UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VITOR VIANNA DE SOUZA MACHADO

PARTÍCULAS LAMELARES NATURAIS E SINTÉTICAS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE PICKERING.

CURITIBA

2023

## VITOR VIANNA DE SOUZA MACHADO

# PARTÍCULAS LAMELARES NATURAIS E SINTÉTICAS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE PICKERING.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA 2023

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

Machado, Vitor Vianna de Souza

Partículas lamelares naturais e sintéticas na estabilização de emulsões de Pickering / Vítor Vianna de Souza Machado. – Curitiba, 2022. 1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

1. Emulsões. 2. Argilominerais. 3. Partículas. I. Wypych, Fernando. II. Freitas, Rilton Alves de. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de VÍTOR VIANNA DE SOUZA MACHADO intitulada: Partículas lamelares naturais e sintéticas na estabilização de emulsões de Pickering., sob orientação do Prof. Dr. FERNANDO WYPYCH, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica 24/02/2023 19:54:09.0 FERNANDO WYPYCH Presidente da Banca Examinadora Assinatura Eletrônica 25/02/2023 10:57:57.0 CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 27/02/2023 17:39:35.0 MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ) Assinatura Eletrônica 27/02/2023 10:55:19.0 RILTON ALVES DE FREITAS Coorientador(a) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

A meu pai, Marcelo, por sempre me apoiar e estar ao meu lado em todos os momentos, mesmo distante.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Marília, pelo companheirismo, amor e paciência mesmo nas horas mais difíceis,

Aos meus queridos amigos Murilo, Kaique, Pedro, Guilierme, Alana, Mayara, Carol e Geovana, por todos os momentos que compartilhamos,

Ao meu pai por todo apoio e incentivo,

A todos os meus familiares, tios, primos e avós, mãe, irmã, Giovana, e João Vicente, pelo exemplo, suporte, e felicidade que me trazem,

Aos colegas do Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA), e do Laboratório de Biopolímeros (BIOPOL), sem os quais os meus dias em Curitiba seriam muito mais frios. Agradeço em especial à Anne Raquel, Lilian, Gabriela, Bianca, João Pedro, Willian e Cassiano, pelas contribuições ao trabalho, e momentos felizes dentro e fora dos laboratórios.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Wypych por ter me aceitado como orientando, e pelo exemplo de dedicação e comprometimento com a pesquisa e a ciência, e ao meu Coorientador Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas, por ter me recebido em seu grupo e por ter me ensinado muito ao longo desses dois anos.

Agradeço também à CAPES pelo apoio financeiro, aos profissionais da Universidade Federal do Paraná, especialmente aos técnicos do Centros de Microscopia Eletrônica – CME-UFPR, e do Centro de Técnicas Avançadas em Fluorescência – CTAF-UFPR pelo excelente trabalho que realizam, e ao Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Se fosse ensinar a uma criança a beleza da música não começaria com partituras, notas e pautas. Ouviríamos juntos as melodias mais gostosas e lhe contaria sobre os instrumentos que fazem a música. Aí, encantada com a beleza da música, ela mesma me pediria que lhe ensinasse o mistério daquelas bolinhas pretas escritas sobre cinco linhas. Porque as bolinhas pretas e as cinco linhas são apenas ferramentas para a produção da beleza musical. A experiência da beleza tem de vir antes. (Rubem Alves)

#### RESUMO

O efeito Pickering é observado quando partículas sólidas se posicionam na região interfacial entre as fases líguidas de uma emulsão. Essas emulsões tem sido objeto de interesse da comunidade científica e de diversos setores industriais devido a potenciais aplicações em produtos mais eficientes e ambientalmente corretos. Para que o efeito Pickering ocorra em uma emulsão, em geral é necessário que as partículas utilizadas apresentem afinidade por ambas as fases líquidas e que o formato e as dimensões possibilitem o recobrimento das gotículas da fase dispersa. Partículas com morfologias que diferem da esférica, como com formato lamelar ou fibrosas são promissoras para utilização em emulsões devido à maior facilidade de adsorção na região interfacial, podendo gerar emulsões estáveis por longos períodos. Neste trabalho, foram sintetizadas partículas de fenilfosfonatos de magnésio (Mg-FF) e zinco (Zn-FF) com morfologia lamelar e o fenilfosfonato de cálcio (Ca-FF), de morfologia fibrosa. Emulsões dos tipos água-em-óleo (a/o) e óleo-em-água (o/a), foram estabilizadas com os fenilfosfonatos, sendo que o efeito Pickering foi observado pelas três partículas quando em emulsões de vaselina e água. Finalmente, utilizou-se partículas lamelares de caulinita e de talco purificadas por elutriação em emulsões do tipo água-em-água (a/a), formadas por soluções aguosas de amilopectina (AMP) e xiloglucana (XG). Os materiais foram caracterizados guanto a cristalinidade, composição guímica, tamanho médio e morfologia das partículas e as emulsões foram caracterizadas através de observações macroscópicas, por microscopia de fluorescência confocal e por análises reológicas. Observou-se que partículas lamelares de fenilfosfonatos apresentaram efeito Pickering nas emulsões constituídas de óleo de vaselina e água, gerando preferencialmente emulsões do tipo a/o. Das três diferentes partículas utilizadas aquelas que apresentaram maior efeito de estabilização foram as de Ca-FF, o que pode ser atribuído à sua maior área de contato específica e a formação de uma rede de partículas na fase contínua, notada nas análises reológicas pela maior contribuição da componente elástica (G') em relação a componente viscosa (G"). Partículas de caulinita não apresentaram efeito Pickering em emulsões do tipo a/a, possivelmente devido a afinidade preferencial por uma das fases aquosas. Já nas emulsões contendo partículas de talco, pôde-se notar a ocorrência do efeito Pickering, embora não suficiente para impedir a separação de fases da emulsão, possivelmente devido a baixa tensão interfacial entre os líquidos e a espaços vazios deixados pelas partículas, que possibilitaram a ocorrência de outros mecanismos de separação de fases como o amadurecimento de Ostwald.

Palavras-chave: Emulsões. Pickering. Materiais lamelares. Argilominerais. Fenilfosfonatos. Efeito Pickering. Emulsões água-em-água. Partículas sólidas.

## ABSTRACT

The Pickering effect is observed when solid particles are positioned in the interfacial region between the liquid phases of an emulsion. These emulsions have been the object of interest of the scientific community and several industrial sectors due to their potential applications in more efficient and environmentally friendly products. For the Pickering effect to occur in an emulsion, it is generally necessary that the particles used have affinity for both liquid phases and that the format and dimensions allow the coating of the droplets of the dispersed phase. Particles with morphologies that differ from spherical, such as lamellar or fibrous are promising for use in emulsions due to the greater ease of adsorption in the interfacial region, being able to generate stable emulsions for long periods.

In this work, particles of magnesium (Mg-FF) and zinc (Zn-FF) phenylphosphonates with lamellar morphology and calcium phenylphosphonate (Ca-FF) with fibrous morphology were synthesized. Water-in-oil (w/o) and oil-in-water (o/w) emulsions made with purified water and vaseline oil were stabilized with phenylphosphonates particles. Kaolinite and talc lamellar particles purified by elutriation were used in waterin-water (w/w) emulsions, formed by aqueous solutions of the polymers amylopectin (AMP) and xyloglucan (XG). The materials were characterized in terms of crystallinity, chemical composition, average size and particle morphology and the emulsions were characterized through macroscopic observations, confocal fluorescence microscopy and rheological analvses. lt was observed that lamellar particles of phenylphosphonates showed a Pickering effect in emulsions consisting of vaseline oil and water, preferentially generating w/o type emulsions. Of the three different particles used, those that showed the greatest stabilization effect were those of Ca-FF, which can be attributed to its larger specific contact area and the formation of a network of particles in the continuous phase, noted in rheological analyzes for the greater contribution of the elastic component (G') in relation to the viscous component (G"). Kaolinite particles did not show a Pickering effect in w/w emulsions, possibly due to preferential affinity for one of the aqueous phases. On the other hand, in emulsions containing talc particles, the occurrence of the Pickering effect was observed, although not enough to prevent the phase separation of the emulsion, possibly due to the low interfacial tension between the liquids and the empty spaces left by the particles, which allowed the occurrence of other phase separation mechanisms such as Ostwald ripening.

Keywords: Emulsions. Pickering. Lamellar materials. Clay minerals. Phenylphosphonates. Pickering Effect. Water-in-water emulsions. Solid particles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: ILUS	STRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS TIPOS DE EMULSÕES
Figura 2: ILUS	STRAÇÃO DA VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS NA
	FORMAÇÃO (G1 $\rightarrow$ G2) E NA SEPARAÇÃO DE FASES (G2 $\rightarrow$ G1)
	EM UMA EMULSÃO GENÉRICA17
Figura 3: ILUS	STRAÇÃO DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE SEPARAÇÃO DE
	FASES EM EMULSÕES18
Figura 4: GOT	ΓÍCULAS DISPERSAS NA AUSÊNCIA DE EFEITOS DE
	ESTABILIZAÇÃO (A), E NA PRESENÇA DE EFEITOS
	ELETROSTÁTICOS (B), IMPEDIMENTO ESTÉREO (C), E DE
	AMBOS (D)20
Figura 5: REF	PRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA. a=
	visão lateral e b= visão superior da lamela25
Figura 6: REF	PRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA Do talco. a= visão
	lateral e b= visão superior da lamela26
Figura 7: REF	PRESENTAÇÃO esquemática da visão lateral de parte de uma lamela
	do FENILFOSFONATO ANIDRO DE cálcio27
Figura 8: GRÁ	ÁFICOS DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES COM OS TERMOS
	"PICKERING" E "EMULSIONS" EM FUNÇÃO DO ANO (A) E DA
	ÁREA DE PESQUISA (B)29
Figura 9: A) R	EPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE
	ELUTRIAÇÃO COM PARTÍCULAS DE CAULINITA ONDE 1) INDICA
	A SEDIMENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE MAIOR TAMANHO OU
	MAIS DENSAS E 2) INDICA A SAÍDA POR ONDE COLETOU-SE AS
	PARTÍCULAS UTILIZADAS. B) INÍCIO DO PROCESSO E C) FINAL
	DO PROCESSO
Figura 10: RE	PRESENTAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS AMILOPECTINA (AMP) E
	XILOGLUCANA (XG)
Figura 11: DIA	AGRAMA DE FASES E COMPOSIÇÕES PREPARADAS PARA
	AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES DE AMP E XG39
Figura 12: DIF	FRATOGRAMAS DE RAIOS X Do (A) ZN-FF, (B) CA-FF e (C) MG-FF.

Figura 13: ESPECTROS DE FTIR Do (A) ZN-FF, (B) CA-FF E (C) MG-FF.....44 Figura 14: IMAGENS DE MEV Do (A,D) ZN-FF, (B,E) CA-FF E (C,F) MG-FF. ......45 Figura 15: IMAGENS DE MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE ENTRE PASTILHAS DE ZN-FF (A,D), CA-FF (B,E) E MG-FF (C,F) COM UMA GOTA DE ÁGUA EM FASE DE VAPOR (AR ATMOSFÉRICO) (A,B,C) E EM FASE LÍQUIDA DE VASELINA Figura 16: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (A) CAULINITA E Figura 17: ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA (A) CAULINITA E (B) TALCO. 48 Figura 18: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE AMOSTRAS DE CAULINITA (A, B) E DE TALCO (C, D) E GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS (E)......49 Figura 19: ESPECTRO DE EDS DAS PARTÍCULAS DE CAULINITA (A) E TALCO (B)......50 Figura 20: IMAGENS DO ÂNGULO DE CONTATO ENTRE PASTILHAS DE (A) CAULINITA E (B) TALCO, AR ATMOSFÉRICO E TRÊS DIFERENTES LÍQUIDOS: ÁGUA (A,B) OU SOLUÇÕES DE AMP A 10% M/M (C,D) OU DE XILOGLUCANA A 2% M/M (E,F) ......51 Figura 21: IMAGENS MACROSCÓPICAS DOS TUBOS COM EMULSÕES 20 DIAS (480 HORAS) APÓS SONICAÇÃO......52 Figura 22: FRAÇÃO EMULSIFICADA DOS TUBOS 20 DIAS (480 HORAS) APÓS SONICAÇÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO OLEOSA (Φ) E DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS (% M/M) UTILIZADAS......53 Figura 23: ANÁLISE DINÂMICO-OSCILATÓRIA DOS MÓDULOS G' E G" DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS VARIANDO-SE A FRAÇÃO OLEOSA (Φ) E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS (% M/M) EM TENSÃO DE 1 PA E FREQUÊNCIA DE 1 HZ......54 Figura 24: IMAGENS EM MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 1 % EM MASSA DE PARTÍCULAS EM Figura 25: IMAGENS EM MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 0,1%, 0,5% E 1,0% M/M DE CA-FF NA FRAÇÃO Φ = 0.30......57

Figura 26: FOT	OGRAFIAS DAS EMULSÕES AMP:XG NAS FRAÇÕES	
A	PRESENTADAS NA TABELA 2 EM FUNÇÃO DO TEMPO5	9
Figura 27: FOT	OGRAFIAS DAS EMULSÕES AMP 1,00 % M/M; XG 1,30 % M/M	
P	PREPARADAS VARIANDO-SE (A) FORÇA IÔNICA E (B) PH AO	
L	ONGO DE 12 DIAS6	0
Figura 28: FOT	OGRAFIAS DAS EMULSÕES PREPARADAS COM AMP (1,00%	
N	//M): XG (1,30% M/M), E PARTÍCULAS (A) DE CAULINITA E (B) DE	Ξ
Т	ALCO NAS CONCENTRAÇÕES DE 0,5, 1,0 E 1,5 % M/M6	1
Figura 29: IMAG	GENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES	
P	REPARADAS COM 1 % M/M DE PARTÍCULAS DE (A) CAULINITA	
E	E DE (B) TALCO, APÓS 96H EM PH 56	2
Figura 30: IMAG	GENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES AMP	
(*	1,00% M/M): XG (1,30% M/M) EM PH 4, 5, 6 E 7, 1H E 24H APÓS	
P	PREPARAÇÃO6	3
Figura 31: IMAG	GENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES AMP	
(*	1,00% M/M): XG (1,30% M/M) COM PARTÍCULAS DE CAULINITA	
Ν	IAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 1,5 % M/M, EM PH 4, 5, 6 E 7, 1	
H	I E 24 H APÓS PREPARAÇÃO6	4
Figura 32: IMAG	GENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES AMP	
(*	1,00% M/M): XG (1,30% M/M) COM PARTÍCULAS DE TALCO NAS	
C	CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 1,5 % M/M, EM PH 4, 5, 6 E 7, 1 H E	
2	4 H APÓS PREPARAÇÃO6	7
Figura 33: IMAG	GENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE EMULSÕES COM	
P	PARTÍCULAS DE TALCO VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DE	
P	PARTÍCULAS DE 1% M/M A 10% M/M6	8

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das emulsões preparadas a partir das soluções concentradas
de AMP (10%m/m) e XG (3%m/m) para avaliação macroscópica da
separação de fases40
Tabela 2: Concentrações utilizadas para síntese e pH inicial, após ajuste e ao final
da reação41
Tabela 3: Composição das amostras obtidas por ICP-AES42
Tabela 4: Valores de ângulo de contato aparente trifásico, entre uma gota de 2µL de
água purificada, vaselina e pastilhas dos sólidos Zn-FF, Ca-FF e Mg-
FF45
Tabela 5: Valores de ângulo de contato aparente (graus) medido para as duas
partículas com três líquidos distintos e o ar

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:  $\Delta G_{form} = \gamma_{AB}\Delta A - T\Delta S$ Equação 2:  $\Delta P = \frac{\gamma_{AB}}{r}$ Equação 3:  $V_S = \frac{2}{9} \frac{r^2 g(\rho_g - \rho_c)}{\eta}$ Equação 4:  $U_{RE} = 4.3 \ x \ 10^{-9} a \ ln(1 + e^{-kd})$ Equação 5:  $U_{RES} = \frac{kT\Gamma}{s} [(2L/d)^{2.25} - (d/2L)^{0.75}]$ Equação 6:  $\Delta G_{des} = \pi r^2 \gamma_{AB} (1 \pm \cos\theta)^2$ Equação 7:  $\Delta G_{des} = \pi r \gamma_{AB} (1 \pm \cos\theta)$ Equação 8:  $d = \frac{n\lambda}{2sen\theta}$ 

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- o/a Óleo em água
- a/o Água em óleo
- o/o Óleo em óleo
- a/a Água em água
- A Líquido A
- B Líquido B
- γ<sub>AB</sub> Tensão interfacial entre A e B
- ΔA Mudança de área interfacial
- ΔG<sub>form</sub> Variação de energia livre de Gibbs na formação de uma emulsão
- T Temperatura absoluta
- ΔS Variação de entropia
- G2 Energia livre de Gibbs no Estado 2
- G1 Energia livre de Gibbs no Estado 1
- $\Delta G_{separ}$  Variação de energia livre de Gibbs na separação de fases de uma emulsão

ΔG\* – Variação de energia livre de Gibbs de ativação para separação de fases de uma emulsão

- k Constante de Boltzman
- Ua Forças de Van der Walls
- U<sub>R</sub> Forças eletrostáticas

- ΔP Diferença de pressão osmótica
- Vs-Velocidade de sedimentação
- g Aceleração gravitacional
- ρg Densidade da gotícula
- ρc Densidade da fase contínua
- $\eta V$ iscosidade do fluido
- URE Energia de repulsão eletrostática
- URES Energia de repulsão estérea

ΔG<sub>des</sub> – Variação de energia livre na dessorção de uma partícula da interface de uma emulsão

- r Raio da partícula
- $\theta$  Ângulo de contato entre partícula e as fases líquidas ou gasosas
- a Raio das gotículas
- d Distância entre as superfícies das gotículas
- Γ– Número de moléculas adsorvidas por unidade de área de interface
- L Espessura média de cadeia das moléculas que se sobressaem da gotícula
- s Distância média entre as moléculas adsorvidas
- d Distância entre as superfícies das gotículas.
- mEq Mili equivalente
- PEO Polietileno óxido
- DEX Dextrina
- PUL Pululano
- GEL Gelatina
- HDL Hidróxidos duplos lamelares
- AMP Amilopectina
- XG Xiloglucana
- Zn-FF Fenilfosfonato de zinco
- Ca-FF Fenilfosfonato de cálcio
- Mg-FF Fenilfosfonato de magnésio
- DRX Difração de raios X

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

- ICP-AES Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
- MEV Microscopia eletrônica de varredura

- EDS Espectroscopia por energia dispersiva
- ACA Ângulo de contato aparente
- mm milímetros
- µL microlitros
- m/m Razão massa em massa
- G Força gravitacional
- Vs Velocidade terminal de sedimentação
- Pa Pascal
- Hz Hertz
- G' Módulo elástico
- G" Módulo viscoso
- DMSO Dimetilsulfóxido
- g/mol Gramas por mol
- ppm Partes por milhão
- mmol/L Milimols por litro
- pH Potencial hidrogeniônico
- nm Nanometros
- Å Ângstrom
- d Distância basal
- vsim Estiramento simétrico
- $\delta_{sim}$  Dobramento simétrico
- vassim Estiramento antissimétrico
- δ<sub>assim</sub> Dobramento antissimétrico
- $d_{50}$  Diâmetro onde 50 % das partículas possuem diâmetro igual ou inferior
- $d_{90}$  Diâmetro onde 90 % das partículas possuem diâmetro igual ou inferior

# SUMÁRIO

1 INTR	ODUÇÃO	16
1.1 EM	ULSÕES	16
1.1.1.	Definição e relevância	16
1.1.2.	Instabilidade termodinâmica	17
1.1.3.	Cinética de separação de fases	17
1.2 ES	TABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	20
1.3 SU	RFACTANTES	21
1.4 PA	RTÍCULAS	22
1.4.1. N	/lateriais lamelares	23
1.4.1.1	Silicatos	24
1.4.1.2	Fosfonatos sintéticos	26
2 CEN	ÁRIO CIENTÍFICO	28
2.1. EN	IULSÕES DE PICKERING DO TIPO ÁGUA-EM-ÓLEO (A/O) E ÓLEO-	EM-
ÁGUA	(O/A)	
2.2. EN	IULSÕES DE PICKERING DO TIPO ÁGUA-EM-ÁGUA (A/A)	31
3 JUST	TIFICATIVA	32
4 OBJE	ETIVOS	32
4.1 OB	JETIVO GERAL	32
4.2 OB	JETIVOS ESPECÍFICOS	33
5 MET	ODOLOGIA	33
5.1 SÍN	ITESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS UTILIZADAS	33
5.2 PR	EPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES (A/O OU O/A) C	MO
ADIÇÃ	O DE PARTÍCULAS DOS FENILFOSFONATOS DE METAIS DIVALEN	ITES
(M-FF)	. 37	
5.3 PR	EPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES (A/A) COM ADIO	ÇÃO
DE PAI	RTÍCULAS DE CAULINITA OU TALCO	
6 RESI	JLTADOS	41
6.1 CA	RACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DOS FENILFOSFONATOS	41
6.2 CA	RACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CAULINITA E TALCO	46
6.3 EM	ULSÕES ÁGUA EM ÓLEO ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS	
LAMEL	ARES DE FENILFOSFONATOS	52

6.4 EMULSÕES ÁGUA EM ÁGUA ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS	
LAMELARES DE CAULINITA OU TALCO	58
7 CONCLUSÕES	68
8 REFERÊNCIAS	69
9 ARTIGOS PUBLICADOS	77

## 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 EMULSÕES

#### 1.1.1. Definição e relevância

Emulsões são sistemas formados por pelo menos duas fases líquidas imiscíveis entre si, em que uma das fases se encontra dispersa em gotículas dentro da outra fase [1]. As emulsões mais tradicionalmente conhecidas são do tipo óleo em água (o/a) ou água em óleo (a/o) [2], no entanto, duas fases oleosas imiscíveis entre si podem formar emulsões do tipo óleo em óleo (o/o) [3], assim como duas fases aquosas, gerando emulsões denominadas de água em água (a/a) [2,4]. Outras variações ainda são possíveis como a formação de emulsões múltiplas, nas quais se observa gotículas de uma fase dentro de outras gotículas maiores e estas, por sua vez, dispersas em uma fase contínua [5]. A Figura 1 traz uma representação esquemática desses principais tipos de emulsões.



FONTE: Autor (2022).

Atualmente, existem diversos produtos comerciais que são constituídos de emulsões. Produtos da indústria de alimentos como a maionese ou da indústria de cosméticos como cremes e loções são conhecidos, mas diversas outras indústrias utilizam-se de suas vantagens, como na fabricação de tintas, na extração e concentração de minérios ou na medicina e para dispersão de fármacos. Desta forma, o estudo e conhecimento em emulsões mostra-se relevante para a melhoria de propriedades de produtos que já são constituídos de emulsões e também para possibilitar uma maior eficiência em processos que se utilizam delas de alguma maneira. Além disso, a ampliação do conhecimento nesta área deve impulsionar o desenvolvimento de novos materiais, medicamentos e alimentos no futuro.

#### 1.1.2. Instabilidade termodinâmica

As emulsões são termodinamicamente instáveis pois a variação da energia livre de Gibbs para formação de uma emulsão a partir de dois líquidos A e B ( $\Delta G_{form}$ ) é positiva (Eq. 1), uma vez que, em temperatura ambiente, o termo entálpico associado à tensão interfacial entre os líquidos A e B ( $\gamma_{AB}$ ) e à mudança de área interfacial ( $\Delta A$ ) devido à emulsificação torna-se maior do que o termo entrópico ( $T\Delta S$ ) [6].

$$\Delta G_{form} = \gamma_{AB} \Delta A - T \Delta S \tag{Eq. 1}$$

Isso ocorre porque o trabalho de adesão entre as fases é menor que o trabalho de coesão de cada fase, o que significa que é necessário inserir energia no sistema para a formação de emulsões. Desta forma, como indica a Figura 2, a minimização da energia livre do sistema acontece quando a sua área interfacial total também é minimizada (e o sistema vai do estado G<sub>2</sub> para o estado G<sub>1</sub>), onde verifica-se o estado em que há completa separação de fases.

FIGURA 2: ILUSTRAÇÃO DA VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS NA FORMAÇÃO (G1  $\rightarrow$  G2) E NA SEPARAÇÃO DE FASES (G2  $\rightarrow$  G1) EM UMA EMULSÃO GENÉRICA.



FONTE: Autor (2022).

### 1.1.3. Cinética de separação de fases

Apesar da termodinâmica indicar que sistemas bifásicos normalmente são mais estáveis quando há completa separação das fases, cineticamente existe uma barreira energética associada à passagem do estado emulsionado para o estado de fases separadas ( $\Delta G^*$ ) [7]. Se esta energia de ativação é alta o suficiente para superar a energia térmica do sistema (kT), então a emulsão pode ser considerada cineticamente estável, criando um estado termodinâmico metaestável [7,8]. Quando

isso não ocorre, verifica-se que emulsões podem ser convertidas para o estado de fases separadas por diferentes mecanismos, termodinâmicos ou por ação da gravidade (Figura 3), e que estes mecanismos podem atuar conjuntamente sobre o sistema, e por diferentes meios preferenciais, dependendo das substâncias químicas envolvidas [7-10].

FIGURA 3: ILUSTRAÇÃO DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE SEPARAÇÃO DE FASES EM EMULSÕES.



Quando gotículas de uma fase se encontram dispersas em outra fase, haverá entre estas gotículas forças de Van der Waals ( $U_a$ ), que são atrativas, e forças eletrostáticas ( $U_R$ ), repulsivas. Se o somatório das forças atrativas existentes entre elas é superior ao somatório das forças repulsivas, as gotículas se aproximam [11]. Este fenômeno é denominado de floculação e, quando ocorre, leva a não homogeneidades no sistema, favorecendo a ocorrência de outros mecanismos de separação de fases, como a coalescência e a cremeação ou a sedimentação [7,8].

Gotículas menores podem colidir devido ao movimento browniano, formando gotículas maiores. Após o contato entre duas gotículas, quando as forças atrativas entre as gotículas são superiores às forças repulsivas, forma-se uma película que, devido à diferença de curvatura [12], estará sujeita a um gradiente de pressão [6,12]. Quando este gradiente de pressão se torna maior do que a resistência da película, ocorre o rompimento da película e a fusão das gotículas [12,13].

A separação de fases por desproporcionamento acontece por haver uma diferença de pressão osmótica ( $\Delta P$ ) entre gotículas de diferentes tamanhos, onde a Eq. 2 é conhecida como a Equação de Laplace:

$$\Delta P = \frac{\gamma_{AB}}{r} \tag{Eq. 2}$$

onde *r* é o raio da gotícula e  $\gamma_{AB}$  é a tensão interfacial da fase A, com o meio externo, B. De acordo com esta equação, sobre gotículas menores atuam maiores pressões (Eq. 2), e estas maiores pressões aumentam a solubilidade da fase dispersa na fase contínua [14,15. Isso faz com que a matéria constituinte das gotículas menores seja gradualmente transferida para a fase contínua [14-16]. Haverá então a saturação da fase dispersa na fase contínua, de modo que o solvente é preferencialmente transferido da fase contínua para as gotículas de maior tamanho da fase dispersa, onde o gradiente de pressões é menor e por consequência a solubilidade na fase dispersa também é menor [14-16].

A cremeação é um mecanismo de separação de fases que ocorre devido à diferença de densidades entre as fases contínua e dispersa da emulsão, especificamente quando a fase dispersa é menos densa do que a fase contínua, e ocorre por ação da gravidade [17]. Dessa forma a tendência termodinâmica é de que a fase dispersa concentre-se na região superior do recipiente que contém a emulsão e a fase contínua concentre-se na região inferior. Analogamente à cremeação, observa-se a ocorrência de sedimentação de uma emulsão quando a sua fase contínua é menos densa do que a fase dispersa [17,18]. Nesse caso, verifica-se a fase dispersa concentrada na região inferior do recipiente que contém a emulsão e a fase contínua na região superior. A velocidade de sedimentação de uma gotícula ( $V_s$ ) é descrita pela equação de Stokes (Eq. 3):

$$V_{S} = \frac{2}{9} \frac{r^{2} g(\rho_{g} - \rho_{c})}{\eta}$$
(Eq. 3)

Em que *r* é o raio da gotícula, *g* a aceleração da gravidade  $\rho_g$  a densidade da gotícula,  $\rho_c$  a densidade da fase contínua e  $\eta$  a viscosidade do fluido. Observa-se desta equação que se  $\rho_g < \rho_c$ ,  $V_S < 0$ . Velocidades de sedimentação negativas indicam o seu efeito oposto, ou seja, a ocorrência de cremeação. Pode-se reduzir estes efeitos

pela redução do raio das gotículas da fase dispersa [19], pela diminuição da diferença de densidades [17-19] entre as fases contínua e dispersa ou ainda através do aumento de viscosidade do meio [19].

## 1.2 ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

Há duas formas principais de se estabilizar emulsões, uma delas é dificultando a movimentação das gotículas da fase dispersa e assim reduzindo-se as colisões entre elas e a outra é fazer com que exista uma barreira entre gotículas para que, quando se chocarem, não ocorra a coalescência [19,20]. Dificulta-se a movimentação das gotículas da fase dispersa quando se aumenta a viscosidade da fase contínua [20]. Para este fim, é comum a utilização de macromoléculas solúveis capazes de formar uma rede (gel) na fase contínua [21]. Esta rede aumenta a viscosidade da fase contínua pois dissipa parte da energia cinética das moléculas no fluido através de choques e atrito entre as macromoléculas [19,21]. Quando a fase contínua tem sua viscosidade aumentada, observa-se então a redução da velocidade de separação de fases por floculação, coalescência e sedimentação ou cremeação [15,16,18,19].

Em muitas aplicações, entretanto, a viscosidade do líquido deve ser mantida em níveis baixos. Nestes casos, opta-se por impedir a coalescência das gotículas aumentando-se as forças de repulsão entre elas [20]. Isso pode ser feito de duas formas: pelo aumento dos efeitos de repulsão eletrostática ou pela criação/aumento de uma barreira física entre as gotículas, sendo este efeito denominado de impedimento estéreo (Figura 4) [20].

FIGURA 4: GOTÍCULAS DISPERSAS NA AUSÊNCIA DE EFEITOS DE ESTABILIZAÇÃO (A), E NA PRESENÇA DE EFEITOS ELETROSTÁTICOS (B), IMPEDIMENTO ESTÉREO (C), E DE AMBOS (D).



FONTE: Autor (2022).

A repulsão eletrostática acontece quando as gotículas apresentam somatório de cargas de mesmo sinal. Este efeito pode ser alterado pela alteração na força iônica do meio ou pela variação de pH, e está relacionado ao potencial zeta das gotículas. A energia de repulsão eletrostática ( $U_{RE}$ ), é dada pela Equação 4:

$$U_{RE} = 4.3 x \, 10^{-9} a \ln(1 + e^{-kd}) \tag{Eq. 4}$$

em que *k* é o parâmetro de Debye-Huckel em m<sup>-1</sup>, e *d* é a distância entre as superfícies das gotículas e *a* é o raio das gotículas [21]. Já a repulsão estérea ocorre quando são adicionadas macromoléculas ou partículas que aderem à interface e bloqueiam, mecanicamente, o contato entre as gotículas. A magnitude da energia de repulsão estérea ( $U_{RES}$ ) é descrita pela Equação 5:

$$U_{RES} = \frac{kT\Gamma}{s} [(2L/d)^{2.25} - (d/2L)^{0.75}]$$
 (Eq. 5)

em que k é a constante de Boltzman, T é a temperatura,  $\Gamma$  é o número de moléculas adsorvidas por unidade de área de interface, L é a espessura média de cadeia das moléculas que se sobressaem da gotícula, s é a distância média entre as moléculas adsorvidas e d é a distância entre as superfícies das gotículas.

#### **1.3 SURFACTANTES**

As substâncias mais comumente utilizadas para reduzir ou impedir a ocorrência da separação de fases em emulsões são os surfactantes. A palavra *surfactante* deriva da abreviatura de três palavras em inglês: *surface active agent*, ou em português: agentes de atividade superficial. Neste caso, o termo superfície referese à região de interface entre duas fases distintas, independentemente de seus respectivos estados físicos. Outro termo sinônimo e também comumente utilizado para se referir a estas substâncias é agente tensoativo.

Para que um surfactante efetivamente reduza a tensão superficial entre duas fases é necessário que existam interações entre as moléculas surfactantes com ambas as fases na região de interface. Normalmente, isso é possibilitado pela existência de uma diferença de polaridade entre duas regiões da molécula surfactante, uma região com maior afinidade por uma das fases e outra região com maior afinidade pela outra fase [22].

Os surfactantes são muito utilizados por diferentes indústrias, com destaque para as indústrias química e farmacêutica, principalmente em produtos de limpeza, higiene e cosméticos. Em formulações cosméticas, surfactantes geralmente apresentam mais de uma função: pode-se adicioná-los como agentes para remoção de resíduos, espumantes, emulsificantes, condicionantes, hidratantes, espessantes ou ainda conservantes, a depender do item fabricado. Apesar de suas diferentes funções em produtos cosméticos, os surfactantes podem ser alergênicos ao ser humano e também podem ser fator de contaminação ambiental [23,24], e de toxicidade a outros organismos vivos [25,26]. Assim, aponta-se como uma tendência para a indústria a preferência pelo uso de surfactantes biodegradáveis e biocompatíveis, ou, quando possível, pela sua substituição parcial ou completa por partículas ou por outras moléculas anfifílicas [27,28], que tenham o mesmo princípio de funcionamento.

## 1.4 PARTÍCULAS

Pickering, em 1907, estudou emulsões de água e parafina com diferentes partículas inorgânicas, como CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sulfatos de cobre, ferro e níquel, hidróxido de ferro, e outras, e observou emulsões a/o e o/a estáveis por longos períodos [29]. A eficiência na estabilização de emulsões foi atribuída ao tamanho médio das partículas utilizadas. Os sistemas estudados por ele receberam o nome de emulsões de Pickering, tema que, recentemente, tem despertado interesse de indústrias nos setores alimentício, petroquímico, cosmético e farmacêutico [30-33]. O uso de partículas para estabilização de emulsões mostra-se promissor porque algumas partículas sólidas atuam de maneira mais eficaz do que moléculas surfactantes tradicionais [25], [26], tornando possível manter a microestrutura de emulsões estável por mais tempo e permitindo que sejam feitas modificações em propriedades químicas e físicas destes sistemas.

A energia de dessorção ( $\Delta G_{des}$ ) de uma partícula esférica na interface entre dois líquidos A e B é descrita pela Equação 6 em que *r* é o raio da partícula,  $\gamma_{AB}$  é a tensão interfacial entre os líquidos e  $\theta$  é o ângulo de contato entre partícula e ambos os líquidos:

$$\Delta G_{des} = \pi r^2 \gamma_{AB} (1 \pm \cos\theta)^2 \tag{Eq. 6}$$

Estes valores, em geral, são da ordem de 10<sup>4</sup> kT enquanto que sistemas emulsionados que utilizam surfactantes apresentam uma energia de dessorção das moléculas surfactantes da ordem de 10 kT, de modo que a energia necessária para se desestabilizar emulsões com partículas é superior em mil vezes a energia necessária para se desestabilizar emulsões com moléculas surfactantes [25], [26]

As partículas utilizadas como substituintes dos surfactantes podem ser orgânicas ou inorgânicas. Partículas orgânicas tais como nanocristais de celulose, grãos de amido, entre outros [34-36], apresentam a vantagem de serem biodegradáveis e absorvíveis pelos seres vivos. Por outro lado, esta biodegradabilidade pode não ser um fator de interesse na conservação da emulsão por longos períodos. Partículas inorgânicas podem conferir propriedades desejáveis, como o efeito bloqueador de radiação ultravioleta gerado pela inserção de ZnO ou TiO<sub>2</sub> em protetores solares [32,37-39], o efeito esfoliante de partículas de quartzo (SiO<sub>2</sub>), ou o efeito de neutralização de cargas em esmectitas [40] (argilominerais na forma de silicatos de alumínio, trocadores catiônicos) e apresentam a vantagem de serem estáveis por longos períodos. Algumas partículas inorgânicas como o amianto, ou que contenham chumbo, por exemplo, podem ser danosas aos seres humanos ou a outros seres vivos [41,42], e por isso seu uso em produtos comerciais alimentícios ou cosméticos não é permitido em diversos países. Não é o caso das partículas dos argilominerais utilizados no presente trabalho [43,44], que são naturais, amplamente utilizadas em diversos produtos comerciais e reconhecidamente não tóxicas para uso tópico pela comunidade científica [43-45].

#### 1.4.1. Materiais lamelares

Esta classe de materiais é bastante diversa em composição química, podendo ser formada por minerais de diferentes categorias, como alguns sulfetos (ex. molibdenita,  $2H-MoS_2$ ), alguns silicatos (Ex.: montmorilonita Na<sub>0,3</sub>Al<sub>1,7</sub>Mg<sub>0,3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O), alguns hidróxidos simples (Ex.: brucita, Mg(OH)<sub>2</sub>), hidróxidos duplos lamelares com composição [M<sup>2+</sup>1-xM<sup>3+</sup>x(OH)<sub>2</sub>](A<sup>n-</sup>)x/n·yH<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> = metais divalentes e trivalentes e  $(A^{n-})_{x/n}$  yH<sub>2</sub>O, ânions intercalados, além de estruturas baseadas em carbono como a grafita, por exemplo. A principal vantagem de se utilizar partículas de formato lamelar em emulsões está na aderência à interface ainda mais favorável do que a gerada por partículas de formato esférico. A energia de dessorção ( $\Delta G_{des}$ ) de uma partícula lamelar na interface de dois líquidos imiscíveis é descrita pela Equação 7, onde também r é o raio da partícula,  $\gamma_{AB}$  é a tensão interfacial entre os líquidos e  $\theta$ é o ângulo de contato entre partícula e ambos os líquidos:

$$\Delta G_{des} = \pi r \gamma_{AB} (1 \pm \cos\theta) \tag{Eq. 7}$$

Assim, observa-se que a energia de dessorção de uma partícula lamelar será sempre superior ao de uma partícula de formato esférico de raio equivalente e mesmo

ângulo de contato. Ainda, esta energia de dessorção é tanto maior quanto maior o raio da partícula e quanto mais próximo de 90° for o ângulo de contato formado entre partícula e os líquidos.

Adiante será dada ênfase à categoria de materiais lamelares mais relevante para este trabalho, a dos silicatos.

#### 1.4.1.1 Silicatos

Os silicatos são divididos em seis classes de minerais: nesossilicatos, sorossilicatos, tectosilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos e filossilicatos. Cada uma destas categorias apresenta grupos de tetraedros de óxido de silício que formam estruturas distintas. O grupo dos filossilicatos é o representante lamelar da categoria dos silicatos pois é neste grupo que se observa a estruturação dos tetraedros de óxido de silício que formam estruturas distintas.

Filossilicatos são amplamente utilizados em diversas indústrias [48] devido à versatilidade de características que apresentam e também pela sua abundância na natureza, o que lhes confere viabilidade comercial para serem utilizados em larga escala. Os argilominerais são compostos inorgânicos pertencentes a classe dos filossilicatos e a sua estrutura é constituída de tetraedros de óxido de silício ligados à octaedros de hidróxidos de alumínio ou magnésio. Uma classificação comum destes minerais refere-se à quantidade de folhas de tetraedros de óxido de silício e de octaedros de hidróxido de alumínio que compõem cada lamela. Se sua estrutura for composta de apenas uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, trata-se de argilominerais do tipo 1:1, como, por exemplo, os caulins [47]. Quando existem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica constituindo cada lamela, têm-se argilominerais do tipo 2:1, como por exemplo o talco ou as esmectitas [46]. Cada um destes minerais apresenta especificidades estruturais que levam a propriedades físico-químicas significativamente distintas entre si.

As esmectitas (do grego "smectos", refere-se a sabão) são constituídas de duas folhas formadas por tetraedros de sílica entre uma folha formada por octaedros de gibbsita ou brucita que apresentam somatório de cargas por célula unitária negativo. Substituições isomórficas de Si<sup>4+</sup> nas folhas tetraédricas e Al<sup>3+</sup> nas folhas octaédricas leva a atribuição destas cargas negativas às lamelas que são compensadas pela intercalação de cátions como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> hidratados, tornando-as mais facilmente modificáveis do que outros argilominerais [46-49].

Modificações químicas superficiais, como troca catiônica, tratamentos térmicos, funcionalização, delaminação ou esfoliação são possíveis de serem feitas nestes argilominerais [50,51]. Desta forma, pode-se modificar características como a distância entre lamelas, a área superficial, e a polaridade das partículas do argilomineral [52]. Montmorilonita e laponita são esmectitas que apresentam caráter polar e podem ser modificadas através da reação com moléculas orgânicas de modo a também apresentarem uma região apolar em cada partícula [50].

Já os caulins (representados pelos minerais caulinita, nacrita, dickita e haloisita), são argilominerais constituídos de uma folha formada por octaedros de óxidos de alumínio alternada com uma folha formada por tetraedros de óxidos de silício (Figura 5).

# FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA. A= VISÃO LATERAL E B= VISÃO SUPERIOR DA LAMELA.



FONTE: VESTA versão 3.4.8 [53], código CIF obtido em <a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a> de [54].

Nos minerais deste grupo, que possuem a fórmula geral Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, hidratados ou não, o somatório de cargas superficiais é dependente do pH do meio dispersante, sendo positivo em meio ácido (até pH < 4) e negativo em meio básico ou levemente ácido (pH > 4). A cristalinidade é elevada devido à baixa substituição isomórfica, a capacidade de troca catiônica geralmente é baixa (<15-20 mEq/100g) e o inchamento quando em dispersão em água é praticamente inexistente [48,55]. Ao contrário do que ocorre nas esmectitas, em que ambos os lados das lamelas são populados com tetraedros de silício ligados aos oxigênios, os argilominerais do grupo dos caulins apresentam grupamentos hidroxila ligados aos octaedros de alumínio em um dos lados da lamela e oxigênios de outro lado, e por isso possuem superfícies do tipo Janus (hidrofílicas de um lado e hidrofóbicas de outro) (Figura 5).

Os talcos são filossilicatos do tipo 2:1 com fórmula Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, mas apresentam predominantemente octaedros do tipo Mg(OH)<sub>6</sub> ao invés de Al(OH)<sub>6</sub> e devido à baixa substituição isomórfica, é considerado um mineral de carga neutra,porém pode adquirir carga em função do pH do meio [56]. O talco é um mineral considerado hidrofóbico pois não apresenta grupamentos hidroxila ligados perpendicularmente ao plano basal, mas somente em suas bordas laterais e interior das lamelas (Figura 6).

Estes minerais constituídos principalmente por aluminosilicatos e encontrados na natureza com morfologia lamelar podem sofrer modificações a partir da reação química com diversas moléculas orgânicas ou inorgânicas, alterando-se assim, características físico-químicas como a área superficial das lamelas e a sua hidrofobicidade por exemplo.

# FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO TALCO. A= VISÃO LATERAL E B= VISÃO SUPERIOR DA LAMELA.



FONTE: VESTA versão 3.4.8 [53], código CIF obtido em <a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a> de [57].

#### 1.4.1.2 Fosfonatos sintéticos

Além dos argilominerais hidrofílicos (caulinita) e pouco hidrofóbicos (talco), grupos funcionais orgânicos podem ser facilmente adicionados às lamelas através de sínteses simples, sendo uma dessas classes de materiais sintéticos, os fosfonatos. Estes compostos apresentam um grupo orgânico R ligado à um átomo de fósforo, que por sua vez estabelece ligações químicas com os oxigênios dos octaedros dos metais di-, tri- ou tetravalentes. Nos fosfonatos metálicos divalentes hidratados, por exemplo, têm-se a fórmula geral M(O<sub>3</sub>PR).H<sub>2</sub>O ou M(HO<sub>3</sub>PR)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, onde M representa o metal divalente (normalmente Mn, Co, Zn Ca, etc) e R representa H, n-alquil ou grupos arilo [58-64]. Quando os fenilfosfonatos são considerados, R é representado pela espécie -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> resultando em compostos hidratados com a fórmula M(O<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).H<sub>2</sub>O ou  $M(HO_3PC_6H_5)_2.H_2O$ , e na forma anidra  $M(O_3PC_6H_5)$  ou  $M(HO_3PC_6H_5)_2$  [65]. As moléculas de água dos fosfonatos hidratados são facilmente removidas da estrutura e os compostos anidros obtidos são estáveis até temperaturas relativamente altas (em torno de 400°C) [59]. Em geral, esta categoria de compostos apresenta o metal divalente coordenado a seis átomos de oxigênio, formando octaedros, excetuando o Ca<sup>2+</sup> que é octacoordenado. O fósforo é coordenado a três átomos de oxigênio do octaedro e todos coordenados às porções -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Os octaedros são conectados pelos cantos formando lamelas que são empilhadas ao longo da direção basal. Todas as superfícies das partículas são povoadas com a espécie orgânica -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o que confere o caráter hidrofóbico a estes materiais. A Figura 7 mostra a representação esquemática da visão lateral de parte de uma lamela do fenilfosfonato de cálcio anidro (Ca(O<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), semelhante à estrutura de outros fenilfosfonatos de outros metais divalentes [66].

FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VISÃO LATERAL DE PARTE DE UMA LAMELA DO FENILFOSFONATO ANIDRO DE CÁLCIO.



FONTE: [53], código CIF obtido de [66].

## 2 CENÁRIO CIENTÍFICO

2.1. EMULSÕES DE PICKERING DO TIPO ÁGUA-EM-ÓLEO (A/O) E ÓLEO-EM-ÁGUA (O/A).

Emulsões estabilizadas com partículas são conhecidas desde o início do século XX quando Ramsden e Pickering utilizaram partículas sólidas em emulsões do tipo água-em-óleo (a/o). Entretanto, o uso de surfactantes como estabilizantes de emulsões foi preponderante durante grande parte do século, de modo que apenas a partir das décadas de 1980 e 1990 o uso de partículas sólidas na estabilização de emulsões passou a despertar o interesse de pesquisadores e empresas, especialmente daqueles ligados aos setores agrícola, de alimentos, de cosméticos e medicamentos, e da indústria petroquímica [67]. Corcorran, et al., 2004, e Chevalier et al., 2013 fizeram uma revisão dos principais parâmetros associados à estabilização de emulsões com partículas sólidas, discutindo as suas principais vantagens com relação ao uso de surfactantes. São destacadas a maior estabilidade termodinâmica de emulsões estabilizados com partículas, e a sua independência da composição da fase oleosa e da concentração de partículas com relação ao tipo de emulsão formada (água-em-óleo ou óleo-em-água) [20,67]. Corroborando a tendência da utilização de partículas como estabilizantes de emulsões, diversos autores afirmam que as moléculas surfactantes podem causar efeitos adversos em determinadas aplicações cosméticas e farmacêuticas, como irritações na pele e comportamento hemolítico, [20,68], e outros alertam para os danos ambientais associados à presença de grandes quantidades de moléculas surfactantes em corpos aquáticos [69-71].

Desde os anos 2000, o número de publicações na plataforma Scopus referentes aos termos "Pickering" e "emulsions" apresenta-se em ascendência (Figura 8A), saltando de apenas 7 no ano de 2004 para 862 em 2022, o que revela o crescente interesse da comunidade científica pelo tema. De todas as publicações encontradas neste período (4757 publicações) as áreas de pesquisa com maior número de publicações foram as áreas de Química (2795 publicações, 58,8% do total), Ciência de Materiais (2030 publicações, 42,7% do total), Engenharia Química (1817 publicações, 38,2% do total), Física (1168 publicações, 24,6% do total) e Ciências Biológicas (935 publicações, 19,7% do total), (Figura 8B). Outras áreas de interesse com acima de 5% do total de publicações foram as de Engenharia (676 publicações, 14,2% do total), Bioquímica (443 publicações, 9,3% do total), Ciências Ambientais

(281 publicações, 5,9% do total) e Energia (279 publicações, 5,9% do total), reflexo da diversidade de interesses e amplas possibilidades de aplicações destas emulsões.

No período dos anos 1980 aos anos 2000 foram definidos os principais parâmetros que governam a estabilidade das então denominadas emulsões de Pickering [20,67]. Diversos autores destacaram a importância do tamanho e da concentração de partículas utilizada, da sua massa específica, da diferença de densidade entre os líquidos, da tensão interfacial entre os líquidos, da molhabilidade das partículas pelos líquidos e do pH do meio [20,67,68,72,73].

FIGURA 8: GRÁFICOS DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES COM OS TERMOS "PICKERING" E "EMULSIONS" EM FUNÇÃO DO ANO (A) E DA ÁREA DE PESQUISA (B).



FONTE: Plataforma Scopus (2022).

Uma revisão sobre diferentes partículas utilizadas foi publicada por Jiang et. al., 2020, destacando o uso de partículas inorgânicas devido a maior estabilidade das formulações. Destas partículas, segundo os autores, as mais comumente utilizadas são partículas de sílica (SiO<sub>2</sub>), devido à facilidade de modificação química de sua superfície e a um maior controle sobre o tamanho de partículas. Outros formatos de partículas podem inclusive ser mais eficientes na estabilização de emulsões, como destacado por Wu et. al., 2016, que categorizaram os diferentes formatos de partículas já utilizados para preparação de emulsões.

Três diferentes formatos de partículas de hidroxiapatita (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) em foram estudados por Fuji et. al., 2007, [74] em emulsões do tipo óleo-em-água: esféricas, em formato de bastão e em formato de fibras. Observou-se que tanto

partículas com formato esférico quanto com formato de bastões ou de fibras estabilizaram emulsões de miristato de metila em água, e que aproximadamente 100% da fração emulsionada existente após 24 horas manteve-se estável pelos seis meses seguintes, confirmando-se a eficácia das três morfologias de partículas utilizadas.

O uso de partículas de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sintetizadas com morfologias cúbica e elíptica achatada em emulsões de água e estireno foi avaliado por De Folter et. al., 2013, [75], obtendo recobrimentos da interface entre as gotículas de até 90%, valores maiores do que o máximo recobrimento de partículas de formato esférico. Deste modo, foi possível a obtenção de emulsões estáveis com energia associada à área de contato entre as superfícies dos líquidos ainda menores do que quando utilizadas partículas esféricas e emulsões estáveis por períodos superiores a um ano.

Partículas com formato lamelar, típico dos argilominerais, apresentam, quando comparadas com partículas esféricas, um maior recobrimento da interface por unidade de área e uma menor dependência do ângulo de contato trifásico formado com a interface [76,77]. Partículas de caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), por exemplo, foram utilizadas com sucesso para estabilização de emulsões do tipo água-em-óleo ou óleo-em-água [76]. Ainda, quando modificadas pela funcionalização com moléculas orgânicas ou utilizadas conjuntamente com surfactantes, verificou-se uma maior eficácia destas partículas em estabilizar emulsões do tipo óleo-em-água, justificada pela mudança na molhabilidade das partículas pelas fases da emulsão.

Partículas de fenilfosfonatos tem propriedades semelhantes a outros materiais lamelares inorgânicos, como hidróxidos duplos lamelares com superfícies orgânicas funcionalizadas, ou com os argilominerais funcionalizados. Assim, é possível de se sintetizar uma categoria de partículas com molhabilidade mais adequada para uso em emulsões de Pickering do tipo a/o ou o/a em uma única etapa.

Outras vantagens de se utilizar estes materiais são o uso de reagentes químicos acessíveis, e tamanho de partícula e morfologia controláveis. Apesar das muitas aplicações já relatadas, essa rica classe de materiais híbridos inorgânicoorgânicos, especificamente fenilfosfonatos de zinco e magnésio anidros e fenilfosfonato de cálcio fibroso, de acordo com o nosso conhecimento, ainda não foram utilizados na estabilização de emulsões de Pickering.

#### 2.2. EMULSÕES DE PICKERING DO TIPO ÁGUA-EM-ÁGUA (A/A).

Emulsões do tipo água em água (a/a) é um termo muitas vezes utilizado para se referir a emulsões que são formadas por duas ou mais soluções aquosas imiscíveis entre si [2,78]. Estas fases aquosas podem ser constituídas de diferentes compostos solúveis em água, tais como sais, polissacarídeos [79,80], proteínas [81], polímeros naturais ou sintéticos [82,83], dentre outros. Alguns compostos solúveis, entretanto, podem ser totalmente miscíveis, mesmo em altas concentrações, o que os inviabiliza como estabilizadores de emulsões.

Diferentemente das emulsões do tipo água-em-óleo (a/o) ou óleo-em-água (o/a), emulsões do tipo água-em-água (a/a) apresentam valores de tensão interfacial inferiores em diversas ordens de grandeza (10<sup>-6</sup> N.m<sup>-1</sup> em emulsões a/a contra 10<sup>-2</sup> N.m<sup>-1</sup> em emulsões a/o ou o/a) [84-86], o que as torna ainda mais termodinamicamente instáveis e também inviabiliza a estabilização com moléculas pequenas como de surfactantes, pois a energia do próprio movimento browniano em temperatura ambiente é suficientemente alta para remover estas moléculas da interface [4]. Além disso, o comprimento da região interfacial de emulsões a/a é maior do que em emulsões a/o ou o/a, o que faz necessário que as partículas posicionadas na interface sejam suficientemente grandes, ou que estejam floculadas para que estabilizem a região interfacial de forma eficaz. Desse modo, esforços têm sido feitos no sentido de tornar estas emulsões estáveis por maiores períodos [87]. Uma das maneiras encontradas para impedir ou reduzir a coalescência e crescimento de gotas é a estabilização com partículas sólidas que se posicionam na região interfacial e assim dificultam a coalescência das gotas da fase dispersa e retardam a separação de fases do sistema. Diversas partículas sólidas foram utilizadas com a intenção de estender a estabilidade de emulsões do tipo a/a. Dentre elas, destacam-se os microgéis e partículas proteicas [79,81]. Uma das vantagens em se utilizar este tipo de partícula é a possibilidade de utilização das emulsões na indústria alimentícia.

O uso de partículas de Al(OH)<sub>3</sub> na estabilização de emulsões do tipo a/a foi reportado em 2015 por Vis, M. et al [86], que utilizaram partículas sintéticas de Gibbsita (variedade polimórfica do Al(OH)<sub>3</sub>) com dois tamanhos médios distintos: de 170 nm e de 700 nm. Os autores observaram a estabilização de emulsões de gelatina em dextrina (GEL/DEX) em ambos os casos, mas com a sedimentação das gotículas quando estabilizadas com partículas com diâmetro médio de 700 nm e que a adsorção das partículas na interface entre as soluções dos polímeros é praticamente

independente do ângulo de contato de equilíbrio. O uso de argilominerais foi descrito em 2017, onde Ganley, W. et al, estudaram a estabilização de emulsões de polietileno glicol e pululano (PEO/PUL) com partículas de montmorilonita de 1 nm de espessura e entre 200 e 2000 nm de diâmetro [83]. Os autores concluíram que a formação de emulsões PUL em PEO tem maior tendência de ocorrer pois as partículas de montmorilonita possuem maior afinidade pela fase de PEO.

Ainda em 2017, Cakmak, F. e Keating, C. [88] utilizaram partículas de montmorilonita, ilita e caulinita e observaram que partículas de ilita e caulinita na interface entre as fases aquosas formadas por dextrina e polietileno glicol (DEX/PEO) formaram emulsões de Pickering, enquanto partículas de montmorilonita apresentaram-se preferencialmente dispersas na fase de PEO, corroborando com as observações de Ganley, W. et al. Em 2021 Plucinski A. et al [89] utilizaram hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg/Al-CO<sub>3</sub> com aproximadamente 100 nm de diâmetro em emulsões com soluções de diferentes poliacrilamidas de altas massas molares. Foi verificada a influência das partículas sólidas na separação de fases dos polímeros.

#### **3 JUSTIFICATIVA**

Partículas lamelares podem ser utilizadas na estabilização de emulsões de diversos tipos, com potenciais aplicações nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, química e petroquímica. Poucos trabalhos, no entanto, relatam o uso de partículas hidrofóbicas em emulsões do tipo água-em-óleo (a/o) ou óleo-em-água (o/a). Emulsões do tipo água-em-água (a/a) apresentam potencial aplicação em produtos cosméticos livres de óleo, por exemplo. Até onde se sabe, o uso de partículas lamelares em emulsões do tipo água-em-água (a/a) também é bastante reduzido. Este trabalho pretende, portanto, contribuir na elucidação do comportamento de diferentes partículas lamelares quando utilizadas em emulsões de Pickering.

### 4 OBJETIVOS

#### 4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a preparação e caracterização das principais propriedades físicas de emulsões estabilizadas com partículas lamelares com caráter hidrofóbico ou do tipo *Janus*. Pretende-se verificar se partículas hidrofóbicas de fenilfosfonatos divalentes sintetizados a partir dos metais zinco, cálcio e magnésio são capazes de estabilizar emulsões do tipo água-em-óleo por efeito Pickering, relacionando-se as características destas partículas com as emulsões obtidas. Pretende-se também avaliar o efeito Pickering de duas partículas lamelares naturais (caulinita e talco) na estabilização de emulsões do tipo água-em-água. Das duas partículas naturais utilizadas, as de caulinita são descritas como partículas de Janus [90], com afinidade relativamente alta pela água, enquanto que as partículas de talco são consideradas hidrofóbicas devido às lamelas serem populadas basicamente por grupamos siloxano (Si-O).

## 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar de partículas hidrofóbicas de fenilfosfonatos dos metais divalentes cálcio, magnésio e zinco.

- Preparar e caracterizar emulsões de Pickering estabilizadas com estas partículas.

- Purificar e utilizar de partículas lamelares naturais de caulinita e de talco para a estabilização de emulsões de Pickering do tipo água-em-água.

## **5 METODOLOGIA**

## 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS UTILIZADAS

Na síntese dos fenilfosfonatos foram utilizados os reagentes nitrato de zinco (Êxodo; 99.5%), nitrato de cálcio (Reatec; 99.5%) e nitrato de magnésio (Alphatec; 100%), ácido fenilfosfônico (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>P) (Sigma-Aldrich; 98%) e hidróxido de amônio (Êxodo, 28%). Os metais zinco, cálcio e magnésio foram escolhidos devido a divalência de seus cátions e ao relativamente baixo custo e não toxicidade. Para a síntese, utilizou-se uma adaptação das metodologias reportadas por Poojary et al., 1996 [61]; Xu et al., 2014 [91]; Chen et al., 2015 [92]. O nitrato do metal e o ácido fenilfosfônico foram dissolvidos em 100 mL de água destilada purificada utilizando-se sistema Mili-Q (Merck – Darmstadt, Alemanha) e mantido sob agitação magnética em temperatura ambiente. Em seguida, uma solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) a 10% v/v foi adicionada para elevar o pH para valores entre 5,5 e 6,0. A síntese foi realizada pelo método hidrotermal, transferindo-se a dispersão obtida para um balão volumétrico que foi acoplado a um condensador e mantido em um banho de glicerina à 70 °C por 24 horas.

Em seguida a dispersão obtida foi centrifugada a 4000 rpm (força centrífuga de 2125 G), a solução sobrenadante foi removida. Uma nova porção de água purificada foi adicionada e o sólido foi dispersado em um banho ultrassônico por
aproximadamente trinta segundos. Todo o processo de lavagem descrito foi repetido por quatro vezes. Finalmente, os materiais foram secos em estufa a 60 °C por 48 horas, obtendo-se as partículas de fenilfosfonatos, que foram denominadas de M-FF (M=Zn, Ca ou Mg).

A caulinita foi obtida do depósito do Rio Capim - estado Pará, e o talco foi gentilmente fornecido pela empresa RHI-Magnesita (RHI-Magnesita – Contagem - MG, Brasil), ambos na forma de um pó fino. Foram preparadas dispersões de ambos em água purificada a 10 % m/m de sólidos, e mantidas sob agitação magnética por 24 horas. Estas dispersões foram em seguida submetidas ao processo de elutriação que, como exemplificado na Figura 9A consiste na adição das dispersões em um tubo vertical com uma entrada para gás e uma saída para coleta das partículas. Nesse sistema, quando um fluxo de gás nitrogênio é inserido no sentido oposto ao sentido de sedimentação das partículas, as menores partículas sobem no sentido do fluxo do gás, pois a velocidade de sedimentação ( $V_s$ ) destas é menor do que a velocidade do fluido. Já as partículas de maior tamanho ou mais densas, cujas velocidades de sedimentação ( $V_s$ ) são maiores, descem mais rapidamente para a região inferior do tubo.

FIGURA 9: A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ELUTRIAÇÃO COM PARTÍCULAS DE CAULINITA ONDE 1) INDICA A SEDIMENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE MAIOR TAMANHO OU MAIS DENSAS E 2) INDICA A SAÍDA POR ONDE COLETOU-SE AS PARTÍCULAS UTILIZADAS. B) INÍCIO DO PROCESSO E C) FINAL DO PROCESSO.



FONTE: O Autor (2022).

O fluxo de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) (Figura 9B) foi mantido por uma hora e, após interrompido, coletou-se a dispersão sobrenadante (Figura 9C), que foi levada para secagem em estufa a 110°C por 24 horas.

As amostras na forma de pó foram caracterizadas e utilizadas na preparação das emulsões. As caracterizações dos materiais foram realizadas pelas técnicas de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ao qual também foi acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A Tabela 1 apresenta as técnicas de caracterização feitas nessa etapa e suas respectivas funções. As medidas de ICP-AES foram realizadas em um espectrômetro Thermo Fischer Scientific modelo iCAP 6500 (Thermo Fisher Scientific – Waltham, EUA) com vista axial, utilizando-se o software Thermo Scientific iTeVa versão 1.2.0.30. As amostras foram preparadas em triplicata, dissolvidas em soluções 1 % m/m de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) em água purificada e os dados de cada uma das triplicatas foram coletados duas vezes. A partir dessas medições fez-se a média utilizando-se os seis valores obtidos para cada amostra, que são apresentados na seção de resultados.

Técnica	Função
Difração de raios X (DRX)	Caracterização mineralógica dos materiais e cristalinidade
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Caracterização de grupamentos funcionais presentes nos materiais
Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)	Análise quantitativa e determinação da composição química dos materiais sintetizados
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Determinação do tamanho médio, a distribuição de tamanho e a morfologia das partículas
Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos materiais
Ângulo de contato aparente (ACA)	Medida da afinidade das diferentes partículas pelas fases líquidas utilizadas nas emulsões

Tabela 1. Técnicas de caracterização das partículas utilizadas e suas funções

Na análise por difração de raios X (DRX) as amostras foram dispersas em água purificada em concentrações de aproximadamente 5 % m/m de sólidos, sendo a dispersão depositada em placas de vidro e secas em temperatura ambiente. A análise

foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu – Quioto, Japão) com radiação CuK<sub> $\alpha$ </sub> = 1,5418 Å operando com corrente de 30 mA, voltagem de 40 kV e velocidade de dois graus por minuto.

Para a análise de FTIR utilizou-se o modo de transmitância com pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% m/m de amostra e compactadas em prensa hidráulica do modelo Shimadzu SSP-10A (Shimadzu – Quioto, Japão). As pastilhas foram analisadas em um espectrofotômetro modelo Bruker Vertex 70 (Bruker – Billerica, EUA) e os espectros coletados entre 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> com trinta e dois escaneamentos por ponto e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada à espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um microscópio modelo Tescan Vega3LMU (Tescan – Bruno, República Tcheca) com o software AZtec (Oxford Instruments - Abingdon, Reino Unido). As amostras foram depositadas em fitas de cobre e, para as análises de MEV, foram recobertas com uma fina camada de ouro.

As análises do ângulo de contato aparente foram realizadas utilizando-se um tensiômetro da marca DataPhysics modelo OCA 15 Plus (DataPhysics – Filderstadt, Alemanha) através do método da gota séssil. Para realização destas análises, inicialmente foram pesadas 300 mg dos materiais em pó e inseridos em uma cavidade circular de 12 mm de diâmetro para prensagem. Utilizou-se uma prensa hidráulica manual da marca Carver, modelo C (Carver, Wabash, EUA) com força de compactação de 5 toneladas para obtenção de pastilhas rígidas com rugosidade similar. Uma gota de água purificada com volume de 2 µL foi cuidadosamente depositada sobre uma superfície plana constituída pelas pastilhas previamente prensadas, em ar atmosférico. O mesmo procedimento foi feito para as pastilhas de fenilfosfonatos submersas em vaselina, de modo que, neste caso, os resultados obtidos retratam o cenário em que as partículas se encontram na interface vaselina/água. Para simulação da condição real das partículas de caulinita e talco nas emulsões a/a, a utilização simultânea das duas soluções aquosas dos polímeros amilopectina e xiloglucana, seria necessária. No entanto, tais medidas não puderam ser realizadas devido à baixa diferença entre os índices de refração das fases aquosas, que impossibilitou a obtenção de imagens adequadas para as medidas do ângulo de contato aparente. Desse modo, optou-se pela utilização de ar atmosférico como meio em todos os experimentos com pastilhas de caulinita ou talco, alterandose apenas líquido utilizado: água purificada, solução de amilopectina (10% m/m) ou solução de xiloglucana (2% m/m).

O cálculo dos valores de ângulo de contato aparente foi realizado pelo próprio software do equipamento (marca DataPhysics, modelo SCA 20, Filderstadt, Alemanha). Todos os resultados obtidos referem-se a médias de ao menos três diferentes valores calculados para cada uma das partículas.

# 5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES (A/O OU O/A) COM ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DOS FENILFOSFONATOS DE METAIS DIVALENTES (M-FF).

Emulsões do tipo água-em-óleo (a/o) ou óleo-em-água (o/a) foram preparadas dispersando-se partículas na fase oleosa constituída de óleo de vaselina e em seguida adicionando-se água purificada, de modo que as concentrações finais das partículas na mistura fossem de 0,1, 0,5 e 1,0 % m/m. A vaselina foi adicionada em três diferentes frações com relação à água, 30%, 50% e 70%, e são indicadas pela letra grega,  $\Phi$  (phi) seguida da fração de vaselina,  $\Phi_{0,30}$ ,  $\Phi_{0,50}$  e  $\Phi_{0,70}$ . As misturas foram então submetidas ao processo de sonicação com ultrassom de ponta (Sonics Vibra Cell; SM0220, Misonix) por um minuto em amplitude de 40 % e em temperatura constante (~25 °C).

A visualização das fases dispersa e contínua da emulsão foi feita utilizandose microscópio confocal da marca Nikon modelo AR1+ (Nikon – Tóquio, Japão) com aumento de 200 vezes, instalado no Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência – CTAF/UFPR, nas três frações de óleo de vaselina ( $\Phi_{0,30}$ ,  $\Phi_{0,50}$  e  $\Phi_{0,70}$ ) e na maior concentração de partículas (1,0 % m/m). Para isso, as partículas foram marcadas com rodamina B a 2,5 ppm (partículas fluorescentes com excitação em 553 nm e emissão em 627 nm) e a fase aquosa marcada com fluoresceína também a 2,5 ppm (fluorescência com excitação em 490 nm e emissão em 514 nm). Para estas observações as amostras foram colocadas em uma câmara de três poços apropriadas para a microscopia e vedadas com parafilme para evitar evaporação.

Foram realizadas observações macroscópicas dos tubos contendo emulsões ao longo do tempo durante vinte dias para observação macroscópica da separação de fases. O volume emulsificado de cada tubo foi medido digitalmente através de fotografias em intervalos de tempo definidos utilizando-se o software ImageJ. A fim de investigação do comportamento reológico das emulsões, foram realizados ensaios de análise dinâmica oscilatória em um reômetro da marca TA Instruments e modelo HR 10 (TA Instruments – New Castle, EUA) equipado com geometria cônica com 40 mm de diâmetro e 350 mm de espaçamento. As medidas foram realizadas em emulsões dez dias após o preparo em temperatura constante de 25 °C controlada por banho termostático. Foi realizada uma rampa de tensão com amplitude variando de 0,01 Pa até 200 Pa em frequência constante de 1 Hz, medindo-se os módulos elástico (G') e viscoso (G'') das amostras. Utilizou-se a tensão de 1 Pa para comparação dos valores dos módulos.

## 5.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES (A/A) COM ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULINITA OU TALCO.

Para preparação de emulsões do tipo água em água optou-se pela utilização dos polissacarídeos amilopectina (AMP) com massa molar numérica média de 540000 g/mol e grau de dispersão de 1,9 e xiloglucana (XG) com massa molar numérica média de 34000 g/mol e grau de dispersão de 2,4. Na Figura 10 estão representadas as unidades de repetição dos polissacarídeos AMP e XG com um grau de polimerização "n", e os monossacarídeos constituintes de cada um.

## FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS AMILOPECTINA (AMP) E XILOGLUCANA (XG).



FONTE: O Autor (2022)

Optou-se pela utilização destes dois polímeros devido a simples obtenção, além de ambos serem polissacarídeos de grau alimentício, imiscíveis entre si e possuírem elevada tensão interfacial quando comparados a outras misturas de biopolímeros [93]. A amilopectina (AMP) é um polissacarídeo catiônico constituinte do amido de diversos vegetais e foi obtida do amido de milho (Sigma-Aldrich) e purificada pela dissolução em uma solução 95:5 DMSO:H<sub>2</sub>O mantida em agitação magnética por 48 horas, centrifugada a 10<sup>4</sup> *g* por 30 minutos e lavada com etanol 99%. A xiloglucana (XG) é um polissacarídeo não-iônico constituinte de diversos vegetais e foi obtida de sementes de tamarindo, *Tamarindus indica* L. (TKP- Tamarind Kernel Powder), disponibilizado por Balasanka Mills. Inicialmente, soluções dos polímeros foram preparadas pela dissolução de amilopectina (AMP) ou xiloglucana (XG) em água purificada, formando-se uma solução estoque de cada um dos polímeros. Azida sódica (NaN<sub>3</sub>) foi adicionada a estas soluções na concentração de 200 ppm para se evitar a proliferação de microorganismos.

Foram preparadas emulsões com composições indicadas pelos círculos do diagrama de fases (Figura 11) a partir de soluções de AMP a 10% m/m e XG a 3% m/m e água purificada.

## FIGURA 11: DIAGRAMA DE FASES E COMPOSIÇÕES PREPARADAS PARA AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES DE AMP E XG.



A reta traçada a partir da origem no diagrama de fases é a linha denominada 50:50, onde não é possível definir qual das soluções constitui a fase contínua e qual constitui a fase dispersa. Composições que estejam em pontos acima e a esquerda desta reta apresentam soluções de XG dispersas em soluções de AMP. Já os pontos na parte inferior e a direita do gráfico indicam composições em que a fase contínua é formada por soluções de XG e a fase dispersa formada por soluções de AMP.

Todas as emulsões (Tabela 2) foram preparadas da mesma forma, adicionando-se soluções concentradas de AMP (10 % m/m) e XG (3 % m/m) juntamente com água purificada e agitando-se em misturador do tipo vortex com velocidade constante durante um minuto, de modo a serem obtidas emulsões representadas por pontos em regiões distintas do diagrama de fases. A composição 1 (XG: 1,30 % m/m e AMP: 1,00 % m/m) foi selecionada para se verificar o efeito Pickering de partículas de caulinita ou de talco, variando-se a concentração de partículas utilizada, o pH e a força iônica do meio.

Tabela 2: Composição das emulsões preparadas a partir das soluções concentradas de AMP (10%m/m) e XG (3%m/m) para avaliação macroscópica da separação de fases.

Composição	XG (% m/m)	AMP (% m/m)	Massa de total de polímeros (% m/m)	Razão entre polímeros (XG:AMP)
1	1,30	1,00	2,30	1,30
2	1,05	1,75	2,80	0,60
3	0,82	2,50	3,32	0,33
4	0,63	3,13	3,76	0,20
5	0,48	3,60	4,08	0,13
6	0,29	4,20	4,49	0,07
7	0,12	4,75	4,87	0,03
8	2,17	1,67	3,83	1,30
9	1,73	2,89	4,62	0,60
10	1,32	4,04	5,36	0,33
11	0,99	4,97	5,96	0,20
12	0,75	5,65	6,40	0,13
13	0,45	6,49	6,94	0,07
14	0,19	7,24	7,43	0,03

A avaliação macroscópica de tubos contendo três gramas de emulsão foi feita em quatro valores de pH (4, 5, 6 e 7) e em quatro valores de força iônica (0, 1, 10 e 100 mmol/L) utilizando-se cloreto de sódio (NaCl). Foram retiradas fotografias em intervalos de tempo definidos ao longo de 12 dias (288 h), ou até a observação da completa separação de fases da emulsão. A mesma avaliação foi conduzida nas emulsões com partículas.

Para observação da microestrutura das emulsões, foram adicionadas aproximadamente 0,2 g das emulsões em lâminas de vidro escavadas, recobertas com lamínulas de vidro e vedadas apropriadamente para evitar a secagem. As imagens foram obtidas em microscópio confocal a laser Nikon® (modelo AR1+), instalado no Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência – CTAF/UFPR, com aumento de 200X e 600X. Para esta análise, as partículas foram marcadas previamente com 5,0 ppm de rodamina B (excitação fluorescente em 553 nm e emissão em 627 nm), adicionando-se uma solução de rodamina concentrada (100 ppm) à suspensão das partículas em água purificada e dispersando-se em agitação magnética durante 12 horas.

#### 6 RESULTADOS

#### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DOS FENILFOSFONATOS

A Tabela 3 apresenta as concentrações de nitratos utilizadas juntamente com as concentrações de ácido fenilfosfônico e os valores de pH no início da reação, após ajuste e após término da reação.

		ua	a Teaçao.		
Composto	M <sup>2+</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> P	рН	pH após adição	pH após 24
Composio	(mmol)	(mmol)	inicial	de NH₄OH	h à 70°C
Zn-FF	12,026	12,003	1,49	5,49	4,39
Ca-FF	12,998	13,019	1,68	5,51	5,20
Mg-FF	13,872	13,877	1,37	5,92	4,10

Tabela 3: Concentrações utilizadas para síntese e pH inicial, após ajuste e ao final da reação.

Os resultados da análise por ICP-AES dispostos na Tabela 4 indicaram que houve incorporação do grupamento fenilfosfônico em distintas proporções, sendo maior na amostra sintetizada com cálcio (Ca-FF) e menor na amostra sintetizada com magnésio (Mg-FF), mesmo utilizando-se a mesma proporção de reagentes e mantendo-se o pH em valores similares, o que pode ser o indicativo de que há uma mistura entre fases de composições distintas possivelmente M(O<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) e

 $M(HO_3PC_6H_5)_2$ , ou ainda a formação de materiais mistos como  $M_3(C_6H_5PO_3H)_2(C_6H_5PO_3)$ •yH<sub>2</sub>O.

-	1 3	I -	
Composto	M <sup>2+</sup>	PO3 <sup>2-</sup>	PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : M <sup>2+</sup>
Zn-FF	0,418	0,582	1,392
Ca-FF	0,361	0,639	1,770
Mg-FF	0,495	0,505	1,020
5	-,	- ,	,

Tabela 4: Composição das amostras obtidas por ICP-AES.

Os valores das distâncias basais (Figura 12) obtidos foram de 14,36 Å, 15,28 Å (15,03Å) e 14,32 Å para Zn-FF, Ca-FF, e Mg-FF, respectivamente, e são consistentes com os valores reportados para fenilfosfonatos anidros [94,95]. Como já mencionado, uma mistura de fases foi observada no difratograma de raios X da amostra Ca-FF, caracterizada pelo desdobramento nos picos basais, provavelmente referentes a duas fases distintas e de composições Ca(HO<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> e Ca(O<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (inserto na Figura 12).

#### FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (A) ZN-FF, (B) CA-FF E (C) MG-FF.



As distâncias basais foram calculadas a partir da Lei de Bragg (Eq. 8), em que *n* refere-se à ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente em Å, *d* é a distância entre planos atômicos em Å e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação de raios X, em graus.

$$d = \frac{n\lambda}{2sen\theta}$$
(Eq. 8)

De fato, estudos já reportaram que cátions magnésio ou zinco tendem a formar a fase  $M(O_3PC_6H_5)$ , enquanto que os cátions cálcio formam ambas as fases já mencionadas e com fórmula geral  $Ca_3(C_6H_5PO_3H)_2(C_6H_5PO_3)$ •yH<sub>2</sub>O, ou seja, a mistura de fases observada [96,97].

Os espectros de FTIR (Figura 13) das amostras indicaram a similaridade dos compostos com bandas características de estiramento das ligações O-H na região de 3600 a 3400 cm<sup>-1</sup> e de dobramento das moléculas de água na região de 1620 cm<sup>-1</sup> [98]. Duas bandas referentes às vibrações relativas as ligações C-H são observadas na região de 3060 a 3000 cm<sup>-1</sup> com os correspondentes estiramentos assimétrico e antissimétrico, respectivamente.

As bandas na região de 1390 a 1300 cm<sup>-1</sup> referem-se ao dobramento nas ligações C-H [99]. As vibrações relativas às ligações C-C e C=C dos anéis aromáticos são observadas em 1485 cm-1 e na região de 750 a 660 cm-1 respectivamente [92,100]. A banda relativa às vibrações das ligações de átomos de fósforo com o anel fenílico (P-C) é observada em 1435 cm<sup>-1</sup> e a vibração relativa à ligação entre metal e oxigênio está abaixo de 450 cm<sup>-1</sup> [101,102].

Os grupos fosfonato apresentam quatro modos de vibração, v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub>, e v<sub>4</sub> que correspondem ao estiramento simétrico (v<sub>sim</sub>), dobramento simétrico ( $\delta_{sim}$ ), estiramento antissimétrico (v<sub>assim</sub>), e dobramento antissimétrico ( $\delta_{assim}$ ), respectivamente. Em geral as amostras apresentam bandas nas regiões de 1275 a 1160 cm<sup>-1</sup> e 1150 a 900 cm<sup>-1</sup>, correspondentes aos estiramentos assimétrico (v<sub>3</sub>) e simétrico (v<sub>1</sub>) das ligações P-O e O-P-O, respectivamente. Outras bandas são identificadas na região abaixo de 600 cm<sup>-1</sup> atribuídas as flexões assimétricas (600 a 530 cm<sup>-1</sup>) e simétricas (530 a 450 cm<sup>-1</sup>) destas ligações [92,99,100,103].

A amostra Ca-FF apresentou maior número de bandas nas regiões de sinais da ligação P-O, de 1300 a 900 cm<sup>-1</sup> e de 600 a 470 cm<sup>-1</sup>, o que pode ser atribuído também à síntese de uma mistura de compostos  $Ca(HO_3PC_6H_5)_2$  e  $Ca(O_3PC_6H_5)$ , assim como observado na análise por ICP-AES. Essa mistura aumenta o número de

bandas apresentadas devido a vibrações extras das estruturas e também a ligações de hidrogênio P-O-H confirmadas por bandas na região de 2300 a 2200 cm<sup>-1</sup> [104,105].



FIGURA 13: ESPECTROS DE FTIR DO (A) ZN-FF, (B) CA-FF E (C) MG-FF.

As imagens obtidas em MEV (Figura 14) em diferentes aumentos (10 kX e 50 kX) revelaram a morfologia lamelar dos compostos Zn-FF e Mg-FF, com dimensões micrométricas e espessura das lamelas submicrométrica. A síntese de fenilfosfonatos com esta morfologia também já foi reportado para outros metais divalentes como estrôncio e bário [104]. Já as amostras Ca-FF apresentaram morfologia fibrosa com comprimento médio > 10 µm e espessura submicrométrica, estando de acordo com o obtido por outros autores [91,106]. Acredita-se que as condições de síntese como pH e temperatura exercem grande influência sobre o crescimento preferencial das fases de fenilfosfonatos destes metais divalentes, podendo-se alterar a morfologia e a composição das fases sintetizadas para cada fenilfosfonato. Neste trabalho, optou-se por manter as mesmas condições de pH (entre 5,5 e 6,0) e temperatura (70°C) nas três sínteses. A variação destes parâmetros para controle da morfologia das partículas de fenilfosfonatos ainda não é totalmente compreendida e pode ser tema de estudos futuros.



FIGURA 14: IMAGENS DE MEV DO (A,D) ZN-FF, (B,E) CA-FF E (C,F) MG-FF.

Os valores de ângulo de contato aparente medidos em interface da partícula, com o ar e com as fases indicaram que há molhabilidade parcial das partículas pela fase aquosa e não foram estatisticamente distintos entre as pastilhas de Ca-FF e Mg-FF e resultaram em valores levemente superiores em pastilhas de Zn-FF.

Composto	Ângulo de contato aparente		
	Ar/Água	Vaselina/Água	
Zn-FF	90° ± 4°	148° ± 4°	
Ca-FF	76° ± 8°	131° ± 11°	
Mg-FF	76° ± 4°	133° ± 5°	

Tabela 5: Valores de ângulo de contato aparente entre 2µL de água purificada em ar atmosférico ou em vaselina com pastilhas dos sólidos Zn-FF, Ca-FF e Mg-FF.

Para obtenção dos reais valores de ângulo de contato aparente das partículas quando na emulsão, os mesmos cálculos foram realizados em um sistema trifásico com vaselina como meio externo, ao invés de em ar atmosférico, e uma gota de água foi depositada sobre a superfície sólida das partículas na forma de pastilhas. Os

valores dos ângulos de contato aparente medidos são apresentados na Tabela 5 e as imagens ilustrativas de cada uma das medidas na Figura 15.

FIGURA 15: IMAGENS DE MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE ENTRE PASTILHAS DE ZN-FF (A,D), CA-FF (B,E) E MG-FF (C,F) COM UMA GOTA DE ÁGUA EM FASE DE VAPOR (AR ATMOSFÉRICO) (A,B,C) E EM FASE LÍQUIDA DE VASELINA (D,E,F).



Embora os valores do ângulo de contato entre pastilhas destes sólidos com água e vaselina seja bastante superior ao dos valores encontrados quando se utilizou ar atmosférico, estes resultados sugerem que há uma correlação linear entre o ângulo de contato medido em ar ou em vaselina. Nas medidas D, E e F da Figura 15, notase a maior afinidade de todas as três partículas pela fase de vaselina do que pela fase aquosa, uma vez que a molhabilidade das pastilhas sólidas pela gota de água é baixa (elevado ângulo de contato). Estes valores de ângulo de contato aparente eram esperados, pois a superfície populada com os grupamentos fenila (ácido fenilfosfônico, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>P) apresenta caráter hidrofóbico [107]. Desta forma, de acordo com a regra de Finkle espera-se que a vaselina seja a fase contínua das emulsões [108] formadas com as partículas de fenilfosfonatos e a água seja a fase dispersa.

#### 6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CAULINITA E TALCO

Os difratogramas de raios X das amostras de caulinita e talco (Figura 16) revelaram uma série de picos basais estreitos característicos de partículas lamelares

tanto para a caulinita (Figura 16A) quanto para o talco (Figura 16B), indicando a orientação das partículas na direção basal e alta cristalinidade, típica destes minerais.



#### FIGURA 16: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (A) CAULINITA E (B) TALCO.

Não foram observadas contaminações com materiais cristalinos nas amostras indicando que o processo de elutriação foi efetivo para remover quartzo (SiO<sub>2</sub>), comumente observado em amostras de origem natural.

Para evitar erros atribuídos aos picos em baixos ângulos, os picos de ordem superior foram usados para calcular as distâncias basais, sendo estas de 7,17 Å para a caulinita e 9,29 Å para o talco, calculadas pela equação de Bragg (Eq. 8). Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura [109,110].



No espectro de FTIR do talco (Figura17B), as bandas em 3680 cm<sup>-1</sup> e em 3480 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento de grupos hidroxila ligados à átomos de magnésio e silício, respectivamente. Da mesma forma que a caulinita, bandas nas regiões de 1000 cm<sup>-1</sup>, 540 cm<sup>-1</sup> e 450 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento de ligações Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente. A banda observada em 670 cm<sup>-1</sup> referese a vibrações da ligação Si-O-Mg [112].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 18 A, B) revelaram partículas na forma de placas com espessuras submicrométricas, enquanto que os espectros de EDS (Figura 19 A, B) confirmaram a existência dos elementos químicos oxigênio (O), alumínio (AI) e silício (Si) nas partículas de caulinita e oxigênio (O), magnésio (Mg) e silício (Si) nas partículas de talco.

Foram realizadas medições do diâmetro esférico equivalente de 300 partículas de cada amostra em diferentes imagens de MEV para construção das curvas de distribuição de tamanho de partículas (Figura 18 C) utilizando-se o software ImageJ. Nestas curvas obteve-se valores de d<sub>50</sub> e d<sub>90</sub>, diâmetro abaixo do qual encontram-se 50 e 90% das partículas contadas, respectivamente. Foram observados

menores valores de d<sub>50</sub> e d<sub>90</sub> para as partículas de caulinita (d<sub>50</sub> = 0,3  $\mu$ m e d<sub>90</sub> = 0,8  $\mu$ m) do que para as partículas de talco (d<sub>50</sub> = 2,0  $\mu$ m e d<sub>90</sub> = 3,8  $\mu$ m).

FIGURA 18: IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE CAULINITA (A) E DE TALCO (B) E GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS (C).



A partir das curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas pode-se afirmar que o processo de elutriação foi eficaz na redução de tamanho de partículas, uma vez que os valores médios reportados para estes materiais naturais é da ordem de 5 μm a 10 μm. Partículas de menor tamanho médio são capazes de recobrir de forma mais eficiente a interface de gotículas, aumentando a eficácia do efeito Pickering em evitar a separação de fases por coalescência ou por amadurescimento de Ostwald. Entretanto, como apresentado anteriormente nas Equações 6 e 7, menores raios de partículas levam a menores energias de adsorção, tornando as partículas mais facilmente removíveis da região interfacial do que partículas de diâmetro maior, sendo agravado pela baixa tensão interfacial existente em emulsões do tipo água-água (10<sup>-6</sup> N.m<sup>-1</sup>).

### FIGURA 19: ESPECTRO DE EDS DAS PARTÍCULAS DE CAULINITA (A) E TALCO (B).



Da Tabela 6 observa-se a maior hidrofilicidade de partículas de caulinita do que de partículas de talco, como se era esperado devido à presença de grupamentos aluminol (AI-OH) na superfície das partículas de caulinita, e a baixa quantidade destes grupos, confirmada na análise em FTIR, nas partículas de talco, nas quais predominam ligações do tipo siloxano (Si-O). Assim, o baixo ângulo de contato (~38°) observado em pastilhas de caulinita com água e ar deve-se às ligações de hidrogênio que são estabelecidas entre moléculas de água e os grupos hidroxila na superfície das lamelas. Uma vez que estas ligações ocorrem em baixa quantidade nas partículas de talco, pois estas possuem grupos hidroxila apenas em suas bordas laterais e no interior das lamelas, um ângulo de contato maior (~77°) é observado nas pastilhas de talco.

	Água/Ar	AMP (10% m/m)/Ar	XG (2% m/m)/Ar
Caulinita	38 ± 2 ª	58 ± 6 <sup>b</sup>	74 ± 9 °
Talco	77 ± 2 °	94 ± 8 <sup>e</sup>	88 ± 3 <sup>d,e</sup>

Tabela 6: Valores de ângulo de contato aparente (graus) medido para as duas partículas com três líquidos distintos e ar atmosférico.

Foi realizada uma análise estatística dos resultados obtidos utilizando-se o teste Tukey (P < 0,01) onde observa-se que o ângulo de contato de pastilhas de caulinita aumenta quando utilizadas soluções dos polissacarídeos ao invés de água, sendo significativamente maior para a solução de XG (2% m/m) do que para a solução de AMP (10% m/m).

Comparando-se as outras duas soluções utilizadas para medida do ângulo de contato aparente, observa-se que partículas de caulinita tem maior afinidade por ambas as soluções do que as partículas de talco, e que nesta última não há diferença estatística nos valores do ângulo de contato para as duas soluções utilizadas. Na Figura 20 pode-se observar imagens representativas da molhabilidade destas pastilhas.

FIGURA 20: IMAGENS DO ÂNGULO DE CONTATO ENTRE PASTILHAS DE (A) CAULINITA E (B) TALCO, AR ATMOSFÉRICO E TRÊS DIFERENTES LÍQUIDOS: ÁGUA (A,B) OU SOLUÇÕES DE AMP A 10% M/M (C,D) OU DE XILOGLUCANA A 2% M/M (E,F)



Ângulos de contato próximos a 90° estão associados à maior energia de adsorção das partículas sólidas na interface das emulsões. Devido à baixa diferença de contraste das imagens em sistemas água-água, não foi possível a realização destas medidas utilizando-se as duas soluções conjuntamente, o que simularia a situação real em que as partículas se encontram na emulsão. No entanto, pode-se afirmar que há uma menor molhabilidade de ambas as partículas pelas soluções de polímeros do que pela água, e que as partículas de talco apresentam molhabilidade menor pelos três líquidos do que as partículas de caulinita. Isso deve contribuir para uma maior energia de adsorção na interface da emulsão das partículas de talco do que das partículas de caulinita.

### 6.3 EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS LAMELARES DE FENILFOSFONATOS

A avaliação macroscópica das emulsões de Pickering contendo três distintas frações óleo de vaselina ( $\Phi_{0,30}$ ,  $\Phi_{0,50} \in \Phi_{0,70}$ ) em função do tipo de partícula utilizada e também da concentração dessas partículas na emulsão, de 0 a 1% m/m, é apresentada na Figura 21. Nestas imagens pode-se observar a região emulsificada com uma coloração branca e opaca que aumenta à medida em que se aumenta a concentração de partículas utilizada. Isso ocorre, possivelmente, devido a um maior recobrimento das gotículas por partículas, impedindo-se assim, a coalescência das gotículas e a posterior separação de fases do sistema.

## FIGURA 21: IMAGENS MACROSCÓPICAS DOS TUBOS COM EMULSÕES 20 DIAS (480 HORAS) APÓS SONICAÇÃO.



Concentração de partículas de fenilfosfonatos (% m/m).

Para um mesmo tipo de partícula observa-se que a fração emulsificada é similar nas três frações oleosas utilizadas, formando-se preferencialmente em alturas superiores na fração ( $\Phi_{0,3}$ ), intermediárias na fração ( $\Phi_{0,5}$ ) e inferiores na fração ( $\Phi_{0,7}$ ), que são justamente as regiões onde há a região interfacial entre as fases, água e vaselina, e que podem ser observadas nos tubos em que não há partículas.

Na Figura 22 observa-se um gráfico comparativo das porções emulsificadas em função da fração de óleo de vaselina (Φ), da concentração de partículas (% m/m) e do tipo de partícula (Zn-FF, Ca-FF ou Mg-FF).

# FIGURA 22: FRAÇÃO EMULSIFICADA DOS TUBOS 20 DIAS (480 HORAS) APÓS SONICAÇÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO OLEOSA (Φ) E DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS (% M/M) UTILIZADAS.



Comparando-se as diferentes partículas, observa-se, tanto na Figura 21 quanto na Figura 22 que o uso de partículas de Ca-FF resultou em maiores volumes emulsionados, chegando a frações próximas a 100 % quando em 1,0 % m/m de partículas. Acredita-se que a causa destes maiores volumes emulsificados seja um recobrimento mais eficiente das gotículas da fase dispersa pelas partículas fibrosas do que pelas lamelares, uma vez que as primeiras apresentam maior área superficial disponível para contato com a interface, ou podem criar de forma mais eficiente um impedimento estéreo entre as gotículas [32,113,114].

Uma outra possível contribuição para a maior estabilização das emulsões quando foram utilizadas partículas Ca-FF é um aumento de viscosidade, gerado, possivelmente, pela formação de uma rede de partículas fibrosas na fase contínua [115]. Esta rede de partículas atua dificultando o movimento das gotículas e assim reduz a frequência de choques entre gotículas e consequentemente reduz a ocorrência de coalescência [114]. Este mesmo comportamento foi observado quando

foram utilizadas partículas de nanocelulose com morfologia similiar às partículas de Ca-FF obtidas por Kalashnikova, I, et al., 2013 [116].

Para investigação da fluidez destas emulsões, foram realizadas análises dinâmico-oscilatórias e medidos dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') das emulsões. Na Figura 23 são apresentados os valores de G' e G'' em uma tensão fixa de 1 Pa.

FIGURA 23: ANÁLISE DINÂMICO-OSCILATÓRIA DOS MÓDULOS G' E G'' DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS VARIANDO-SE A FRAÇÃO OLEOSA (Φ) E CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS (% M/M) EM TENSÃO DE 1 PA E FREQUÊNCIA DE 1 HZ.



As emulsões com partículas Ca-FF apresentaram comportamento viscoelástico sólido, em que G' > G'' independentemente da concentração de partículas e da fração oleosa utilizadas. Já nas emulsões com partículas Mg-FF, esse comportamento tornou-se evidente somente em altas concentrações de partículas (0,5 e 1,0 % m/m). Por fim, emulsões com partículas de Zn-FF apresentaram valores similares de módulos G' e G'' em todas as concentrações de partículas utilizadas, indicando um comportamento intermediário entre um sólido e um líquido viscoelástico. Esses resultados confirmam a diferença de comportamento reológico existente entre as emulsões com partículas Ca-FF e as demais, o que é justificado pela existência de

uma rede de partículas fibrosas que dificultam o escoamento da emulsão, contribuindo, assim, para o impedimento da coalescência de gotículas das emulsões.

Assim, nas imagens obtidas por microscopia confocal após 72h de preparo, observou-se, na maioria das emulsões, a vaselina (em preto nas imagens) como a fase contínua, enquanto a água (em verde nas imagens) constituiu a fase dispersa (Figura 24). A alta hidrofobicidade das partículas induz a formação de emulsões em que o líquido apolar constitui a fase contínua, mesmo quando em menor fração, como na menor fração analisada ( $\Phi_{0,30}$ ). A única exceção ocorreu na menor fração de vaselina ( $\Phi_{0,30}$ ) para partículas de Ca-FF na concentração de 1 % m/m, em que se observa o meio aquoso como fase contínua e a vaselina como fase dispersa.

A explicação para a ocorrência desta inversão de fases somente nas emulsões com partículas de Ca-FF está na morfologia das partículas, uma vez que não há diferença estatística de valores de ângulo de contato entre partículas de Ca-FF e Mg-FF. Acredita-se que a maior área de contato por unidade de massa das partículas fibrosas de Ca-FF favoreça o recobrimento das gotículas com menores concentrações de partículas, reduzindo a tensão interfacial da emulsão de forma mais eficaz e contribuindo também para a estabilidade cinética do sistema.

Como já reportado [117], a inversão de fases é favorecida em maiores concentrações de partículas, assim, como para uma mesma massa há uma área de interface maior em partículas fibrosas, a concentração de 1% m/m de partículas de Ca-FF é suficiente para que a água seja a fase contínua em  $\Phi_{0,30}$ .

Foram preparadas amostras para microscopia confocal com partículas de Ca-FF nas concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% m/m (Figura 25) e o que se obteve foram emulsões de água em óleo nas menores concentrações de partículas, e somente se observou emulsão do tipo óleo em água na maior concentração de partículas (1,0% m/m), confirmado os dados da Figura 24. Assim, em altas concentrações de partículas a regra Finkle não é atendida, o que pode sugerir que a existência de interações entre partículas no meio aquoso, através de geleificação, podem induzir a estabilização de emulsões de óleo em água, mesmo com a utilização de partículas com maior afinidade pela fase oleosa. O aumento da fração de óleo na formulação Zn-FF levou a um aumento no tamanho médio das gotículas.

# FIGURA 24: IMAGENS EM MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 1 % EM MASSA DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO OLEOSA (Φ).



Observou-se que na fração oleosa intermediária ( $\Phi_{0,50}$ ) as gotículas começaram a coalescer e na maior fração oleosa ( $\Phi_{0,70}$ ) algumas vesículas se

formaram e permaneceram intactas até 72 h após o preparo. Em contraste, grandes gotículas (> 100 μm) de água em óleo foram observadas nas emulsões com partículas de Mg-FF em todas as frações de óleo, e em todas as emulsões formadas, observouse uma espessa camada de partículas na interface, confirmando o efeito Pickering de todas as partículas utilizadas.

FIGURA 25: IMAGENS EM MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 0,1%, 0,5% E 1,0% M/M DE CA-FF NA FRAÇÃO  $\Phi$  = 0.30.



Partículas com morfologia fibrosa, como nanocristais de celulose [116], elipsoides de poliestireno [118], nanofios de ouro e sílica [119] em forma de placas, como nos hidróxidos duplos lamelares [77], argilominerais como a laponita [120] e a caulinita geraram emulsões mais estáveis em relação ao uso de partículas esféricas. Os efeitos do comprimento, concentração e molhabilidade de nanofios de sílica hidrofílica e hidrofóbica na estabilização de emulsões óleo-em-água ou água-em-óleo foram relatados recentemente [121]. Sugere-se que o aumento do comprimento ou concentração de nanofios de sílica resultou em melhor desempenho na estabilização da fase dispersa devido à alta cobertura da interface da gotícula alcançada. Para partículas anisotrópicas, fortes interações capilares surgem devido à deformação da interface causada por uma linha de contato ondulada ou por efeitos de forma da partícula [118,122]. Tanto as formas em placas ou mais alongadas, quanto as fibrosas, podem levar à distorção da interface ao seu redor, gerando uma redução da energia livre quando aprisionadas na interface líquido-líquido.

### 6.4 EMULSÕES ÁGUA EM ÁGUA ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS LAMELARES DE CAULINITA OU TALCO

Certamente variações na razão entre os polímeros, e na massa total utilizada são fatores de grande relevância no estudo de emulsões a/a. Neste trabalho, optouse inicialmente pela avaliação das emulsões preparadas após variação das concentrações de polímeros de acordo com a Tabela 2.

Para isso, foram preparadas 14 composições, definidas no diagrama de fases, variando-se as concentrações dos polímeros amilopectina (AMP) de 1,00% a 7,24% e xiloglucana (XG) de 0,12% a 2,17%, e analisadas macroscopicamente. A Figura 26 apresenta as imagens obtidas destas emulsões ao longo de 20 dias.

Emulsões enumeradas de 1 a 7 apresentam concentrações crescentes em AMP e decrescentes em XG. Já as emulsões enumeradas de 8 a 14 apresentam a mesma proporção entre AMP e XG do que as emulsões de 1 a 7, mas com maiores massas de polímeros. Na separação de fases, observa-se a separação de fases pela diferença de tonalidade nos tubos, sendo a fase das regiões inferiores a fase de AMP, uma vez que a soluções de AMP são mais densas do que soluções de XG. Pode-se observar, devido a mudança de tonalidade nos tubos, que a separação de fases ocorreu em menos de 6 horas nas composições de 3 a 7 e de 10 a 14. Estas são as composições onde as razões XG:AMP são menores: inferiores a 0,33. Desta forma avalia-se que emulsões de XG em AMP são menos estáveis do que emulsões de AMP em XG, o que pode ser justificado pela visível diferença de viscosidades das soluções, sendo XG a de maior viscosidade. Assim, quando a fase contínua é formada por XG, a sedimentação ou cremeação ocorrem mais lentamente do que quando a fase contínua é constituída por AMP.

Nos sistemas 1, 2, 8 e 9, com razões XG:AMP iguais ou superiores a 0,60, foi observada uma estabilidade por períodos mais longos: composição 2 (1,05 % XG, 1,75 % AMP), estável por aproximadamente 24 horas, composição 1 (1,30 % XG, 1,00 % AMP), estável por 72 horas, composição 9 (1,73 % XG, 2,89 % AMP), estável por 288 horas e composição 8 (2,17 % XG, 1,67 % AMP), estável por mais de 480 horas. Ainda, como as massas totais de polímeros utilizadas nas composições de 8 a 14 foram maiores, estas geraram emulsões com maior viscosidade, o que explica o aumento no tempo necessário para separação de fases. Dessa forma para as análises seguintes optou-se pela utilização de emulsões formadas por misturas feitas a partir da composição 1 (1,30 % XG, 1,00 % AMP), onde obteve-se emulsões estáveis por

períodos de até 72 horas e foram utilizadas baixas concentrações totais dos polímeros (apenas 2,3 % m/m).

FIGURA 26: FOTOGRAFIAS DAS EMULSÕES AMP:XG NAS FRAÇÕES APRESENTADAS NA TABELA 2 EM FUNÇÃO DO TEMPO.



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

O efeito da variação na concentração de cloreto de sódio (NaCl) nas emulsões, foi avaliado para concentrações 0, 1, 10 e 100 mmol/L de NaCl (Figura 27A). Nestas análises, observou-se que concentrações baixas de cloreto de sódio (1 a 10 mmol/L) são capazes de estender o tempo de separação de fases em aproximadamente 100%, de 72 horas a 0 mmol/L para 144 horas a 1 mmol/L. O efeito do pH também foi avaliado (Figura 27B). Levando-se o pH para meio ácido (pH = 4) observou-se a extensão no tempo de separação de fases e também uma turbidez na fração de AMP na região inferior do tubo.

# FIGURA 27: FOTOGRAFIAS DAS EMULSÕES AMP 1,00 % M/M; XG 1,30 % M/M PREPARADAS VARIANDO-SE (A) FORÇA IÔNICA E (B) PH AO LONGO DE 12 DIAS.



A partir das análises dos resultados da Figura 27 optou-se pela utilização de uma força iônica de 10 mmol/L de NaCl nas emulsões a/a preparadas com partículas. Na Figura 28 são apresentadas fotografias das emulsões preparadas com três concentrações distintas de partículas e em quatro valores de pH em função do tempo. FIGURA 28: FOTOGRAFIAS DAS EMULSÕES PREPARADAS COM AMP (1,00% M/M): XG (1,30% M/M), E PARTÍCULAS (A) DE CAULINITA E (B) DE TALCO NAS CONCENTRAÇÕES DE 0,5, 1,0 E 1,5 % M/M.



Macroscopicamente, observou-se que não houve diferenças significativas entre as emulsões preparadas com uma mesma partícula em função do pH. Também não houve tendência clara de diferenças macroscópicas em função da concentração de partículas utilizada. Observa-se, no entanto a sedimentação das partículas em função do tempo concomitantemente à separação de fases, que se observa a partir de 72 horas. Com o objetivo de se verificar a existência de emulsões na porção inferior dos tubos em períodos superiores ao de 72 horas, preparou-se emulsões para análise em microscopia confocal em lâminas escavadas vedadas, posicionadas verticalmente e mantidas na mesma posição até o momento da observação, após 96 horas do preparo. Nestas análises, apresentadas na Figura 29, observou-se gotículas e partículas sedimentadas na região inferior dos tubos. Quando utilizadas partículas de caulinita (Figura 29 A) verificou-se aglomerados de gotículas e de partículas nas regiões inferiores dos tubos.

FIGURA 29: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 1 % M/M DE PARTÍCULAS DE (A) CAULINITA E DE (B) TALCO, APÓS 96H EM PH 5.



Além disso, pelo fato de partículas de caulinita apresentarem diâmetros inferiores ao das de talco, a sedimentação destas ocorreu mais lentamente do que a das últimas. Devido a uma maior concentração de partículas na região inferior do tubo

gerada pela sedimentação, possivelmente as partículas de caulinita dispersas na emulsão geraram a formação de uma rede de partículas no sistema, que levou a um aumento de viscosidade da emulsão e ao consequente aumento do tempo de separação de fases. Quando utilizadas partículas de talco (Figura 29 B) este fenômeno não foi observado, revelando a sedimentação completa das partículas e a separação das fases da emulsão em aproximadamente 96 horas. A sedimentação acelerada das partículas de talco pode ser atribuída ao relativamente elevado diâmetro médio destas, ~ 2µm, enquanto que a separação de fases das emulsões com estas partículas ocorreu analogamente às emulsões em que não foram utilizadas partículas.

Foram realizadas análises por microscopia confocal 1 hora e 24 horas após agitação das emulsões, variando-se a concentração de partículas (0,5, 1,0 ou 1,5 % m/m), o pH da emulsão (4, 5, 6 ou 7) e o tipo de partícula (sem adição de partículas, com partículas de caulinita ou de talco. A Figura 30 apresenta imagens em microscopia confocal das emulsões da composição 1 (AMP (1,00% m/m)): XG (1,30% m/m) sem a presença de partículas. Nestas, pode-se observar o aumento do tamanho médio das gotículas após vinte e quatro horas da preparação, o que indica a ocorrência de mecanismos de separação de fases como a coalescência das gotículas e também amadurecimento de Ostwald.

FIGURA 30: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES AMP (1,00% M/M): XG (1,30% M/M) EM PH 4, 5, 6 E 7, 1H E 24H APÓS PREPARAÇÃO.



24 horas

Especialmente em pH 7 pode-se observar a desestabilização das gotículas evidenciada pela menor quantidade de gotículas por unidade de área e pela alteração de seu formato, assim como observado por Hazt, B. et al., 2020 [79].

Na Figura 31 são apresentadas as imagens feitas em microscopia confocal na ausência de fluorescência para emulsões sem partículas e com partículas de caulinita ou talco onde é possível de se visualizar o efeito Pickering gerado por ambas as partículas.

# FIGURA 31: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL NA AUSÊNCIA DE FLUORESCÊNCIA DE EMULSÕES EM PH 6 SEM PARTÍCULAS, COM PARTÍCULAS DE CAULINITA E COM PARTÍCULAS DE TALCO A 1 % M/M, 1 H E 24 H APÓS PREPARAÇÃO SEM AUMENTO E COM AUMENTO DE 3X.



Nestas imagens, as partículas de caulinita e talco são evidenciadas pela diferença de contraste, onde são visualizadas em preto especialmente na região interfacial entre as gotículas de AMP e a fase contínua de XG, diferentemente das emulsões sem partículas, onde a região interfacial é clara e, em alguns casos, de difícil visualização.

Quando foram utilizadas partículas de caulinita (Figura 32), o tamanho das gotículas aumentou após 24 horas para toda a faixa de pH e concentração de partículas utilizadas. Possivelmente devido a uma baixa afinidade entre a superfície das partículas de caulinita e o corante rodamina B, as partículas de caulinita não apresentaram fluorescência nas imagens em microscopia confocal de modo que estas partículas aparecem como contornos pretos nas gotículas de AMP. Quando utilizadas partículas de talco (Figura 33) também se observou o efeito Pickering em gotículas de AMP na fase contínua de XG, com partículas de talco posicionando-se na região interfacial. Estas partículas foram marcadas pelo corante rodamina B e apresentaram fluorescência nas imagens de microscopia confocal, aparecendo claramente em vermelho ao redor das gotículas de AMP. Assim como quando utilizadas partículas de caulinita, emulsões com partículas de talco apresentaram um aumento no tamanho médio das gotículas após 24 horas.

No intervalo de tempo de 1 hora as gotículas ainda são pequenas e apresentam alta curvatura, o que se acredita que dificulte a adesão das partículas na interface, especialmente as de maior tamanho. Após 24 horas observou-se o recobrimento das gotículas da fase dispersa (AMP) por partículas, mesmo em baixas concentrações (0,5% m/m). Entretanto, neste mesmo intervalo de tempo, observou-se a sedimentação das partículas, de modo que as gotículas tornaram-se preponderantemente recobertas em sua porção inferior e pouco recobertas na região superior. Acredita-se que esta sedimentação tenha possibilitado a coalescência das gotículas e o seu crescimento via amadurecimento de Ostwald, levando a desestabilização das emulsões mesmo quando observado o efeito Pickering. Não se notou diferenças microscópicas significativas entre as emulsões com partículas na faixa de pH estudada, demonstrando a elevada estabilidade destas emulsões com relação ao pH. Da mesma forma, para variações na concentração de partículas de 0,5% a 1,5% m/m não se notou diferenças significativas na microestrutura das emulsões.

Figura 32: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES AMP (1,00% M/M): XG (1,30% M/M) COM PARTÍCULAS DE CAULINITA NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 1,5 % M/M, EM PH 4, 5, 6 E 7, 1 H E 24 H APÓS PREPARAÇÃO





24 horas

FIGURA 33: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES AMP (1,00% M/M): XG (1,30% M/M) COM PARTÍCULAS DE TALCO NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 1,5 % M/M, EM PH 4, 5, 6 E 7, 1 H E 24 H APÓS PREPARAÇÃO.





24 horas

Para avaliar a influência da concentração de partículas nas emulsões, variouse a concentração de partículas de talco de 1,0 a 10,0 % m/m nas emulsões e observadas em microspia confocal. Estas imagens são apresentadas na Figura 34 onde pode-se notar que o aumento na concentração de partículas de talco de 1% m/m até 10% m/m levou a um maior recobrimento das gotículas de AMP, de modo que houve a saturação da interface com partículas e a um excesso de partículas dispersas na fase contínua.

Além disso, observou-se que o tamanho médio das gotículas é reduzido proporcionalmente ao aumento da concentração de partículas utilizada, assim como verificado em sistemas água-em-óleo.

FIGURA 34: IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE EMULSÕES COM PARTÍCULAS DE TALCO APÓS 24 H VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 1% M/M A 10% M/M.



Com a possibilidade de controle da microestrutura e da estabilidade dessas emulsões a partir do uso de partículas lamelares abrem-se caminhos para o desenvolvimento de novos produtos no âmbito cosmético e farmacêutico, como por exemplo em creme livres de óleo ou no encapsulamento de ativos com liberação controlada, por exemplo. O aumento de viscosidade ou a geleificação podem ainda ser utilizados para manter as partículas na interface a assim retardar ou mesmo impedir a sedimentação das gotículas destas emulsões, aumentando-se a vida útil destes produtos.

#### 7 CONCLUSÕES

Partículas lamelares foram utilizadas na estabilização de emulsões do tipo água em óleo, óleo em água e água em água, com o objetivo de contribuir para a elucidação do comportamento de materiais lamelares naturais e sintéticos como estabilizadores de emulsões via efeito Pickering.

O formato e as dimensões das partículas lamelares tanto de fenilfosfonatos em emulsões água-óleo quanto de caulinita e talco em emulsões água-água facilita o recobrimento das gotículas da fase dispersa e estende o tempo necessário para a separação de fases. Muito embora a sedimentação de partículas de talco e caulinita tenha ocorrido devido a baixa tensão interfacial entre as fases aquosas e a diferença de densidades entre as partículas e as fases aquosas, este fenômeno pode ser retardado com o aumento da viscosidade dos sistemas, seja pelo aumento da concentração de polissacarídeos ou pela inserção de moléculas que levem a geleificação da fase contínua. Desta forma, o uso destas partículas em emulsões na substituição de moléculas surfactantes mostra-se viável e uma alternativa para a produção de cosméticos, por exemplo, onde há uma crescente demanda por produtos naturais e atóxicos ao homem e ao meio ambiente.

#### 8 REFERÊNCIAS

- J. Israelachvili, "The science and applications of emulsions an overview," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 91, no. C, pp. 1–8, 1994,doi: 10.1016/0927-7757(94)02743-9.
- [2] J. Esquena, "Water-in-water (W/W) emulsions," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 25. Elsevier Ltd, pp. 109–119, Oct. 01, 2016. doi: 10.1016/j.cocis.2016.09.010.
- [3] B. P. Binks and A. T. Tyowua, "Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles," *Soft Matter*, vol. 12, no. 3, pp. 876–887, 2016, doi: 10.1039/c5sm02438b.
- [4] T. Nicolai and B. Murray, "Particle stabilized water in water emulsions," *Food Hydrocoll*, vol. 68, pp. 157–163, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.08.036.
- [5] A. Y. Khan, S. Talegaonkar, Z. Iqbal, J. Ahmed, and R. Krishan Khar, "Multiple Emulsions: An Overview," 2006.
- [6] C. Y. Pak, W. Li, and Y. L. Steve Tse, "Free Energy and Dynamics of Water Droplet Coalescence," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 40, pp. 22975–22984, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06507.
- [7] D. J. McClements, *Food Emulsions*. CRC Press, 2015. doi: 10.1201/b18868.
- [8] "Simon Biggs, Terence Cosgrove, Peter J. Dowding New Frontiers in Colloid Science\_ A Celebration of the Career of Brian Vincent (Special Publications) (2008)".
- [9] M. E. Cates and E. Tjhung, "Theories of binary fluid mixtures: From phaseseparation kinetics to active emulsions," *J Fluid Mech*, vol. 836, p. P1, Feb. 2018, doi: 10.1017/jfm.2017.832.
- [10] C. A. Weber, D. Zwicker, F. Jülicher, and C. F. Lee, "Physics of active emulsions," *Reports on Progress in Physics*, vol. 82, no. 6, Apr. 2019, doi: 10.1088/1361-6633/ab052b.
- [11] E. J. W. Verwey, "THEORY OF THE STABILITY OF LYOPHOBIC COLLOIDS1." [Online]. Available: https://pubs.acs.org/sharingguidelines
- [12] N. Kapur and P. H. Gaskell, "Morphology and dynamics of droplet coalescence on a surface," *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 75, no. 5, May 2007, doi: 10.1103/PhysRevE.75.056315.
- [13] B. J. Qian, "Regimes of coalescence and separation in droplet collision," 1997.
- [14] A. S. Kabalnov, "Can Micelles Mediate a Mass Transfer between Oil Droplets?t The first process is of interest for food emulsions\* 1 and emulsion," 1994. [Online]. Available: https://pubs.acs.org/sharingguidelines
- [15] T. J. Wooster, M. Golding, and P. Sanguansri, "Impact of oil type on nanoemulsion formation and ostwald ripening stability," *Langmuir*, vol. 24, no. 22, pp. 12758–12765, Nov. 2008, doi: 10.1021/la801685v.
- [16] A. Kabalnov, "Ostwald ripening and related phenomena," *J Dispers Sci Technol*, vol. 22, no. 1, pp. 1–12, 2001, doi: 10.1081/DIS-100102675.
- [17] M. Shields, R. Ellis, and B. R. Saunders, "A creaming study of weakly flocculated and depletion flocculated oil-in-water emulsions," 2001. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/colsurfa
- [18] M. M. Robins, "ELS EVI E R Emulsions-creaming phenomena\*." [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/cocis
- [19] R. Chanamai and D. J. Mcclements, "Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/colsurfa
- [20] Y. Chevalier and M. A. Bolzinger, "Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 439, pp. 23– 34, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
- [21] S. S. S. S. Sriniv, R. Riniv, R. Rinivasan, A. Asan Asan Asan D D D, D. Damodaran, and A. Amodaran, "Protein Stabilization of Emulsions and Foams," 2005. [Online]. Available: www.ift.org
- [22] Jean-Louis Salager, "Surfactants types and uses," *Laboratory of Formulation, Interfaces, Rheology and Processes, Universidad De Los Andes, Merida, Venezuela*, vol. 2, no. 3, 2002.
- [23] M. Ahel, W. Giger, and M. Koch, "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment," *Water Res*, vol. 28, no. 5, pp. 1131–1142, 1994, doi: 10.1016/0043-1354(94)90200-3.
- [24] M. Ahel, W. Giger, and C. Schaffner, "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers," *Water Res*, vol. 28, no. 5, pp. 1143–1152, 1994, doi: 10.1016/0043-1354(94)90201-1.
- [25] S. Rebello, A. K. Asok, S. Mundayoor, and M. S. Jisha, "Surfactants: Toxicity, remediation and green surfactants," *Environ Chem Lett*, vol. 12, no. 2, pp. 275–287, 2014, doi: 10.1007/s10311-014-0466-2.
- [26] G. G. Ying, "Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment," *Environ Int*, vol. 32, no. 3, pp. 417–431, 2006, doi: 10.1016/j.envint.2005.07.004.
- [27] N. Amberg and C. Fogarassy, "Green Consumer Behaviour in Cosmetic Market," *Resources 2019*, vol. 8, no. 137, pp. 1–19, 2019.

- [28] B. Puh, "Consumers' Purchase Intentions Towards Natural Cosmetics," *Ekonomski Vjesnik / Econviews: Review of contemporary business, entrepreneurship and economic issues*, vol. 29, no. 1, pp. 53–64, 2016.
- [29] S. U. Pickering, "CXCVI. Emulsions," *J. Chemical Society*, pp. 2001–2021, 1907, doi: 10.1002/9781119220510.ch15.
- [30] C. C. Berton-Carabin and K. Schroën, "Pickering emulsions for food applications: Background, trends, and challenges," *Annu Rev Food Sci Technol*, vol. 6, no. February, pp. 263–297, 2015, doi: 10.1146/annurev-food-081114-110822.
- [31] J. Frelichowska, M. A. Bolzinger, J. Pelletier, J. P. Valour, and Y. Chevalier, "Topical delivery of lipophilic drugs from o/w Pickering emulsions," *Int J Pharm*, vol. 371, no. 1–2, pp. 56–63, 2009, doi: 10.1016/j.ijpharm.2008.12.017.
- [32] D. Gonzalez Ortiz, C. Pochat-Bohatier, J. Cambedouzou, M. Bechelany, and P. Miele, "Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications," *Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 468–482, 2020, doi: 10.1016/j.eng.2019.08.017.
- [33] J. Tang, P. J. Quinlan, and K. C. Tam, "Stimuli-responsive Pickering emulsions: Recent advances and potential applications," *Soft Matter*, vol. 11, no. 18, pp. 3512–3529, 2015, doi: 10.1039/c5sm00247h.
- [34] L. Bai, S. Huan, W. Xiang, and O. J. Rojas, "Pickering emulsions by combining cellulose nanofibrils and nanocrystals: Phase behavior and depletion stabilization," *Green Chemistry*, vol. 20, no. 7, pp. 1571–1582, 2018, doi: 10.1039/c8gc00134k.
- [35] F. Cherhal, F. Cousin, and I. Capron, "Structural Description of the Interface of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 17, no. 2, pp. 496–502, 2016, doi: 10.1021/acs.biomac.5b01413.
- [36] C. Costa *et al.*, "Emulsion formation and stabilization by biomolecules: The leading role of cellulose," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 10, 2019, doi: 10.3390/polym11101570.
- [37] L. Mu and R. L. Sprando, "Application of nanotechnology in cosmetics," *Pharm Res*, vol. 27, no. 8, pp. 1746–1749, 2010, doi: 10.1007/s11095-010-0139-1.
- [38] Y. Cui, M. Threlfall, and J. S. van Duijneveldt, "Optimizing organoclay stabilized Pickering emulsions," *J Colloid Interface Sci*, vol. 356, no. 2, pp. 665–671, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.01.046.
- [39] S. Guillot, F. Bergaya, C. de Azevedo, F. Warmont, and J. F. Tranchant, "Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles," *J Colloid Interface Sci*, vol. 333, no. 2, pp. 563–569, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.01.026.
- [40] A. Cadene, S. Durand-Vidal, P. Turq, and J. Brendle, "Study of individual Namontmorillonite particles size, morphology, and apparent charge," *J Colloid Interface Sci*, vol. 285, no. 2, pp. 719–730, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.12.016.
- [41] J. LaDou *et al.*, "The case for a global ban on asbestos," *Environmental Health Perspectives*, vol. 118, no. 7. pp. 897–900, Jul. 2010. doi: 10.1289/ehp.1002285.
- [42] G. Matta, P. Tchounwou, and L. Gjyli, "lead and arsenic impact on environment and human health.pdf Cite this paper Related papers Heavy Met als and Human Healt h Simone Morais Elemnt mines urns neh Review: Environment al exposure t o mercury and it s t oxicopat hologic implicat ions for public healt h Mercury, lead and arsenic: impact on environment and human health," 2015, [Online]. Available: www.jchps.com
- [43] G. Y. Hildick-Smith, "The biology of talc," 1976. [Online]. Available: http://oem.bmj.com/

- [44] M. M. Fiume *et al.*, "Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics," *Int J Toxicol*, vol. 34, pp. 66S-129S, Jul. 2015, doi: 10.1177/1091581815586797.
- [45] M. Wiemann, A. Vennemann, and W. Wohlleben, "Lung toxicity analysis of nanosized kaolin and bentonite: Missing indications for a common grouping," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, Feb. 2020, doi: 10.3390/nano10020204.
- [46] R. T. Martin *et al.*, "Report of the clay minerals society nomenclature committee: Revised classification of clay materials," *Clays Clay Miner*, vol. 39, no. 3, pp. 333–335, 1991, doi: 10.1346/CCMN.1991.0390315.
- [47] M. F. Brigatti, E. Galán, and B. K. G. Theng, Structure and Mineralogy of Clay Minerals, vol. 5. 2013. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
- [48] J. D. D. Moraes, S. R. A. Bertolino, S. L. Cuffini, D. F. Ducart, P. E. Bretzke, and G. R. Leonardi, "Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review," *Int J Pharm*, vol. 534, no. 1–2, pp. 213–219, 2017, doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.10.031.
- [49] F. Bergaya, M. Jaber, and J.-F. Lambert, "CLAYS AND CLAY MINERALS."
- [50] M. F. Delbem, T. S. Valera, F. R. Valenzuela-Diaz, and N. R. Demarquette, "Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts," *Quim Nova*, vol. 33, no. 2, pp. 309–315, 2010, doi: 10.1590/S0100-40422010000200015.
- [51] A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, D. S. Kharytonau, M. A. Osipenko, A. A. Kasach, and I. I. Kurilo, "Adsorption mechanism of aliphatic amino acids on kaolinite surfaces," *Appl Clay Sci*, vol. 226, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.clay.2022.106566.
- [52] Z. Tomic, S. Antic-Mladenovic, B. Babic, V. Poharc-Logar, A. Djordjevic, and S. Cupac, "Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite," *Journal of Agricultural Sciences, Belgrade*, vol. 56, no. 1, pp. 25–35, 2011, doi: 10.2298/jas1101025t.
- [53] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J Appl Crystallogr*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [54] J. N. Merrill and John Merrill Foundation, *Day pilgrimage walks to Cambridgeshire's cathedrals*.
- [55] C. Viseras, C. Aguzzi, P. Cerezo, and A. Lopez-Galindo, "Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products," *Appl Clay Sci*, vol. 36, no. 1–3, pp. 37–50, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2006.07.006.
- [56] A. v. Nushtaeva, "Emulsion Stabilization with Talc Microparticles," *Colloid Journal*, vol. 81, no. 4, pp. 425–430, 2019, doi: 10.1134/S1061933X19040100.
- [57] J. W. Gruner, "The Crystal Structures of Talc and Pyrophyllite."
- [58] G. Cao, V. M. Lynch, J. S. Swinnea, and T. E. Mallouk, "Synthesis and Structural Characterization of Layered Calcium and Lanthanide Phos phona t e Salts," 1990.
- [59] K. J. Frink, R.-C. Wang, J. L. Colbn, and A. Clearfield, "Intercalation of Ammonia into Zinc and Cobalt Phenylphosphonates," 1991.
- [60] Y. Zhang and A. Clearfield, "Synthesis, Crystal Structures, and Coordination Intercalation Behavior of Two Copper Phosphonates," 1992.
- [61] D. M. Poojary and A. Clearfield, "Coordinative Intercalation of Alkylamines into Layered Zinc Phenylphosphonate. Crystal Structures from X-ray Powder Diffraction Data," 1995.

- [62] T. Bataille, P. Be'nard, B.-R. Rocherulle', and D. Loue"r, "Thermal Behavior of Zinc Phenylphosphonate and Structure Determination of-Zn 2 P 2 O 7 from X-Ray Powder Diffraction Data," 1998.
- [63] A. Clearfield, "Organically Pillared Micro- and Mesoporous Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 10. American Chemical Society, pp. 2801–2810, 1998. doi: 10.1021/cm9802191.
- [64] L. L. Gao, S. Y. Song, J. F. Ma, and J. Yang, "Hydrothermal synthesis and characterization of alkaline-earth metal phenylphosphonate nanostructures," *Cryst Growth Des*, vol. 7, no. 5, pp. 895–899, May 2007, doi: 10.1021/cg0606491.
- [65] D. Cunningham, P. J. D. Hennelly, and T. Deeney, "Divalent Metal Phenylphosphonates and Phenylarsonates," 1979.
- [66] M. Wilke *et al.*, "The crystallisation of copper(II) phenylphosphonates," *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 43, pp. 17453–17463, 2016, doi: 10.1039/c6dt02904c.
- [67] S. Corcorran, R. Y. Lochhead, and T. Mckay, "Particle-Stabilized Emulsions: A Brief Overview," 2004. [Online]. Available: www.TheCosmeticSite.com
- [68] H. Jiang, Y. Sheng, and T. Ngai, "Pickering emulsions: Versatility of colloidal particles and recent applications," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 49. Elsevier Ltd, pp. 1–15, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cocis.2020.04.010.
- [69] T. Cserháti, E. Forgács, and G. Oros, "Biological activity and environmental impact of anionic surfactants." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/envint
- [70] S. H. Venhuis and M. Mehrvar, "Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water," 2004.
- [71] S. O. Badmus, H. K. Amusa, T. A. Oyehan, and T. A. Saleh, "Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques", doi: 10.1007/s11356-021-16483-w/Published.
- [72] D. T. Wasan, "A review of the factors affecting the stability of solids-stabilized emulsions," in *Separation Science and Technology*, Oct. 1988, vol. 23, no. 12– 13, pp. 2131–2142. doi: 10.1080/01496398808075687.
- [73] J. Wu and G. H. Ma, "Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 12, no. 34. pp. 4633–4648, Sep. 01, 2016. doi: 10.1002/smll.201600877.
- [74] S. Fujii, M. Okada, and T. Furuzono, "Hydroxyapatite nanoparticles as stimulusresponsive particulate emulsifiers and building block for porous materials," *J Colloid Interface Sci*, vol. 315, no. 1, pp. 287–296, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.06.071.
- [75] J. W. J. de Folter, E. M. Hutter, S. I. R. Castillo, K. E. Klop, A. P. Philipse, and W. K. Kegel, "Particle shape anisotropy in pickering emulsions: Cubes and peanuts," *Langmuir*, vol. 30, no. 4, pp. 955–964, Feb. 2014, doi: 10.1021/la402427q.
- [76] J. P. E. Machado, R. A. de Freitas, and F. Wypych, "Layered clay minerals, synthetic layered double hydroxides and hydroxide salts applied as pickering emulsifiers," *Appl Clay Sci*, vol. 169, no. October 2018, pp. 10–20, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.12.007.
- [77] L. F. M. do Amaral, F. Wypych, and R. A. de Freitas, "Shigaite, natroglaucocerinite and motukoreaite-like layered double hydroxides as Pickering emulsifiers in water/oil emulsions: A comparative study," *Appl Clay Sci*,

vol. 201, no. September 2020, p. 105918, 2021, doi: 10.1016/j.clay.2020.105918.

- [78] E. Dickinson, "Particle-based stabilization of water-in-water emulsions containing mixed biopolymers," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 83. Elsevier Ltd, pp. 31–40, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.tifs.2018.11.004.
- [79] B. Hazt, H. P. Bassani, J. P. Elias-Machado, J. L. Aldinucci Buzzo, J. L. M. Silveira, and R. A. de Freitas, "Effect of pH and protein particle shape on the stability of amylopectin–xyloglucan water-in-water emulsions," *Food Hydrocoll*, vol. 104, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.foodhyd.2020.105769.
- [80] R. A. de Freitas, T. Nicolai, C. Chassenieux, and L. Benyahia, "Stabilization of Water-in-Water Emulsions by Polysaccharide-Coated Protein Particles," *Langmuir*, vol. 32, no. 5, pp. 1227–1232, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03761.
- [81] A. Gonzalez-Jordan, L. Benyahia, and T. Nicolai, "Cold gelation of water in water emulsions stabilized by protein particles," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 532, pp. 332–341, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.04.073.
- [82] Y. Meng, T. Nicolai, L. Benyahia, and E. Nicol, "Utilization of xanthan to stabilize water in water emulsions and modulate their viscosity," *Carbohydr Polym*, vol. 277, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118812.
- [83] W. J. Ganley, P. T. Ryan, and J. S. van Duijneveldt, "Stabilisation of water-inwater emulsions by montmorillonite platelets," *J Colloid Interface Sci*, vol. 505, pp. 139–147, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.062.
- [84] N. Chatsisvili, A. P. Philipse, B. Loppinet, and R. H. Tromp, "Colloidal zein particles at water-water interfaces," *Food Hydrocoll*, vol. 65, pp. 17–23, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.036.
- [85] J. Chen, J. Guo, X. Yang, and T. Nicolai, "Water-in-water-in-water emulsions formed by cooling mixtures of guar, amylopectin and gelatin," *Food Hydrocoll*, vol. 118, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.106763.
- [86] M. Vis *et al.*, "Water-in-Water Emulsions Stabilized by Nanoplates," *ACS Macro Lett*, vol. 4, no. 9, pp. 965–968, Sep. 2015, doi: 10.1021/acsmacrolett.5b00480.
- [87] L. Tea, F. Renou, L. Benyahia, and T. Nicolai, "Assessment of the stability of water in water emulsions using analytical centrifugation," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 608, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125619.
- [88] F. Pir Cakmak and C. D. Keating, "Combining Catalytic Microparticles with Droplets Formed by Phase Coexistence: Adsorption and Activity of Natural Clays at the Aqueous/Aqueous Interface," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-03033-z.
- [89] A. Plucinski, M. Pavlovic, and B. V. K. J. Schmidt, "All-Aqueous Multi-phase Systems and Emulsions FormedviaLow-Concentration Ultra-high-Molar Mass Polyacrylamides," *Macromolecules*, vol. 54, no. 12, pp. 5366–5375, Jun. 2021, doi: 10.1021/acs.macromol.1c00400.
- [90] R. Aveyard, "Can Janus particles give thermodynamically stable Pickering emulsions?," *Soft Matter*, vol. 8, no. 19, pp. 5233–5240, May 2012, doi: 10.1039/c2sm07230k.
- [91] X. J. Xu, L. H. Zhou, and C. Z. Lu, "Mixed-solvothermal synthesis of hybrid nanostructures of alkaline earth phenylphosphonates," *Mater Lett*, vol. 61, no. 28, pp. 4980–4983, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.03.096.
- [92] Y. A. Chen, E. C. Chen, and T. M. Wu, "Organically modified layered zinc phenylphosphonate reinforced stereocomplex-type poly(lactic acid)

nanocomposites with highly enhanced mechanical properties and degradability," *J Mater Sci*, vol. 50, no. 23, pp. 7770–7778, Dec. 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9348-7.

- [93] T. Nicolai and J. P. E. Machado, "Effect of the Interfacial Tension on Droplet Association in Aqueous Multiphase Systems," *Langmuir*, vol. 37, no. 19, pp. 5909–5915, May 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00398.
- [94] Y. Zhang, K. J. Scott, and A. Clearfield, "Intercalation of Alkylamines into Dehydrated and Hydrated Phenylphosphonates," 1995.
- [95] V. Zima, J. Svoboda, L. Beneš, K. Melánová, and M. Trchová, "New strontium phenylphosphonate: synthesis and characterization," *Solid State Sci*, vol. 8, no. 11, pp. 1380–1385, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.07.009.
- [96] A. H. Mahmoudkhani and V. Langer, "Layered calcium phenylphosphonate: Synthesis and properties," 2001. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssscie
- [97] J. Svoboda, V. Zima, L. Beneš, K. Melánová, and M. Víček, "Synthesis and characterization of new calcium phenylphosphonates and 4carboxyphenylphosphonates," *Inorg Chem*, vol. 44, no. 26, pp. 9968–9976, Dec. 2005, doi: 10.1021/ic051606x.
- [98] M. A. Migahed, A. M. Alsabagh, M. I. Abdou, A. A. H. Abdel-Rahman, and A. A. Aboulrous, "Synthesis a novel family of phosphonate surfactants and their evaluation as corrosion inhibitors in formation water," *J Mol Liq*, vol. 281, pp. 528–541, May 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.093.
- [99] P. Palvadeau, M. Queignec, and J. P. Venien, "PREPAPJ~TION AND CHAPJ~CTERIZATION OF A NEW IRON (III) NETHYLPHOSPHONATE," 1988.
- [100] K. Melánová *et al.*, "Cerium(IV) phenylphosphonates and para-substituted phenylphosphonates: preparation and characterization," *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 87, no. 3–4, pp. 331–339, Apr. 2017, doi: 10.1007/s10847-017-0701-0.
- [101] J. E. Haky, J. B. Brady, N. Dando, and D. Weaver, "PI1 SOO25-5408(96)00189-4 SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES OF LAYERED ALUMINUM PHENYLPHOSPHONATE," 1997.
- [102] M. Pramanik and A. Bhaumik, "Organic-inorganic hybrid supermicroporous iron(III) phosphonate nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of biofuels," *Chemistry - A European Journal*, vol. 19, no. 26, pp. 8507–8514, Jun. 2013, doi: 10.1002/chem.201300128.
- [103] P. Stoch, A. Stoch, M. Ciecinska, I. Krakowiak, and M. Sitarz, "Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy," *J Non Cryst Solids*, vol. 450, pp. 48–60, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.027.
- [104] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, and L. Smrcok, "Layered strontium phenylphosphonate: synthesis, thermal properties and crystal structure from Xray powder diffraction data," 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssscie
- [105] R. Murugavel and N. Gogoi, "Structural variations in layered alkaline earth metal cyclohexyl phosphonates," 2009.
- [106] K. Kopecká, L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, P. Knotek, and K. Zetková, "Layered calcium phenylphosphonate: A hybrid material for a new generation of nanofillers," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, no. 1, pp. 2906–2915, 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.269.

- [107] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," 2003.
- [108] P. Fjnkle, H. D. Draprx~, and J. H. Hildgdrand, "PASADUNA, CALIFORNIA [CONTRIBUTION FROM TRII CnEMICAL LADORATORY OF TI\*€\$ UNIVI3RSITY OF CALTPORNI.4 | THE THEORY OB EMULSIFICATION1."
- [109] J. C. de Macedo Neto *et al.*, "Kaolinite Review: Intercalation and Production of Polymer Nanocomposites," *Engineered Science*, vol. 17, pp. 28–44, 2022, doi: 10.30919/es8d499.
- [110] N. J. Chinnery,'", A. R. Pawley,'?, and S. M. Clarkz, "A Phase from Talc + H,O a t Mantle Pressures and Temperatures." [Online]. Available: www.sciencemag.org
- [111] A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, and A. N. Scian, "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity," *Procedia Materials Science*, vol. 1, pp. 343–350, 2012, doi: 10.1016/j.mspro.2012.06.046.
- [112] M. E. Ossman, M. S. Mansour, M. A. Fattah, N. Taha, and Y. Kiros, "Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions," 2014.
- [113] I. Akartuna, A. R. Studart, E. Tervoort, U. T. Gonzenbach, and L. J. Gauckler, "Stabilization of oil-in-water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles," *Langmuir*, vol. 24, no. 14, pp. 7161–7168, Jul. 2008, doi: 10.1021/la800478g.
- [114] F. Qi, J. Wu, G. Sun, F. Nan, T. Ngai, and G. Ma, "Systematic studies of Pickering emulsions stabilized by uniform-sized PLGA particles: Preparation and stabilization mechanism," *J Mater Chem B*, vol. 2, no. 43, pp. 7605–7611, Nov. 2014, doi: 10.1039/c4tb01165a.
- [115] E. Tervoort, A. R. Studart, C. Denier, and L. J. Gauckler, "Pickering emulsions stabilized by in situ grown biologically active alkyl gallate microneedles," *RSC Adv*, vol. 2, no. 23, pp. 8614–8618, 2012, doi: 10.1039/c2ra21253f.
- [116] I. Kalashnikova, H. Bizot, P. Bertoncini, B. Cathala, and I. Capron, "Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions," *Soft Matter*, vol. 9, no. 3, pp. 952–959, Jan. 2013, doi: 10.1039/c2sm26472b.
- [117] B. Wan and L. Fradette, "Phase inversion of a solid-stabilized emulsion: Effect of particle concentration," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 95, no. 10, pp. 1925–1933, Oct. 2017, doi: 10.1002/cjce.22892.
- [118] B. Madivala, S. Vandebril, J. Fransaer, and J. Vermant, "Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions," *Soft Matter*, vol. 5, no. 8, pp. 1717–1727, 2009, doi: 10.1039/b816680c.
- [119] D. Patra, N. Malvankar, E. Chin, M. Tuominen, Z. Gu, and V. M. Rotello, "Fabrication of conductive microcapsules via self-assembly and crosslinking of gold nanowires at liquid-liquid interfaces," *Small*, vol. 6, no. 13, pp. 1402–1405, Jul. 2010, doi: 10.1002/smll.200902380.
- [120] S. A. F. Bon and P. J. Colver, "Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer," *Langmuir*, vol. 23, no. 16, pp. 8316–8322, Jul. 2007, doi: 10.1021/la701150q.
  [121] H. Yan, B. Zhao, Y. Long, L. Zheng, C. H. Tung, and K. Song, "New pickering emulsions stabilized by silica nanowires," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 482, pp. 639–646, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.004.
- [122] I. B. Liu, N. Sharifi-Mood, and K. J. Stebe, "Downloaded from www.annualreviews.org Access provided by University of Reading on 12/25/17. For personal use only," *The Annual Review of Condensed Matter Physics is*

Annu. Rev. Condens. Matter Phys, vol. 9, pp. 283–305, 2018, doi: 10.1146/annurev-conmatphys.

## 9 ARTIGOS PUBLICADOS



Inorganic Chemistry Communications Volume 146, December 2022, 110180

12			
2	MNUN	IC TRON	
		-	
1			

Short communication

New attempts to synthesize trimetallic layered double hydroxides with the composition  $[M_a^{2+}_{6-x}M_b^{2+}_xAl_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na].yH_2O (M_a^{2+},M_b^{2+}=Zn, Mn, Mg)$ 

Anne Raquel Sotiles, Vitor Vianna de Souza Machado, Fernando Wypych 🞗 🖾

https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110180



https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20230002

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 00, No. 00, 1-9, 2023 ©2023 Sociedade Brasileira de Química

## Water-in-Oil Pickering Emulsions Stabilized by Divalent Metal Phenylphosphonate Particles

Vitor V. S. Machado,<sup>a</sup> Lilian Fernanda M. do Amaral,<sup>a</sup> Anne Raquel Sotiles,<sup>a</sup> Rilton A. de Freitas<sup>©a,b</sup> and Fernando Wypych<sup>©</sup>\*<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Jardim das Américas, CP 19032, 81531-980 Curitiba-PR, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Farmácia, Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, Jardim Botânico, CP 19005, 80210-170 Curitiba-PR, Brazil

Phenylphosphonates of zinc (Zn-PPh), calcium (Ca-PPh) and magnesium (Mg-PPh) were synthesized by the hydrothermal method. Samples showed characteristic X-ray diffraction (XRD) patterns of layered compounds with basal spacing in the range of 14-15 Å. According to Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), all compositions showed the presence of characteristic bands attributed to phenyl aromatic rings, phosphonate and lattice metal-oxygen (M–O) vibrations. Different concentrations of phenylphosphonate particles were applied to stabilize water-in-oil Pickering emulsions using vaseline oil in different w/o fractions. The three particle types showed greater affinity for the oil phase (wettability) and the ability to stabilize the emulsions via the Pickering effect. Ca-PPh particles contained a greater emulsified fraction after 20 days of evaluation. This result can be attributed to the particle morphology observed by scanning electron microscopy (SEM). The fibrous morphology of Ca-PPh particles is believed to increase the steric hindrance effect at the surface around the droplets, while the Zn-PPh and Mg-PPh layered particles tended to form clusters.

Keywords: water-in-oil emulsion, Pickering emulsion, layered and fibrous phenylphosphonates

https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20230002