Fig. 38C) e b) resultados microscópicos, relacionado à diminuição

do diâmetro médio das gotículas à medida que a concentração de partículas aumenta (Fig. 40).

FIGURA 48 – Curvas de viscosidade das emulsões sem caulinita, nas Φ_o 0,2 e Φ_o 0,5, 24 horas após emulsificação.



FONTE: O autor (2023).

Experimentos adicionais de oscilação de frequência nas emulsões Cast-Sil contendo caulinita apresentaram pontos de ruptura acima de 8,00 Hz nas Φ_o 0,2 e Φ_o 0,5, em concentrações de caulinita acima de 2,00% m m^{-1} . Esses resultados indicam uma forte interação da caulinita com a fase contínua da emulsão, relacionada à formação de redes permanentes características de amostras sólidas, corroborando com os demais resultados visualizados e discutidos nos experimentos reológicos (Fig. 46 e Fig. 47) e microscópicos (Fig. 45).

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ocorreu formação de emulsões nos sistemas anidros óleo de castor-glicerina, óleo de silicone-glicerina e no sistema óleo de castor-óleo de silicone. Conforme análises macroscópicas, microscópicas e reológicas, as partículas de talco promoveram maior estabilização das emulsões óleo de castor-glicerina; já nas emulsões óleo de silicone-glicerina ambas as partículas de caulinita e talco promoveram formação e estabilização destes sistemas. No sistema óleo de castor-óleo de silicone a caulinita se destacou frente ao talco na estabilização desta emulsão. Todas as emulsões obtidas na Φ_0 0.5 apresentaram-se estáveis por mais de um ano.

As emulsões anidras e o/o formadas sem a adição de partículas apresentaram estabilidade inferior às amostras preparadas com caulinita ou talco. Todas as emulsões contendo caulinita ou talco apresentaram tendência de diminuição no diâmetro médio de gotícula, conforme o aumento na concentração de partículas, sendo visualizado o efeito Pickering em todas as amostras avaliadas. As concentrações de 4% m m⁻¹ de caulinita ou talco promoveram os maiores valores de viscosidade agregada aos solventes utilizados nas emulsões. Todas as emulsões avaliadas, com tempos superiores a 6 meses na Φ_0 0,5 e adição de 4% m m⁻¹ de partícula, apresentaram comportamento de sólidos viscoelásticos, embora a caulinita tenha apresentado interações fracas nas emulsões anidras.

Com relação às emulsões anidras, o sistema Cast-Glic, com adição de 4% m m⁻¹ de talco, resultou em volumes emulsionados e razão de óleo emulsificado acima de 0,8; as gotículas apresentaram diâmetro médio de 15 µm a 20 µm e a emulsão visualizada foi do tipo glicerina-em-óleo de castor. Neste sistema emulsivo, todas as Φ_0 preparadas com talco a 4% m m⁻¹ são consideradas de interesse na formação e estabilização das emulsões. A emulsão Sil-Glic apresentou, em todas as concentrações de caulinita ou talco avaliadas, volumes emulsionados e razões de óleo emulsificado superiores a 0,7, chegando a valores acima de 0,9 para o talco a partir da concentração de 2 m m⁻¹. As gotículas apresentaram diâmetro médio no intervalo entre 45 µm a 60 µm para a caulinita e em torno de 5 µm para o talco. O tipo de emulsão formada foi glicerina-em-óleo de silicone para as amostras sem partícula e com talco; a emulsão contendo caulinita apresentou inversão catastrófica de fases em 24 h, apresentando-se após este tempo como óleo de silicone-em-glicerina. As

emulsões Sil-Glic obtidas com talco ou caulinita a $4\% \text{ m m}^{-1}$, em todas as Φ_o avaliadas, foram consideradas estáveis.

No sistema Cast-Sil a caulinita promoveu volumes emulsionados máximos e razões de óleo emulsionado acima de 0,9 em todas as Φ_o e concentrações de partícula. As amostras a partir de $2\% \text{ m m}^{-1}$ de caulinita apresentaram mínima variação macroscópica no tempo de 90 dias; esta concentração foi considerada ideal para estabilização deste sistema. Foi observado o empacotamento das gotículas (*closest packing*) nas concentrações acima de $2\% \text{ m m}^{-1}$ de caulinita em todas as Φ_o , especialmente na Φ_o 0,5. As emulsões Cast-Sil em 24 h, sem adição de partículas, apresentam comportamento de fluidos Newtonianos, os quais são alterados nas Φ_o 0,2 e 0,5 para sólidos viscoelásticos, com a adição de caulinita a partir de $1\% \text{ m m}^{-1}$ na Φ_o 0,2 e acima de $0,25\% \text{ m m}^{-1}$ na Φ_o 0,5. Estas amostras apresentaram pontos de ruptura ($G' = G''$) crescentes, conforme o aumento na concentração de partícula, sendo o comportamento elástico relacionado diretamente à concentração de caulinita. A estabilização das emulsões anidras e o/o avaliadas contendo caulinita ou talco está relacionada à formação de emulsão, efeito Pickering, gelificação e depleção.

5 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no capítulo 1 comprovaram e elucidaram o sinergismo entre caulinita e ácido oleico, utilizado como um modelo de ácido graxo presente em óleos vegetais, na formação e estabilização de emulsões o/a e a/o. Uma vasta linha de pesquisa pode ser traçada aplicando a caulinita em emulsões óleo-água contendo diferentes óleos vegetais na fase oleosa da emulsão. Essa linha de pesquisa corrobora com a tendência de produtos dermatológicos e cosméticos com composição natural, minimalista e ambientalmente adequados.

De acordo com os resultados do capítulo 2, as emulsões anidras mostraram-se promissoras com relação à caulinita e talco na formação e estabilização destas emulsões. O sistema emulsivo Cast-Glic, nas Φ_o 0,2, 0,5 e 0,8 preparados com talco a 4% m m⁻¹, são considerados de maior interesse na formação das emulsões e estabilidade relacionada. As emulsões no sistema Sil-Glic, em todas as Φ_o avaliadas, obtidas com caulinita ou talco a 4% m m⁻¹ também foram consideradas estáveis. Análises de microscopia confocal de varredura a laser, ensaios reológicos e de tensiometria interfacial seriam de interesse para elucidação do mecanismo de formação e estabilidade das emulsões anidras citadas. A emulsão o/o Cast-Sil estabilizada com caulinita apresentou-se de interesse para pesquisa e aplicação em produtos dermatológicos como maquiagens, produtos capilares sem enxague e fotoproteção.

REFERÊNCIAS

- ADEKEYE, A. et al. Bioactivities, Biomedical and Pharmaceutical Applications of Raw and Functionalized Clay Minerals: A Review. **Biomedical Journal of Science & Technical Research**, n. 5, p. 23714–23722, 2020.
- ALUYOR, E. O.; ORI-JESU, M. Biodegradation of mineral oils-A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 6, p. 915–920, 2009.
- BARUD, H. S. et al. Hybrid Systems Based on Talc and Chitosan for Controlled Drug Release. **Materials**, v. 12, p. 1–17, 2019.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. SEN. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114–131, 2008.
- BIAN, W. et al. Construction of sulfonate-functionalized micro/nano hybrid absorbent for Li⁺-ions separation using Pickering high internal phase emulsions template. **Applied Clay Science**, v. 190, 2020.
- BINKS, B. P.; TYOWUA, A. T. Oil-in-oil emulsions stabilized solely by solid particles. **Soft Matter**, v. 12, n. 3, p. 876–887, 2016.
- BINKS, B.P.; HOROZOV, T. S. **Colloidal Particles at Liquid Interfaces**. [s.l.] Cambridge University Press, 2006.
- BORGES, R. et al. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. **Clay Minerals**, v. 51, n. 1, p. 69–80, 2016.
- CAI, X. et al. Assembling kaolinite nanotube at water/oil interface for enhancing Pickering emulsion stability. **Applied Clay Science**, v. 172, 2018, p. 115–122, 2019.
- CALABRESE, V. et al. Pickering emulsions stabilized by naturally derived or biodegradable particles. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p. 83–90, 2018.
- CAMPOS, R. B.; WYPYCH, F.; FILHO, H. P. M. Theoretical Estimates of the IR Spectrum of Formamide Intercalated into Kaolinite. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, p. 4020–4029, 2011.
- CAPONIO, F. et al. Has the use of talc an effect on yield and extra virgin olive oil quality? **Society of Chemical Industry**, v. 96, 2015, p. 3292–3299, 2016.
- CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 171–181, 2010.
- CASANOVA, H.; ORREGO, J. A.; ZAPATA, J. Oil absorption of talc minerals and dispersant demand of talc mineral non-aqueous dispersions as a function of talc

content: A surface chemistry approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 299, p. 38–44, 2007.

CAVALLARO, G. et al. Halloysite / Keratin Nanocomposite for Human Hair Photoprotection Coating. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, n. 12, p. 24348–24362, 2020.

CHEN, X.; TREMBLAY, A. Y.; FAUTEUX-LEFEBVRE, C. Controlled kaolinite delamination in urea and surfactant solutions using high-power ultrasonication: impact on platelet morphologies. **Applied Clay Science**, v. 228, 2022.

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

CHUBERRE, B. et al. Mineral oils and waxes in cosmetics: an overview mainly based on the current European regulations and the safety profile of these compounds. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**. Blackwell Publishing Ltd, 2019.

CLAVERIE, M. et al. Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 3, p. 519–542, 2018.

CONDE, A. et al. Kaolin Foliar Application Has a Stimulatory Effect on Phenylpropanoid and Flavonoid Pathways in Grape Berries. **Frontiers in Plant Science**, v. 7, p. 1–14, 2016.

DANELUZ, J. et al. The Influence of Different Concentrations of a Natural Clay Material as Active Principle in Cosmetic Formulations. **Materials Research**, v. 23, n. 2, p. 1–11, 2020.

DANISH, M. et al. Response surface methodology based optimized purification of the residual glycerol from biodiesel production process. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 43, 2016.

DE CARVALHO-GUIMARÃES, F. B. et al. A Review of Pickering Emulsions: Perspectives and Applications. **Pharmaceuticals**, v. 15, n. 11, p. 1413, 2022.

DERKACH, S. R. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2009.

DICKINSON, E. Food emulsions and foams: Stabilization by particles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 15, n. 1–2, p. 40–49, 2010.

DICKINSON, E. Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 219–231, 2017.

DO AMARAL, L. F. M.; DE FREITAS, R. A.; WYPYCH, F. K-shigaite-like layered double hydroxide particles as Pickering emulsifiers in oil/water emulsions. **Applied Clay Science**, v. 193, 2019, p. 105660, 2020.

DYAB, A. K. F.; MOHAMED, L. A.; TAHA, F. Non-aqueous olive oil-in-glycerin (o/o) Pickering emulsions: Preparation, characterization, and in vitro aspirin release. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 890–900, 2018.

FAKHRULLIN, R. F.; LVOV, Y. M. Halloysite clay nanotubes for tissue engineering. **Nanomedicine**, v. 11, n. 17, p. 2243–2246, 2016.

FERNANDEZ-RODRIGUEZ, M. A. et al. Particles adsorbed at various non-aqueous liquid-liquid interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 247, p. 208–222, 2017.

FIUME, M. M. et al. Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics. **International Journal of Toxicology**, v. 34, n. Supplement 1, p. 66–129, 2015.

FIZIR, M.; et al. Halloysite nanotubes in analytical sciences and in drug delivery: A review. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 389, p. 1–33, 2018.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 1, p. 107–117, 2004.

FUJISAWA, S.; TOGAWA, E.; KURODA, K. Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 18, n. 1, p. 959–971, 2017.

GAJRANI, K. K.; RAM, D.; SANKAR, M. R. Biodegradation and hard machining performance comparison of eco-friendly cutting fluid and mineral oil using flood cooling and minimum quantity cutting fluid techniques. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

GANLEY, W. J.; VAN DUIJNEVELDT, J. S. Controlling the Rheology of Montmorillonite Stabilized Oil-in-Water Emulsions. **Langmuir**, v. 33, n. 7, p. 1679–1686, 2017.

GRACIAA, A. et al. Measurement of the Zeta Potential of Oil Drops with the Spinning Tube Zetameter. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, n. 1–3, p. 301–307, 2002.

GUNTHER, F. **Computer simulations of emulsions stabilized by anisotropic particles**. [s.l.] Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2017.

GUZMÁN, E.; ORTEGA, F.; RUBIO, R. G. Pickering Emulsions: A Novel Tool for Cosmetic Formulators. **Cosmetics**, v. 9, n. 4, p. 68, 2022.

HAZT, B. et al. Effect of pH and protein particle shape on the stability of amylopectin – xyloglucan water-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 104, p. 1–9, 2020.

HAZT, B. et al. Unconventional and conventional Pickering emulsions: Perspectives and challenges in skin applications. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 636, p. 122817, abr. 2023.

HERNANDEZ, N. L. P. et al. Epoxy monomers obtained from castor oil using a toxicity-free catalytic system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2016.

JACOB, J.; PREETHA, P.; KRISHNAN, S. T. Review on natural ester and nanofluids as an environmentally friendly alternative to transformer mineral oil. **IET Nanodielectrics**. Institution of Engineering and Technology, 2020.

JIANG, N. et al. Surface activity, foam properties and aggregation behavior of mixtures of short-chain fluorocarbon and hydrocarbon surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 249–255, 2018.

KACHEL-JAKUBOWSKA, M.; MATWIJCZUK, A.; GAGOS, M. Analysis of the physicochemical properties of post-manufacturing waste derived from production of methyl esters from rapeseed oil. **International Agrophysics**, v. 31, 2017.

KHAN, T. A.; DAHIYA, S.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 58–66, 2012.

KHATOON, N.; CHU, Q.; ZHOU, C. H. Nanoclay-based drug delivery systems and their therapeutic potentials. **Journal of Materials Chemistry B**, p. 7335–7351, 2020.

KHURANA, I. S. et al. Multifaceted role of clay minerals in pharmaceuticals. **Future Sci. OA**, v. 1, n. 3, 2015.

KIRILLOVA, A. et al. Platelet Janus Particles with Hairy Polymer Shells for Multifunctional Materials. **Applied materials and interfaces**, n. 6, p. 13106–13114, 2014.

LI, H. et al. Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p. 81–88, 2015.

LI, Y. et al. **Preparation method of stable Pickering emulsion with cooperative clay particles and prolamin particles**, China Patent: CN111759804A, 2020.

LIANG, S. et al. Selective modification of kaolinite with vinyltrimethoxysilane for stabilization of Pickering emulsions. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 282–289, 2018.

LISUZZO, L. et al. Pickering Emulsions Based on Wax and Halloysite Nanotubes: An Ecofriendly Protocol for the Treatment of Archeological Woods. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 1, p. 1651–1661, 2021.

LIU, J. et al. Significance of particle aggregation in the reverse flotation of kaolinite from bauxite ore. **Minerals Engineering**, v. 78, p. 58–65, 2015.

LIU, L. et al. The adsorption of dodecylamine and oleic acid on kaolinite surfaces: Insights from DFT calculation and experimental investigation. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 27–35, 2019.

LUO, Q. et al. Interaction mechanism of organic carboxylate with kaolinite and montmorillonite: A density functional theory study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 613, 2020, p. 126047, 2021.

LUSHINGA, N.; CAO, L.; DONG, Z. Effect of Silicone Oil on Dispersion and Low-Temperature Fracture Performance of Crumb Rubber Asphalt. **Advances in Material Science and Engineering**, 2019.

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, 2018, p. 10–20, 2019.

MARINOVA, K. G. et al. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions. **Langmuir**, v. 12, n. 8, p. 2045–2051, 1996.

MASSARO et al. The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 9, n. 58, p. 1–22, 2018a.

MASSARO et al. Chemical modification of halloysite nanotubes for controlled loading and release. **Journal of Materials Chemistry**. Royal Society of Chemistry, 2018b.

MO, S. et al. Facile one-step microwave-assisted modification of kaolinite and performance evaluation of pickering emulsion stabilization for oil recovery application. **Journal of Environmental Management**, v. 238, p. 257–262, 2019.

MORAES, J. D. D. et al. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes — A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 534, p. 213–219, 2017.

NALLAMILLI, T.; BASAVARAJ, M. G. Synergistic stabilization of Pickering emulsions by in situ modification of kaolinite with nonionic surfactant. **Applied Clay Science**, v. 148, p. 68–76, 2017.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **Pubchem**. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>>. Acesso em: 1 abr. 2023.

NIU, S. et al. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. **Energy Conversion and Management**, v. 149, n. 17923, p. 495–504, 2017.

NUSHTAEVA, A. V. Natural food-grade solid particles for emulsion stabilization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 449–457, 2016.

NUSHTAEVA, A. V. Emulsion Stabilization with Talc Microparticles. **Colloid Journal**, v. 81, n. 4, p. 487–492, 2019.

PANCHAL, A. et al. Self-assembly of clay nanotubes on hair surface for medical and cosmetic formulations. **Nanoscale**, v. 10, n. 38, p. 18205–18216, 2018.

PASQUALI, R. C.; TAUROZZI, M. P.; BREGNI, C. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 356, n. 1–2, p. 44–51, 2008.

PENG, J. et al. Highly efficient and recyclable conversion of CO₂ using supported metal-free ionic liquids on ball clay. **Applied Clay Science**, v. 228, 2022.

PICKERING, S. U. CXCVI.-Emulsions. **Journal of Chemical Society**, v. 91, p. 2001–2021, 1907.

PIROW, R. et al. Mineral oil in food, cosmetic products, and in products regulated by other legislations. **Critical Reviews in Toxicology**, Taylor and Francis Ltd, 2019.

QUAST, K. Literature review on the interaction of oleate with non-sulphide minerals using zeta potential. **Minerals Engineering**, v. 94, p. 10–20, 2016.

RAMSDEN, W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and “Suspensions”. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 72, p. 156–164, 1903.

RASMUSSEN, P. E. et al. Characterization of Airborne Particles Emitted During Application of Cosmetic Talc Products. **International Journal of Environmental Research and Public Health Article**, v. 16, n. 3830, p. 1–13, 2019.

REN, B. et al. Adsorption of different PAM structural units on kaolinite (001) surface: Density functional theory study. **Applied Surface Science**, v. 504, 2019, 2020.

RODIER, B. J. et al. Polymerizations in oil-in-oil emulsions using 2D nanoparticle surfactants. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 13, p. 1547–1550, 2018.

ROZYNEK, Z.; BIELAS, R.; JÓ, A. Efficient formation of oil-in-oil Pickering emulsions with narrow size distributions by using electric fields. **Soft Matter**, v. 14, p. 5140, 2018.

SALERNO, A. et al. Pickering emulsions for skin decontamination. **Toxicology in Vitro**, v. 34, p. 45–54, 2016.

SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; et al. Folk pharmaceutical formulations in western Mediterranean: Identification and safety of clays used in pelotherapy. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 155, p. 810–814, 2014.

SANTOS, A. C. et al. Evolution of Hair Treatment and Care: Prospects of Nanotube-Based Formulations. **Nanomaterials**, v. 9, n. 903, p. 1–13, 2019.

SATISH, S.; THARMAVARAM, M.; RAWTANI, D. Halloysite nanotubes as a nature's boon for biomedical applications. **Nanobiomedicine**, v. 6, p. 1–16, 2019.

SHARMA, T. et al. Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 324–334, 2015.

SHEN, L. et al. Stable superhydrophobic surface based on silicone combustion product. **RSC Advances**, v. 4, 2014.

SIEBEN, P. G.; WYPYCH, F.; FREITAS DE, R. A. Oleic acid as a synergistic agent in the formation of kaolinite-mineral oil Pickering emulsions. **Applied Clay Science**, v. 216, 2022.

SILVA et al. 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.

SONG, N. et al. Study on influencing factors of Pickering emulsions stabilized by hydroxyapatite nanoparticles with nonionic surfactants. **Soft Matter**, v. 14, n. 19, p. 3889–3901, 2018.

SPECHT, C. H.; FRIMMEL, F. H. An in-situ ATR-FTIR study on the adsorption of dicarboxylic acids onto kaolinite in aqueous suspensions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 24, p. 5444–5449, 2001.

TÁBOROSI, A. et al. Molecular Treatment of Nano-Kaolinite Generations. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 12, p. 7151–7167, 2018.

TADAVANI, S. K.; MUNROE, J. R.; YETHIRAJ, A. The effect of confinement on the electrohydrodynamic behavior of droplets in a microfluidic oil-in-oil emulsion. **Soft Matter**, v. 12, n. 45, p. 9246–9255, 2016.

TANG, Q. et al. Medium-chain triglyceride/water Pickering emulsion stabilized by phosphatidylcholine-kaolinite for encapsulation and controlled release of curcumin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 183, 2019a.

TANG, Q. et al. **Preparation method and use of kaolinite selectively modified with lecithin**, China Patent: CN109701441A, 2019b.

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. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 265–272, 2014.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, Â. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

THARMAVARAM, M.; PANDEY, G.; RAWTANI, D. Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental, and catalytic applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2018.

TYOWUA, A. T.; YIASE, S. G.; BINKS, B. P. Double oil-in-oil-in-oil emulsions stabilized solely by particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 127–134, 2017.

WANG, J. et al. Pickering Emulsions Stabilized by a Lipophilic Surfactant and Hydrophilic Platelike Particles. **Langmuir**, v. 26, n. 3, p. 5397–5404, 2010.

WANG, L., et al. **Method for realizing synergistic encapsulation of catechin and curcumin by utilizing modified kaolinite stabilized Pickering double emulsion**, China Patent: CN110302156A, 2019.

WHITBY, CATHERINE P.; GARCIA, P. C. Time-dependent rheology of clay particle-stabilized emulsions. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 56–59, 2014.

WU, F. et al. Investigation of the stability in Pickering emulsions preparation with commercial cosmetic ingredients. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, 2020.

WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces - Fundamentals and applications**. Academic Press, Amsterdam, 2004.

YAO, X.; ZHANG, S.; SUN, B. Thermal analysis of coal-bearing strata kaolinite/potassium acetate intercalation complex. **Advanced Materials Research**, v. 538–541, p. 2077–2081, 2012.

YI, H. et al. Hydrophobic agglomeration of talc fines in aqueous suspensions. **Colloids and Surfaces A**, v. 538, p. 327–332, 2018.

YU, Y.; WU, J.; GAO, G. Ionic distribution, electrostatic potential and zeta potential at electrochemical interfaces. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 688–695, 2004a.

YU, Y. X.; WU, J.; GAO, G. H. Density-functional theory of spherical electric double layers and ζ potentials of colloidal particles in restricted-primitive-model electrolyte solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 15, p. 7223–7233, 2004b.

YUAN, D. et al. Separation of talc and molybdenite: challenges and opportunities. **Minerals Engineering**, v. 143, 2019.

ZHANG et al. Preparation, morphology, and structure of kaolinites with various aspect ratios. **Applied Clay Science**, v. 147, p. 117–122, 2017.

ZHANG, Q. et al. Silane-grafted silica-covered kaolinite as filler of styrene butadiene rubber. **Applied Clay Science**, v. 65–66, p. 134–138, 2012.

ZHANG, S. et al. Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations. **Applied Clay Science**, v. 151, 2017, p. 46–53, 2018.

ZHANG, S. et al. Molecular Dynamics Simulation of Basal Spacing, Energetics, and Structure Evolution of a Kaolinite–Formamide Intercalation Complex and Their Interfacial Interaction. **Journal of Physics Chemical C Nanomater Interfaces**, v. 15, n. 6, p. 3341–3349, 2019a.

ZHANG, S. et al. Interfacial structure and interaction of kaolinite intercalated with N-methylformamide insight from molecular dynamics modeling. **Applied Clay Science**, v. 158, p. 204–210, 2019b.

ZHANG, Y. et al. Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 426, p. 99–106, 2014a.

ZHANG, Y. et al. Thermal stability and decomposition kinetics of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with different particle sized kaolinites. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 159–166, 2014b.

ZIA, A. et al. Advances and Opportunities of Oil-in-Oil Emulsions. **ACS Applied Material Interfaces**, v. 12, p. 38861, 2020.