

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO POLETTI IGARASHI

EMULSÕES DE PICKERING N-UNDECANO-EM-ÁGUA ESTABILIZADAS
POR NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO

CURITIBA

2025

LEONARDO POLETTO IGARASHI

EMULSÕES DE PICKERING N-UNDECANO-EM-ÁGUA ESTABILIZADAS
POR NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas do Setor de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Farmacêuticas.

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2025

Igarashi, Leonardo Poletto

Emulsões de Pickering n-undecano-em-água estabilizadas por nanoestruturas de lignossulfonato [recurso eletrônico] / Leonardo Poletto Igarashi. – Curitiba, 2025.

1 recurso online : PDF

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, 2025.

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

1. Emulsões. 2. Biopolímeros. 3. Tensoativos. 4. Nanopartículas. 5. Química verde.
I. Freitas, Rilton Alves de. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 615.19



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LEONARDO POLETTO IGARASHI**, intitulada: **Emulsões de Pickering n-undecano-em-água estabilizadas por nanoestruturas de lignossulfonato**, sob orientação do Prof. Dr. RILTON ALVES DE FREITAS, 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.

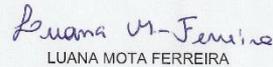
CURITIBA, 27 de Junho de 2025.


RILTON ALVES DE FREITAS

Presidente da Banca Examinadora


CLAYTON FERNANDES DE SOUZA

Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ- PUCPR)


LUANA MOTA FERREIRA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão, minha família, que sempre me encorajaram e ocupam um lugar especial no meu coração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Sérgio e Iara, por tudo. Eu amo vocês!

Ao meu irmão, Filipe, pelos momentos de descontração, compreensão e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas, por ter acreditado no meu potencial. Tenho muito a agradecer. Obrigado pela seriedade, comprometimento e profissionalismo no que faz. Obrigado pelo pontapé inicial que me direcionou para trilhar este caminho de pesquisador. Entre erros e acertos, muito aconteceu nesse curto período de tempo. Essa experiência me transformou.

À Dra. Joslaine Jacumazo, por todos os ensinamentos e pela amizade.

Ao Dr. Cassiano Pires, por tudo que aprendi ao seu lado, pela amizade e por confiar o AFM aos meus cuidados.

À Dra. Sarah Amaral, pelo acolhimento e pela amizade.

À Natália Mello, pelos debates científicos acalorados e pela amizade.

À Dra. Carolina Ribeiro, pelo apoio na NTA desenvolvida no Instituto Carlos Chagas (ICC/Fiocruz) e pela amizade.

À Dra. Pierina Huamaní, pelo suporte no ensaio de citotoxicidade e pela amizade.

Ao Dr. Egon Júnior, pelo suporte na análise de TGA e pela companhia.

À Profa. Dra. Jaqueline Carneiro, pelo suporte e exemplo de comprometimento.

Aos demais membros do Grupo de Pesquisa em Biopolímeros e Coloides (BioPol), inclusive os infiltrados, pela companhia e amizade.

À banca examinadora, Prof. Dr. Clayton Fernandes de Souza e Profa. Dra. Luana Mota Ferreira, por ter aceitado o meu convite e pelas contribuições ao trabalho.

À Central Analítica do Departamento de Farmácia, por conceder o espaço e acesso ao espectrofotômetro UV-Vis.

Ao Centro de Estudos em Biofarmácia (CEB/UFPR), especialmente ao Me. Ahmad Zein, pelo auxílio com os experimentos de FTIR e na confecção das pastilhas das nanoestruturas.

Ao Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência (CTAF/UFPR), pelo apoio com as análises de microscopia confocal.

Ao Centro de Ressonância Magnética Nuclear (CRMN/UFPR), pelo apoio com as análises de RMN.

Ao Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica (LEQUIPE), pelo apoio com a análise elementar.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas (PPGCF-UFPR), pela oportunidade.

A todos do corpo docente e técnico do PPGCF-UFPR que contribuíram para a minha formação de alguma forma.

Aos demais discentes do PPGCF-UFPR com quem pude conversar e trocar experiências durante essa jornada.

À CAPES, pela bolsa DS durante todo o mestrado.

Ao CNPq, à FINEP e à Fundação Araucária, pelo suporte financeiro.

Muito obrigado!

Se existe algum sentido em viver neste mundo, esse é o de viver como um ser humano sincero com os próprios sentimentos.

Genzaburo Yoshino

O correr da vida embrulha tudo. A vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.

João Guimarães Rosa

RESUMO

Diferente das emulsões clássicas estabilizadas por surfactantes, o mecanismo de estabilização nas emulsões de Pickering envolve a adsorção praticamente irreversível de nanoestruturas na interface, o que confere uma maior estabilidade. Ainda hoje surfactantes sintéticos são utilizados em várias áreas, incluindo no preparo de emulsões. A toxicidade intrínseca e o impacto ambiental desses compostos exigem uma abordagem mais sustentável. A substituição por surfactantes naturais reduziria a emissão de CO₂ em 8%, evitando que cerca de 1,5 milhão de toneladas seja liberado na atmosfera. Apesar de dezenas de milhões de toneladas de lignina serem geradas todo ano, a maior parte é descartada ou utilizada como fonte de energia pela queima direta. Portanto, esse abundante recurso de origem vegetal deve ser melhor explorado para contornar esse problema sem agredir o meio ambiente. Sendo assim, o objetivo deste trabalho está em valer-se de uma síntese mais verde para gerar nanoestruturas de lignossulfonato de cálcio, que serão utilizadas para estabilizar emulsões de Pickering convencionais. A síntese das nanoestruturas (LSCa NPs) por nanoprecipitação sucedeu uma extensiva caracterização estrutural, química e físico-química. O lignossulfonato foi disperso em água purificada e vertido sobre o etanol a um fluxo controlado, sendo mantido sob agitação durante todo o processo. Depois, a dispersão resultante foi seca em estufa a vácuo a 40 °C. Também foi empregado um método *in situ*, aplicado no preparo das emulsões, para obter as nanoestruturas por sonicação. As propriedades de interface das nanoestruturas foram determinadas pelos métodos de gota pendente e gota sessil. Enfim, as emulsões foram preparadas com frações volumétricas do n-undecano, a fase oleosa, de 0,30 e 0,50 e concentrações das nanoestruturas de 0,01 a 0,10% (m/m) e sonicadas durante 60 s com 40% de amplitude em um banho de gelo. A caracterização estrutural, química e físico-química permitiu identificar a origem do lignossulfonato, traçando-a até as coníferas. As nanoestruturas são inicialmente hidrofóbicas com $\theta > 90^\circ$ e a energia de desorção é $\approx 10^5 k_B T$, embora as emulsões formadas tenham sido do tipo O/A. Há indícios que sugerem que agregados hidrofóbicos e hidrofílicos com estrutura sólida ou oca coexistam e sejam responsáveis por essa dinâmica complexa na interface. Ainda que as emulsões tenham sofrido cremagem considerável no intervalo de um dia por conta da ação de forças gravitacionais, elas se mostraram cineticamente estáveis, devido à estabilização eletroestérea, seguida de estabilização física pela imobilização das gotículas desempenhada pelas LSCa NPs, prevenindo a coalescência e a separação de fases que a sucederia, em concentrações tão baixas quanto 0,025% (m/m) por um período superior a 180 dias. Além disso, as LSCa NPs não são citotóxicas em fibroblastos da linhagem L929 até a concentração máxima testada. Em síntese, o lignossulfonato foi capaz de estabilizar as emulsões de Pickering n-undecano-em-água. Graças à sua versatilidade, apresenta potencial tanto na elaboração de sistemas de liberação modificada e entrega inteligente de fármacos para diversas aplicações na área farmacêutica como na incorporação de ativos em cosméticos.

Palavras-chave: emulsões; biopolímeros; tensoativos; nanopartículas; química verde.

ABSTRACT

On the one hand, classical emulsions are stabilized by surfactants, which lead to a dynamic equilibrium between dispersed molecules and molecules adsorbed at the interface. On the other hand, Pickering emulsions stabilization is governed by a different mechanism, given by an irreversible adsorption of the nanostructures at the interface, enhancing emulsion stability. As of today, synthetic surfactants are still being employed in many areas, including the emulsions market. This is a huge concern considering its potentially intrinsic toxicity towards humans and the environmental impact. Moreover, replacing synthetic surfactants with natural surfactants would reduce lifetime CO₂ emissions by 8%, leading to the avoidance of an estimated 1.5 million tons released into the atmosphere. Thus, a more sustainable approach is needed. Tens of millions of tons of lignin are generated each year. However, most of it is discarded or used as an energy source through burning. As such, this abundant natural resource should be better explored. Lignosulfonate is a biopolymer derived from lignin whose chemical structure makes it soluble in water. Therefore, the aim of this work is to take advantage of this ability to produce calcium lignosulfonate nanostructures in a greener fashion and make the most of them to stabilize conventional Pickering emulsions. Following a deep chemical, physico-chemical and structure-wise characterization, lignosulfonate nanostructures (LSCa NPs) were fabricated through the nanoprecipitation method. For that, lignosulfonate was dispersed in water and mixed with ethanol under magnetic stirring. Later, this was dried at 40 °C and grinded with the aid of a mortar and pestle until a uniform fine powder was achieved. An *in situ* method by sonication was applied to acquire nanostructures adjoining the former. The surface properties were assessed by the pendant drop and sessile drop techniques. Then, the emulsions were prepared varying the oil phase volume fraction (0.30 and 0.50) and the nanostructures concentration (0.01-0.10%). The chemical, physico-chemical and structure-wise characterization allowed the identification of the lignosulfonate source tracing it back to softwood specimens. The aforementioned nanostructures were hydrophobic with $\theta > 90^\circ$ and the desorption energy was $\approx 10^5 k_B T$, resulting in O/W emulsions, which could be related to a complex dynamics at the interface. The emulsions underwent noticeable creaming within a day due to gravitational forces; nonetheless, phase separation was not perceived, due to electrosteric stabilization followed by droplets immobilization, hindering the occurrence of coalescence, whilst the metastability of the system was confirmed and the emulsions lasted over a span of 180 days even at concentrations as low as 0.025 (wt.%). Ultimately, LSCa NPs were not cytotoxic to L929 cells within the evaluated range. Lignosulfonate can be applied on different systems thanks to its versatility. Undeniably, it is able to stabilize n-undecane-in-water Pickering emulsions making it a good candidate as an alternative stabilizer for pharmaceuticals and cosmetics.

Keywords: emulsions; biopolymers; surface-active agents; nanoparticles; green chemistry technology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS EMULSÕES CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS	28
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE SISTEMAS EMULSIVOS	31
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRESSÃO DE LAPLACE EM UMA BOLHA DE VAPOR DE ÁGUA	33
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE EMULSÕES ÓLEO-EM-ÁGUA ESTABILIZADAS POR SURFACTANTES OU PARTÍCULAS (EMULSÕES DE PICKERING).....	36
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE ÁRVORE CONCISO DAS CLASSES DE SURFACTANTES MOLECULARES E MACROMOLECULARES	38
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISTINÇÃO ENTRE DISPERSÃO COLOIDAL, SOLUÇÃO VERDADEIRA E SUSPENSÃO COM BASE NO TAMANHO DE PARTÍCULA DA FASE DISPERSA.....	40
FIGURA 7 – PASSAGEM DO FEIXE DE LUZ LASER VERDE ATRAVÉS DA ÁGUA E DA PRATA COLOIDAL.....	40
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA E DA SUA RELAÇÃO COM O POTENCIAL ZETA	42
FIGURA 9 – LEVANTAMENTO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES FIGURANDO EMULSÕES DE PICKERING (SCOPUS) E REFINADA PARA EMULSÕES COM ATIVOS (PUBMED)	45
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EMULSIFICAÇÃO E COALESCÊNCIA	46
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTABILIZAÇÃO DE UMA FASE DISPERSA EM UMA FASE CONTÍNUA POR PARTÍCULAS ESFÉRICAS	48
FIGURA 12 – ILUSTRAÇÃO DA DISPOSIÇÃO DA CELULOSE, LIGNINA E HEMICELULOSE EM PLANTAS	50

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA DE MONOLIGNÓIS E SUAS RESPECTIVAS UNIDADES.....	51
FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PROPOSTA DE ESTRUTURA DA LIGNINA EM CONÍFERAS COM AS PRINCIPAIS LIGAÇÕES ENVOLVIDAS.....	52
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO DA MADEIRA PARA EXTRAÇÃO DA CELULOSE E DOS TIPOS DE DERIVADOS DA LIGNINA GERADOS	53
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DESLIGNIFICAÇÃO DA PAREDE CELULAR E SOLUBILIZAÇÃO DA LIGNINA DURANTE A POLPAÇÃO.....	59
FIGURA 17 – ESQUEMA DO PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DO LIGNOSSULFONATO DE CÁLCIO PARTINDO DO LIGNOSSULFONATO.....	60
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO DA SULFONAÇÃO DA LIGNINA COM FORMAÇÃO DE LIGNOSSULFONATO.....	61
FIGURA 19 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ESTADOS CONFORMACIONAIS DAS CADEIAS DE LIGNOSSULFONATO	63
FIGURA 20 – MUDANÇA CONFORMACIONAL DO LIGNOSSULFONATO INDUZIDA PELA TEMPERATURA	64
FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AGREGAÇÃO POR INCOMPATIBILIDADE TERMODINÂMICA DAS CADEIAS DE LIGNOSSULFONATO COM O SOLVENTE.....	66
FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AGREGAÇÃO E AGLOMERAÇÃO DO LIGNOSSULFONATO FRENTE À TEMPERATURA.....	69
FIGURA 23 – SÍNTESE DAS LSCA NPS POR NANOPRECIPITAÇÃO E POR SONICAÇÃO.....	80
FIGURA 24 – ESPECTRO BIDIMENSIONAL HSQC (¹³ C- ¹ H) RESOLVIDO E APROXIMADO PARA O MAPEAMENTO DO ESQUELETO HIDROCARBÔNICO DO LIGNOSSULFONATO BRUTO E DIALISADO, EM D ₂ O, A 70 °C.....	94

FIGURA 25 – REGIÃO DO ANEL AROMÁTICO NO ESPECTRO BIDIMENSIONAL HSQC (^{13}C - ^1H) RESOLVIDO E APROXIMADO PARA O LSCA D, EM D_2O , A $70\text{ }^\circ\text{C}$	95
FIGURA 26 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO.....	99
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO LIGNOSSULFONATO DIALISADO RETIDO NO CICLONE E DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OBTIDAS POR NANOPRECIPITAÇÃO	100
FIGURA 28 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA INERTE DE N_2 SUBSTITUÍDA POR ATMOSFERA OXIDANTE DE O_2 A $600\text{ }^\circ\text{C}$	101
FIGURA 29 – DERIVADA DA CURVA DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO.....	102
FIGURA 30 – PERFIL DE ELUIÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO BRUTO (LSCA B) E LIGNOSSULFONATO DIALISADO (LSCA D) EM UM SISTEMA DE CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO.....	104
FIGURA 31 – CORRELOGRAMAS DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OBTIDOS POR ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO OPERANDO A $12,8^\circ$ E $25\text{ }^\circ\text{C}$	108
FIGURA 32 – EFEITO DA ADIÇÃO DE NaCl SOBRE O POTENCIAL ZETA DAS LSCA NPS A $25\text{ }^\circ\text{C}$ COM UMA AMOSTRA PREPARADA EM ÁGUA ULTRAPURA E TITULADA COM NaCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$	111
FIGURA 33 – PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO EM NÚMERO POR FTLA DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO EM KCl $2,5\text{ mmol L}^{-1}$ A $25\text{ }^\circ\text{C}$	112
FIGURA 34 – AGLOMERAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OBSERVADA DURANTE A NTA EM TEMPO REAL.....	114
FIGURA 35 – IMAGENS DE TOPOGRAFIA DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO.....	116

FIGURA 36 – VIABILIDADE CELULAR DO LIGNOSSULFONATO EM FIBROBLASTOS L929 PELO ENSAIO DE INCORPORAÇÃO DO CORANTE VITAL VERMELHO NEUTRO	118
FIGURA 37 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE GIBBS A 21 °C DAS DISPERSÕES DE LIGNOSSULFONATO EM ÁGUA PURIFICADA	120
FIGURA 38 – ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DAS LSCA NPS EM N-UNDECANO A 21 °C NO TEMPO ZERO E APÓS 10 MINUTOS	122
FIGURA 39 – RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE DESSORÇÃO E RAIOS HIPOTÉTICO DAS LSCA NPS NA INTERFACE N-UNDECANO/ÁGUA	123
FIGURA 40 – RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE DESSORÇÃO E ÂNGULO DE CONTATO HIPOTÉTICO DAS LSCA NPS NA INTERFACE N-UNDECANO/ÁGUA	124
FIGURA 41 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE CAVITAÇÃO	125
FIGURA 42 – MODELO SIMPLIFICADO DE COMPARTILHAMENTO DAS NANOESTRUTURAS ENTRE GOTÍCULAS DE ÓLEO POR <i>BRIDGING</i>	127
FIGURA 43 – ACOMPANHAMENTO MACROSCÓPICO DA SEPARAÇÃO DE FASES DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO.....	129
FIGURA 44 – INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO N-UNDECANO SOBRE AS EMULSÕES O/A (N-UNDECANO/ÁGUA) ESTABILIZADAS POR LSCA NPS 0,1%.....	131
FIGURA 45 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LSCA NPS SOBRE AS EMULSÕES O/A (N-UNDECANO/ÁGUA) COM FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO N-UNDECANO DE 0,3.....	132
FIGURA 46 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LSCA NPS NA PRESENÇA DE SAL SOBRE AS EMULSÕES O/A (N-UNDECANO/ÁGUA) COM FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO N-UNDECANO DE 0,3..	133
FIGURA 47 – MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B.....	136

FIGURA 48 – MICROGRAFIA FOCADA NAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO DA CAMADA CREMEADA CORADAS COM VERMELHO DO NILO.....	137
FIGURA 49 – MICROGRAFIA DO APRISIONAMENTO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO DA CAMADA CREMEADA PELA MALHA DE AGREGADOS CORADA COM RODAMINA B.....	138
FIGURA 50 – MICROGRAFIA DO REGIME CONCENTRADO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO DA CAMADA CREMEADA CONFINADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B	139
FIGURA 51 – EMULSÕES MÚLTIPLAS ÓLEO-EM-ÓLEO-EM-ÁGUA ESTABILIZADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B.....	140
FIGURA 52 – MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA DE CAMPO CLARO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS.....	142
FIGURA 53 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS POR LSCA NPS	143
FIGURA 54 – CONTINUAÇÃO DO PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO EM NÚMERO POR FTLA DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO EM KCL 2,5 MMOL L ⁻¹ A 25 °C	178
FIGURA 55 – CONTINUAÇÃO DAS MICROGRAFIAS DE CONFOCAL DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B	179
FIGURA 56 – CONTINUAÇÃO DAS MICROGRAFIAS DE CAMPO CLARO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS	180

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DE EMULSÕES POR DIÂMETRO DA GOTÍCULA E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA.....	29
TABELA 2 – APLICAÇÕES DA LIGNINA E LIGNINAS TÉCNICAS COM POTENCIAL DE INTERESSE COMERCIAL EM DISTINTOS CAMPOS.....	54
TABELA 3 – CORRELAÇÕES C–H DAS REGIÕES MÚLTIPLA, DO CARBONO ANOMÉRICO DE CARBOIDRATOS E DO CARBONO DO ANEL BENZÊNICO DO MAPA DE CONTORNOS BIDIMENSIONAIS NO ESPECTRO DE HSQC DO LSCA D EM D ₂ O, A 70 °C	95
TABELA 4 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR E DOS GRUPOS FUNCIONAIS	96
TABELA 5 – BANDAS DE ABSORÇÃO IDENTIFICADAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E SUAS ATRIBUIÇÕES	98
TABELA 6 – PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E POTENCIAL ZETA DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OPERANDO A 12,8° E 25 °C	109
TABELA 7 – CONCENTRAÇÃO DO NÚMERO DE PARTÍCULAS E DIÂMETRO HIDRODINÂMICO DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO POR NTA.....	113
TABELA 8 – EXCESSO INTERFACIAL E ÁREA INTERFACIAL POR MOLÉCULA DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO.....	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	- Absorvância
AFM	- Microscopia de Força Atômica
ATR	- Reflectância Total Atenuada
CLSM	- Microscopia Confocal de Fluorescência e Varredura a Laser
CMC	- Concentração Micelar Crítica
CP	- Ponto de Névoa
CPP	- Parâmetro Crítico de Empacotamento
ddp	- Diferença de Potencial
DLS	- Espalhamento de Luz Dinâmico
DMEM	- Meio de Eagle Modificado por Dulbecco
DRX	- Difração de Raios X
DTG	- Termogravimetria Derivada
EHL	- Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo
FAL	- Fenilalanina Amônia-Liase
Farm.	- Farmacêutica
FITC	- Isotiocianato de Fluoresceína
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HCE	- Emulsão Altamente Concentrada
HLD	- Desvio Hidrófilo-Lipófilo
HLD _N	- Desvio Hidrófilo-Lipófilo Normalizado
HPSEC	- Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência
HSP	- Parâmetros de Solubilidade de Hansen
HSQC	- Coerência Heteronuclear de Simples Quantum
IFA	- Insumo Farmacêutico Ativo
ISO	- International Organization for Standardization
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
LCST	- Temperatura Consoluta Inferior
LSCa	- Lignossulfonato de cálcio
LSCa B	- Lignossulfonato de cálcio bruto
LSCa D	- Lignossulfonato de cálcio dialisado
LSCa NPs	- Nanoestruturas de lignossulfonato de cálcio por nanoprecipitação

LSCa SON	- Nanoestruturas de lignossulfonato de cálcio por sonicação
LSNa	- Lignossulfonato de sódio
MALLS	- Espalhamento de Luz Laser a Multiângulos
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
NTA	- Análise de Rastreamento de Nanopartículas
OCA	- Optical Contact Angle
ODS	- Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PEO	- Poli(Óxido de Etileno)
PIT	- Temperatura de Inversão de Fases
ppm	- Partes por Milhão
QCM	- Microbalança de Cristal de Quartzo
RCP	- Empacotamento Compacto Aleatório
RI	- Índice de Refração
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
SANS	- Espalhamento de Nêutrons a Baixo Ângulo
SAXS	- Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
SFB	- Soro Fetal Bovino
SLS	- Espalhamento de Luz Estático
Tecnol.	- Tecnologia
TGA	- Análise Termogravimétrica
USAXS	- Espalhamento de Raios X a Ultra Baixo Ângulo
UV-Vis	- Ultravioleta e Visível
VN	- Vermelho Neutro

LISTA DE SÍMBOLOS

m/m	- Massa/massa
θ	- Ângulo de contato trifásico/ângulo de observação do fotodetector
k_B	- Constante de Boltzmann
T	- Temperatura absoluta
O/A	- Óleo-em-água
A/O	- Água-em-óleo
A/A	- Água-em-água
O/O	- Óleo-em-óleo
O/O/A	- Óleo-em-óleo-em-água
ΔG_{form}	- Energia livre de formação
γ_{12}	- Tensão interfacial entre as duas fases
ΔS_{conf}	- Variação da entropia configuracional
ΔA	- Área interfacial
$>$	- Maior que
$<$	- Menor que
\leq	- Menor ou igual a
v_s	- Velocidade de sedimentação
$=$	- Igual a
$\Delta\rho$	- Diferença de densidade entre as fases
g	- Grama/gravidade
r	- Raio da gotícula
ΔP	- Pressão de Laplace
P_{int}	- Pressão interna da gotícula
P_{ext}	- Pressão externa à gotícula
$-$	- Menos
$\Delta\mu$	- Diferença de potencial químico
(l)	- Estado líquido
(v)	- Estado de vapor saturado
\ln	- Logaritmo natural
V_m	- Volume molar do óleo
R_c	- Raio de curvatura da interface

R	- Constante universal dos gases
P_{∞}^*	- Pressão de vapor do óleo na fase contínua
P_r^*	- Pressão de vapor do óleo dentro da gotícula
μ_{ex}	- Excesso de potencial químico
S_{∞}^*	- Solubilidade do óleo na fase contínua
S_r^*	- Solubilidade do óleo dentro da gotícula
r_N	- Raio médio numérico da gotícula
v	- Taxa de envelhecimento de Ostwald
β_v	- Parâmetro cinético
D_m	- Coeficiente de difusão das moléculas da fase dispersa
S_{∞}	- Solubilidade das moléculas da fase dispersa na fase contínua
h_{cr}	- Espessura crítica do filme da fase contínua
P_{cap}	- Pressão capilar
π_d	- Pressão de disjunção
Φ	- Fração volumétrica da fase dispersa
η_r	- Viscosidade da emulsão
R_g	- Raio de giro
D_h	- Diâmetro hidrodinâmico
$D_{h,app}$	- Diâmetro hidrodinâmico aparente
ψ	- Potencial elétrico
ζ	- Zeta
k	- Constante de Debye-Hückel
Ca	- Número de capilaridade
Pe	- Número de Péclet
t_{Ads}	- Tempo de adsorção
Γ_M	- Monocamada da partícula sobre a superfície da gotícula
c_0	- Concentração inicial da partícula na fase contínua
ε	- Taxa de dissipação da energia cinética do fluxo
d_0	- Diâmetro da gotícula
ΔG	- Ganho de energia livre
ΔE	- Energia de dessorção
π	- Pi
\cos	- Cosseno

sen	- Seno
tan	- Tangente
\pm	- Mais ou menos
H	- p-hidroxifenila
G	- Guaiacila
S	- Siringila
α	- Alfa
β	- Beta
γ	- Gama
pH	- Potencial hidrogeniônico
D_f	- Dimensão fractal
Hz	- Hertz
B_0	- Campo magnético estático
D_2O	- Água deuterada
δ	- Deslocamento químico/ângulo de fase
cm^{-1}	- Centímetro recíproco
OH_{ph}	- Hidroxila fenólica
λ	- Comprimento de onda
M_w	- Massa molar média ponderal
M_n	- Massa molar média numérica
\mathcal{D}	- Dispersão
dn/dc	- Incremento do índice de refração específico
K	- Constante óptica
R_θ	- Razão de Rayleigh
A_2	- Segundo coeficiente virial
P_θ	- Fator de espalhamento
λ_0	- Comprimento de onda da luz laser no vácuo
D	- Coeficiente de difusão
η_0	- Viscosidade do solvente
μ_E	- Mobilidade eletroforética
rpm	- Rotações por minuto
Γ_i	- Excesso interfacial
A_m	- Área interfacial por molécula

J	- Joule
N_A	- Número de Avogadro
Φ_o	- Fração volumétrica do óleo
T_{peak}	- Temperatura de degradação térmica máxima
C_α	- Carbono alfa
g_2	- Função de autocorrelação
Γ	- Taxa de decaimento
τ	- Tempo de relaxação
kcps	- Quilocontagens por segundo
PdI	- Índice de polidispersão
Å	- Angstrom
\approx	- Aproximadamente igual a
T_g	- Temperatura de transição vítrea
G_N^0	- Módulo do platô elastomérico
G'	- Módulo elástico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	OBJETIVOS	27
1.1.1	Objetivo geral	27
1.1.2	Objetivos específicos.....	27
2	REVISÃO DE LITERATURA	28
2.1	EMULSÃO.....	28
2.2	MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES	30
2.3	AGENTES ESTABILIZANTES	36
2.3.1	Surfactantes	36
2.3.2	Nanoestruturas.....	39
2.4	EMULSÕES DE PICKERING.....	43
2.5	LIGNINA.....	49
2.6	LIGNOSSULFONATO	58
2.7	A AUTOASSOCIAÇÃO DO LIGNOSSULFONATO.....	62
3	MATERIAL E MÉTODOS	71
3.1	FRACIONAMENTO E SECAGEM DO LIGNOSSULFONATO	71
3.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	72
3.2.1	Análise elementar.....	72
3.2.2	Composição química das unidades derivadas de monolignóis	72
3.2.3	Grupos funcionais	73
3.2.3.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	73
3.2.3.2	Teor de carboxilas	73
3.2.3.3	Teor de hidroxilas fenólicas.....	74
3.2.3.4	Teor de sulfato	75
3.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA	75
3.3.1	Teor de umidade e cinzas	75
3.3.2	Determinação da massa molar.....	77
3.4	SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS	79
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS.....	80
3.5.1	Diâmetro hidrodinâmico das nanoestruturas de lignossulfonato	81
3.5.2	Potencial zeta das nanoestruturas de lignossulfonato	81
3.5.3	Concentração do número de partículas de lignossulfonato.....	82
3.5.4	Morfologia das nanoestruturas de lignossulfonato	83

3.5.5	Citotoxicidade do lignossulfonato	84
3.6	PROPRIEDADES DE INTERFACE.....	85
3.6.1	Tensão interfacial	85
3.6.2	Ângulo de contato trifásico	87
3.6.3	Simulação da energia de dessorção	88
3.7	PREPARO DAS EMULSÕES.....	88
3.8	ANÁLISE MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES.....	89
3.9	ANÁLISE MICROSCÓPICA DAS EMULSÕES	90
3.9.1	Efeito Pickering	90
3.9.2	Distribuição do tamanho de gotas e diâmetro médio da gotícula	91
3.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1	RENDIMENTO DO FRACIONAMENTO DO LIGNOSSULFONATO	92
4.1.1	Secagem por atomização.....	92
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	93
4.2.1	RMN e a descoberta da fonte do lignossulfonato	93
4.2.2	Grupos funcionais	96
4.2.2.1	ATR-FTIR	97
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA	101
4.3.1	Análise termogravimétrica e a determinação do teor de umidade e cinzas	101
4.3.2	Determinação da massa molar do lignossulfonato	103
4.4	NANOPRECIPITAÇÃO E A FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS	106
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS.....	107
4.5.1	Tamanho e potencial zeta das nanoestruturas de lignossulfonato	107
4.5.2	Efeito da força iônica sobre o potencial ζ	111
4.5.3	Concentração do número de partículas e o efeito do tempo de sonicação	112
4.5.4	Morfologia das nanoestruturas de lignossulfonato	115
4.5.5	Citotoxicidade do lignossulfonato	117
4.6	PROPRIEDADES DE INTERFACE.....	119
4.6.1	Tensão interfacial e a influência dos agregados	119
4.6.2	Ângulo de contato trifásico	121
4.6.3	Simulação da energia de dessorção	122
4.7	EMULSIFICAÇÃO POR SONICAÇÃO	125

4.8	ANÁLISE MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES.....	128
4.9	ANÁLISE MICROSCÓPICA DAS EMULSÕES	135
4.9.1	Microscopia confocal a laser e o efeito Pickering.....	135
4.9.2	Distribuição do tamanho de gotas e diâmetro médio da gotícula	141
5	CONCLUSÃO	146
	REFERÊNCIAS	148
	APÊNDICE I – PERFIS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR NTA	178
	APÊNDICE II – MICROGRAFIAS DE CONFOCAL	179
	APÊNDICE III – MICROGRAFIAS DE CAMPO CLARO.....	180

1 INTRODUÇÃO

A estabilização de emulsões é um problema industrial recorrente, pois a toxicidade de surfactantes pode promover riscos ambientais e à saúde humana. Desta forma, as indústrias cosmética e farmacêutica têm procurado substitutos ao emprego de surfactantes sintéticos, que têm impacto sobre os ecossistemas e são rotineiramente adotados em emulsões (Benyaya *et al.*, 2023).

Diferente desses surfactantes, que estão em equilíbrio dinâmico na interface, as nanoestruturas empregadas na estabilização por Pickering tendem a permanecer adsorvidas irreversivelmente, produzindo emulsões que podem manter-se cineticamente estáveis por anos. De forma geral, essa distinção explica a necessidade de baixas concentrações das nanoestruturas para estabilizar essas emulsões ao mesmo tempo em que as torna resistentes à diluição e secagem (Hadi *et al.*, 2024; Moutkane *et al.*, 2025).

Assim, as emulsões de Pickering advêm como uma proposta mais biodegradável e biocompatível que as emulsões clássicas, representando uma alternativa tanto para as emulsões convencionais como para as não convencionais (Hazi *et al.*, 2023; Pan *et al.*, 2023).

Dentro dessa perspectiva, a produção de polpa de madeira quadruplicou nos últimos 60 anos e a projeção é que se mantenha expandindo até 2027. A partir do tratamento dessa polpa, é obtido o licor negro ou licor marrom, do qual a lignina e seus derivados, como o lignossulfonato, podem ser separados. Aproximadamente um milhão de toneladas de lignossulfonato são produzidas anualmente, tornando-o uma matéria-prima abundante e com um ótimo custo-benefício (Karagoz *et al.*, 2023; Marson; Samec; Manzardo, 2023).

Apesar disso, o lignossulfonato foi considerado por muito tempo um mero subproduto do processo de extração da celulose. Fora o emprego como biocombustível das próprias biorefinarias, devido ao alto poder calorífico, o lignossulfonato é utilizado como aditivo de massas cimentícias há cerca de um século. Contudo, a preferência por surfactantes de origem natural reflete uma tendência global de maior preocupação com o impacto sobre o meio ambiente (Okwaraku *et al.*, 2025; Vega; Stampino, 2025).

Desse modo, a hipótese do trabalho é de que o lignossulfonato, um biopolímero biodegradável e solúvel em água, seja um candidato ideal para

aplicações tecnológicas de alto valor agregado sem agredir o meio ambiente como agente estabilizante de emulsões de Pickering, devido à sua natureza anfifílica. Diante disso, torna-se imprescindível compreender melhor como nanoestruturas de lignossulfonato de cálcio (LSCa) podem contribuir para a estabilização desses sistemas emulsivos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a autoassociação do LSCa tendo como base a caracterização estrutural, físico-química e química complementar à caracterização das nanoestruturas e avaliar a capacidade dessas nanoestruturas de LSCa em estabilizar emulsões de Pickering óleo-em-água.

1.1.2 Objetivos específicos

- Fracionar o lignossulfonato bruto (LSCa B);
- Caracterizar o LSCa B e o lignossulfonato dialisado (LSCa D);
- Obter as nanoestruturas de LSCa;
- Caracterizar as nanoestruturas de LSCa obtidas;
- Determinar a citotoxicidade das nanoestruturas de LSCa;
- Determinar o efeito das nanoestruturas de LSCa sobre a tensão interfacial;
- Desenvolver as emulsões utilizando n-undecano e água e estabilizadas com nanoestruturas de LSCa;
- Analisar macroscopicamente e microscopicamente a estabilização das emulsões óleo-em-água frente à adição das nanoestruturas de LSCa.

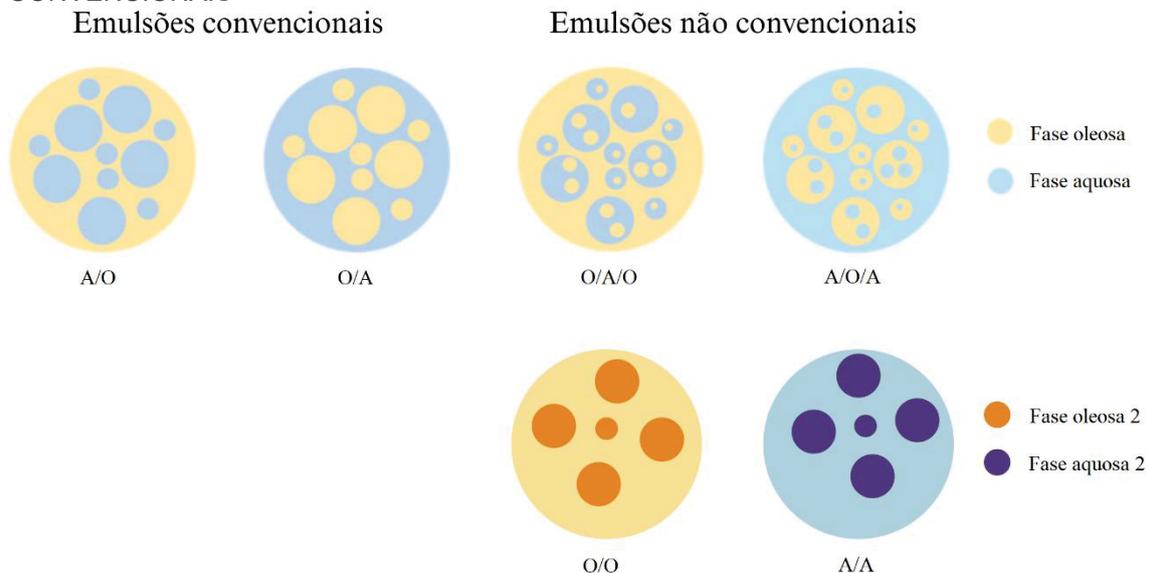
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 EMULSÃO

Por se tratar de uma dispersão coloidal, uma emulsão é formada por uma fase dispersa ou fase descontínua, interna, e uma fase dispersante ou fase contínua, externa. A definição da IUPAC nos diz que emulsão é um sistema coloidal fluido, no qual gotículas de um líquido se encontram dispersas em outro líquido com a condição de que tais líquidos sejam imiscíveis ou apresentem miscibilidade limitada (IUPAC, 2019b).

Usualmente, as emulsões são classificadas pelo tamanho da gotícula ou pela constituição das fases. No que diz respeito à constituição das fases, há dois tipos normalmente observados, chamadas de emulsões convencionais, que estão ilustrados na Figura 1, como as produzidas por Shafiei *et al.* (2023) e Jacumazo *et al.* (2025): óleo-em-água (O/A), na qual a fase dispersa é constituída por gotículas de óleo e a fase contínua por água, e água-em-óleo (A/O), em que a fase dispersa é constituída por gotículas de água e a fase contínua por óleo (Safian *et al.*, 2021).

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS EMULSÕES CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS



FONTE: adaptado de Safian *et al.* (2021).

Também existem emulsões não convencionais, em que as duas fases são aquosas (A/A) ou oleosas (O/O), como as desenvolvidas por Hartz *et al.*

(2020) e Machado *et al.* (2022) e Amaral *et al.* (2023), respectivamente. Para que se formem, a condição de imiscibilidade, por definição, deve ser atendida. Além dessas, ainda podemos citar um tipo mais complexo de emulsão, as emulsões múltiplas. Nessas emulsões, gotículas menores estão contidas dentro de gotículas maiores, sendo as gotículas menores e as maiores imiscíveis entre si, e tudo isso está cercado por uma fase contínua (Hatz *et al.*, 2023).

Ao passo que fornece um direcionamento, a classificação por tamanho obtida pelo diâmetro médio da gotícula não deve ser tida como absoluta. Para compreender melhor isso, apresenta-se uma definição mais precisa na Tabela 1, que envolve a estabilidade termodinâmica e tem como base a energia livre de formação (ΔG_{form}) (Musakhanian; Osborne, 2025).

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DE EMULSÕES POR DIÂMETRO DA GOTÍCULA E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Classificação	Diâmetro médio da gotícula	Estabilidade termodinâmica
Macroemulsões	> 1.000 nm	Não
Mini ou nanoemulsões	Entre 100 e 1.000 nm	Não
Microemulsões	< 100 nm	Sim

FONTE: adaptado de Silva; Loh, 2022.

Para uma emulsão ser termodinamicamente estável, a ΔG_{form} necessita ser negativa. Em outras palavras, a emulsão deve se formar espontaneamente. Com base na Equação 1, para que isso ocorra, a tensão interfacial entre as duas fases (γ_{12}) precisa ser pequena o suficiente, estando na ordem de 10^{-4} a 10^{-2} mN m⁻¹. Desse modo, a variação da entropia configuracional (ΔS_{conf}) se torna superior em grandeza em relação ao termo entálpico, que corresponde ao produto da área interfacial (ΔA) pela γ_{12} (Eastoe, 2010).

$$\Delta G_{\text{form}} = \Delta A \gamma_{12} - T \Delta S_{\text{conf}} \quad (1)$$

Para macroemulsões, a ΔG_{form} é positiva e a ΔS_{conf} , quando comparada ao $\Delta A \gamma_{12}$, é muito menor, devido à γ_{12} estar na casa das dezenas de mN m⁻¹. Por outro lado, no caso das nanoemulsões, a ΔS_{conf} continua menor que o $\Delta A \gamma_{12}$, porém mais próxima. Alguns sistemas são erroneamente rotulados como microemulsões pela sua aparência macroscópica e por apresentarem um

tamanho de gotícula normalmente encontrado em microemulsões, embora sejam, de fato, nanoemulsões, visto que a ΔG_{form} é positiva (Vincent, 2010).

Dessa forma, conclui-se que macro e nanoemulsões são termodinamicamente instáveis, ainda que possam ser cineticamente estáveis na presença de agentes estabilizantes que confirmam uma metaestabilidade ao sistema, mantendo a sua estabilidade coloidal ao coibir a coalescência das gotículas (Musakhanian; Osborne, 2025).

As microemulsões, também conhecidas como emulsões micelares, são sistemas termodinamicamente estáveis. Assim como para os demais tipos de emulsões, durante a sua formação, há um aumento considerável na ΔA . No entanto, a γ_{12} é muito pequena, respeitando-se um máximo de $10^{-2} \text{ mN m}^{-1}$, o qual permite cumprir a condição de que $\Delta A\gamma_{12} \leq \Delta S_{\text{conf}}$, e, assim, tais emulsões formam-se espontaneamente (Eastoe, 2010).

Considera-se, então, como microemulsão, apenas aquelas que são formadas por micelas contendo um líquido lipofílico ou hidrofílico solubilizado em seu interior, a depender da natureza dessa micela, sob condições de equilíbrio, como ocorre naturalmente no leite com a formação de micelas reversas durante a sua digestão no trato gastrointestinal (TGI) (Salim; Eason; Boyd, 2022).

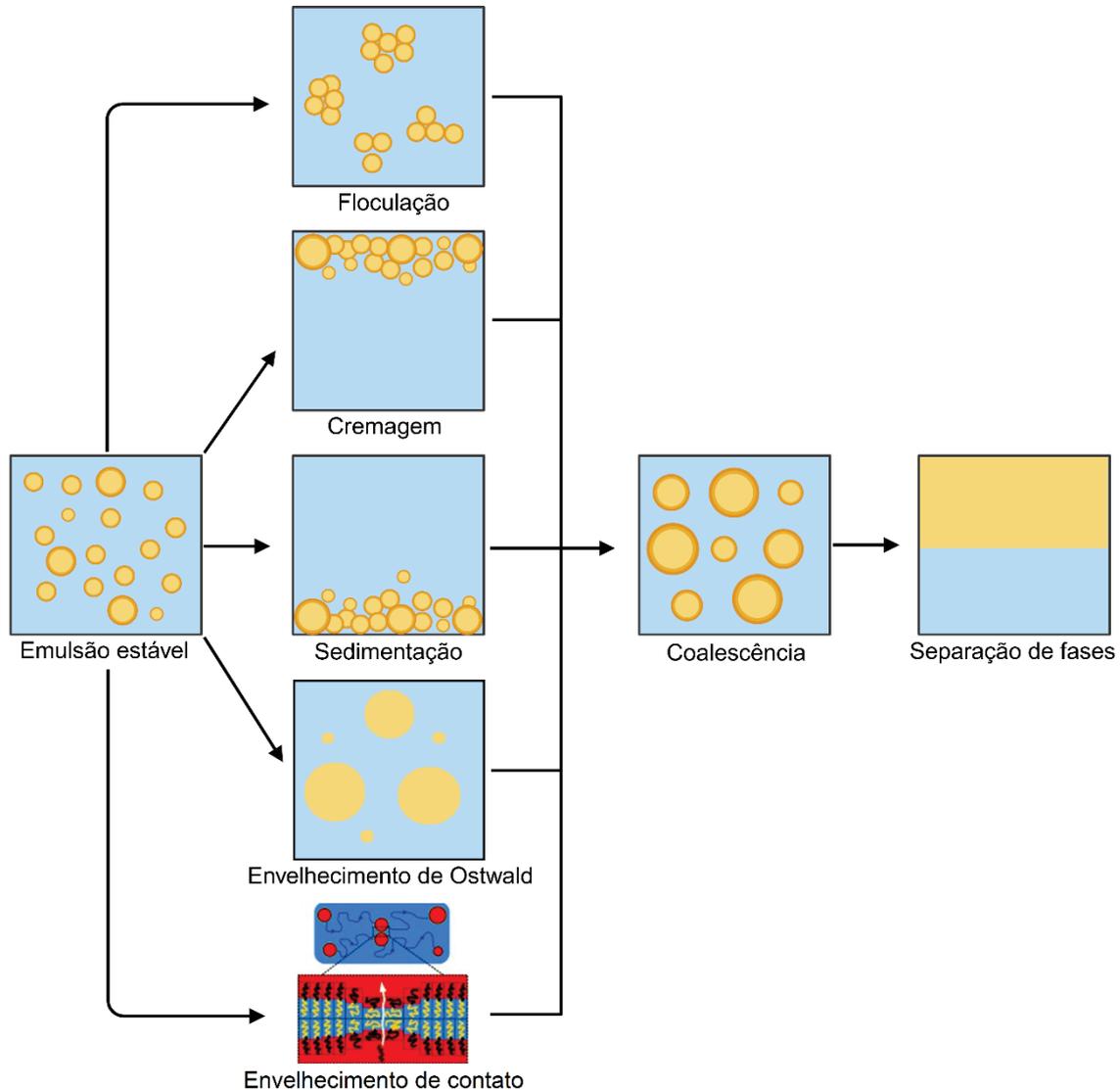
2.2 MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES

A perda de estabilidade física que culmina na separação de fases de emulsões tem origem em processos físicos derivados da diferença de densidade entre as fases e em processos físico-químicos influenciados pela termodinâmica do sistema, ilustrados na Figura 2. Esses processos estão interconectados de certo modo e se manifestam lado a lado na maioria dos casos (Kupikowska-Stobba; Domagała; Kasprzak, 2024).

Quando há um desequilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, a floculação pode ocorrer, manifestando-se pela maior aproximação das gotículas com a formação de flocos. É mediada por interações atrativas fracas de van der Waals, ou seja, é um processo reversível que pode ser desfeito pela aplicação de energia ao sistema geralmente na forma de agitação ou cisalhamento. Trata-se de um mecanismo que acelera a sedimentação ou cremagem, também conhecida como cremação, da fase dispersa quando as gotículas são grandes

o suficiente para ser influenciadas por forças gravitacionais. De todo modo, esses mecanismos têm como consequência a coalescência (Eastman, 2010).

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE SISTEMAS EMULSIVOS



FONTE: adaptado de Roger *et al.* (2015); Silva; Loh (2022).

Tanto a sedimentação como a cremagem são mecanismos dependentes da ação da gravidade ou da aplicação de uma força centrífuga. Dependendo do tamanho da fase dispersa, as forças gravitacionais exercidas sobre ela superam o movimento browniano. Nesse momento, a diferença de densidade entre as fases passa a ser determinante. Se a fase dispersa for mais densa que a fase contínua, as gotículas irão sedimentar. Se for menos densa, as gotículas irão cremear. A velocidade de sedimentação ou cremagem (v_s) pode ser estimada pela equação de Stokes, descrita na Equação 2 (Hughes, 2010).

$$v_s = \frac{2\pi\Delta\rho gr^2}{9\eta} \quad (2)$$

A velocidade com que esse processo irá ocorrer depende da diferença de densidade entre as fases ($\Delta\rho$), da gravidade (g), do raio da gotícula (r) e da viscosidade da fase contínua (η). A viscosidade da fase contínua pode ser modulada, sendo possível controlar até certo ponto a velocidade de sedimentação ou cremagem (Hughes, 2010).

No envelhecimento de Ostwald, as gotículas menores gradualmente desaparecem e, em função da difusão molecular do óleo pela fase contínua, contribuem para a expansão de gotículas maiores. Esse mecanismo depende da diferença de pressão existente entre a fase dispersa, o interior da gotícula, e a fase contínua, também chamada de pressão de Laplace (ΔP), que é dada pela equação de Young-Laplace, retratada na Equação 3. A pressão interna (P_{int}) da gotícula é maior por consistir do somatório da pressão externa à gotícula (P_{ext}) e da pressão na superfície da gotícula (Kundu *et al.*, 2024).

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma_{12}}{R_c} \quad (3)$$

A pressão de Laplace pode ser determinada pela tensão interfacial entre as fases (γ_{12}) e pelo raio de curvatura da interface (R_c), seja ela entre líquidos ou entre líquido e vapor. Essa equação foi concebida em termos de pressão de vapor para uma gotícula de água dispersa em ar ou uma bolha de vapor de água no interior de um líquido, por exemplo, ou, mais genericamente, para qualquer interface de dois fluidos, como ilustrado na Figura 3 (Kundu *et al.*, 2024).

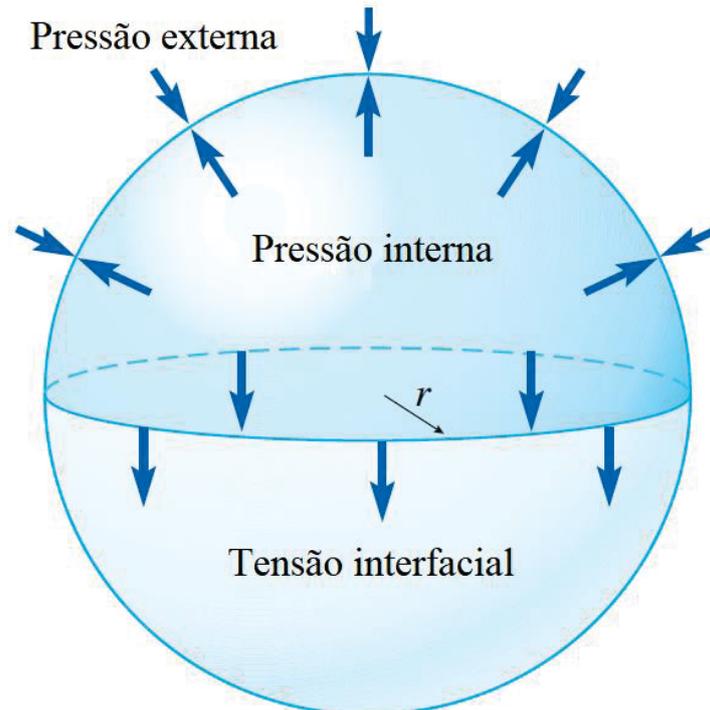
Sabe-se que o raio de curvatura influencia diretamente o potencial químico, de modo que a diferença de potencial químico ($\Delta\mu$) pode ser correlacionada à ΔP pela Equação 4 (Berg, 2024).

$$\Delta\mu(l) = \frac{2\gamma_{12}V_m(l)}{R_c} = V_m(l)\Delta P = \Delta\mu(v) = RT\ln\left(\frac{P_r^*}{P_\infty^*}\right) \quad (4)$$

A pressão interna da gotícula de óleo é diretamente proporcional à tensão interfacial e inversamente proporcional ao raio da gotícula. A tensão

interfacial provoca a $\Delta\mu$ entre as moléculas de óleo que estão na fase dispersa e na fase contínua, para a qual se considera o volume molar do óleo (V_m), a constante universal dos gases (R), a pressão de vapor do óleo em um plano infinitesimal (P_∞^*) em que a tensão interfacial é mínima, ou seja, na fase contínua e a pressão de vapor do óleo dentro da gotícula (P_r^*) (Petersen, 2017).

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRESSÃO DE LAPLACE EM UMA BOLHA DE VAPOR DE ÁGUA



LEGENDA: r = raio da bolha de vapor de água. FONTE: adaptado de Giambattista; Richardson, B. M.; Richardson, R. C. (2020).

O excesso de potencial químico (μ_{ex}) é sempre positivo, o que significa que a tendência é de que a dissolução da gotícula não cesse, de modo que a $\Delta\mu$ pode ser refletida na diferença de solubilidade do óleo no interior e fora da gotícula em uma emulsão bifásica ou multifásica por meio do refinamento da equação de Kelvin proposta pela relação de Ostwald-Freundlich, encontrada na Equação 5 (Petersen, 2017).

$$S_r^* = S_\infty^* e^{\frac{2\gamma_{12}V_m(l)}{rRT}} \quad (5)$$

Por meio dessa relação, a solubilidade agora é tratada de forma análoga à pressão de vapor. Assim, a mesma dependência passa a ser submetida à

solubilidade do óleo na fase contínua (S_{∞}^*) e à solubilidade do óleo dentro da gotícula (S_r^*) (Berg, 2024).

Portanto, a solubilidade do óleo no interior das gotículas aumenta com a diminuição do tamanho das mesmas, expresso pelo r , acelerando a difusão molecular no sentido da fase contínua e a captação por gotículas maiores, que, por sua vez, depende da $\Delta\mu$ para ocorrer, sendo mais apreciável quanto mais polidispersa for a distribuição do tamanho de gotas, dada pela variação do diâmetro das gotículas presentes no sistema (Petersen, 2017).

O envelhecimento de Ostwald pode ser calculado pelo modelo conhecido como teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) por meio da Equação 6, assumindo a influência da mudança do r com o passar do tempo sobre a supersaturação do sistema até se alcançar um regime estacionário caracterizado pela distribuição monomodal do diâmetro das gotículas (Koroleva; Yurtov, 2021).

$$v = \frac{dr_N^3}{dt} = \frac{4}{9} \beta_v D_m S_{\infty} \quad (6)$$

A dependência do tamanho é dada pelo raio médio numérico da gotícula (r_N), mas a taxa de envelhecimento de Ostwald (v) também varia em função do tempo (t), do parâmetro cinético (β_v), do coeficiente de difusão das moléculas da fase dispersa (D_m) e da solubilidade das moléculas da fase dispersa na fase contínua (S_{∞}) (Koroleva; Yurtov, 2021).

Há também o envelhecimento de contato, que consiste na difusão molecular da fase dispersa, como o óleo em uma emulsão O/A, mediada pela reorganização molecular da monocamada do surfactante sobre a interface durante a colisão das gotículas. Essa reorganização leva a um estreitamento da monocamada em determinadas regiões, e, no caso de emulsões de Pickering, é válida principalmente para macromoléculas e agregados que podem sofrer mudanças no seu estado conformacional, induzindo a entrada das moléculas de óleo nas gotículas por essas regiões (Roger *et al.*, 2015).

É importante destacar que quanto menos carregada for a superfície das gotículas recobertas pela monocamada, mais facilmente o envelhecimento de contato irá se manifestar. Por isso, aparenta ser predominante em superfícies

neutras, já que a frequência de colisões irá aumentar pela diminuição das forças repulsivas (Roger *et al.*, 2015).

O estreitamento da monocamada é observado também pelo deslocamento imposto aos agentes estabilizantes com a acomodação dos surfactantes dispostos na superfície das gotículas, em vez da formação de uma bicamada. Esse fenômeno é dependente da massa molar do surfactante utilizado (Qiang *et al.*, 2022).

O efeito da massa molar do surfactante na reorganização molecular e no estreitamento da monocamada é significativo, pois quanto maior a massa molar, menor esse estreitamento, sendo praticamente minimizado em surfactantes poliméricos com massa molar superior a $1,0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, devido ao enovelamento das cadeias e às ligações cruzadas, formando uma rede tridimensional (Qiang *et al.*, 2022; Pawlak; Krajenta, 2024).

Na aproximação das gotículas, esse equilíbrio delicado entre forças estabilizantes na interface e forças desestabilizantes, como a pressão exercida sobre o filme da fase contínua, é perturbado, levando à coalescência quando este atinge uma espessura crítica (h_{cr}) de angstroms a poucos nanômetros entre as gotas, na qual as forças de van der Waals passam a dominar, fazendo com que a pressão de disjunção (π_d) se iguale à pressão capilar (P_{cap}), o que tem como consequência a fusão das gotículas (Tadros, 2016; Langevin, 2023).

A temperatura tem impacto crucial nesse processo de estreitamento do filme, pois sua elevação reduz a viscosidade da fase contínua, aumentando as flutuações na P_{cap} e provocando instabilidades na interface, o que eleva a frequência de coalescência. Esses efeitos envolvem a energia térmica do sistema e o estado de ativação de fases, levando à separação completa quando forças desestabilizantes predominam (Dihn *et al.*, 2020; Bera; Khazal; Schroën, 2021).

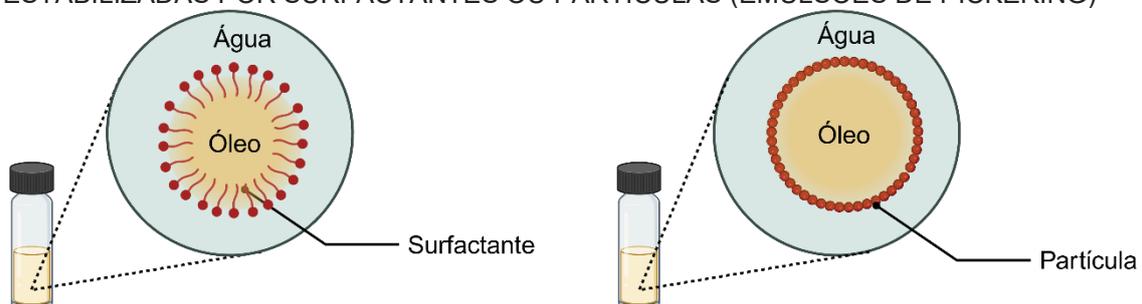
Em contrapartida, nas emulsões concentradas, manifesta-se um fenômeno conhecido como empacotamento compacto aleatório (RCP) a partir de uma fração volumétrica da fase dispersa (Φ) de aproximadamente 0,64 para sistemas monodispersos. A coalescência é limitada por esse fenômeno, graças ao aumento exponencial da viscosidade da emulsão (η_r) aliado a um efeito de repulsão intergotícula importante oriundo da tensão interfacial contrário à

compressão imposta sobre elas, que é responsável pelo formato poliédrico das gotículas em uma emulsão altamente concentrada (HCE). A manutenção da estabilidade coloidal, no entanto, geralmente é alcançada pela utilização de agentes estabilizantes (Foudazi *et al.*, 2015; Tatar; Sumnu; Sahin, 2023).

2.3 AGENTES ESTABILIZANTES

A tendência de uma mistura de fases imiscíveis, como óleo e água, é buscar um estado de menor energia, que tem como consequência natural a separação de fases nas emulsões. Dessa forma, a relevância dos agentes estabilizantes, como surfactantes e nanoestruturas, incluindo partículas sólidas, está justamente na capacidade de atuarem na interface, como demonstrado na Figura 4, evitando que essa separação de fases transcorra pela coalescência das gotículas, o que torna sistemas como as emulsões cineticamente estáveis (Mohanty; Rossen; Huh, 2024).

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE EMULSÕES ÓLEO-EM-ÁGUA ESTABILIZADAS POR SURFACTANTES OU PARTÍCULAS (EMULSÕES DE PICKERING)



FONTE: O autor (2025).

2.3.1 Surfactantes

Os surfactantes podem ser moleculares ou macromoleculares. Os primeiros são classicamente constituídos por uma cadeia hidrocarbônica, a “cauda apolar”, com grupos funcionais localizados em uma extremidade, a “cabeça polar”. A extensão da cadeia é refletida na solubilidade do respectivo surfactante em um certo solvente. Quanto maior for a contribuição da porção apolar, maior a sua hidrofobicidade e, conseqüentemente, a afinidade por solventes apolares (Khalfallah, 2024).

Essa afinidade dos surfactantes pelas fases de uma emulsão pode ser expressa pelo equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL), ordenando-os de acordo com a escala de Griffin por métodos teóricos ou empíricos, como os propostos por Griffin e Davies. No entanto, o EHL apresenta limitações, sendo duas dessas o fato de não levar em consideração a presença de contra-íons e de que a escala só é válida à temperatura ambiente (Khalfallah, 2024; Kupikowska-Stobba; Domagała; Kasprzak, 2024).

O comportamento dos surfactantes em emulsões é influenciado não só pelo EHL, mas também pela temperatura de inversão de fases (PIT) e pelo parâmetro crítico de empacotamento (CPP), que depende da proporção entre a área ocupada pela cabeça polar e o comprimento da cadeia hidrocarbônica (Obi; Mgbemena, 2024).

Esses fatores estão conectados, de forma que um aumento no CPP leva à diminuição da PIT, além de afetar a capacidade de formar micelas na concentração micelar crítica (CMC). A CMC, por sua vez, tem relação com a solubilidade dos surfactantes iônicos pela temperatura de Kraft, a partir da qual a solubilidade aumenta exponencialmente (Obi; Mgbemena, 2024).

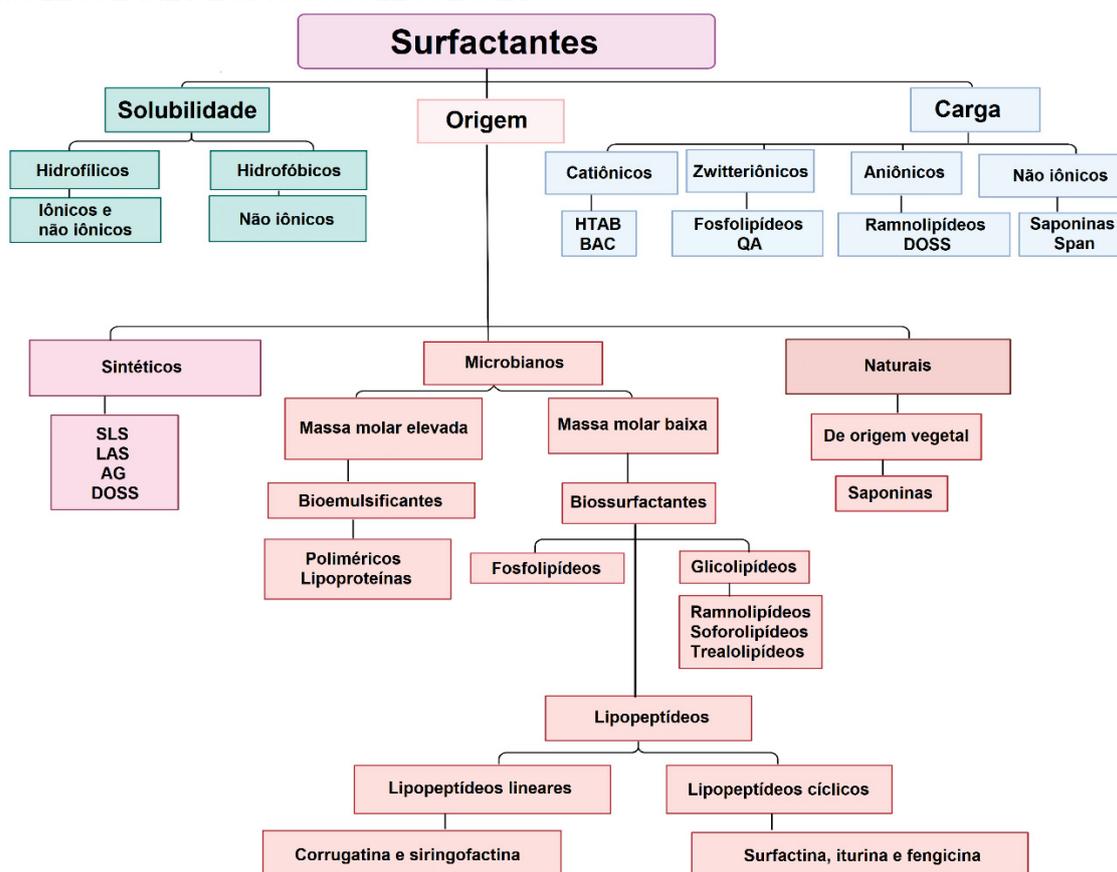
Apesar da simplicidade do EHL, suas limitações resultaram no surgimento de uma série de modelos até se chegar a uma abordagem empírica conhecida como desvio hidrófilo-lipófilo (HLD), que foi desenvolvida por Salager em 1983 e transformada em uma expressão generalizada de balanço energético nos anos 2000. Por estabelecer uma relação entre as variáveis envolvidas na formulação de sistemas contendo uma fase aquosa e outra oleosa e apresentar uma boa correlação com o CPP, o ponto de névoa (CP) e a curvatura da interface, o HLD é considerado uma ferramenta essencial para a otimização de uma emulsão convencional estabilizada por surfactantes. Dada a sua relevância, uma expressão normalizada (HLD_N) foi proposta em 2020 (Aubry *et al.*, 2020; Salager *et al.*, 2020).

Ainda assim, uma forma rápida de prever qualitativamente o tipo de emulsão formada continua sendo considerar a fase na qual o surfactante está preferencialmente solubilizado e possui maior afinidade como a fase contínua. Em outras palavras, obedecer à regra de Bancroft (Boullay *et al.*, 2023).

Além da solubilidade, é possível separá-los em grupos por meio da carga apresentada pela porção polar, conforme pode ser observado na Figura 5,

podendo ser divididos em: não iônicos, catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos. Em relação à origem, podem ser classificados em sintéticos, se vierem de uma fonte fóssil, naturais, quando de origem vegetal ou animal, e microbianos, englobando neste último caso os chamados biossurfactantes (Dini *et al.*, 2024).

FIGURA 5 – DIAGRAMA DE ÁRVORE CONCISO DAS CLASSES DE SURFACTANTES MOLECULARES E MACROMOLECULARES



LEGENDA: BAC = cloreto de benzalcônio. DOSS = dioctilsulfosuccinato de sódio. AG = glucamidas. HTAB = brometo de hexadeciltrimetilamônio. LAS = alquilbenzeno sulfonato linear. QA = quaternários de amônio. SLS = lauril sulfato de sódio. Span = ésteres de sorbitano. FONTE: Dini *et al.* (2024).

É esperado um aumento na temperatura média da Terra de aproximadamente 1,5 °C entre 2030 e 2050 com repercussões graves no clima em volta do globo pelo impacto da ação humana, o que inclui estiagens e chuvas torrenciais localizadas, elevando a falta de suprimento de alimentos e água potável, bem como os riscos à saúde (Borrero-López; Valencia; Franco, 2022).

Essa classificação reflete uma tendência marcada por uma maior consciência do impacto que o ser humano tem causado ao meio ambiente, enquanto há um esforço internacional para buscar formas de compensar isso,

incluindo a preferência por surfactantes naturais de origem vegetal e de segunda geração, os biossurfactantes (Vega; Stampino, 2025).

Nesse contexto, a lignina isolada diretamente da biomassa lignocelulósica pode ser considerada um surfactante natural de origem vegetal. A partir do momento que envolve uma etapa de tratamento, dando origem às ligninas técnicas, como o lignossulfonato, passa a ser um surfactante semissintético. Além disso, tanto a lignina como o lignossulfonato são capazes de se autoassociar, representando um mecanismo alternativo para a estabilização de emulsões por meio da adsorção de nanoestruturas na interface (Wang; Deuss, 2023).

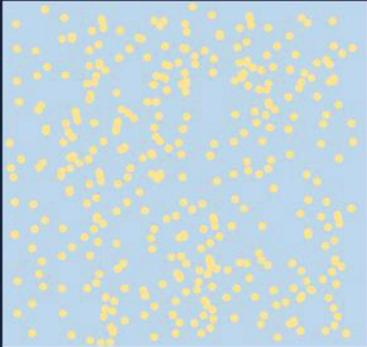
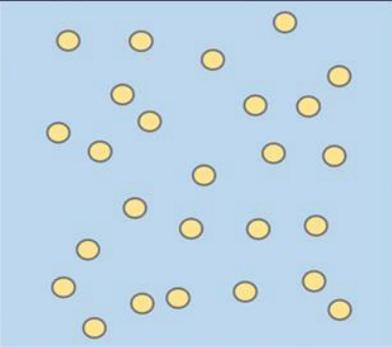
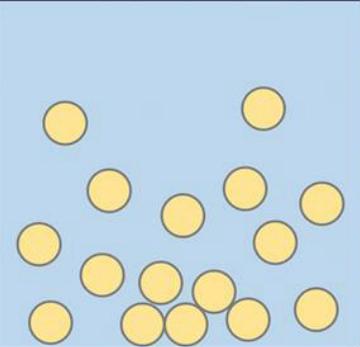
2.3.2 Nanoestruturas

As nanoestruturas apresentam-se na forma de nanopartículas lipídicas ou não lipídicas, sólidas ou ocas, eletricamente neutras ou carregadas – como aniônicas, zwitteriônicas e Janus – mas também em microgéis, hidróxidos duplos lamelares e agregados moleculares e lamelares. Apesar de suas particularidades, há certas propriedades em comum que merecem destaque, como o tamanho e a anisotropia da partícula (Murray, 2019; Kupikowska-Stobba; Domagała; Kasprzak, 2024).

Começando pelo tamanho, este é representado pelo domínio coloidal, que está compreendido entre 1 e 1.000 nm. Quando as nanoestruturas estão reunidas, um aumento exponencial da área superficial de contato é observado, culminando em uma interação singular com a interface, em que há um predomínio de forças de adesão, ao invés de forças de coesão entre as moléculas do solvente (BRASIL, 2022; Joudeh; Linke, 2022).

A extensa área superficial por volume abre uma série de novas possibilidades para sistemas nanoestruturados, incluindo atividades catalítica, magnética, mecânica, óptica e térmica. Vale mencionar que a anisotropia da partícula, isto é, sua geometria, é um fator determinante para a sua reatividade e toxicidade. Assim, a forma da nanoestrutura também precisa ser considerada. Vale notar que essas nanoestruturas quando adicionadas a uma fase dispersante formam uma dispersão coloidal, que está representada na Figura 6 (Joudeh; Linke, 2022).

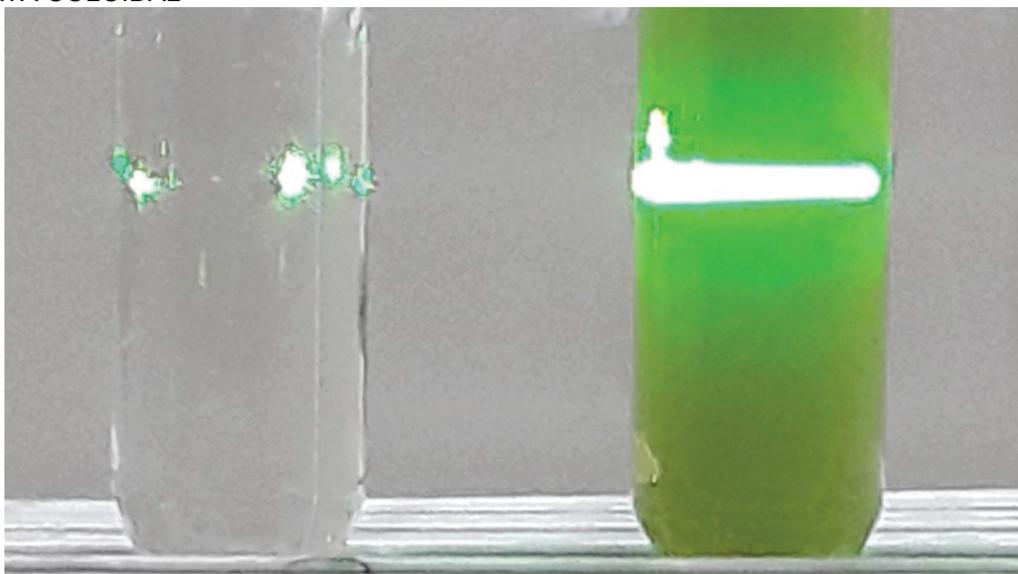
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISTINÇÃO ENTRE DISPERSÃO COLOIDAL, SOLUÇÃO VERDADEIRA E SUSPENSÃO COM BASE NO TAMANHO DE PARTÍCULA DA FASE DISPERSA

Solução	Dispersão coloidal	Suspensão
		
Tamanho de partícula		
< 1 nm	Entre 1 e 1.000 nm	> 1.000 nm

FONTE: adaptado de Sharma; Xiao; Simmchen (2024).

Outra propriedade importante das nanoestruturas em uma dispersão coloidal reside na capacidade das partículas na fase dispersa em espalhar a luz em todas as direções, que pode ser entendida como a radiação eletromagnética na faixa do visível do espectro, quando um feixe de luz incidente não polarizado as atinge. Esse fenômeno é conhecido como efeito Tyndall e pode ser observado para a luz polarizada de um laser na Figura 7 (Pereira *et al.*, 2022).

FIGURA 7 – PASSAGEM DO FEIXE DE LUZ LASER VERDE ATRAVÉS DA ÁGUA E DA PRATA COLOIDAL



LEGENDA: Água à esquerda e prata coloidal à direita. FONTE: Pereira *et al.* (2022).

A difusão governada por um gradiente de concentração está fundamentada no movimento browniano; fenômeno estudado pelo botânico Robert Brown em 1827, que o observou em partículas suspensas de grãos de pólen enquanto investigava o processo de reprodução da *Clarkia pulchella*, e descrito matematicamente em 1905 por Einstein para explicar a relação entre a difusão e o tamanho das partículas (Gregersen, 2025).

No que diz respeito ao movimento browniano, as nanoestruturas em uma dispersão coloidal apresentam um movimento rápido e aleatório regido pela colisão entre as moléculas da fase dispersante, o meio, e essas nanoestruturas. Logo, a difusão é influenciada pelo tamanho das nanoestruturas, pela viscosidade e pela temperatura do meio (Gregersen, 2025).

Na faixa de tamanho do domínio coloidal, o movimento browniano supera a influência da gravidade e as partículas permanecem suspensas, tornando esse fenômeno relevante e amplamente empregado junto do efeito Tyndall em técnicas ópticas, principalmente de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e estático (SLS), para a caracterização de parâmetros importantes, como a massa molar, o raio de giro (R_g) e o diâmetro hidrodinâmico (D_h) (Sharma; Xiao; Simmchen, 2024).

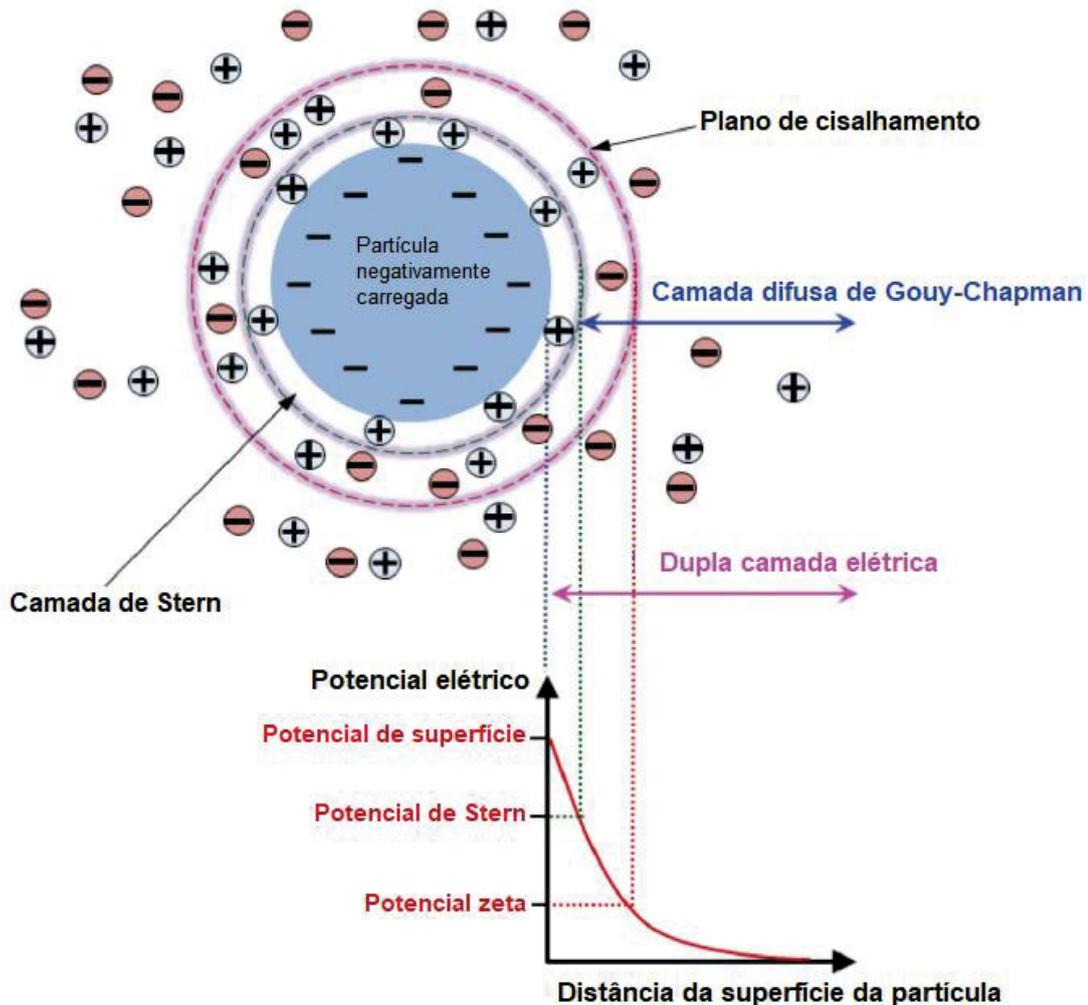
Por último, o potencial elétrico (ψ) na superfície é caracterizado pela distribuição de cargas ao redor da superfície de uma partícula carregada em um meio líquido, formando uma dupla camada elétrica de espessura variável. Pela dificuldade em ser determinado experimentalmente, convencionou-se utilizar uma aproximação chamada de potencial zeta (ζ) (Gao *et al.*, 2022).

Em volta de uma partícula carregada negativamente, como a da Figura 8, forma-se uma camada de contra-íons, a camada de Stern, que é circundada por uma camada difusa de contra-íons e co-íons. O potencial ζ , também chamado de potencial eletrocinético, é dado pela diferença de potencial (ddp) da superfície da partícula até parte da camada difusa da dupla camada elétrica, gerando um plano hidrodinâmico de cisalhamento, em que o potencial é determinado (Gao *et al.*, 2022).

É importante notar o efeito da força iônica sobre partículas carregadas, pois a concentração de sal afeta diretamente a dupla camada elétrica da qual o potencial ζ é determinado pelo aumento da quantidade de eletrólitos, os contra-

íons, no sistema. A espessura da dupla camada elétrica é dada pelo recíproco da constante de Debye-Hückel (k), e pode ser atrelada ao modelo de Stern sem grandes implicações práticas na maioria dos casos (Myers, 1999; Bakhshandeh; Frydel; Levin, 2022).

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA E DA SUA RELAÇÃO COM O POTENCIAL ZETA



FONTE: adaptado de Shinde *et al.* (2023).

De acordo com a teoria de Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO), que considera as forças superficiais e não apenas as interações eletrostáticas, essas partículas são submetidas a forças atrativas e repulsivas enquanto se aproximam para uma iminente colisão. Desse modo, caso as forças atrativas predominem, a agregação das partículas pode se manifestar. Em contrapartida, a dispersão será favorecida se as forças tenderem para as repulsivas (Jebasingh; Arasu, 2020).

Diferente dos surfactantes moleculares, que só conseguem estabilizar emulsões convencionais, as nanoestruturas são capazes de estabilizar tanto emulsões convencionais como não convencionais. Isso se deve, dentre outros motivos, à possibilidade de realizar modificações estruturais em sua superfície. Um exemplo seria as partículas de Janus mencionadas anteriormente. Assim como o deus romano de quem receberam o nome possuía mais de uma face, essas partículas apresentam uma estrutura constituída por dois hemisférios com propriedades distintas, o que inclui a polaridade (Lebdioua *et al.*, 2020; Zembyla; Murray; Sarkar, 2020).

Além disso, uma característica importante de nanoestruturas macias está relacionada com as suas propriedades mecânicas, que infelizmente não são muito investigadas. A elasticidade intrínseca das células é essencial para diversos mecanismos do nosso organismo. A capacidade de atuar como as células em certos processos que dependam dessa natureza elástica, incluindo a passagem por barreiras físicas como a mucosa, representa uma vantagem para essas nanoestruturas, já que o acesso a tumores pode ser facilitado, por exemplo (Weiss; Schneider, 2023).

Levar em consideração as propriedades mecânicas aliadas à funcionalização relativamente simples de nanoestruturas poliméricas e ao direcionamento passivo pelo efeito de permeabilidade e retenção aumentada (EPR), portanto, passa a ser fundamental para auxiliar no desenvolvimento de tratamentos mais eficazes (Eltaib, 2025; Islam *et al.*, 2025; Vagena *et al.*, 2025).

Nesse sentido, as nanoestruturas de LSCa dispõem de um potencial inexplorado. Espera-se que tenham a capacidade de estabilizar não só emulsões convencionais, mas também não convencionais pela modulação da exposição de grupos funcionais na sua superfície. Dito isso, pode-se prosseguir para um dos focos deste trabalho, as chamadas emulsões de Pickering, que serão tratadas mais a fundo nas próximas páginas.

2.4 EMULSÕES DE PICKERING

No século XIX, o entendimento do fenômeno de estabilização por partículas sólidas foi explorado por William Haynes e pelos irmãos Bessel com o objetivo de separar impurezas, como particulados, de um líquido pela adsorção

desse material particulado na superfície de bolhas de ar. Aliás, na patente dos irmãos Bessel, que data de 1877, o conceito chegou a ser ilustrado com a grafite em flocos adsorvida em bolhas (Nguyen; Schulze, 2003).

Entretanto, a descoberta do fenômeno de adsorção de partículas a interfaces foi atribuída ao químico Percival Spencer Umfreville Pickering, que descreveu o mecanismo em 1907, ainda que alguns anos antes, em 1903, Walter Ramsden também tenha explorado esse tópico. É por esse motivo que as emulsões estabilizadas por micro ou nanopartículas, macias ou rígidas, são chamadas atualmente de emulsões de Pickering e, em alguns casos, de emulsões de Ramsden-Pickering (Ramsden, 1903; Pickering, 1907).

A falta de interesse na época tornou a origem da estabilização por partículas sólidas obscura. Apenas na metade dos anos 2000, com a possibilidade da sua aplicação no processo heterogêneo de polimerização em emulsão para a síntese de polímeros, tais sistemas ganharam novamente notoriedade. Isso ocorre posteriormente à transformação de coloides em estruturas que ficaram conhecidas como coloidossomos (Velev; Furusawa; Nagayama, 1996; Cauvin; Colver; Bon, 2005).

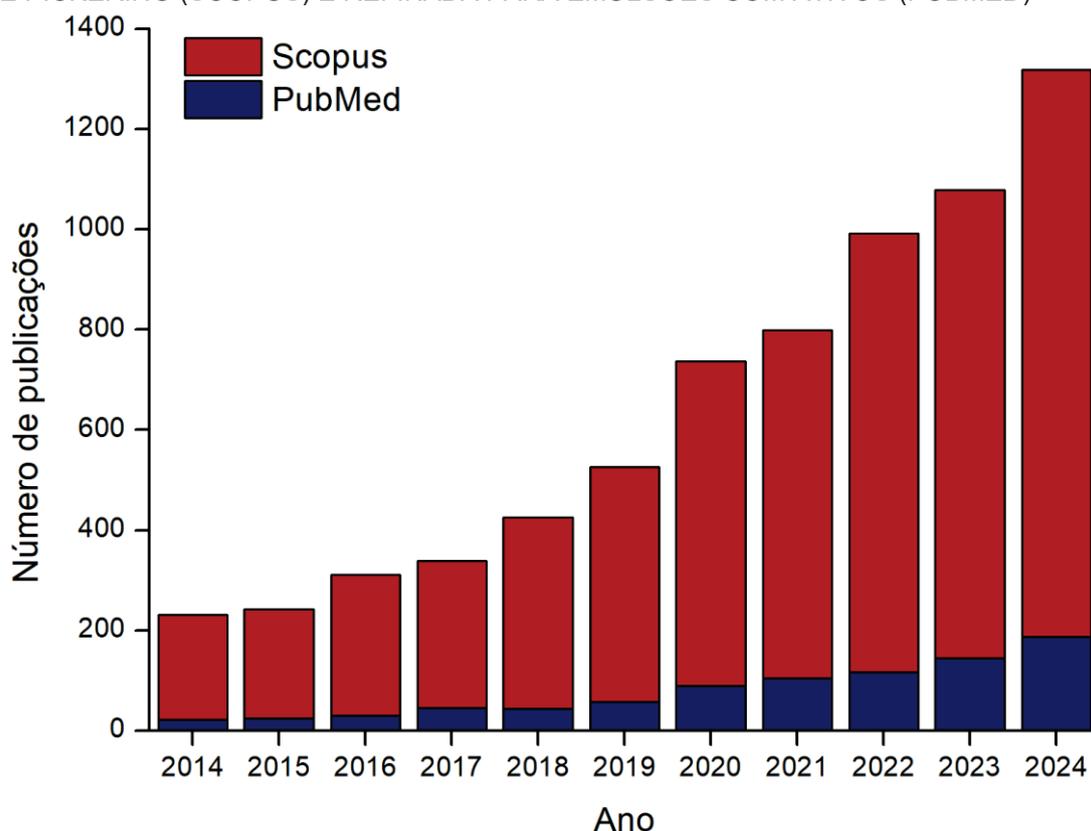
Em uma pesquisa em bases de dados, demonstrada graficamente na Figura 9, buscou-se encontrar o maior número possível de publicações, utilizando somente *Pickering emulsion* como palavra-chave e filtrando para o período entre 2014 e 2024. Verificou-se pela Scopus a evolução nítida dos estudos publicados sobre as emulsões de Pickering, que vêm se tornando mais relevantes a cada ano que passa, sendo que só 2024 corresponde a 18,4% do total de publicações de mais de uma década (Scopus, 2025).

Ao refinar a busca pela PubMed para emulsões de Pickering que contivessem ativos, denota-se a expansão nas aplicações especializadas dessas emulsões nos últimos anos, apresentando potencial para sistemas teranósticos em prol dos cuidados de saúde da população, por exemplo. Esses sistemas diferem dos tratamentos clássicos, pois englobam também o diagnóstico com um monitoramento em tempo real da evolução da doença (Ye *et al.*, 2024; PubMed, 2025).

As nanoestruturas são capazes de estabilizar não só as emulsões de Pickering convencionais (Machado *et al.*, 2023; Amaral *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2024; Xia *et al.*, 2025; Lin *et al.*, 2025), mas também as não convencionais (Pires

et al., 2023; Sieben *et al.*, 2023; Xie *et al.*, 2023; Zhang, J. *et al.*, 2024; Nguyen; Nicolai; Benyahia, 2025). Nesse cenário, podemos mencionar as emulsões água-em-água, cuja interface de elevada espessura impede que surfactantes moleculares possam estabilizá-la. Ambas as características citadas acima tornam as emulsões de Pickering sistemas interessantes que deveriam ser melhor explorados (Esquena, 2023).

FIGURA 9 – LEVANTAMENTO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES FIGURANDO EMULSÕES DE PICKERING (SCOPUS) E REFINADA PARA EMULSÕES COM ATIVOS (PUBMED)



FONTE: PubMed (2025); Scopus (2025).

Diante do exposto, o ponto de partida do processo de emulsificação envolve o balanço entre a pressão hidrostática no meio e a resistência à deformação da fase dispersa proveniente de forças capilares e da elasticidade de Gibbs, que podem ser relacionadas a forças interfaciais. Não obstante, a viscosidade da fase contínua desempenha um papel crucial também sobre a intensidade das forças de arrasto, que provocam o atrito entre as duas fases (Håkansson; Nilsson, 2023; Almeida *et al.*, 2024).

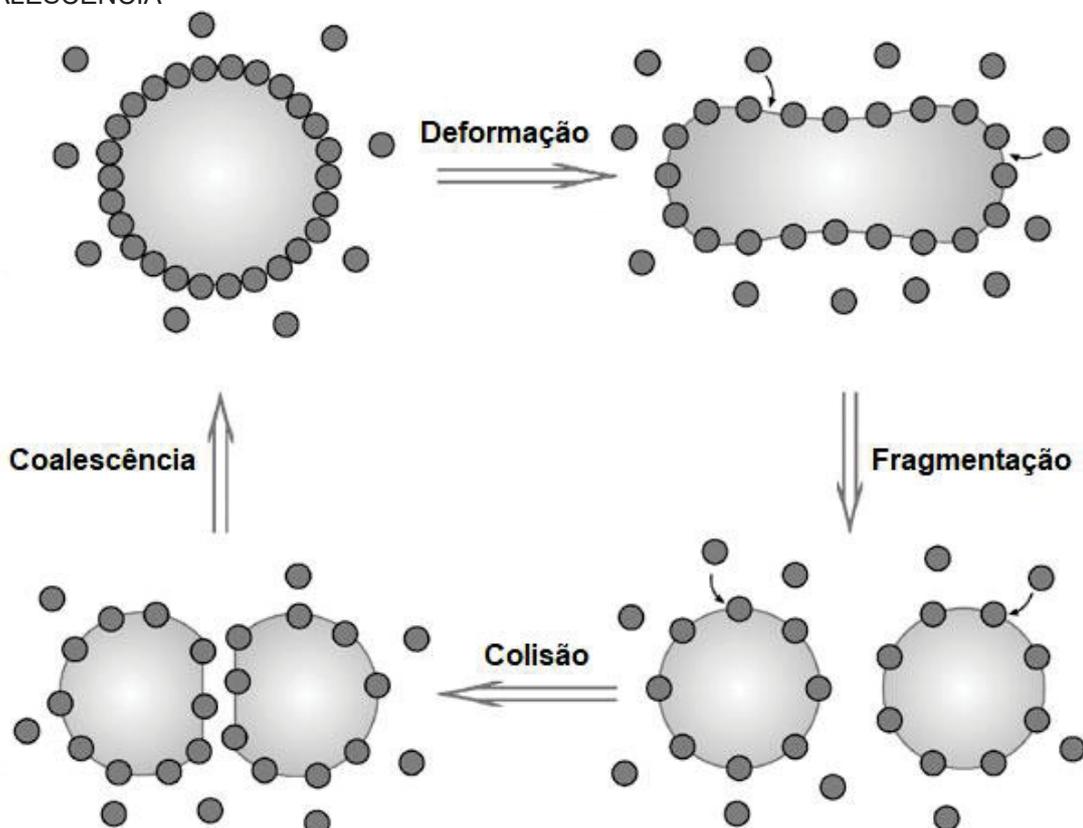
É necessário superar a tensão interfacial que atua nas gotículas, a qual é influenciada pelo número de capilaridade (Ca), que descreve a relação entre

as forças viscosas e as forças capilares. Em uma perspectiva mais ampla, essa relação está intimamente associada ao fluxo e pode ser regulada (Benyaya *et al.*, 2024).

Para que a emulsificação ocorra, o fluxo do líquido precisa ser caótico, turbulento, o que vai dar origem a correntes da fase contínua em movimento rotatório. Por sua vez, o fluxo turbulento depende do predomínio de forças convectivas em detrimento da difusão molecular agindo sobre a transferência de massa, dado pelo número de Péclet (Pe) (Sęk; Błaszczuk; Przybysz, 2019; Favelukis, 2021).

No presente contexto, quando $Pe \gg 1$, o fluxo apresenta turbulência o suficiente para vencer a barreira da deformação, fazendo com que porções da vindoura fase dispersa sejam deslocadas pelas correntes e assumam o formato de menor área possível: o esférico, que, nesse caso, é chamado de gotícula. A partir desse momento, há um equilíbrio dinâmico entre a fragmentação das gotículas maiores em gotículas menores e a coalescência das gotículas, o que está demonstrado na Figura 10 (Chhabra; Shankar, 2018; Favelukis, 2021).

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EMULSIFICAÇÃO E COALESCÊNCIA



LEGENDA: a coalescência ocorre, se o tempo de adsorção do agente estabilizante for maior do que o tempo de deformação e o tempo de colisão das gotículas. FONTE: adaptado de Tcholakova; Denkov; Lips (2008).

Esse equilíbrio pode ser perturbado por agentes estabilizantes, como partículas, de modo que a elaboração de uma emulsão de Pickering ocorre em quatro etapas principais: a formação de gotículas pelo cisalhamento imposto sobre a fase que irá se tornar a fase dispersa; a aproximação e a colisão das partículas com as gotículas; a adsorção dessas partículas e a estabilização das gotículas. Assim que estiverem estruturadas, é possível avaliá-las com base em três principais características: estabilidade, diâmetro médio da gotícula e tipo de emulsão (Robin *et al.*, 2022; Simonsen *et al.*, 2023).

No caso das emulsões de Pickering, a coalescência é governada pelo tempo de adsorção (t_{Ads}), dado pela Equação 7, até que as nanoestruturas migrem e se estabeleçam na interface, pois essas nanoestruturas evitam que a aproximação excessiva das gotículas e a ruptura do filme ocorram principalmente por impedimento estérico (Schroën *et al.*, 2024; Kong *et al.*, 2025).

$$t_{Ads} \approx \frac{5,7\Gamma_M}{c_0(\epsilon d_0)^{1/3}} \quad (7)$$

O t_{Ads} de uma partícula em um regime de fluxo turbulento inercial depende da formação de uma monocamada da partícula sobre a superfície da gotícula (Γ_M), da concentração inicial da partícula na fase contínua (c_0), da taxa de dissipação da energia cinética do fluxo (ϵ) e do diâmetro da gotícula (d_0) (Håkansson; Nilsson, 2023; Pinto *et al.*, 2025).

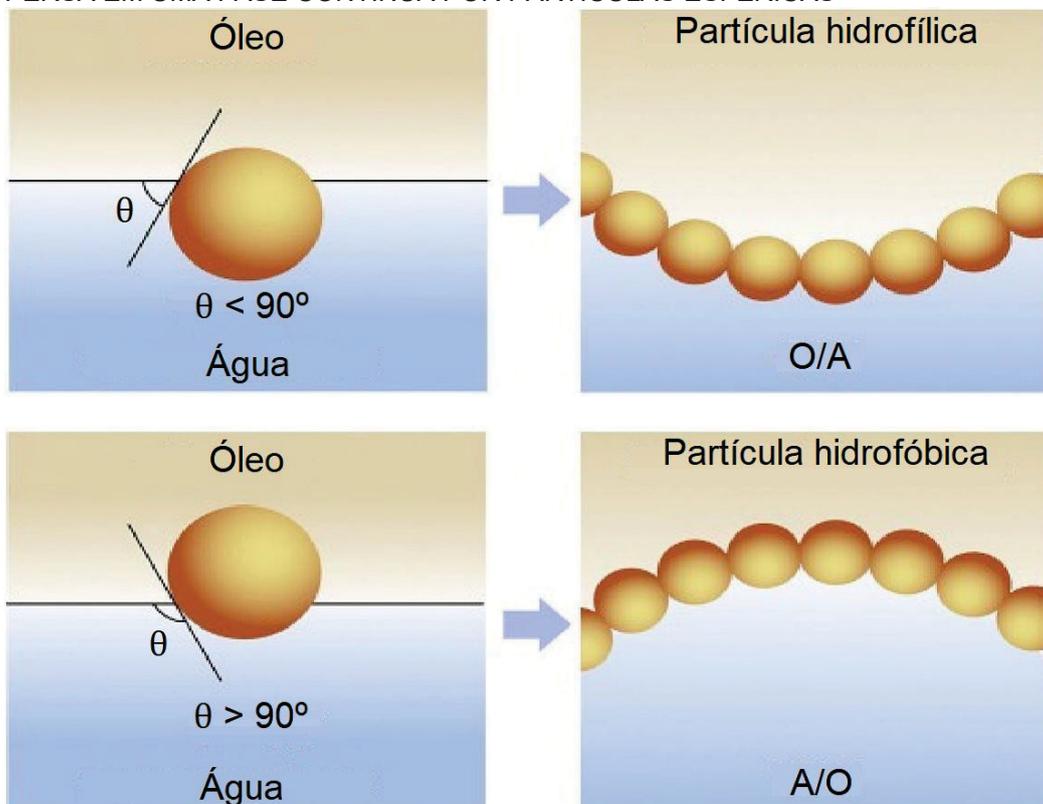
Uma grande vantagem das emulsões de Pickering pode ser explicada pelo ganho de energia livre (ΔG), denotado por um sinal negativo, com a redução da tensão interfacial entre as fases (γ_{12}) pela adsorção de uma partícula na interface. Ao inverter o sinal, o ΔG pode ser representado como energia de dessorção (ΔE) por meio de uma equação fundamental que diz que a energia necessária para dessorver uma partícula esférica da interface seria tão grande que faz desse processo praticamente irreversível, o que torna as emulsões de Pickering convencionais altamente estáveis (Agustin *et al.*, 2023; Meng; Nicolai, 2023).

Por outro lado, o raio da partícula é um componente essencial para que isso ocorra, como demonstrado na Equação 8. Se a partícula for muito pequena, isso resultará em uma energia bem menor, de modo que a partícula não se manterá adsorvida na interface; exatamente o que ocorre com surfactantes moleculares (Dekker *et al.*, 2023).

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{12} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (8)$$

A ΔE considera o raio de uma partícula esférica (r), a γ_{12} e o ângulo de contato (θ) entre a partícula e uma das fases, cuja relação está demonstrada na Figura 11. A energia de desorção tem relação direta com a força ou energia necessária para reverter a deformação imposta à interface líquido-líquido ao deslocar a partícula que repousa sobre ela. Isso pode ser traduzido em termos da afinidade dessa partícula pelas fases, o que orienta o tipo de emulsão formada (Bon, 2015; Fu; Frechette, 2024).

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTABILIZAÇÃO DE UMA FASE DISPERSA EM UMA FASE CONTÍNUA POR PARTÍCULAS ESFÉRICAS



Emulsão O/A: $0^\circ < \theta < 90^\circ$
 Emulsão A/O: $90^\circ < \theta < 180^\circ$

FONTE: adaptado de Rayees *et al.* (2024).

A molhabilidade é importante por ser um reflexo de como a partícula interage na interface. No caso de emulsões de Pickering, a afinidade da partícula é justificada pela regra de Finkle, um refinamento da regra de Bancroft, que foi formulada com base em observações empíricas e diz que a fase mais molhada pela partícula é a fase contínua. Em termos práticos, essa afinidade é relacionada indiretamente à medida do ângulo de contato e o tipo de emulsão pode ser predito, exceto quando $\theta = 90^\circ$ (Joseph *et al.*, 2019).

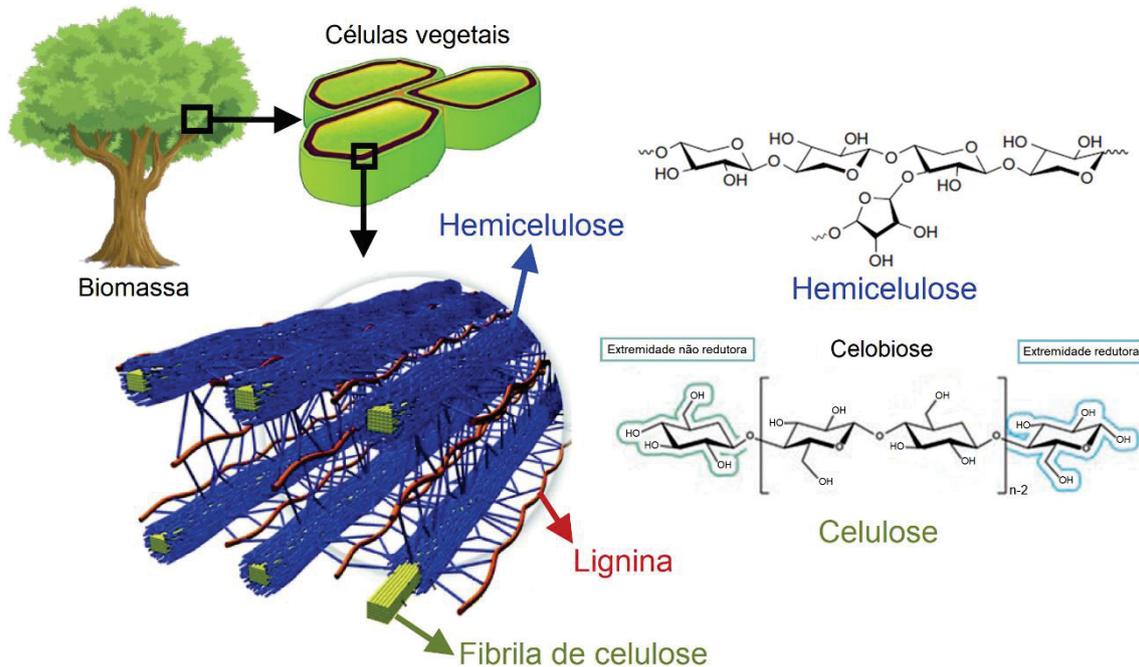
Discorreu-se o básico sobre emulsões de Pickering. A estabilização por nanoestruturas consiste em um universo amplo com muito ainda a ser explorado. Encoraja-se leituras mais específicas para um maior aprofundamento no tema. Neste trabalho, foca-se no potencial do lignossulfonato em formar nanoestruturas para estabilizar essas emulsões de Pickering. Assim, é preciso falar sobre a lignina na sequência, pois é dela que o lignossulfonato é produzido.

2.5 LIGNINA

Pensando na utilização de biopolímeros, a lignina e seus derivados têm se mostrado candidatos promissores pela sua vasta gama de propriedades. No entanto, é uma matéria-prima complexa, devido às várias estruturas de ressonância e à extensa combinação de ligações envolvidas. Assim, ainda hoje, não se sabe sua real estrutura em plantas, embora as principais sequências já tenham sido elucidadas graças a técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN). Sendo assim, antes de entrar nas suas aplicações, é necessário conhecê-la um pouco mais a fundo (Borrero-López; Valencia; Franco, 2022).

Em meados de 1840, o químico francês Anselm Payen tratou a madeira com ácido nítrico (HNO_3) e soda cáustica (NaOH), e obteve dois produtos com características distintas. Ele nomeou o primeiro de “celulose”, e o outro, que continha um elevado teor de carbono, foi considerado uma espécie de material de revestimento, no qual a celulose, cuja estrutura está retratada na Figura 12, se encontrava incrustada na forma de fibras. A “teoria do revestimento” de Payen marca o início da história do que viria depois a ser conhecido como “lignina”, uma palavra derivada do latim, *lignum*, que significa madeira (Phillips, 1934; Marton, 1966).

FIGURA 12 – ILUSTRAÇÃO DA DISPOSIÇÃO DA CELULOSE, LIGNINA E HEMICELULOSE EM PLANTAS



FONTE: adaptado de Liao, Y. (2024); Pires; Igarashi; Freitas (2024).

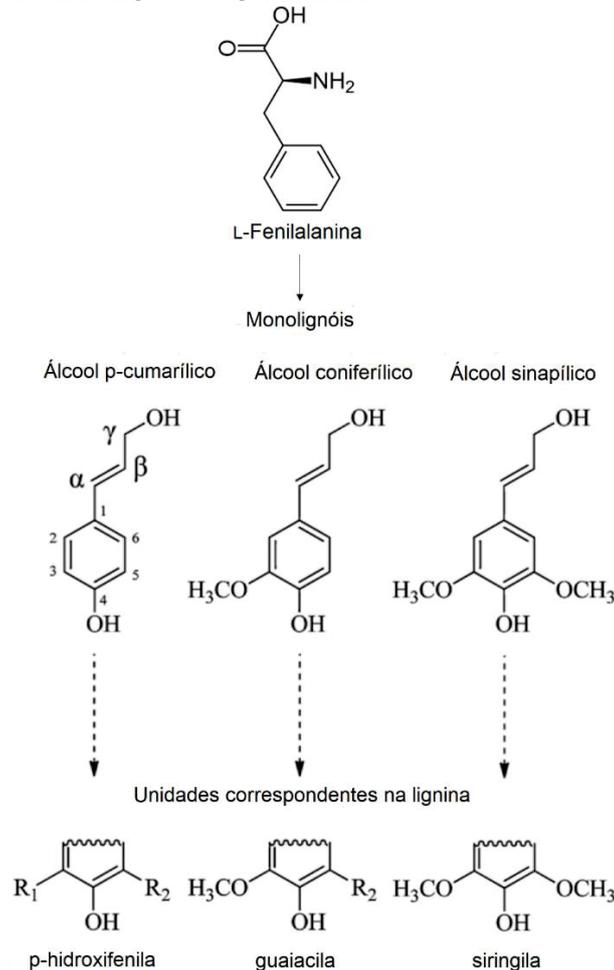
Junto da celulose e das hemiceluloses, a lignina constitui um dos principais componentes de plantas, tendo os produtos mais relevantes da sua via biossintética demonstrados na Figura 13. A lignina representa de 12 a 39% da biomassa lignocelulósica, porém foi tratada como um subproduto indesejável por mais de um século, incentivando pesquisadores a procurar formas de separá-la da madeira para extrair somente a celulose (Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T., 2010; Zhao *et al.*, 2021).

Ainda em 1865, a polpação sulfito foi inventada pelos irmãos Tilghman e aplicada industrialmente na Europa desde 1874 pelas adaptações no processo sugeridas por Ekman. Diante desse cenário, Goring foi o pioneiro a se debruçar sobre a natureza polimérica da lignina sob uma perspectiva físico-química no início dos anos 60, mas foi só em 1968, mais de 120 anos após sua descoberta, que a primeira proposta de uma estrutura partiu da união dos trabalhos de Freudenberg e Neish, após um estudo minucioso que durou quatro décadas (Rezanowich; Goring, 1960; Marton, 1966; Freudenberg; Neish, 1968).

A lignina é um biopolímero poliaromático ramificado, podendo ser classificada em lignina não *core* e lignina *core*. Esta última é derivada da polimerização desidrogenativa dos monolignóis através de ligações carbono-

carbono e ligações éter, que são gerados pela via enzimática dos fenilpropanoides a partir do aminoácido L-fenilalanina (Linan *et al.*, 2024).

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA DE MONOLIGNÓIS E SUAS RESPECTIVAS UNIDADES



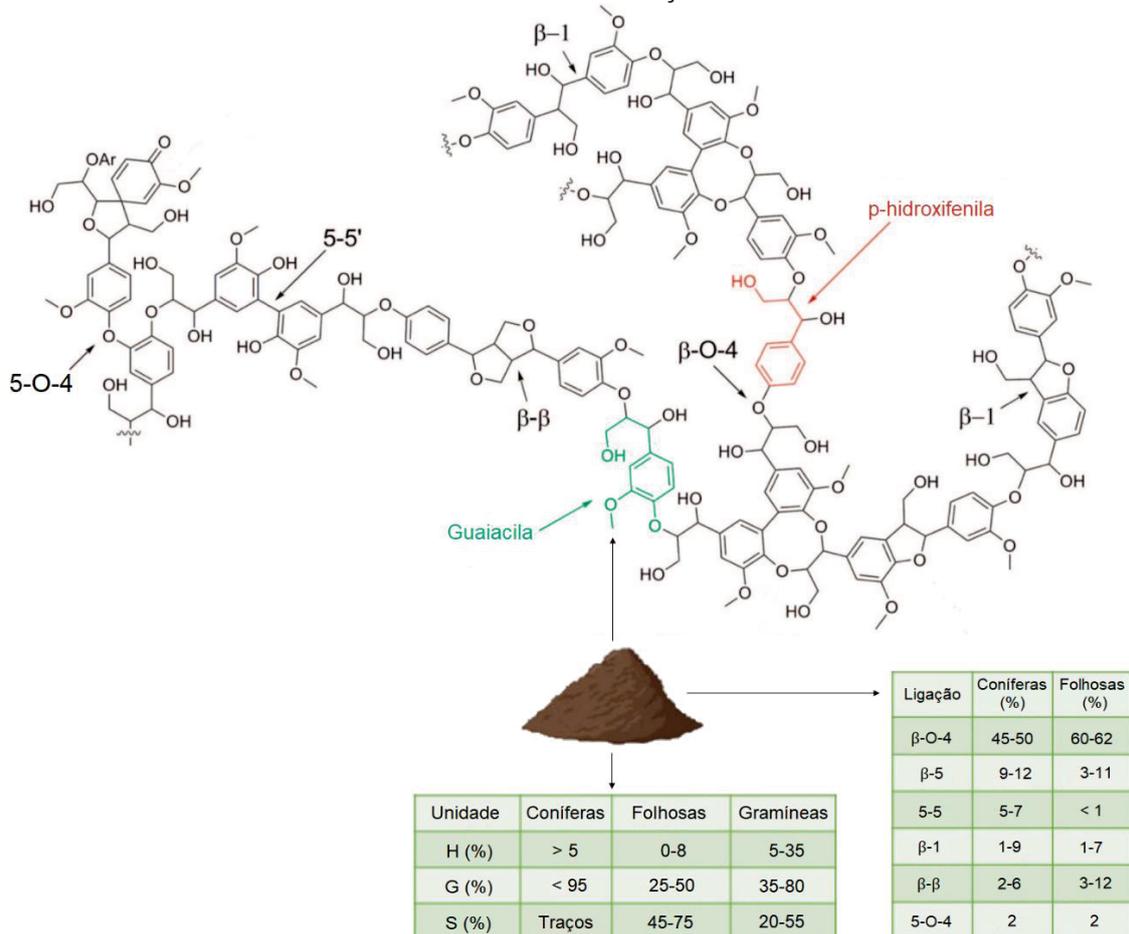
LEGENDA: R_1 e R_2 = H ou lignina. FONTE: adaptado de Laurichesse; Avérous (2014).

Essa via inicia com a desaminação do aminoácido pela fenilalanina amônia-liase (FAL) no citosol de células vegetais e envolve o acoplamento oxidativo dos fenilpropanoides mediado por lacases e peroxidases, levando à formação de três unidades derivadas dos monolignóis álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico extracelularmente no apoplasto: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente. Por fim, concentram-se na parede celular em um processo chamado de lignificação, no qual se associam por intermédio de ligações entre as unidades (Lee *et al.*, 2019; Choi *et al.*, 2023).

A mais comum delas é a β -O-4 (β -aril-éter), mas as ligações β - β (pinoresinol), β -1 (difetilmetano), β -5 (fenilcumarana), 5-5 (bifenila), 5-O-4 (diaril-

éter), α -O-4 (α -aril-éter) e α -O- γ também podem estar presentes, como pode ser observado na Figura 14 (Sodré; Bugg, 2024).

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PROPOSTA DE ESTRUTURA DA LIGNINA EM CONÍFERAS COM AS PRINCIPAIS LIGAÇÕES ENVOLVIDAS



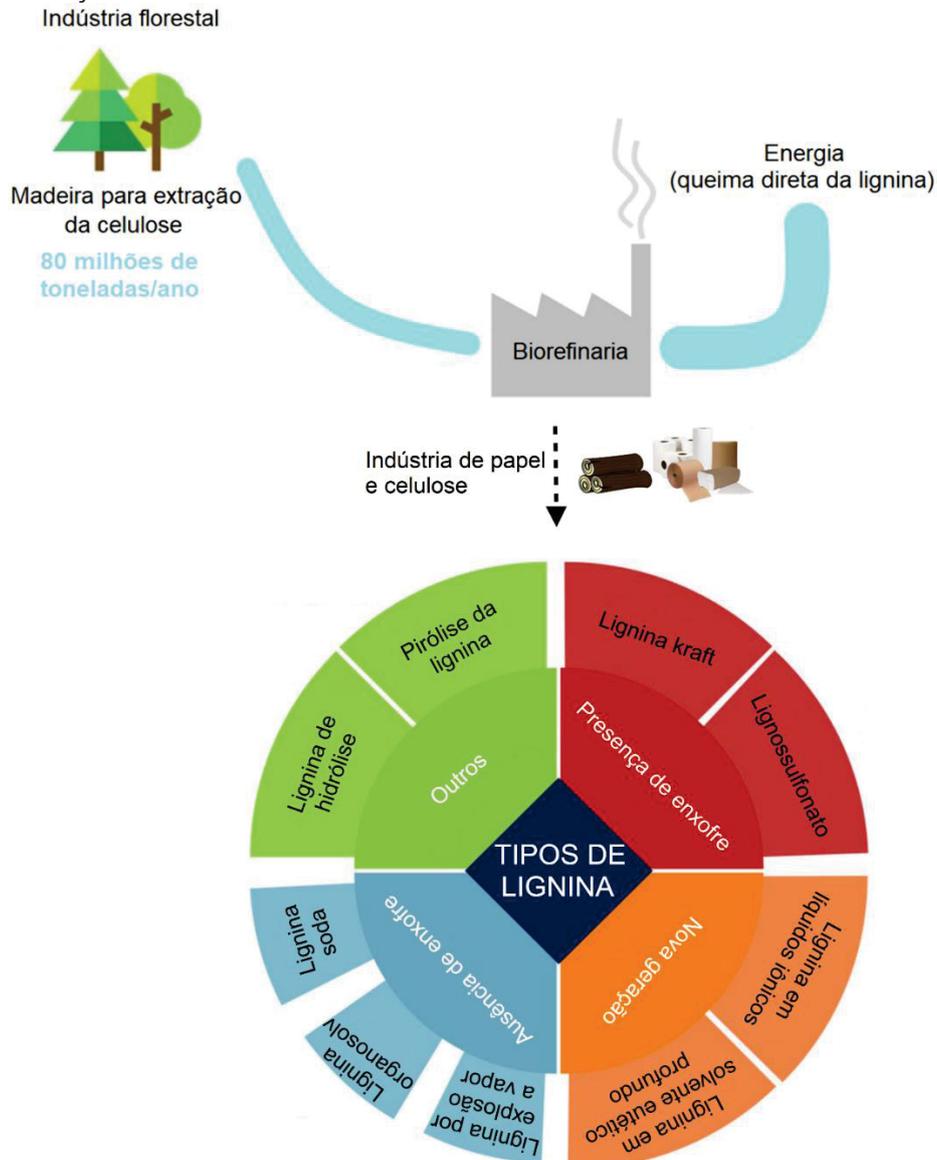
FONTE: adaptado de Zakzeski *et al.* (2010); Beaucamp *et al.* (2022).

Os tipos de ligações predominantes e as unidades encontradas dependem principalmente da fonte da qual a lignina foi extraída, mas também das condições reacionais e do tipo de método empregado. Observou-se que a madeira mole proveniente de gimnospermas (coníferas) contém majoritariamente unidades G, podendo apresentar traços de unidades H, enquanto a madeira dura proveniente de angiospermas (folhosas) contém majoritariamente unidades G e S, podendo apresentar traços de unidades H. Já as gramíneas, são formadas pelas três unidades (H-G-S) (Han *et al.*, 2025).

Mais de 50 milhões de toneladas métricas de lignina são produzidas mundialmente pelas indústrias de papel e celulose e bioetanol. Desse montante, apenas 5% é reaproveitado e empregado em produtos de alto valor agregado. O

restante é incinerado para gerar energia pela simples queima direta desse subproduto, como demonstrado na Figura 15 (Liao, Y., 2024).

FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO DA MADEIRA PARA EXTRAÇÃO DA CELULOSE E DOS TIPOS DE DERIVADOS DA LIGNINA GERADOS



FONTE: adaptado de Karagoz *et al.* (2023); Tardy *et al.* (2023).

O processamento da madeira envolve algumas etapas. A extração da lignina pode ser processada mecanicamente ou quimicamente e, neste último caso, o tratamento é efetuado em condições reacionais drásticas. Além disso, ainda pode ser realizado um tratamento biológico com microrganismos, como fungos, que degradam a lignina por via enzimática, convertendo-a em outros compostos (Borrero-López; Valencia; Franco, 2022).

Apesar da polpação sulfito, polpação kraft, polpação com solventes orgânicos e polpação soda serem os quatro principais e resultarem no lignossulfonato, lignina kraft, lignina organosolv e lignina soda, respectivamente, outros métodos químicos e térmicos também foram desenvolvidos (Bajpai, 2018; Karagoz *et al.*, 2023).

Nos últimos anos, tem se mostrado uma maior preocupação global com o meio ambiente, reforçada pelos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e pelas propostas de economia circular. Em âmbito nacional, o alinhamento do Brasil ao cumprimento das metas dos ODS foi promulgado pelo Decreto nº 11.704/2023 (BRASIL, 2023). Assim, a lignina e seus derivados ganharam espaço com aplicações permeando os mais diversos campos de atuação, estando uma parcela dessas reunidas na Tabela 2.

TABELA 2 – APLICAÇÕES DA LIGNINA E LIGNINAS TÉCNICAS COM POTENCIAL DE INTERESSE COMERCIAL EM DISTINTOS CAMPOS

Classe/campo	Tipo de aplicação	Referência
Atividade intrínseca	Antibacteriana	Chen, M. <i>et al.</i> (2024)
		Li; Chen, L. (2024)
		Zhang, X. <i>et al.</i> (2025)
	Antioxidante	Agustiany <i>et al.</i> (2025)
		Idris <i>et al.</i> (2025)
		Yang <i>et al.</i> (2025)
	Bloqueadora UV	Deng <i>et al.</i> (2025)
		Mesquita <i>et al.</i> (2025)
		Wang, Y. T. <i>et al.</i> (2025)
	Redox	Gerami; Farahi; Karami (2024)
Guo <i>et al.</i> (2025)		
Ma <i>et al.</i> (2025)		
Sun <i>et al.</i> (2025)		
Parâmetro geotécnico	Estabilização de solos	Khajeh <i>et al.</i> (2024)
		Shu <i>et al.</i> (2025)

Propriedade

Adsorvente

Hu *et al.* (2024)
Liao, Y. *et al.* (2024)
Oyarce *et al.* (2025)

Barreira ao vapor de água

Lounis; Benhacine; Hadj-Hamou
(2024)
Chen *et al.* (2025)

Barreira contra a permeabilidade
de gases

Phansamarng *et al.* (2024)
Li *et al.* (2025)

Fotofísica

Zhang, Q. *et al.* (2023)
Shao *et al.* (2024)
Tian *et al.* (2025)

Mecânica

Braz *et al.* (2024)
Miao *et al.* (2025)
Wang, Z. *et al.* (2025)

Retardante de chamas

Tian *et al.* (2024)
Han *et al.* (2025)

Biotecnologia

Conversão em compostos
químicos

Conde *et al.* (2022)
Liu *et al.* (2023)
Gunerhan; Altuntas; Açikkalp
(2024)

Conversão em derivados
naturais

Chen, Z. *et al.* (2024)
Liu, R. Y. *et al.* (2024)
He; Li (2025)

Geração de eletricidade

Ouyang *et al.* (2021)
Li *et al.* (2022)
Gao; Ouyang; Zhao (2024)

	Produção de H ₂	González-Cobos; Prévot; Vernoux (2023) Geng <i>et al.</i> (2024)
Construção civil		
	Materiais multifuncionais	Borrero-López; Valencia; Franco (2022) Jędrzejczak <i>et al.</i> (2024) Wang, X. <i>et al.</i> (2025)
	Retardador de pega	Zulkarnain <i>et al.</i> (2022) Abdelaal; Elkatatny (2023)
	Superplastificante	Breilly <i>et al.</i> (2021) Kalina <i>et al.</i> (2022) Costa <i>et al.</i> (2025)
Nanotecnologia		
	Nanoestruturas	Chen <i>et al.</i> (2023) Yu, M. <i>et al.</i> (2023) Feng <i>et al.</i> (2024) Zhang, H. <i>et al.</i> (2024) Ren <i>et al.</i> (2025) Tan <i>et al.</i> (2025) Zhang, J. <i>et al.</i> (2025) Zhang, Y. <i>et al.</i> (2025)
Tecnol. da madeira		
	Fibras modificadas	Xu <i>et al.</i> (2024) Babu <i>et al.</i> (2025)
	Ligante	Anukam <i>et al.</i> (2021) Singh <i>et al.</i> (2022) Costa <i>et al.</i> (2024) Gondaliya <i>et al.</i> (2024)
Tecnol. farm.		
	Aglutinante	Gil-Chávez <i>et al.</i> (2021)

	Razavi; Nikzad; Taherimehr (2024) Cheng <i>et al.</i> (2025)
Carreador de IFA	Stanisz <i>et al.</i> (2022) Fontana, F. <i>et al.</i> (2024) Liu, Y. <i>et al.</i> (2024)
Dispersante	Zhang, W. <i>et al.</i> (2023) Guo <i>et al.</i> (2024) Yin, L. <i>et al.</i> (2024)
Espessante	Trejo-Cáceres; Sánchez; Martín- Alfonso (2023) Cortés-Triviño <i>et al.</i> (2024) Tao <i>et al.</i> (2024)

LEGENDA: H₂ = gás hidrogênio. Tecnol. = tecnologia. Farm. = farmacêutica. IFA = insumo farmacêutico ativo. FONTE: O autor (2025).

Mais especificamente, as ligninas técnicas possuem atividade intrínseca antibacteriana, antioxidante, bloqueadora UV e redox com potencial uso em processos de catálise heterogênea. Podem ser empregadas no desenvolvimento de filmes poliméricos, aprimorando propriedades de barreira contra a permeabilidade de gases e vapor de água para estender o tempo de prateleira de frutas e verduras e manter o seu aspecto fresco, ao passo que seu efeito retardante de chamas garante uma maior estabilidade térmica a bioplásticos (Gazzurelli *et al.*, 2022; Agustiany *et al.*, 2025; Li, H. *et al.*, 2025).

Além disso, a capacidade das ligninas técnicas em agir como agente de reforço em compósitos e suas propriedades fotofísicas também expandem o leque de aplicações às áreas de engenharia e médica, valendo-se de sistemas nanoestruturados. Por outro lado, podem ser utilizadas como substrato para gerar eletricidade e para a conversão tanto em compostos químicos, como ácido fórmico, guaiacol e vanilina, quanto em derivados naturais, como o ácido protocatecuico, fraxetina e 4-vinilfenol (Nan; Hu; Wang, 2022; Mukheja *et al.*, 2023; Gunerhan; Altuntas; Açikkalp, 2024).

Na construção civil, as ligninas técnicas são utilizadas com foco em materiais sustentáveis e multifuncionais que reduzam a quantidade de água

necessária para a hidratação e aumentem a resistência do concreto, aperfeiçoando-o cada vez mais enquanto mantêm a sua fluidez e retardam a transição até o endurecimento. Ademais, esses materiais podem ser incorporados em elastômeros de poliuretano como copolímeros (Jędrzejczak *et al.*, 2021; Sternberg; Sequerth; Pilla, 2024).

Já na tecnologia farmacêutica, as ligninas técnicas auxiliam não só na formação de grânulos, mas principalmente na manutenção da coesão de formas farmacêuticas sólidas, evitando rachaduras em comprimidos e garantindo a continuidade de filmes orodispersíveis, tópicos ou aplicados como revestimento. Por extensão, conferem consistência, aprimorando a aderência à pele ou a mucosas de semissólidos pelo controle da viscosidade, que também impacta a estabilidade cinética de emulsões (Gil-Chávez *et al.*, 2021; Tao *et al.*, 2024).

Outras aplicações incluem o seu emprego como ligante pelas suas propriedades adesivas, promovendo a colagem de juntas e reforçando a estrutura interna de *pellets* de madeira durante o processo de resfriamento, além das suas propriedades geotécnicas, coibindo a erosão e reduzindo o rachamento do solo salino em regiões de tundra ou semiáridas (Anukam *et al.*, 2021; Khajeh *et al.*, 2024).

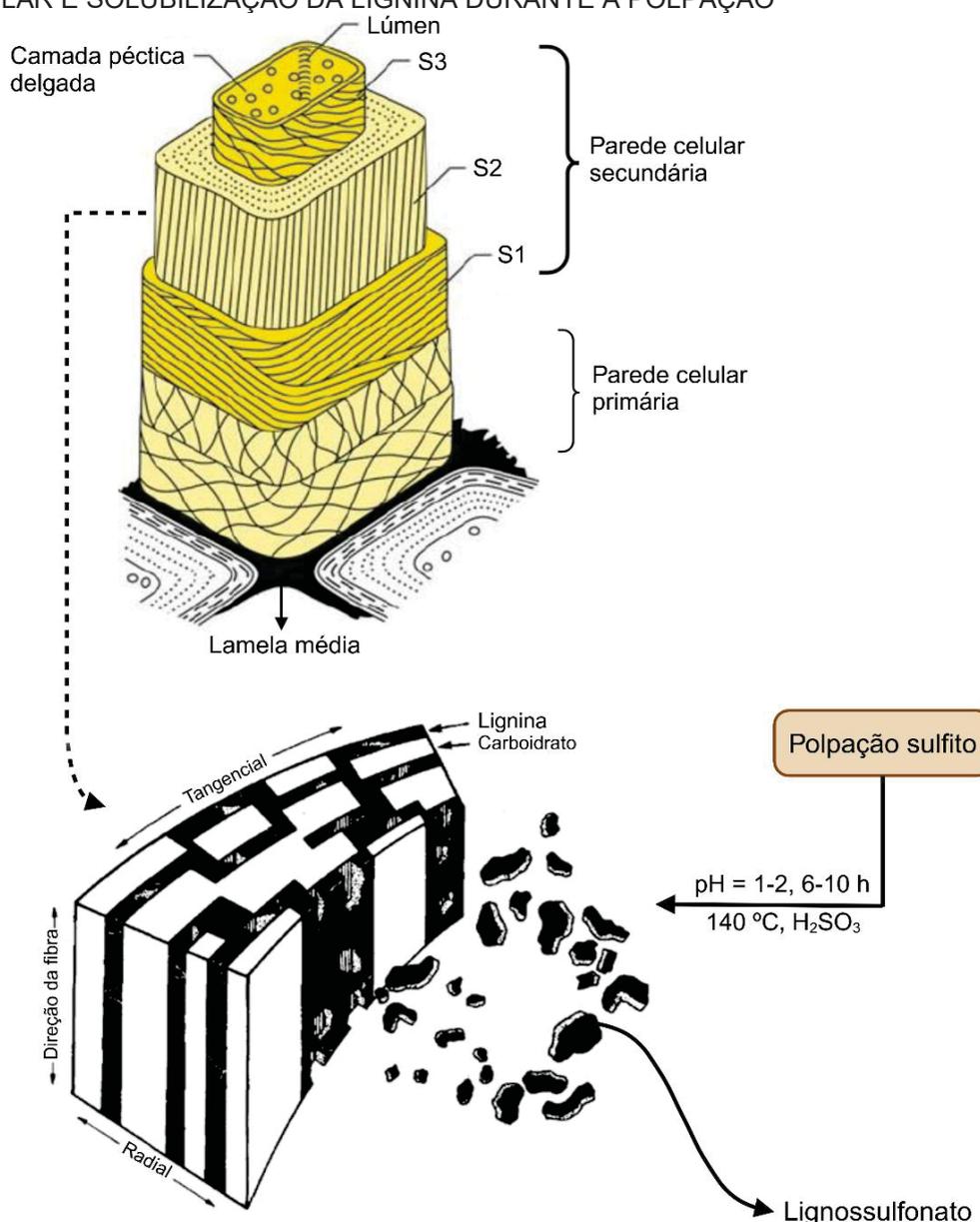
Dentre as ligninas técnicas, o lignossulfonato se destaca por ser solúvel em água, apresentando um comportamento diferente do observado normalmente para a lignina. Essa característica é interessante, pois viabiliza a obtenção de nanoestruturas por um método que não faz uso de solventes orgânicos voláteis e tóxicos, estando em sintonia com preceitos da química verde. O lignossulfonato poderá ser melhor compreendido a seguir (Ahmad *et al.*, 2024).

2.6 LIGNOSSULFONATO

Durante a etapa de deslignificação, pode ser realizado um tratamento ácido que resulta no papel sulfite e no lignossulfonato, obtido pela sulfonação da lignina, que corresponde a uma parcela razoável das ligninas técnicas, sendo produzido cerca de um milhão de toneladas por ano no mundo desse subproduto, o que o torna uma matéria-prima abundante e barata a ser explorada (Rodríguez *et al.*, 2019).

A polpação em condições ácidas pode ser efetuada em uma etapa ou em duas etapas (condição neutra seguida de condição ácida). O tratamento ácido conduzido pela polpação sulfito em uma única etapa, demonstrado na Figura 16, é escolhido por ser um método simples e prático, permitindo separar facilmente a lignina, que passa a ser solúvel em água. Apesar disso, a polpação sulfito tem suas desvantagens, o que inclui a baixa seletividade do processo, culminando na coextração de hemiceluloses junto do lignossulfonato (Aro; Fatehi, 2017; Saadan *et al.*, 2024).

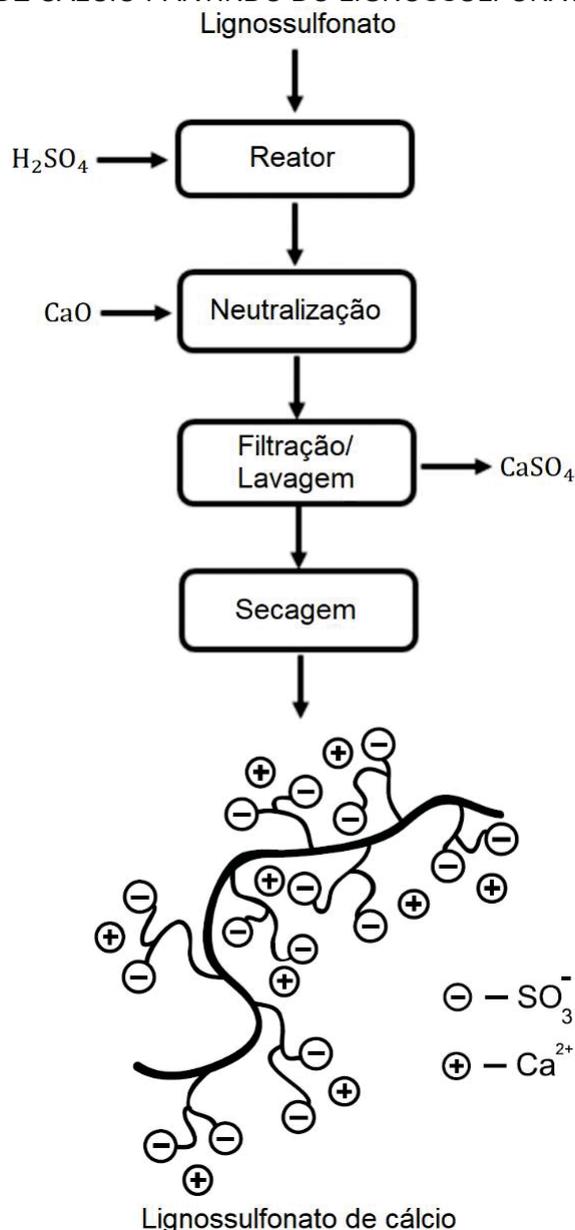
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DESLIGNIFICAÇÃO DA PAREDE CELULAR E SOLUBILIZAÇÃO DA LIGNINA DURANTE A POLPAÇÃO



LEGENDA: S1 a S3 = subcamadas da parede celular secundária lignificada. FONTE: adaptado de Goring *et al.* (1979); Ruwoldt (2023); Linan *et al.* (2024).

De uma forma geral, a hidrólise ácida induz a deslignificação da matriz seguida da despolimerização da lignina pela quebra das ligações éter nas posições α e β e pela sulfonação orientada no C_{α} desses fragmentos. Depois, produz-se a forma sal do lignossulfonato com diferentes cátions, como NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , gerando a estrutura de um polieletrólito, como observado na Figura 17 (Saadan *et al.*, 2024).

FIGURA 17 – ESQUEMA DO PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DO LIGNOSSULFONATO DE CÁLCIO PARTINDO DO LIGNOSSULFONATO

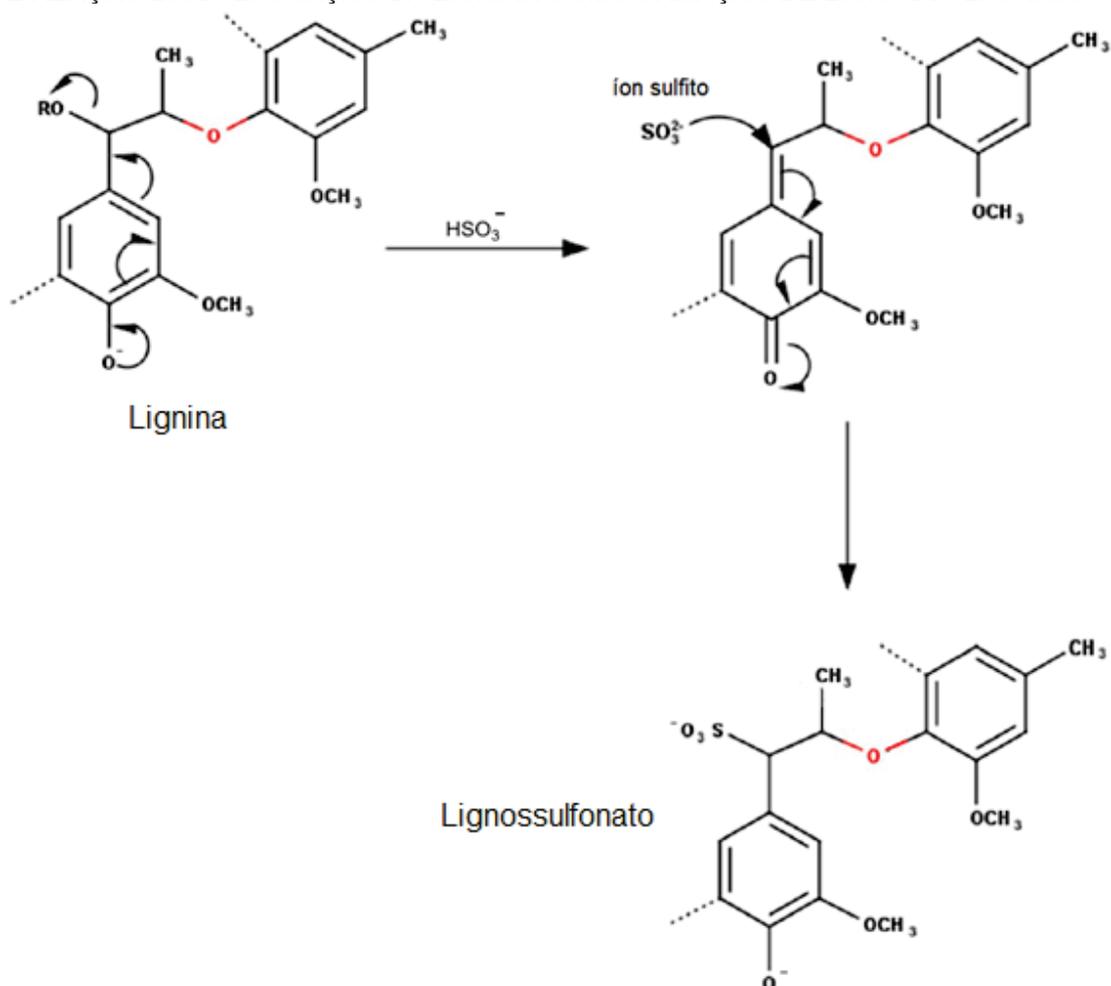


LEGENDA: representação do modelo polieletrólito do lignossulfonato de cálcio. FONTE: adaptado de Aro; Fatehi (2017).

Em mais detalhes, o ácido sulfônico, que se dissocia no íon sulfito (SO_3^{2-}), induz uma reação de adição eletrofílica preferencialmente no carbono mais substituído seguindo a regra proposta por Markovnikov, cujo intermediário, um cátion benzílico, também é estabilizado por ressonância com o fenil, introduzindo um grupo sulfonato (SO_3^-) ligado covalentemente ao C_α da cadeia lateral, formando o lignossulfonato (Trovagunta *et al.*, 2024).

O mecanismo de reação da sulfonação da lignina pode ser visto na Figura 18. Existem outras propostas de mecanismo para a sulfonação. Como os elétrons serão transferidos e a cascata de eventos resultante disso vai depender em grande parte das condições reacionais neutras, ácidas ou alcalinas e do número de etapas envolvidas (Tang *et al.*, 2023).

FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO DA SULFONAÇÃO DA LIGNINA COM FORMAÇÃO DE LIGNOSSULFONATO



LEGENDA: ligação β -O-4 em destaque. FONTE: adaptado de Tang *et al.* (2023).

O lignossulfonato é empregado como aditivo na fabricação de cimento Portland há praticamente um século. Do remanescente que não foi queimado, essa configura sua principal utilização, ainda que muitas das aplicações mencionadas anteriormente para a lignina possam ser expandidas também para o lignossulfonato (Okwaraku *et al.*, 2025).

Dentro dessa perspectiva, apresenta potencial como agente estabilizante e pode ser utilizado na forma nanoestruturada para o desenvolvimento de emulsões de Pickering, embora seja preciso explorar primeiramente como ocorre a formação dos agregados para se ter um melhor entendimento do processo.

2.7 A AUTOASSOCIAÇÃO DO LIGNOSSULFONATO

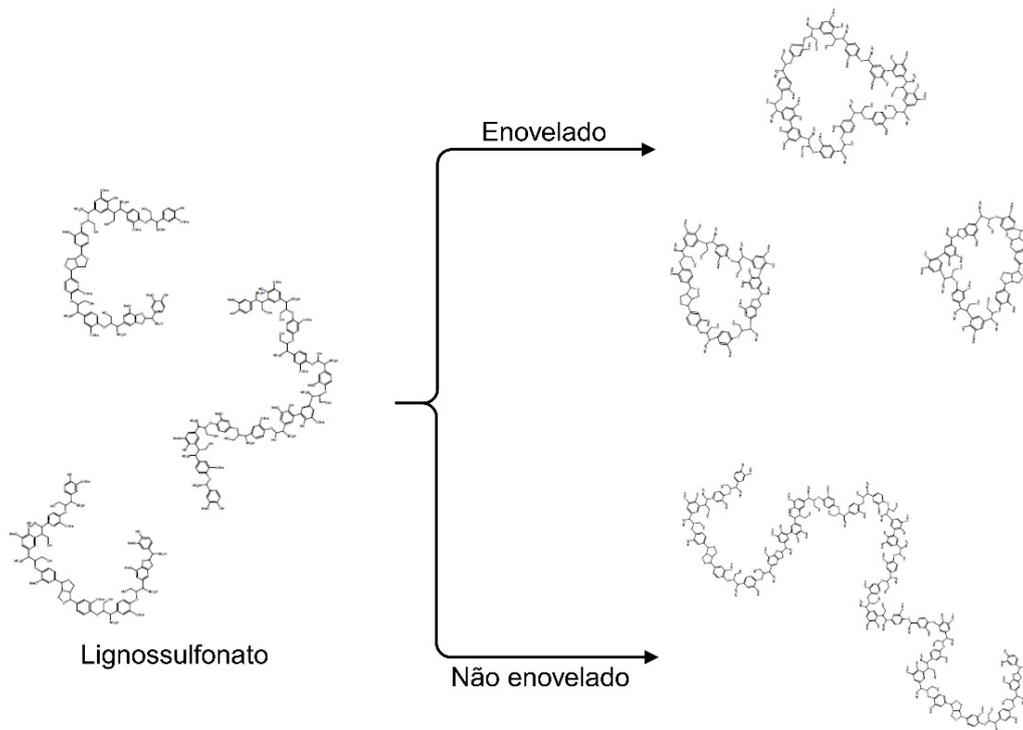
A complexidade estrutural e química da lignina é apontada como um aspecto evolutivo, cuja finalidade está no seu funcionamento como um mecanismo de defesa contra fitopatógenos, atuando como uma barreira física pela sua deposição na parede celular. Essa complexidade é responsável pela natureza anfífila da lignina, que impele a sua autoassociação por três vias (Ma, 2024; Riseh *et al.*, 2024).

A primeira é manifestada nas plantas durante a sua biossíntese por meio das unidades interconectadas por diferentes ligações. A segunda envolve a formação de agregados por processos químicos e físicos, o que inclui a incompatibilidade termodinâmica com o solvente e a agitação. E a terceira tem origem na interação desses agregados entre si ou com outros materiais, formando nanoestruturas e microestruturas. Neste trabalho, será dado foco à autoassociação do lignossulfonato (Trovagunta *et al.*, 2024).

Apesar do estado conformacional do lignossulfonato ter sua relevância, já que aparenta possuir relação na formação de agregados, esse aspecto é pouco abordado na literatura. Na prática, a complexidade estrutural e o conhecimento escasso a respeito dos mecanismos envolvidos na concepção de suas nanoestruturas têm limitado pesquisadores a investirem na sua utilização como nanomaterial. Por isso, reúne-se aqui o que se sabe, permeando o atual estado da arte, do lignossulfonato sob um olhar mais físico-químico; fundamental para um melhor entendimento de como opera na interface.

A conformação das cadeias de lignossulfonato pode assumir dois estados: enovelado e não enovelado, como observado na Figura 19. Cabe aqui mencionar que o lignossulfonato é um polieletrólito com uma estrutura ramificada constituída de uma cadeia principal hidrofóbica e de cadeias laterais hidrofílicas longas e curtas distribuídas ao longo da cadeia principal. Existem diferentes modelos que buscam demonstrá-la. A representação abaixo é a de uma estrutura simplificada para facilitar a visualização (Ruwoldt, 2020).

FIGURA 19 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ESTADOS CONFORMACIONAIS DAS CADEIAS DE LIGNOSSULFONATO



FONTE: adaptado de Areskog (2011).

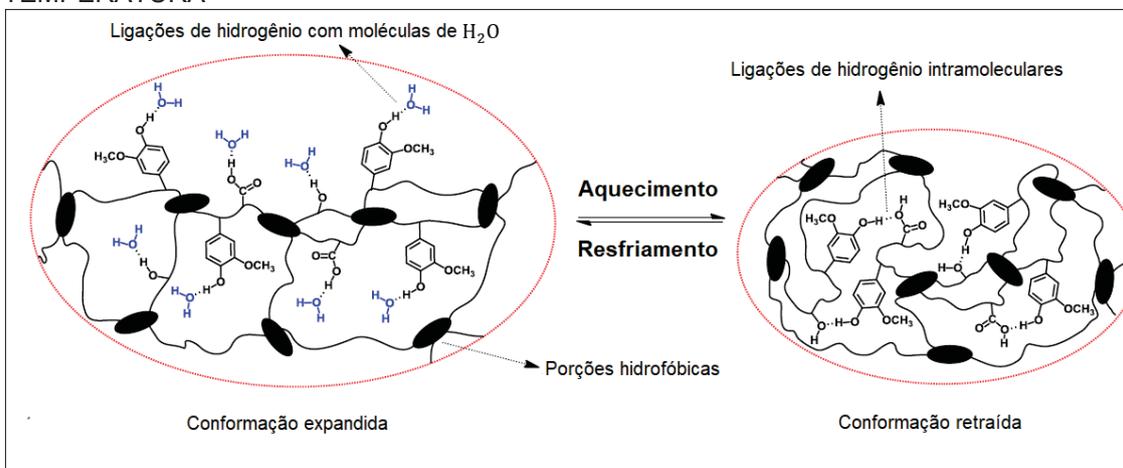
Assim como ocorre nas proteínas, em que as cadeias laterais de aminoácidos hidrofóbicos se agrupam em um núcleo hidrofóbico e os aminoácidos hidrofílicos ficam expostos na superfície, algo similar acontece com o lignossulfonato, dada a sua natureza anfifílica. Esse processo é induzido pela solvatação. Indo mais a fundo, isso pode ser explicado em termos termodinâmicos (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

As porções hidrofóbicas não tem afinidade pelo solvente. Utilizando como exemplo a água, temos que a proximidade das moléculas de água pela formação de uma camada de hidratação em volta da cadeia força as porções

hidrofóbicas a interagirem entre si e o núcleo hidrofóbico é formado. Esse fenômeno acaba por reduzir a camada de hidratação, o que aumenta a entropia do sistema pelo ganho em entropia translacional, de modo que a conformação enovelada se mostra termodinamicamente mais estável e a sua manutenção é favorecida (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Por outro lado, a desidratação da conformação enovelada com a internalização de cadeias laterais hidrofílicas é um processo entalpicamente desfavorável, endotérmico. Por isso, só ocorre com o aquecimento a partir de uma determinada temperatura crítica de 38 °C e tem como consequência a retração conformacional (*shrinking*), esquematizada na Figura 20. A entropia é maior em temperaturas mais elevadas, permitindo que haja mais possibilidades de conformação. Esse fenômeno da retração conformacional foi corroborado empiricamente por DLS, demonstrando que o raio hidrodinâmico de cadeias de lignossulfonato diminuiu com o aumento da temperatura (Li *et al.*, 2015).

FIGURA 20 – MUDANÇA CONFORMACIONAL DO LIGNOSSULFONATO INDUZIDA PELA TEMPERATURA



FONTE: adaptado de Li *et al.* (2015).

Essa desestabilização envolve forças repulsivas mediadas por impedimento estéreo por conta das cadeias laterais, e é compensada até certo ponto pela formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos polares dessas cadeias, o que resulta em um ganho de entropia conformacional, gerando uma conformação metaestável e reversível, ainda que isso não ocorra instantaneamente, com a queda da temperatura (Li *et al.*, 2015).

Quanto à sua morfologia, as cadeias assumem majoritariamente a forma de esferas oblatas com base em um modelo simplificado de Percus-Yevick (PY) com tamanho variando de 0,6 a 1,8 nm na dimensão “a” e um comprimento máximo de 8 nm em diferentes experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) anômalo, em que se considerou ou não a distribuição de massas molares do lignossulfonato no modelo (Vainio; Lauten; Serimaa, 2008; Qian *et al.*, 2015).

Verificou-se que, na faixa de concentração avaliada, a densidade do lignossulfonato não influencia o comportamento da curva, resultando sempre em um decréscimo da constante da lei de Porod normalizada em função da fração volumétrica do lignossulfonato. Esse resultado pode ser explicado pela alta compactação das cadeias, mesmo em baixas concentrações, a qual aparenta ser derivada da condensação intramolecular entre os anéis benzênicos de unidades adjacentes mediada por interações de empilhamento π - π . Essa condensação é possível graças à flexibilidade molecular proveniente da rotação da ligação β -O-4, que viabiliza mudanças no ângulo de torção dessas unidades (Vainio; Lauten; Serimaa, 2008; Karlsson *et al.*, 2023; Braun *et al.*, 2024).

A presença de cadeias compactas no lignossulfonato de sódio (LSNa) também foi detectada durante experimentos de adsorção superficial em uma microbalança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação de energia (QCM-D). Observou-se que as interações cátion- π desempenham um papel importante na sua compactação e que as cadeias não se mostram boas formadoras de filme (Li *et al.*, 2016).

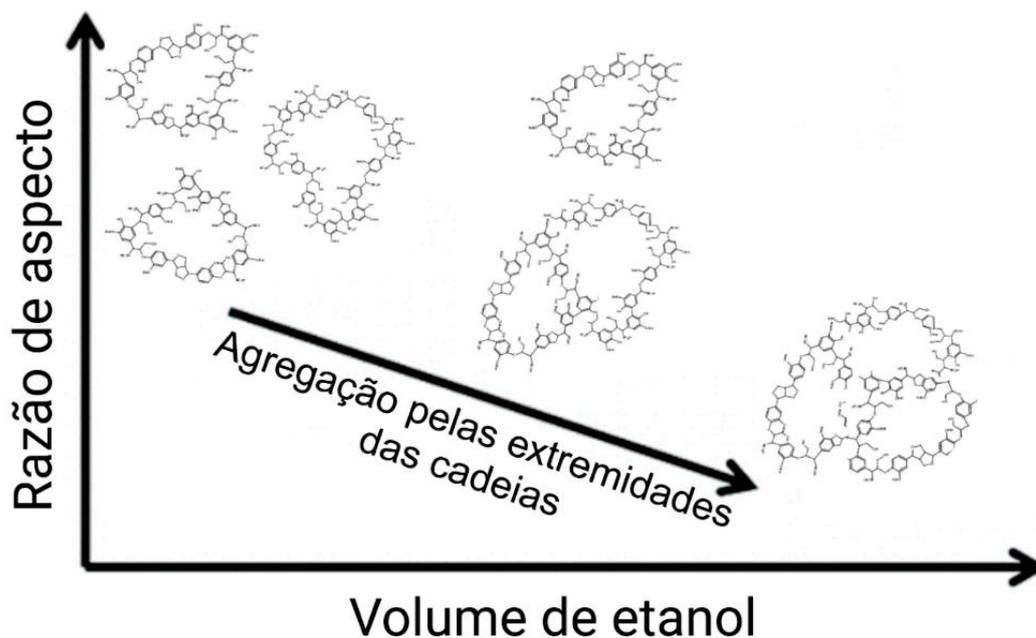
Os dados de QCM-D corroboram achados em experimentos de adsorção com filmes de Langmuir e indicam que o LSNa apresenta uma maior tendência a formar agregados, em vez de uma rede polimérica. Tal comportamento sugere que a via de associação possa ser modulada, o que possivelmente tem relação com mudanças no estado conformacional com uma maior ou menor exposição das cadeias laterais hidrofílicas (Yan; Yang, 2015; Wang *et al.*, 2023).

Supõe-se que a organização em uma rede tridimensional polimérica ocorra com o entrelaçamento das cadeias de lignossulfonato, favorecida por cátions di e trivalentes, como o Ca^{2+} . Até onde se sabe, a camada geleificada na interface é atribuída a essa rede, sendo que sua existência pode ser verificada

de maneira simples no entorno da gota pendente pelo método de retração da gota, que adquire um aspecto enrugado quando o volume outrora dispensado é recolhido (Ruwoldt; Simon; Øye, 2020; Tao *et al.*, 2024).

A solubilidade do lignossulfonato foi estimada pelos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) com limitações, devido à sua estrutura singular e a fenômenos de expansão e retração conformacional das cadeias. É solúvel em água, etilenoglicol, propilenoglicol e dimetilsulfóxido (DMSO) e insolúvel em etanol, acetona, acetonitrila (ACN), clorofórmio (CHCl_3), tetraidrofurano (THF) e tolueno. A incompatibilidade termodinâmica está relacionada com a polarizabilidade do lignossulfonato nos respectivos solventes, resultando na formação de agregados, conforme esboçado na Figura 21. É com base nessa incompatibilidade com o antissolvente que se propõe sintetizar as nanoestruturas de lignossulfonato neste trabalho (Myrvold, 2015; Ruwoldt; Tanase-Opedal; Syverud, 2022).

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AGREGAÇÃO POR INCOMPATIBILIDADE TERMODINÂMICA DAS CADEIAS DE LIGNOSSULFONATO COM O SOLVENTE



FONTE: adaptado de Vainio *et al.* (2011).

Há décadas foi sugerido que a agregação do lignossulfonato se dá por interações hidrofóbicas, sendo que as porções hidrofóbicas se orientam na

direção do núcleo do agregado enquanto as porções hidrofílicas se concentram na superfície do agregado (Rezanowich; Yean; Goring, 1964).

A agregação das cadeias de lignossulfonato ocorre pelas extremidades, região em que a repulsão eletrostática é minimizada, e, além das interações hidrofóbicas e dipolo-dipolo, é mediada por interações de empilhamento π - π somente nos anéis benzênicos isentos de grupos carregados no seu entorno. Ligações de hidrogênio entre grupos polares remanescentes no núcleo também parecem agir para manter esses agregados unidos (Vainio *et al.* 2011; Lizundia *et al.*, 2021; Lugovitskaya; Rogozhnikov, 2024).

A participação de várias forças em intensidade modulável por fatores intrínsecos ao meio, como a concentração de lignossulfonato, a proporção do antissolvente, o pH e a força iônica, e fatores extrínsecos, como a temperatura, a agitação mecânica e a sonicação, contribui para a manifestação de agregados de diferentes tamanhos e morfologias (Khan *et al.*, 2023).

O mecanismo de agregação é complexo. Até o presente momento, foi elucidado que envolve a condensação de contra-íons sobre os grupos sulfonato das cadeias laterais, o que resulta na formação de ionômeros. Isso provoca a amorfização parcial das cadeias, que já não possuíam um elevado grau de cristalinidade, com um aumento evidente da desordem estrutural em comparação ao material original não nanoestruturado observado por difração de raios X (DRX). Esses ionômeros associam-se, gerando agregados sólidos e ocios (Lugovitskaya; Rogozhnikov; Mamyachenkov, 2025).

Complementando os experimentos de SAXS mencionados anteriormente, foram realizados experimentos combinados de SAXS e espalhamento de raios X a ultra baixo ângulo (USAXS) com dispersões de LSCa em água purificada na linha de luz Cateretê do laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS). Foram detectados agregados cilíndricos com morfologia compatível a de bastões de 2,5 nm na dimensão “a” e 20 nm de comprimento. Paralelamente, o emprego de diferentes distâncias amostra-detector permitiu identificar que, além desses agregados cilíndricos, também havia agregados esféricos dotados de uma dimensão fractal (D_f) com diâmetro de 240 nm (Silva, 2025).

Zhong *et al.* (2016), através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), observaram os agregados esféricos de 240 nm relatados

acima, que foram considerados micelas reversas, para o LSNa. Dois achados relevantes foram abordados: a sua auto-organização ocorre a partir de agregados esféricos sólidos de 200 nm e é tempo-dependente. Além disso, foi detectado que o seu surgimento é favorecido pela nanoprecipitação e depende da proporção de antissolvente empregada. Um estudo focado na natureza desses agregados confirmou que apresentam uma estrutura oca, constituindo vesículas poliméricas conhecidas como polimerossomos (Zhong *et al.*, 2016; Lugovitskaya; Rogozhnikov, 2024).

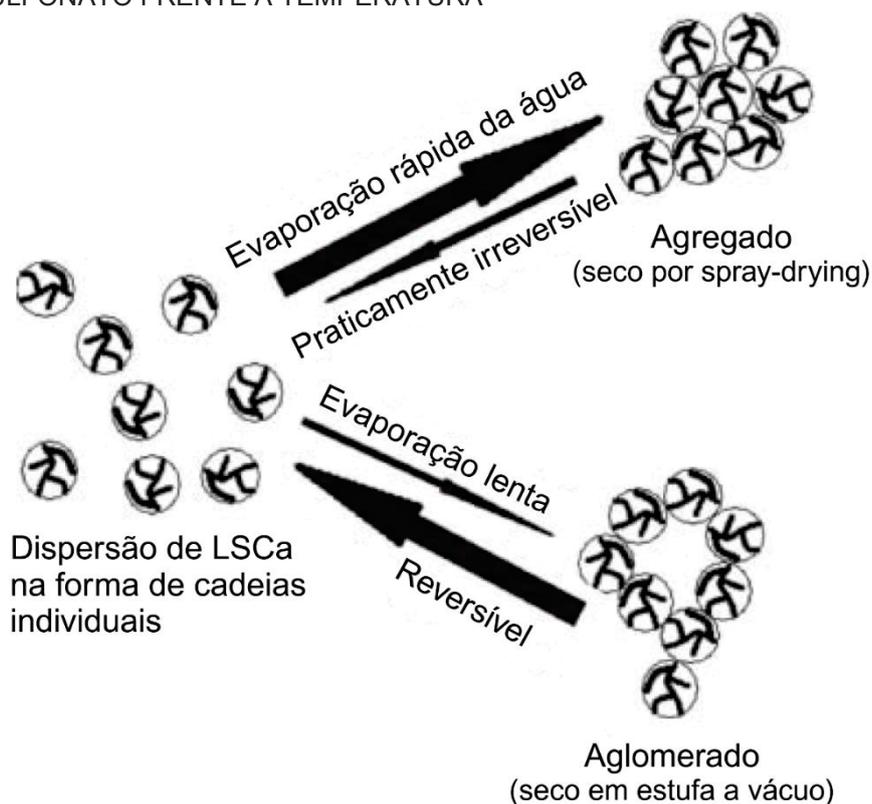
Em outro estudo, justamente a influência da proporção de antissolvente sobre a formação de nanoestruturas das frações solúveis foi investigada e comparada ao material de origem, o lignossulfonato não fracionado. Ao diminuir a proporção de antissolvente consideravelmente, nanobastões de 200 a 600 nm de comprimento foram sintetizados provavelmente pela união daqueles agregados cilíndricos mencionados anteriormente, corroborando que a formação de agregados ocorre pelas extremidades das cadeias (Jiang *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a constituição de *clusters* se manifesta por duas vias no lignossulfonato: agregação e aglomeração, representadas na Figura 22. A formação de agregados envolve interações fortes, como ligações covalentes e ligações de hidrogênio intermoleculares, gerando estruturas ainda dentro do domínio coloidal dificilmente dissociáveis (IUPAC, 2019a; Sharifzadeh; Karami; Ader, 2023; Théodon; Debayle; Coufort-Saudejaud, 2023).

Já aglomerados surgem da união por interações atrativas fracas de van der Waals, o que geralmente resulta em estruturas maiores na escala microscópica e facilmente dissociáveis (IUPAC, 2019a; Sharifzadeh; Karami; Ader, 2023; Théodon; Debayle; Coufort-Saudejaud, 2023).

Foi demonstrado por DLS que o lignossulfonato possui dois modos de relaxação, um rápido e outro lento. O modo de relaxação lento foi atribuído a agregados, já que as amostras foram passadas por uma membrana filtrante de 0,45 μm de diâmetro e o modo de relaxação lento ressurgiu. Supõe-se que esse modo de relaxação lento seja relativo a aglomerados unidos por interações fracas e que se desfaçam pelo cisalhamento contra a membrana, porém a aglomeração volta a ocorrer normalmente após isso, sendo 38 °C uma temperatura crítica para o processo (Qian *et al.*, 2014).

FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AGREGAÇÃO E AGLOMERAÇÃO DO LIGNOSSULFONATO FRENTE À TEMPERATURA



LEGENDA: LSCa = lignossulfonato de cálcio. FONTE: adaptado de Myrvold (2014).

O lignossulfonato é, portanto, uma lignina modificada que apresenta uma maior solubilidade em água pela introdução de grupos SO_3^- na sua cadeia lateral alquílica. Apesar do potencial como agente estabilizante, a sutileza dos mecanismos de autoassociação discutidos acima justifica o porquê de apenas três artigos nos últimos cinco anos figurarem emulsões de Pickering em sistemas que contêm o lignossulfonato, ainda que este não seja usado diretamente para a estabilização dessas emulsões. Todas utilizaram o LSNa modificado ou combinado a outros polímeros (Fan *et al.*, 2021; Yu, X. *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2025).

Fan *et al.* (2021) fizeram uso de nanopartículas de carbono superanfífilas preparadas a partir do LSNa. Essas nanopartículas promoveram a formação de emulsões de Pickering, apresentando atividade catalítica cerca de três vezes superior à do controle na reação de hidrogenação de olefinas, como o *cis*-estilbeno, em sistemas líquidos.

Yu, X. *et al.* (2023) propuseram a modificação de emulsões de Pickering contendo avermectina estabilizadas por nanopartículas de lignina, revestindo-as

pela técnica de deposição camada por camada com quitosana e LSNa até a obtenção de microcápsulas. A liberação controlada pode ser modulada na etapa de produção das emulsões de Pickering pelo ajuste da espessura das microcápsulas, visando combater o desenvolvimento de pragas em plantações enquanto aumenta a eficácia e diminui a toxicidade de agrotóxicos.

Wu *et al.* (2025) também empregaram microcápsulas de quitosana e LSNa para encapsular emulsões múltiplas A/O/A estabilizadas por nanopartículas de quitosana e sílica pirogênica para proteger o *Bacillus thuringiensis*, uma bactéria com atividade inseticida, contra a radiação UV com o intuito de induzir o controle biológico de mosquitos. Sendo assim, até onde se sabe, não há registro do emprego do LSCa em emulsões de Pickering.

O ineditismo deste trabalho está em desenvolver emulsões de Pickering estabilizadas por nanoestruturas de LSCa sintetizadas por um método mais verde apenas com o emprego de água e etanol e sem a necessidade de adicionar surfactantes sintéticos, valendo-se da capacidade do lignossulfonato em se autossociar, devido à baixa afinidade das porções hidrofóbicas das suas cadeias pela água, gerando nanoestruturas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O LSCa utilizado foi uma amostra comercial do lote 220825/2022 fornecida pela empresa MC Química (São Paulo, Brasil). A água ultrapura foi produzida por um sistema de purificação de água Milli-Q Direct 8 (18,2 M Ω . cm⁻¹, Millipore SAS, Molsheim, França), assim como a água purificada por osmose reversa. O etanol foi adquirido da empresa Da Ilha (99 °GL, Almirante Tamandaré, Brasil). Os reagentes acetona, HCl, KCl e NaCl foram obtidos da Labsynth (Diadema, Brasil). O NaOH e o n-undecano foram adquiridos da Neon Comercial (Suzano, Brasil). O Na₂SO₄ foi obtido da Nuclear (PA). A água deuterada foi adquirida da Sigma-Aldrich (99,9%, San Luis, Estados Unidos). O NaN₃ e os fluoróforos FITC, rodamina B e vermelho do Nilo também foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

3.1 FRACIONAMENTO E SECAGEM DO LIGNOSSULFONATO

O LSCa B foi fracionado através de diálise e centrifugação. Para tal, 100 g de LSCa B foram pesados e dispersos em uma solução de azida de sódio (NaN₃) a 0,2 g L⁻¹ e mantidos sob agitação por aproximadamente 16 h à temperatura ambiente. A dispersão foi centrifugada a 11.180 x g por 15 minutos a 25 °C. Então, o sobrenadante foi coletado e dialisado.

A diálise foi realizada contra 18 L água ultrapura através de membranas de celulose para diálise com limite de exclusão de 12.000 a 14.000 g mol⁻¹. Essa água foi descartada e renovada a cada 10 h para evitar que o sistema se mantivesse saturado por muito tempo. As membranas foram mantidas sob diálise durante o período de 30 h.

Na sequência, o conteúdo das membranas foi transferido para um recipiente e completado até cerca de 1 L com água purificada. Posteriormente, foi homogeneizado e transferido novamente para um frasco reagente graduado tipo Schott com capacidade para 1 L, que foi encaixado em um *spray dryer* LM MSD 1.0 (Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil). O LSCa D foi bombeado a um fluxo de 0,28 L h⁻¹ a 190 °C como temperatura de entrada e uma vazão de ar de secagem de 30 L min⁻¹. Ao fim do processo de secagem por atomização, o pó

foi coletado e o rendimento calculado a partir da fração de massa remanescente do lignossulfonato pela Equação 9.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100\% \quad (9)$$

Onde:

Rendimento = expresso em % (m/m);

m_i = massa inicial, em gramas;

m_f = massa final, em gramas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.2.1 Análise elementar

A análise elementar CHNS foi realizada de acordo com o método revisado de Cruz Filho *et al.* (2023b), baseado em Pregl-Dumas, em um analisador elementar vario MICRO cube (Elementar, Langensfeld, Alemanha) para a determinação do teor de enxofre (S) presente no LSCa B e LSCa D.

Para tal, 5 mg do LSCa B ou LSCa D, armazenados em um dessecador, foram pesados e inseridos no carrossel, o porta-amostras do equipamento. A amostra foi transportada até a câmara de combustão, sendo então submetida a uma atmosfera oxidante de oxigênio molecular (O_2) a 1.200 °C durante 80 s. Os gases produzidos durante a combustão foram carreados pelo gás de arraste, o hélio (He), até o detector de condutividade térmica (TCD) e o teor dos elementos quantificado. A análise foi realizada em duplicata.

3.2.2 Composição química das unidades derivadas de monolignóis

Foi realizada a análise de espectroscopia por RMN dos núcleos de 1H e ^{13}C em um espectrômetro Bruker AVANCE III HD 600 (Bruker, Billerica, Estados Unidos) de campo magnético estático (B_0) de 14,1 Tesla (600 MHz) equipado com sonda criogênica TCI trinuclear (1H , ^{13}C e ^{15}N), refrigerada com nitrogênio líquido, de detecção inversa de 5 mm e gradiente de campo no eixo z.

Tanto o LSCa B como o LSCa D foram preparados a 30 mg mL^{-1} em água deuterada (D_2O) e deixados sob agitação por 20 h. Então, $600 \text{ }\mu\text{L}$ foram transferidos para um tubo de RMN de 5 mm e, aproximadamente, $20 \text{ }\mu\text{L}$ de acetona, empregada como padrão interno, foram adicionados aos tubos.

A aquisição dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foi realizada a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ operando a 600 MHz e 150 MHz, respectivamente, para se proceder com a técnica bidimensional de coerência heteronuclear de simples quantum (HSQC) com o objetivo de identificar as correlações C–H características do lignossulfonato. Por fim, os deslocamentos químicos (δ), expressos em ppm, foram calibrados contra a acetona ($2,225 \text{ ppm}$ para ^1H e $31,45 \text{ ppm}$ para ^{13}C). Os dados foram processados no *software* TopSpin versão 4.4.1 (Speciale *et al.*, 2022).

3.2.3 Grupos funcionais

3.2.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

As análises foram realizadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) em um espectrofotômetro FTIR ALPHA II ATR (Bruker, Billerica, Estados Unidos) no modo transmitância. Cerca de 2 a 3 mg de LSCa B, LSCa D e LSCa NPs foram depositadas sobre o cristal de ATR; apenas o suficiente para cobrir o diamante. O espectro do LSCa D retido na parede do ciclone do *spray dryer* também foi investigado. Os espectros na região do infravermelho médio de 4.000 a 400 centímetros recíprocos (cm^{-1}) foram adquiridos com 64 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . A análise foi realizada em triplicata.

3.2.3.2 Teor de carboxilas

O teor de carboxilas (COOH) foi determinado por titulação potenciométrica em um titulador automático T50 (Mettler Toledo, Columbus, Estados Unidos). Para isso, 20 mg de LSCa B e LSCa D foram pesados em uma balança microanalítica e dispersos em 38 mL de uma solução de HCl 5 mmol L^{-1} . A solução de NaOH 5 mmol L^{-1} foi utilizada como titulante, sendo que o NaOH

foi previamente padronizado com biftalato de potássio. Tanto a solução de NaOH como de HCl foram descarboxatadas por 10 min em ultrassom de banho logo antes da análise.

A ddp entre os eletrodos indicador e de referência foi acompanhada frente à adição de NaOH 5 mmol L⁻¹ e o ponto de equivalência determinado pela primeira derivada da curva de titulação. A solução de HCl 5 mmol L⁻¹ serviu de branco para essa análise. O teor de COOH foi calculado utilizando a equação modificada de Liewchirakorn; Ngamchuea (2023), retratada na Equação 10.

$$[\text{COOH}] = \frac{(\text{Vb}-\text{Va}) \times \text{M} \times \text{Eq}}{\text{m}} \times 100\% \quad (10)$$

Onde:

Va = Volume de NaOH gasto para a solução de HCl, em litros;

Vb = Volume de NaOH gasto para a dispersão de LSCa B ou LSCa D em HCl, em litros;

M = molaridade da solução de NaOH;

Eq = equivalente do grupo carboxila;

m = massa de LSCa B ou LSCa D, em gramas.

As análises foram realizadas em duplicata e os resultados expressos como média ± desvio padrão (DP).

3.2.3.3 Teor de hidroxilas fenólicas

A determinação do teor de OH fenólicas (OH_{ph}) foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) em um espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu, Quioto, Japão), conforme a metodologia descrita por Wexler (1964) com modificações. As dispersões de LSCa B e LSCa D a 0,05 g L⁻¹ foram preparadas em HCl 5 mmol L⁻¹ e NaOH 5 mmol L⁻¹. Em vez de um branco, foi usado o próprio analito em solução ácida no compartimento de referência, zerando o equipamento por um método de absorção diferencial por ionização no UV-Vis. A absorbância das amostras foi lida no comprimento de onda (λ) de 250 nm em cubetas de quartzo

com caminho óptico de 1 cm. O teor de OH_{ph} foi determinado utilizando a Equação 11.

$$[\text{OH}_{\text{ph}}] = \frac{\text{Abs}_{250} \times 0,1926}{C} \quad (11)$$

Onde:

Abs_{250} = absorvância em 250 nm;

C = concentração de LSCa B ou LSCa D, em g L^{-1} .

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em mmol. g^{-1} como média \pm DP.

3.2.3.4 Teor de sulfato

O teor de sulfato (SO_4^{2-}) foi determinado por turbidimetria em um espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu, Quioto, Japão), seguindo a metodologia revisada proposta por Dodgson e Price (1962), fazendo uso da mistura gelatina-bário como reagente. O padrão utilizado foi uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a $1,0 \text{ g L}^{-1}$. A absorvância das dispersões de LSCa B e LSCa D foi lida em 360 nm em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. O método apresenta linearidade entre 20 e 200 μg de sulfato. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média \pm DP.

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA

3.3.1 Teor de umidade e cinzas

A determinação do teor de umidade e cinzas foi realizada em um analisador termogravimétrico SDT Q600 V20.9 (TA Instruments-Waters LLC, New Castle, Estados Unidos). Para tal, 10 mg do LSCa B e do LSCa D foram pesados em um cadinho de cerâmica de alumina (Al_2O_3) e inseridos no equipamento sobre uma termobalança com precisão de 0,1 μg na detecção de mudanças de massa.

A análise termogravimétrica (TGA) procedeu-se com base no seguinte procedimento: iniciou-se com uma isoterma a 35 °C por um minuto, então continuou-se com a primeira rampa de aquecimento até 110 °C seguida de outra isoterma por 15 minutos. Uma segunda rampa de aquecimento foi realizada até 600 °C, finalizando-se com uma isoterma por 30 minutos. De início, uma atmosfera de gás nitrogênio (N₂) foi utilizada. Essa foi substituída por uma atmosfera de O₂ ao se atingir 600 °C.

Nas rampas, a taxa de aquecimento foi de 50 °C min⁻¹. O fluxo de gás purgado foi ajustado para 50 mL min⁻¹. A mudança de uma atmosfera não oxidante com um gás inerte para uma atmosfera oxidante foi utilizada para se determinar o teor de cinzas presente no LSCa B e no LSCa D, sendo o teor de umidade determinado na primeira rampa na presença de N₂. A análise foi realizada em triplicata.

Como a massa do cadinho já havia sido descontada, o teor de umidade pôde ser calculado diretamente pela curva de degradação térmica por meio da Equação 12.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100\% \quad (12)$$

Onde:

m_1 = massa inicial de LSCa B ou LSCa D;

m_2 = massa de LSCa B ou LSCa D na primeira rampa de aquecimento.

E o teor de cinzas foi calculado por meio da Equação 13.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_3}{m_1} \times 100\% \quad (13)$$

Onde:

m_1 = massa inicial de LSCa B ou LSCa D;

m_3 = massa residual de LSCa B ou LSCa D a 600 °C.

Por fim, a termogravimetria derivada (DTG) foi obtida pela curva de degradação térmica. A partir da derivada da curva, foram determinados os picos correspondentes a eventos térmicos de degradação máxima.

3.3.2 Determinação da massa molar

A massa molar média ponderal (M_w), bem como a dispersão (\mathcal{D}), do LSCa B e do LSCa D foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (HPSEC) em um cromatógrafo de filtração em gel acoplado a um detector de espalhamento de luz laser a multiângulos (MALLS) DAWN DSP-F (Wyatt Technology, Santa Barbara, Estados Unidos) e um detector de índice de refração (RI) Waters 2410 (Waters, Milford, Estados Unidos). A essa configuração (HPSEC-MALLS-RI), estava equipado um laser HeNe de baixa potência com $\lambda = 632,8$ nm e fotodetectores em 18 ângulos fixos.

A cromatografia foi realizada em um sistema Waters, consistindo de quatro colunas empacotadas com fase estacionária hidrofílica Ultrahydrogel (2000, 500, 250 e 120) conectadas em série com limite de exclusão de 7×10^6 , 4×10^5 , 8×10^4 e 5×10^3 g mol⁻¹, respectivamente. A fase móvel, filtrada e desgaseificada para remoção de microbolhas de ar, continha 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de sódio (NaNO₃) e 0,5 g L⁻¹ de NaN₃ em água ultrapura.

Para a análise, 10 mg de LSCa B e LSCa D foram dispersas na própria fase móvel a 2,5 g L⁻¹. Isso foi deixado sob agitação por 20 h. Então, 3 mL foram transferidos para um frasco. Também foi pesado 25 mg do padrão de poli(óxido de etileno) (PEO) 20 K da Viscotek PolyCAL com $M_w = 20.440$ g mol⁻¹ e $\mathcal{D} = 1,01$, que foi disperso em fase móvel a 5,0 g L⁻¹ diretamente em um frasco. Isso foi deixado sob agitação por 20 h.

As dispersões de LSCa B, LSCa D e do PEO foram filtradas por uma membrana filtrante de éster de celulose da MF-Millipore com tamanho do poro de 0,22 μ m de diâmetro e 300 μ L foram injetados no equipamento. Desses, 100 μ L ficaram retidos no *loop* e foram efetivamente utilizados durante a eluição, sendo que esta foi conduzida a 25 °C sob um fluxo de 0,6 mL.min⁻¹ da fase móvel durante 80 minutos.

Alguns ajustes foram necessários. O atraso de volume, chamado de *gradient delay volume* ou *dwel volume*, de 0,2 mL foi compensado e o incremento do índice de refração específico (dn/dc) fornecido. A normalização do equipamento foi realizada utilizando o método de multi-detectores (homopolímeros) com o padrão de PEO de $20.440 \text{ g mol}^{-1}$.

O dn/dc foi computado na equação de Rayleigh–Debye–Gans dentro da constante óptica, descrita na Equação 14.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2 c \quad (14)$$

Onde:

K = constante óptica;

R_θ = razão de Rayleigh;

A_2 = segundo coeficiente virial;

M_w = massa molar média ponderal;

c = concentração da dispersão de LSCa B ou LSCa D;

P_θ = fator forma ou fator de espalhamento.

O P_θ é dado pela Equação 15.

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda_0^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (15)$$

Onde:

R_g = raio de giro ou raio de giração;

λ_0 = comprimento de onda da luz laser no vácuo;

θ = ângulo de observação do fotodetector.

A equação de Rayleigh–Debye–Gans foi utilizada para determinar a massa molar através do espalhamento de luz estático. Ao se extrapolar a concentração e o ângulo de observação a zero ($P_\theta = 1$), a seguinte relação, demonstrada na Equação 16, é obtida.

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \quad (16)$$

Com base nessa equação, foi possível determinar a M_w pelo coeficiente linear do gráfico de $\log M_w$ pelo tempo de eluição. Assim, foi utilizado um dn/dc de $0,135 \text{ ml g}^{-1}$ para o PEO, enquanto que o dn/dc foi ajustado para $0,192 \text{ ml g}^{-1}$ para as amostras de LSCa B e LSCa D. Os dados foram processados no *software* ASTRA versão 4.70.07 (Fredheim; Braaten; Christensen, 2002).

3.4 SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS

A síntese das nanoestruturas de lignossulfonato (LSCa NPs) foi realizada por nanoprecipitação, seguindo a metodologia proposta por Behboudi *et al.* (2021) com modificações, na qual $0,0428 \text{ g}$ LSCa D foi disperso em $4,17 \text{ mL}$ de água purificada. Posteriormente, a dispersão de LSCa D foi vertida sobre $15,8 \text{ mL}$ de etanol absoluto, o antissolvente, em um fluxo controlado de $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com o auxílio de uma bomba peristáltica.

A dispersão foi mantida a $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$ sob agitação constante durante 6 h . Após isso, foi seca em estufa a vácuo a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e triturada no gral e pistilo até a obtenção de um pó fino e homogêneo de coloração marrom escura, conforme representado na Figura 23.

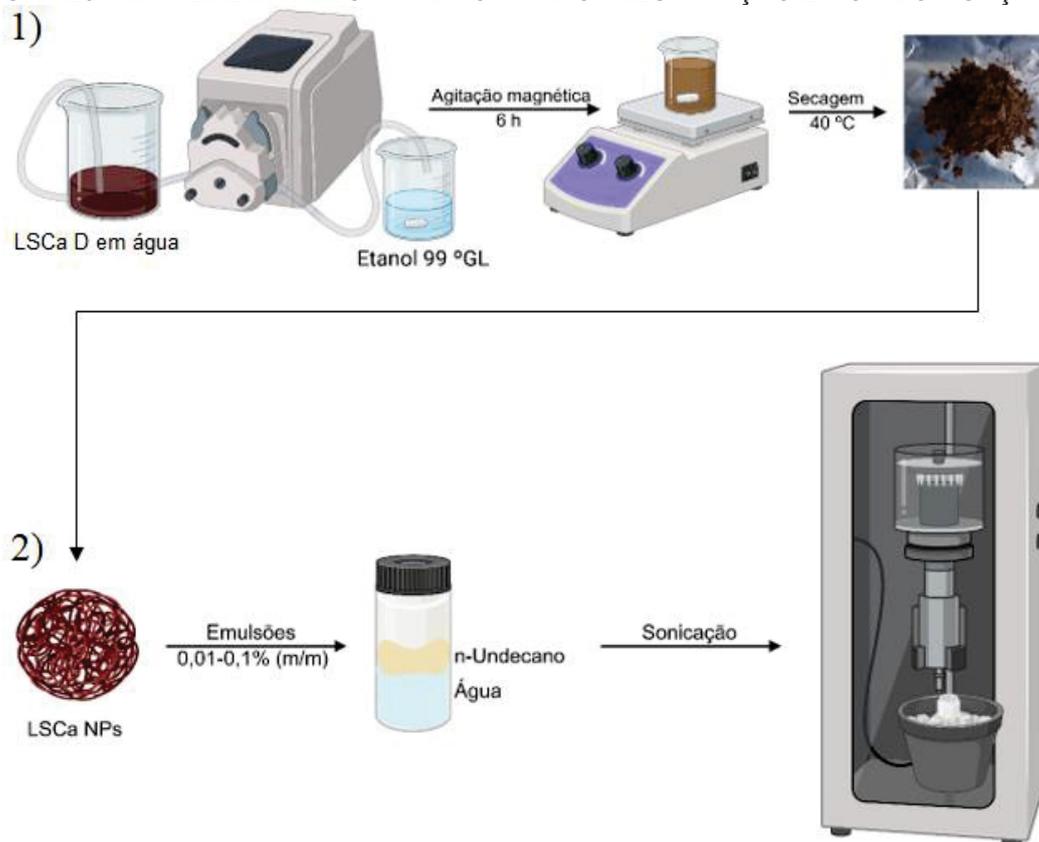
Um outro método utilizado foi a síntese *in situ* das nanoestruturas de lignossulfonato por sonicação (LSCa SON) durante o preparo das emulsões com concentrações de LSCa NPs entre $0,01$ e $0,1\%$ (m/m) dispersas na fase aquosa, seguindo as condições impostas para a emulsificação, que serão detalhadas na seção 3.7.

Também foi verificada a influência do tempo de sonicação sobre a formação e tamanho das nanoestruturas. Para isso, foram preparadas dispersões de LSCa D a $0,1 \text{ g L}^{-1}$ em $\text{KCl } 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Isso foi deixado sob agitação por 20 h .

As dispersões foram sonicadas em frascos dentro de um banho de gelo por 10 s , 20 s , 30 s , 40 s , 50 s , 60 s , 90 s e 120 s em um sistema de ultrassom de ponta VCX 750 (Sonics, Newtown, Estados Unidos) operando a 40% de amplitude, gerando as LSCa SON sob o codinome LSCa 10 s , LSCa 20 s , LSCa

30 s, LSCa 40 s, LSCa 50 s, LSCa 60 s, LSCa 90 s e LSCa 120 s, respectivamente, que foram comparadas à dispersão de LSCa D não sonicada (LSCa 0 s).

FIGURA 23 – SÍNTESE DAS LSCA NPS POR NANOPRECIPITAÇÃO E POR SONICAÇÃO



FONTE: O autor (2025).

Paralelamente, foi produzida uma dispersão de LSCa NPs $0,1 \text{ g L}^{-1}$ em KCl 5 mmol L^{-1} . Isso foi deixado sob agitação por 20 h. Na sequência, a dispersão de LSCa NPs foi sonicada por 60 s (LSCa NPs 60 s) nas mesmas condições já descritas, sendo comparada à dispersão de LSCa NPs não sonicada.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS

A caracterização das nanoestruturas de lignossulfonato foi conduzida com as LSCa NPs e LSCa SON. A fonte de partida a partir daqui é exclusivamente o LSCa D, utilizado na seção 3.4 para a síntese das nanoestruturas.

3.5.1 Diâmetro hidrodinâmico das nanoestruturas de lignossulfonato

O diâmetro hidrodinâmico aparente ($D_{h,app}$) das LSCa NPs e LSCa SON foi determinado por espalhamento de luz dinâmico (DLS) em um Zetasizer Nano ZS modelo ZEN3600 (Malvern PANalytical, Malvern, Inglaterra) com um laser de HeNe de baixa potência com $\lambda = 632,8$ nm operando a $12,8^\circ$.

Foram preparadas as dispersões de LSCa NPs e LSCa SON (LSCa 10 s, LSCa 20 s, LSCa 30 s, LSCa 40 s, LSCa 50 s e LSCa 60 s) a $0,1 \text{ g L}^{-1}$ em KCl 5 mmol L^{-1} . Essas dispersões foram mantidas sob agitação magnética e, a partir delas, preparou-se uma diluição para as análises de tamanho, chegando-se a uma concentração final de $0,05 \text{ g L}^{-1}$ em KCl 5 mmol L^{-1} . Essas dispersões diluídas foram transferidas para uma cubeta do modelo DTS0012 e a análise foi conduzida a 25°C em triplicata.

Pela janela de correlação das LSCa NPs e LSCa SON, que registra a difusão mais lenta ou mais rápida na forma de uma curva de decaimento, chegou-se ao coeficiente de difusão (D), que possui contribuição dos componentes translacional e rotacional. Assim, foi possível determinar o $D_{h,app}$ dessas nanoestruturas pela equação de Stokes-Einstein, descrita na Equação 17.

$$D_{h,app} = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 D} \quad (17)$$

Onde:

k_B = constante de Boltzmann = $1,380649 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$;

T = temperatura absoluta, em Kelvin (K);

η_0 = viscosidade do solvente, expressa em $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$;

D = coeficiente de difusão, expresso em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3.5.2 Potencial zeta das nanoestruturas de lignossulfonato

O potencial ζ das LSCa NPs e LSCa SON foi medido por mobilidade eletroforética (μ_E) em um Zetasizer Nano Series ZS ZEN3600 (Malvern

PANalytical, Malvern, Inglaterra) com um laser HeNe de baixa potência com λ de 632,8 nm. A mesma dispersão preparada para a análise de tamanho foi transferida para uma célula de fluxo do modelo DTS1070 e a análise foi conduzida a 25 °C em triplicata.

Paralelamente, também foi monitorado por potencial de fluxo em uma titulação de sal com as LSCa NPs a 0,01% (m/m) em um Stabino (Particle Metrix, Inning, Alemanha). Para isso, preparou-se uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, misturando-se 1,47 g NaCl em 250 mL água ultrapura.

Uma solução intermediária foi preparada com 5 mL de uma dispersão de LSCa NPs a 2 g L⁻¹ e completada com a solução mãe de NaCl 0,1 mol L⁻¹ até q.s.p. 100 mL em um balão volumétrico. A amostra foi preparada diluindo-se 1,5 mL da dispersão de LSCa NPs a 2 g L⁻¹ em 28,5 mL água ultrapura para se obter uma dispersão de LSCa NPs a 0,01% (m/m).

O equipamento foi previamente calibrado para o potencial de fluxo com uma dispersão de PVS 0,0025 N com -1.200 mV e para o ζ com uma suspensão de referência de alumina Microtrac com +50 mV.

A solução intermediária de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada como titulante da titulação com sal. Para isso, 10 mL da dispersão de LSCa NPs a 0,01% (m/m) medidos em balão volumétrico foram adicionados ao copo do equipamento Stabino de 10 mL com um pistão de 400 μ m. O volume de dispensação do titulante foi programado para 100 μ L a cada 15 segundos até que 10,2 mL fossem dispensados. A análise foi realizada em triplicata a 25 °C.

3.5.3 Concentração do número de partículas de lignossulfonato

A concentração do número de partículas de lignossulfonato (LSCa NPs e LSCa SON) e o D_h foram determinados em um NanoSight LM10 (NanoSight, Salisbúria, Inglaterra) acoplado a um microscópio óptico com uma câmera científica CMOS (sCMOS) modelo c11440-50b (Hamamatsu Photonics, Shizuoka, Japão). A essa configuração, está embutido um laser verde de 532 nm.

As dispersões foram preparadas e sonicadas de acordo com o descrito na seção 3.4. Para as dispersões de LSCa D, variou-se o tempo de sonicação

(30, 60, 90 e 120 s), enquanto que as dispersões de LSCa NPs foram sonicadas somente por 60 s.

É importante mencionar que a análise de rastreamento de nanopartículas (NTA) exige uma diluição que apresente uma concentração entre 10^7 e 10^9 partículas mL^{-1} para garantir a confiabilidade da contagem. Portanto, as dispersões a $0,1 \text{ g L}^{-1}$ foram diluídas com água purificada, resultando em dispersões a $0,05 \text{ g L}^{-1}$ em KCl $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Foi transferido 1 mL para uma seringa, que foi encaixada em uma bomba de seringa controlada por computador. A dispersão passou pela cânula que estava fixada na entrada da câmara de amostra. Essa câmara foi preenchida até o volume máximo (300 μL).

Após isso, procedeu-se à análise no modo de fluxo contínuo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob um fluxo de $50 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 60 s. As nanoestruturas que cruzaram o caminho do feixe emitiram a luz incidente, que foi coletada pela lente objetiva do microscópio com magnificação de 20x e reconhecida pela câmera científica. A câmera então capturou um vídeo das partículas em movimento browniano, permitindo que sua trajetória fosse monitorada em duas dimensões.

O software NTA 3.4 build 3.4.4 analisou uma grande quantidade de partículas individualmente e simultaneamente ao mesmo tempo. A análise partícula por partícula permitiu calcular o D_h de nanoestruturas pelo seu coeficiente de difusão por meio da equação de Stokes-Einstein, sendo a distribuição de tamanho representada em número com uma alta resolução dos picos graças ao algoritmo FTLA. Paralelamente, a contagem simultânea de partículas permitiu calcular a concentração das nanoestruturas por mililitro, já que o volume da câmara era conhecido. A análise foi realizada em duplicata.

3.5.4 Morfologia das nanoestruturas de lignossulfonato

As nanoestruturas de LSCa NPs e LSCa SON foram caracterizadas quanto à sua morfologia através de microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio de varredura por sonda Agilent 5500 N9410S (Keysight, Santa Rosa, Estados Unidos) no modo contato intermitente (*tapping*), utilizando um cantiléver NSC35/AIBS (MikroMasch, Watsonville, Estados Unidos) com constante elástica da mola de $7,5 \text{ N m}^{-1}$ e frequência de ressonância de 210 kHz.

No preparo das amostras, 100 μL da dispersão de LSCa NPs e LSCa SON a 0,03 g L^{-1} foram depositados em substratos de mica de muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{OH}_2$) recém-clivada (2 x 2 cm). Isso foi deixado em repouso por 60 s. Um filme da amostra de LSCa NPs ou LSCa SON foi formado por meio da técnica de *spin-coating* por 20 s a 1.200 rpm. As micras foram colocadas para secar em estufa a 40 °C por 2 h. Depois, foram posicionadas no porta-amostra sobre uma pastilha de silício previamente clivada e inseridas no microscópio.

Adicionalmente, em um teste paralelo, após uma síntese por nanoprecipitação, a dispersão de LSCa NPs foi centrifugada a 8.078 x g por 90 minutos. O sobrenadante foi coletado e diluído até se obter uma concentração de 0,03 g L^{-1} . Isso foi filtrado por uma membrana filtrante de 0,22 μm de diâmetro. Da dispersão resultante, 100 μL foram depositados na mica logo em seguida e procedeu-se com o preparo da amostra nas mesmas condições já descritas. As análises foram conduzidas a 21 °C. As imagens de topografia foram obtidas utilizando o software PicoView 14.4 e tratadas no software Gwyddion 2.52.

3.5.5 Citotoxicidade do lignossulfonato

A citotoxicidade do LSCa D e das LSCa NPs foi avaliada pelo ensaio de incorporação do corante vital vermelho neutro (NRA), um teste *in vitro*, e quantificada em termos de viabilidade celular em consonância com a ISO 10993-5:2009, que foi revisada em 2022 e mantém-se atualizada. Assim, a citotoxicidade é expressa como uma redução da absorção de vermelho neutro (VN), após a exposição ao tratamento investigado (ISO, 2009; Ates *et al.*, 2017).

Para isso, fibroblastos de camundongo da linhagem L929, mantidos a 37 °C e 5% de CO_2 no meio de Eagle modificado por Dulbecco (DMEM) suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB) inativado e uma solução de penicilina/estreptomicina a 100 UI.mL^{-1} (penicilina) e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (estreptomicina), foram semeados em uma placa de 96 poços na densidade de 1×10^4 células/poço, que foi incubada em estufa a 37°C e atmosfera de 5% de CO_2 por 24h para promover a adesão celular, formando uma monocamada semiconfluyente.

Em seguida, as células nos poços foram tratadas com LSCa D ou LSCa NPs dispersos em diferentes concentrações ($12,5 - 200 \mu\text{g mL}^{-1}$) em meio DMEM, utilizado como veículo, adicionando $100 \mu\text{L}$ das dispersões aos respectivos poços. A placa foi incubada em estufa nas mesmas condições de temperatura e CO_2 supracitadas por mais 24 h. Tanto o LSCa D como as LSCa NPs foram previamente esterilizadas por autoclave durante 30 min a $121 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finalizado o tratamento, o conteúdo líquido dos poços foi retirado e os mesmos foram lavados com uma solução tampão fosfato salina (PBS) pré-aquecida ($2 \times 200 \mu\text{L}$). Na sequência, em cada poço foi adicionado $100 \mu\text{L}$ da solução de vermelho neutro ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$). A placa foi incubada em estufa nas mesmas condições de temperatura e CO_2 supracitadas por mais 3 h. Após esse tempo, a solução de VN foi retirada. As células foram lavadas com PBS, e, em seguida, $100 \mu\text{L}$ de uma mistura contendo 50% de etanol e 1% de ácido acético foram adicionados.

A placa foi deixada sob agitação por cerca de 10 minutos; tempo necessário para que todo o vermelho neutro fosse extraído das células e uma solução homogênea fosse obtida. Finalmente, a absorbância foi lida em 540 nm em um leitor de placa Multiskan SkyHigh (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Estados Unidos) e a porcentagem de viabilidade celular relativa foi calculada utilizando como 100% a viabilidade das células sem tratamento, o controle. A citotoxicidade das células tratadas com LSCa D ou LSCa NPs foi determinada através da redução da viabilidade celular em relação ao controle. A análise foi realizada em duplicata.

3.6 PROPRIEDADES DE INTERFACE

3.6.1 Tensão interfacial

A tensão interfacial foi determinada com a gota na iminência da queda após 120 s de repouso pelo método da gota pendente, que leva em consideração o balanço entre a gravidade e as forças de superfície, em um tensiômetro óptico de ângulo de contato OCA 15 plus (DataPhysics, Filderstadt, Alemanha).

Para isso, foi preparada uma dispersão de LSCa D e de LSCa NPs a 180 mg mL^{-1} em NaN_3 $0,2 \text{ g L}^{-1}$. Isso foi deixado sob agitação por 20 h. Foi

realizada uma diluição seriada até chegar à $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$, sendo que a homogeneização foi realizada em vórtex por 20 s. As concentrações empregadas se encontravam na faixa de $0,01$ a 180 mg mL^{-1} distribuídas em 30 pontos experimentais: $0,01$; $0,015$; $0,025$; $0,0375$; $0,05$; $0,075$; $0,1$; $0,15$; $0,25$; $0,5$; $0,75$; $1,0$; $2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0$; $10,0$; $12,0$; $15,0$; $20,0$; $25,0$; $37,5$; $50,0$; $62,5$; $75,0$; $87,5$; $100,0$; $120,0$; $150,0$ e $180,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

Antes da determinação da tensão interfacial, foi necessário calibrar o tensiômetro. Isso foi realizado com uma placa de calibração própria da DataPhysics, que simula a tensão superficial de uma gota de água. O foco foi ajustado até se chegar ao valor esperado ($72,80 \pm 0,02 \text{ mN m}^{-1}$).

Uma cubeta com formato cúbico foi preenchida com a fase oleosa que seria utilizada na emulsão, n-undecano, e as dispersões em uma série de concentrações acima listadas foram carregadas em uma seringa Hamilton com capacidade para $500 \mu\text{L}$. O volume da gota, em microlitros, foi ajustado conforme necessário.

A gota foi dispensada a uma velocidade de $2 \mu\text{L s}^{-1}$. O LSCa D a 180 mg mL^{-1} também foi sonificado (LSCa SON) durante 60 s e comparado com as LSCa NPs e com o LSCa D sem ser sonificado. Anotou-se a tensão interfacial registrada após dois minutos do término da dispensação. As análises foram realizadas a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ em triplicata.

A densidade absoluta do n-undecano foi previamente determinada por picnometria com um picnômetro de volume nominal de 10 mL calibrado com água ultrapura para $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ($997,8 \text{ kg m}^{-3}$), encontrando-se uma densidade de $724,9 \text{ kg m}^{-3}$, que é igual à $0,7249 \text{ g mL}^{-1}$ (Rumble, 2023).

A partir dos dados de tensão interfacial, foi construída uma isoterma de adsorção de Gibbs, e o excesso interfacial (Γ_i) e a área interfacial por molécula (A_m) puderam ser determinados. Os dados foram processados no *software* SCA 20 versão 3.9.11. O Γ_i é dado pela Equação 18.

$$\Gamma_i = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) \quad (18)$$

Onde:

Γ_i = excesso interfacial, expresso em mol. m^{-2} ;

n = constante para surfactante não iônico ($n = 1$) e surfactante iônico ($n = 2$);

R = constante universal dos gases = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

γ = tensão interfacial, expressa em $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Para o lignossulfonato de cálcio, tratado como um surfactante aniônico, foi utilizado $n = 2$. Com o Γ_i , é possível obter a área ocupada da interface por uma molécula ou partícula do agente estabilizante pela Equação 19.

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_i N_A} \quad (19)$$

Onde:

A_m = área interfacial por molécula, expressa em Å^2 ;

N_A = número de Avogadro = $6,02214076 \times 10^{23}$ molécula. mol^{-1} .

3.6.2 Ângulo de contato trifásico

O ângulo de contato trifásico foi determinado pelo método da gota sésil em um tensiômetro óptico de ângulo de contato OCA 15 plus (DataPhysics, Filderstadt, Alemanha). Para isso, foram preparadas pastilhas contendo 100 mg de LSCa NPs com uma prensa hidráulica utilizando uma pressão de 10 toneladas sobre o material.

Antes da determinação do ângulo de contato, foi necessário calibrar o equipamento. Isso foi realizado com uma placa de calibração própria da DataPhysics. O foco foi ajustado até se chegar ao valor esperado ($60,00 \pm 0,07^\circ$).

Uma cubeta cúbica foi preenchida com n-undecano, e a seringa Hamilton com capacidade para 500 μL foi carregada com água purificada. A pastilha de LSCa NPs foi inserida com cuidado até a superfície da cubeta. O volume da gota utilizado foi de 2 μL . A evolução do ângulo de contato foi acompanhada em função do tempo, sendo o valor inicial considerado como o ângulo de contato das LSCa NPs. As análises foram realizadas a 21°C em quadruplicata. Os dados foram processados no *software* SCA 20 versão 3.9.11.

3.6.3 Simulação da energia de dessorção

Uma das maiores e principais diferenças entre surfactantes tradicionais e partículas está na energia de dessorção. A energia de dessorção reflete a energia necessária para deslocar a estrutura adsorvida na interface, que pode migrar para a fase contínua ou para a fase dispersa, e é dada pela seguinte equação fundamental já apresentada anteriormente:

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{12} (1 \pm \cos \theta)^2$$

Ao aplicar o módulo em $\cos \theta$, como demonstrado na Equação 20, é possível simplificar essa equação, não sendo mais necessário atribuir diretamente o sinal positivo ($\theta > 90^\circ$) ou negativo ($\theta < 90^\circ$) que precede o termo $\cos \theta$, o qual está relacionado à natureza hidrofóbica ou hidrofílica da partícula.

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{12} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (20)$$

Efetuada a razão dessa equação pela energia térmica ($k_B T$), determina-se a magnitude relativa da energia de dessorção. Com base no tamanho, na tensão interfacial e no ângulo de contato das LSCa NPs, é possível demonstrar isso em curvas.

3.7 PREPARO DAS EMULSÕES

As emulsões foram produzidas com frações volumétricas do óleo (Φ_o), o n-undecano, de 30 (0,3), 50 (0,5) e 70% (0,7). Para isso, foi necessário preparar uma solução de NaN_3 $0,2 \text{ g L}^{-1}$ em água purificada que serviu de base para diversos testes variando a concentração de LSCa NPs adicionada. As dispersões continham de 0,01% a 0,1% (m/m) LSCa NPs e foram mantidas sob agitação mecânica por 20 h.

As frações das fases aquosa e oleosa foram pesadas diretamente em um frasco de emulsão. Para a fase oleosa, tomou-se cuidado para dispensar

vagarosamente o n-undecano quando a massa estava próxima da fração a ser atingida. As frações foram calculadas considerando um volume final de 3,35 mL.

Em um recipiente com banho de gelo, prendeu-se o frasco em um suporte até que estivesse bem fixo. Procedeu-se com a sonicação, etapa onde ocorreu a formação da emulsão, em um sistema de ultrassom de ponta VCX 750 (Sonics, Newtown, Estados Unidos) com potência de 750 W e frequência de 20 kHz equipado com uma sonda modelo 630-0220 de 13 mm de diâmetro conectada a uma microsonda modelo 630-0418 de 3 mm de diâmetro com volume ótimo de trabalho de 1 a 15 mL operando a uma amplitude de vibração de 200 μm a 40% durante 60 s.

Dando sequência ao teste paralelo com as LSCa NPs da fração do sobrenadante, as emulsões foram produzidas com Φ_0 de 0,3 e 0,1% (m/m) LSCa NPs dessa fração. O preparo seguiu o mesmo procedimento realizado para as demais emulsões e a sonicação também foi operada a 40% de amplitude durante 60 s em um recipiente com banho de gelo.

3.8 ANÁLISE MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES

As emulsões foram produzidas com Φ_0 de 0,3. Para isso, foi necessário preparar uma solução de NaN_3 0,2 g L^{-1} em água purificada que serviu de base para um teste preliminar com diferentes amostras de lignossulfonato. As dispersões continham 0,1% (m/m) LSCa D, LSCa NPs ou LSCa NPs com NaCl 10 mmol L^{-1} .

As frações das fases aquosa e oleosa foram pesadas diretamente em um frasco de emulsão. A sonicação foi realizada conforme descrito na seção 3.7. Por fim, a avaliação foi realizada pelo acompanhamento macroscópico da separação de fases durante 28 dias.

A avaliação das emulsões subsequentes preparadas com LSCa NPs foi realizada pelo acompanhamento macroscópico da separação de fases. Para isso, fotos foram tiradas ao longo do tempo e, a partir delas, também foi possível estimar a Φ na emulsão.

As emulsões foram preparadas conforme descrito na seção 3.7 com as Φ_0 de 0,3 e 0,5. Foram testadas diferentes concentrações, produzindo emulsões contendo 0,01%, 0,025%, 0,05%, 0,075% e 0,1% (m/m) de LSCa NPs. Também

foram analisadas as emulsões contendo NaCl 10 mmol L⁻¹ preparadas pelo mesmo procedimento. As emulsões contendo 50% de óleo foram produzidas somente com 0,1% LSCa NPs na ausência de sal. As fotos foram processadas no Fiji (ImageJ2).

3.9 ANÁLISE MICROSCÓPICA DAS EMULSÕES

3.9.1 Efeito Pickering

A visualização do efeito Pickering se deu por microscopia confocal de fluorescência e varredura a laser (CLSM) em um sistema confocal multifóton A1R MP+ com um microscópio invertido Eclipse TiE (Nikon Instruments, Tóquio, Japão) com linhas de laser com comprimentos de onda fixos de excitação em 488 nm e 561 nm e filtros de emissão para os corantes fluorescentes. Os fluoróforos utilizados foram o isotiocianato de fluoresceína (FITC) com emissão em 525/50 nm e a rodamina B e o vermelho do Nilo em 595/50 nm.

Para a análise, as LSCa NPs foram coradas com rodamina B a 2 ppm, para que a presença das nanoestruturas na interface pudesse ser observada, e a fase aquosa foi corada com FITC a 2,5 ppm. A fase oleosa foi corada com vermelho do Nilo a 2 ppm em um experimento isolado.

As emulsões foram preparadas conforme descrito na seção 3.7 com uma Φ_o de 0,3. Foram testadas diferentes concentrações, produzindo emulsões contendo 0,01%, 0,015%, 0,020%, 0,025%, 0,05%, 0,075% e 0,1% (m/m) de LSCa NPs. Também foram analisadas as emulsões contendo NaCl 10 mmol L⁻¹ preparadas pelo mesmo procedimento. Os frascos com as emulsões foram protegidos contra a luz para se evitar a degradação dos fluoróforos suscetíveis ao fotobranqueamento, o que causaria a perda da fluorescência desejada.

Uma amostra das emulsões fluorescentes foi transferida para uma placa para cultura celular com fundo de vidro CELLview Dish de 35 mm de diâmetro (Greiner Bio-One, Frickenhausen, Alemanha) em quantidade suficiente para formar uma camada fina sobre o fundo. As emulsões foram analisadas 24 h após seu preparo. As imagens foram obtidas com magnificação de 60x da lente objetiva, ampliadas duas vezes no *software* NIS-Elements 4.20 e processadas no Fiji (ImageJ2).

3.9.2 Distribuição do tamanho de gotas e diâmetro médio da gotícula

A visualização das gotículas de óleo foi realizada por microscopia de campo claro em um microscópio de fluorescência Olympus BX51 (Evident, Tóquio, Japão) com uma câmera Olympus modelo DP72 integrada com resolução de 12 megapixels e utilizando o contraste de fase Ph3.

As emulsões foram preparadas conforme descrito na seção 3.7 com uma Φ_o de 0,3. Foram testadas diferentes concentrações, produzindo emulsões contendo 0,01%, 0,015%, 0,020%, 0,025%, 0,05%, 0,075% e 0,1% (m/m) de LSCa NPs. Também foram analisadas as emulsões contendo NaCl 10 mmol L⁻¹ preparadas pelo mesmo procedimento.

Para a análise, uma alíquota de 20 μ L das emulsões foi colocada sobre uma lâmina de vidro, diluída com 7 μ L de água purificada, homogeneizada, para que a alta concentração de gotículas não inviabilizasse a correta demarcação dos contornos, e as amostras foram expostas à fonte de luz proveniente da lâmpada de halogêneo. As lâminas foram observadas diretamente sem o emprego de lamínula. As emulsões foram analisadas 30 minutos após seu preparo. As imagens foram obtidas com magnificação de 20x da lente objetiva no *software* de captura Cell[^]F e processadas no Fiji (ImageJ2).

3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Em primeiro lugar, foi realizado um teste de normalidade de Shapiro-Wilk para definir se seriam conduzidos testes paramétricos ou não paramétricos. Os dados de tamanho das nanoestruturas, concentração do número de partículas e viabilidade celular foram submetidos à análise de variância (ANOVA) seguida de teste post-hoc de Dunnett para comparação, a fim de verificar as diferenças entre as amostras através da ferramenta Julius.AI. Para a Tabela 4, referente aos resultados da análise elementar e do teor de grupos funcionais, foi empregado um teste t de Student bicaudal para amostras independentes, utilizando a ferramenta Julius.AI. O nível de significância adotado foi de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTO DO FRACIONAMENTO DO LIGNOSSULFONATO

O fracionamento do LSCa B foi realizado através de uma etapa de centrifugação da dispersão em água com a formação de um sedimentado, representando uma perda de 6,29% atribuída a frações insolúveis, bem como à contaminação biológica do material, que é tratado como um resíduo pela indústria de papel e celulose.

Para remover compostos de baixa massa molar do lignossulfonato, além de carboidratos dissolvidos e sais, como o CaSO_4 , a diálise foi realizada. A diálise é crucial, pois as impurezas podem representar cerca de 50% da matéria seca do LSCa B recebido. O rendimento global após a secagem foi de 16,59%. O produto desse processamento passou a ser chamado de LSCa D (Anukam *et al.*, 2021).

4.1.1 Secagem por atomização

A secagem por atomização se mostrou uma técnica valiosa para o fracionamento do LSCa B por permitir que o volume relativamente grande contido nas membranas de diálise fosse seco rapidamente e um pó fino fosse obtido sem a necessidade de etapas adicionais.

No caso do lignossulfonato, há mais uma vantagem, que envolve a formação de agregados com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura pode levar à formação de agregados tanto na secagem por atomização como em estufa, que foram observados em ambos o LSCa D e LSCa NPs no decorrer das análises. Uma das principais diferenças está no tempo de exposição dos diferentes métodos.

A cinética de agregação em função da temperatura foi investigada recentemente para a lignina, observando-se que a polidispersão diminui com o aumento da temperatura (Yin, Y. *et al.*, 2024). Por ser um parâmetro crítico na agregação do lignossulfonato também, o seu ajuste é essencial especificamente para aplicações em que um maior controle sobre a monodispersão das

nanoestruturas seja mandatório, e isso precisa ser melhor explorado em um próximo trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.2.1 RMN e a descoberta da fonte do lignossulfonato

A análise foi conduzida a 70 °C para evitar a sobreposição do sinal da água residual presente na D₂O, que pode ser observado próximo a 4,5 ppm no espectro de RMN de ¹H, com os do carbono anomérico. Essa sobreposição iria ocorrer a 25 °C (El Nokab *et al.*, 2022; Speciale *et al.*, 2022).

Apesar do ajuste da homogeneidade do campo magnético, o espectro da técnica bidimensional HSQC do LSCa B, visualizado na Figura 24, apresentou resolução limitada pela complexidade da amostra, que também pode conter espécies derivadas de contaminação biológica, a que podem ser erroneamente atribuídas correlações sem a devida supressão de acoplamentos heteronucleares. Como mencionado anteriormente, há um elevado teor de impurezas no LSCa B, que contribui para a diminuição da intensidade dos sinais do lignossulfonato. Portanto, utilizou-se o espectro bidimensional do LSCa D, disposto na Figura 24B, para a análise.

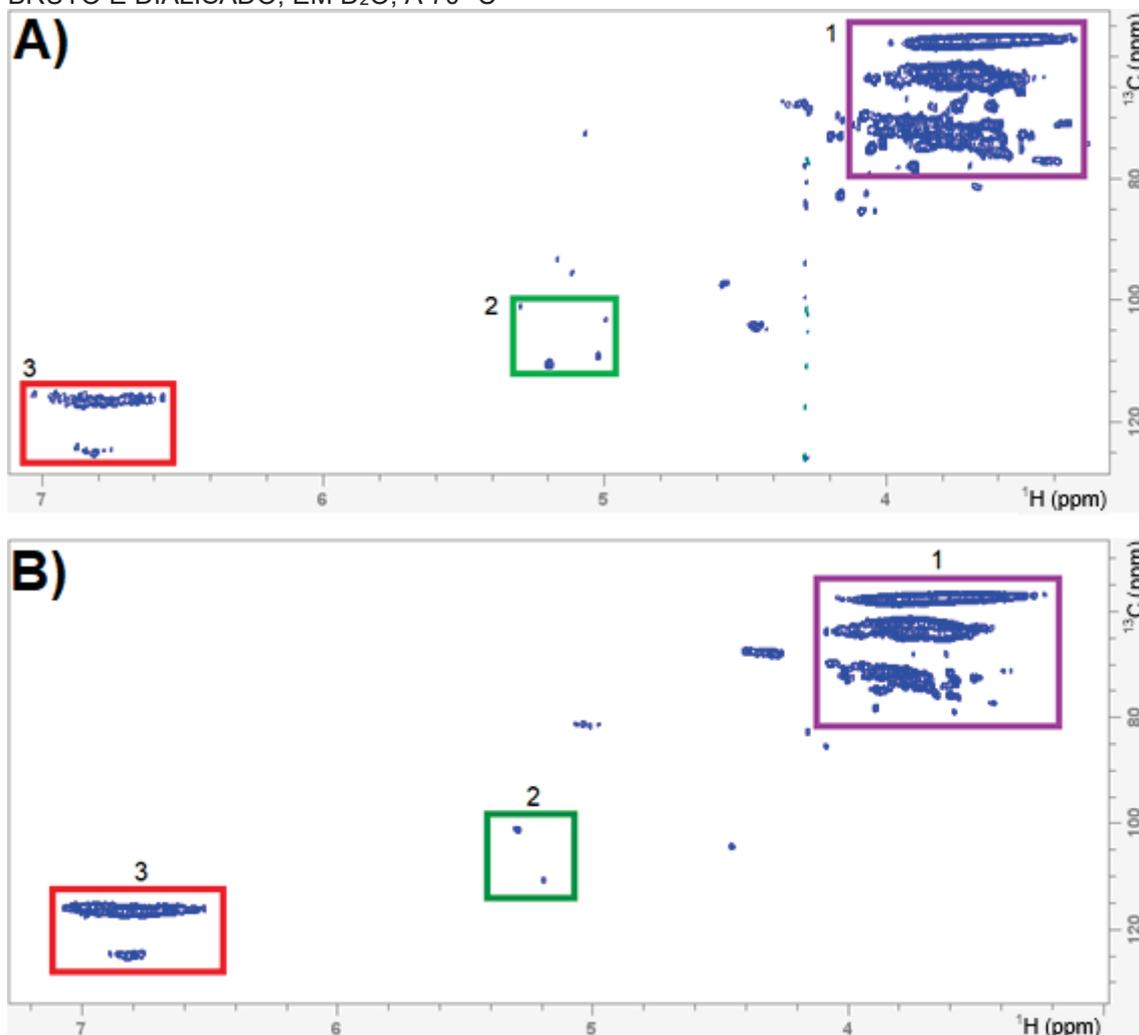
Os espectros do LSCa B e do LSCa D foram subdivididos em três regiões: região múltipla de assinalamentos variados, representada pelo número 1; região do carbono anomérico dos carboidratos, representada pelo número 2, e região do carbono do anel benzênico, representada pelo número 3.

A deslocalização dos elétrons e variações no ambiente químico provocam alterações na simetria da nuvem eletrônica dos átomos, o que influencia a polarizabilidade e tem impacto no momento dipolar magnético das ligações, afetando a exposição do hidrogênio ao campo magnético.

Nesse aspecto, a hibridização dos orbitais e a eletronegatividade do carbono são fatores fundamentais, pois quanto mais eletronegativo for o carbono, menor será o comprimento da ligação C–H, o que é refletido no aumento da acidez do hidrogênio. Essas mudanças são traduzidas no deslocamento químico, de modo que a correlação C–H pode ser atribuída

especificamente à posição em que cada carbono se encontra no anel benzênico (Lancashire, 2023; Rumble, 2023).

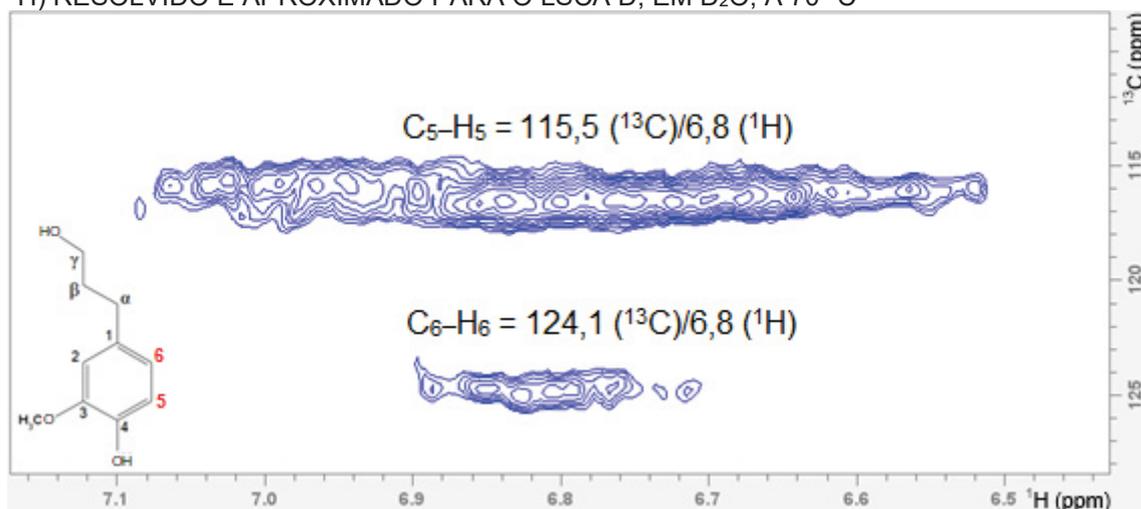
FIGURA 24 – ESPECTRO BIDIMENSIONAL HSQC (^{13}C - ^1H) RESOLVIDO E APROXIMADO PARA O MAPEAMENTO DO ESQUELETO HIDROCARBÔNICO DO LIGNOSSULFONATO BRUTO E DIALISADO, EM D_2O , A 70°C



LEGENDA: A) LSCa B = lignossulfonato bruto. B) LSCa D = lignossulfonato dialisado. 1 = região múltipla de assinalamentos variados; 2 = região do carbono anomérico dos carboidratos; 3 = região do carbono do anel benzênico. Deslocamentos químicos (δ) expressos em ppm. Correlações C–H demonstradas no espectro como contornos bidimensionais das linhas de ressonância. FONTE: O autor (2025).

Essas correlações estão sinalizadas na Figura 25. Dessa forma, uma observação mais detalhada das correlações na região do carbono do anel benzênico permitiu assinalar os deslocamentos químicos ao $\text{C}_5\text{-H}_5$ e $\text{C}_6\text{-H}_6$ da guaiacila. Por meio disso, conclui-se que o lignossulfonato tenha como origem madeiras moles provenientes de gimnospermas, como as coníferas.

FIGURA 25 – REGIÃO DO ANEL AROMÁTICO NO ESPECTRO BIDIMENSIONAL HSQC (^{13}C - ^1H) RESOLVIDO E APROXIMADO PARA O LSCA D, EM D_2O , A 70°C



LEGENDA: deslocamentos químicos (δ) expressos em ppm. Correlações C–H demonstradas no espectro como contornos bidimensionais das linhas de ressonância. FONTE: O autor (2025).

Além disso, a ciclização de monossacarídeos com a formação de um carbono anomérico ocorre a partir da carbonila do aldeído da cadeia aberta de aldoses. Diversos efeitos geram uma assinatura característica, que possibilita a identificação da região do carbono anomérico dos carboidratos (Fontana, C.; Widmalm, 2023).

Essa região apresentou um sinal pouco intenso no espectro do LSCa D, cuja correlação C–H pode ser encontrada na Tabela 3, levantando a hipótese de que os resíduos dissolvidos de açúcar tenham sido em boa parte eliminados durante a diálise.

Os contornos bidimensionais da região do carbono anomérico demarcados em 100,4 e 108,9 ppm no espectro de RMN de ^{13}C do LSCa D e acima de 5 ppm no espectro de RMN de ^1H do LSCa D sugerem a observação de aldofuranoses na forma livre e envolvidas em ligação glicosídica, respectivamente (Speciale *et al.*, 2022).

TABELA 3 – CORRELAÇÕES C–H DAS REGIÕES MÚLTIPLA, DO CARBONO ANOMÉRICO DE CARBOIDRATOS E DO CARBONO DO ANEL BENZÊNICO DO MAPA DE CONTORNOS BIDIMENSIONAIS NO ESPECTRO DE HSQC DO LSCA D EM D_2O , A 70°C

Região do mapa de contornos bidimensionais	δC (ppm)	δH (ppm)	Assinalamento dos sinais observados
Múltipla	56,6	3,7	C–H dos grupos metóxi
	62,9	3,8	$\text{C}_\gamma\text{--H}_\gamma$ da cadeia alquílica envolvida em ligação $\beta\text{-O-4}$ e sulfonatada no C_α

	71,7	3,8	Ressonância do C _α -H _α da cadeia alquílica da guaiacila
Carbono anomérico dos carboidratos			
	100,4	5,3	C-H do C ₁ de aldofuranoses
	108,9	5,2	C-H do C ₁ de aldofuranoses em ligação glicosídica
Carbono do anel benzênico			
	115,5	6,8	C ₅ -H ₅ da guaiacila
	124,1	6,8	C ₆ -H ₆ da guaiacila

LEGENDA: assinalamento dos sinais, expressos em deslocamento químico (δ), atribuído com base em Savy *et al.* (2018) e Speciale *et al.* (2022). FONTE: O autor (2025).

4.2.2 Grupos funcionais

Os resultados da análise elementar e os teores obtidos para os grupos funcionais estão sintetizados na Tabela 4. Vale mencionar que o teor de S encontrado na análise elementar pode ser correlacionado ao teor de SO_3^- presente nas amostras.

TABELA 4 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR E DOS GRUPOS FUNCIONAIS

Análise	LSCa B	LSCa D	Literatura	Referências
C (%)	29,37 ± 0,04	42,52 ± 0,04*	29-47	Brovko <i>et al.</i> (2021)
H (%)	4,66 ± 0,01	6,01 ± 0,04*	4,08-5,15	Lugovitskaya; Rogozhnikov (2024)
N (%)	4,09 ± 0,01	4,47 ± 0,02*	0,02-0,20	Köhnke <i>et al.</i> (2019)
O (%)	58,81 ± 0,33	46,11 ± 0,08*	37-54	Ruwoldt (2023)
S (%)	2,89 ± 0,01	0,91 ± 0,02*	2-10	Subramanian; Øye (2021)
SO_4^{2-} (%)	1,81 ± 0,24	2,80 ± 0,09*	0,67-2,34	Oveissi; Fatehi (2015)
OH_{ph} (mmol g ⁻¹)	0,84 ± 0,04	1,52 ± 0,20*	1,57-2,54	Musl <i>et al.</i> (2021)
COOH (%)	1,08 ± 0,03	0,88 ± 0,05*	0,54-3,00	Petit-Conil <i>et al.</i> (2017)

LEGENDA: * Todos os parâmetros analisados apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras LSCa B e LSCa D ($p < 0,05$). FONTE: O autor (2025).

O teor de OH_{ph} estar abaixo do esperado pode estar associado ao consumo das hidroxilas por reações de condensação durante a repolimerização do lignossulfonato, devido ao tempo prolongado da polpação. Vale destacar que

a diálise parece ter removido os fragmentos de massa molar menor, diminuindo proporcionalmente o teor de grupos funcionais, incluindo o SO_3^- .

Durante a análise, o meio alcalino promove a ionização das OH_{ph} , provocando a sua conjugação. Há alteração da disposição eletrônica nos orbitais moleculares, levando a uma modificação na banda de absorção com um deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) para comprimentos de onda maiores, um deslocamento batocrômico acompanhado de um aumento da absorbância, também chamado de efeito hiperacrômico (Fleming; Williams, 2019).

Além disso, a contradição observada com o aumento do teor de OH_{ph} e SO_4^{2-} no LSCa D tem relação com o método empregado, sendo ambos determinados por espectrofotometria UV-Vis. A presença de estruturas dentro do domínio coloidal, como os agregados, introduz um erro conhecido como erro de espalhamento, em que essas partículas espalham a radiação do feixe de luz incidente em diferentes direções que não a do percurso original da fonte de radiação até o monocromador. Parte não é capturada, o que acarreta na atenuação da radiação transmitida, de modo que a relação entre a transmitância e a absorbância se torna não linear e culmina em valores erroneamente mais elevados de absorbância (Basalla; Kendrick, 2023).

Por fim, sabe-se que a formação de agregados está relacionada com a hidrofobicidade do lignossulfonato. Sendo assim, uma menor quantidade de grupos sulfonato eleva a hidrofobicidade, que, por sua vez, induz a autoassociação.

4.2.2.1 ATR-FTIR

A identificação das bandas de absorção do LSCa B, LSCa D e LSCa NPs com suas respectivas atribuições estão assinaladas na Tabela 5. A visão geral do espectro no infravermelho condiz com os dados previamente obtidos da HSQC ao revelar detalhes adicionais da estrutura.

Os espectros do LSCa B e LSCa D, dispostos na Figura 26, foram comparados ao espectro das LSCa NPs para verificar se a nanoprecipitação induziu mudanças na estrutura do lignossulfonato.

TABELA 5 – BANDAS DE ABSORÇÃO IDENTIFICADAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E SUAS ATRIBUIÇÕES

Literatura	Ligação	Atribuição
3310 cm^{-1}	O–H	Estiramento de OH livres e de compostos fenólicos
2930 cm^{-1}	C–H	Estiramento assimétrico de $-\text{CH}_2$ da cadeia lateral
2844 cm^{-1}	C–H	Estiramento simétrico de $-\text{CH}_2$ da cadeia lateral
1760 cm^{-1}	C=O	Estiramento de C=O de grupos carboxila da cadeia lateral
1600 cm^{-1}	C=C	Estiramento de C=C do anel benzênico
1510 cm^{-1}	C–C	Estiramento de C–C do anel benzênico
1457 cm^{-1}	C–H	Deformação simétrica no plano de C–H de grupos O- CH_3
1424 cm^{-1}	C–H	Dobramento angular de C–H do anel benzênico
1215 cm^{-1}	C–O–C	Estiramento de C–O da OH_{ph} da guaiacila
1080 cm^{-1}	S–O	Estiramento de S–O de grupos sulfonato
1030 cm^{-1}	C–O	Estiramento de C–O de grupos O- CH_3
824 cm^{-1}	C–H	C–H fora do plano nas posições 2, 4 e 6 da guaiacila
635 cm^{-1}	C–S	Dobramento angular de C–S de grupos sulfonato
428 cm^{-1}	C–C	Deformação fora do plano de C–C do anel benzênico

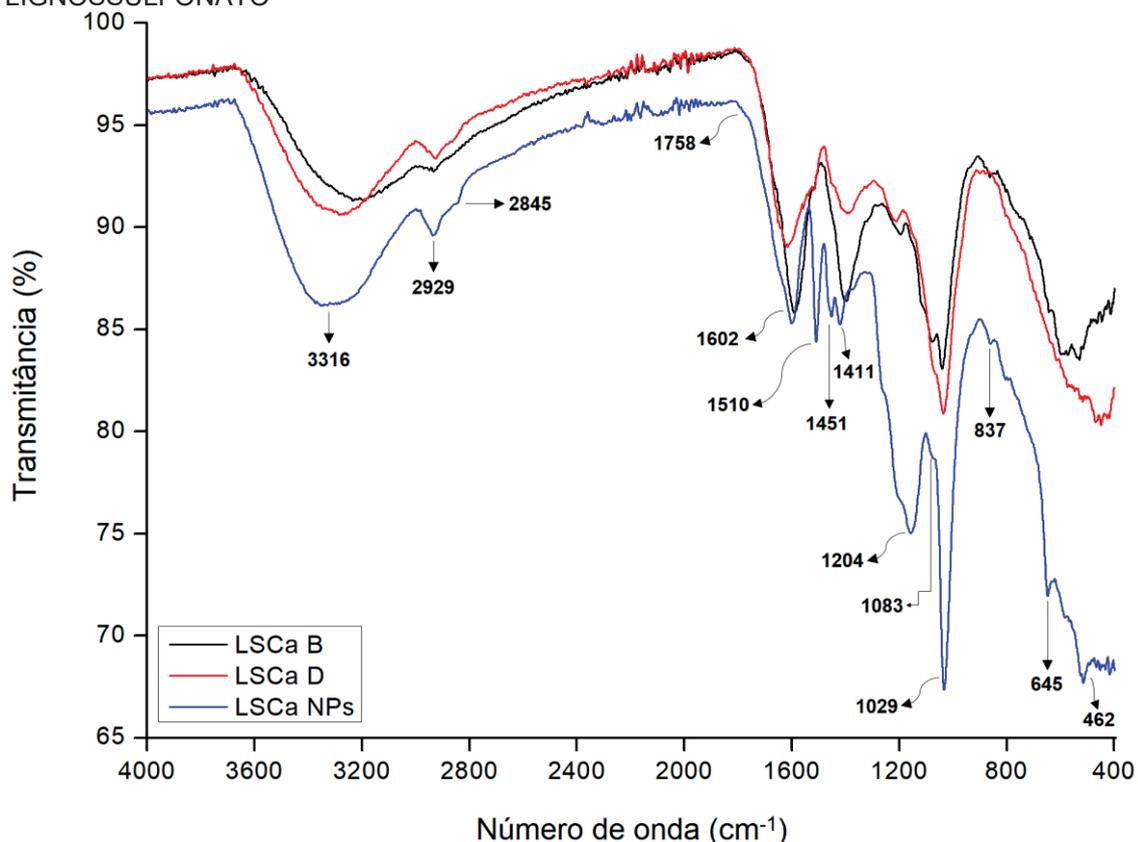
LEGENDA: atribuições assinaladas em conformidade com Shi *et al.* (2019); Trejo-Cáceres; Sánchez; Martín-Alfonso (2023); Yusuf (2023) e Syahidah *et al.* (2025). LSCa NPs = nanoestruturas de lignossulfonato sintetizadas por nanoprecipitação. FONTE: O autor (2025).

O padrão se manteve semelhante para o LSCa B e o LSCa D com uma melhor separação das bandas no caso das LSCa NPs. Em geral, as bandas mostraram-se bem sutis nos espectros do LSCa B e do LSCa D. Por outro lado, estas se mostraram mais intensas no espectro das LSCa NPs, exceto pelas bandas em 1602 cm^{-1} , 837 cm^{-1} e a próxima de 1411 cm^{-1} no espectro do LSCa B.

Essa última encontra-se entre 1500 e 1400 cm^{-1} e pode ser fruto da sobreposição de bandas com uma maior participação da banda em 1510 cm^{-1} deslocada para frequências menores, indicando a internalização dos grupos funcionais com a predominância de cadeias compactas, já que as bandas localizadas em 1602 , 1510 cm^{-1} e 1411 cm^{-1} são referentes a ligações do anel benzênico e a banda em 837 cm^{-1} representa a ligação C–H fora do plano nas posições 2, 4 e 6 do anel.

Dessa forma, a diferença perceptível no espectro das LSCa NPs pode representar o primeiro indício da formação de agregados hidrofílicos com uma maior exposição de grupos funcionais na sua superfície.

FIGURA 26 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO



LEGENDA: LSCa B = lignossulfonato bruto. LSCa D = lignossulfonato dialisado. LSCa NPs = nanoestruturas de lignossulfonato sintetizadas por nanoprecipitação. FONTE: O autor (2025).

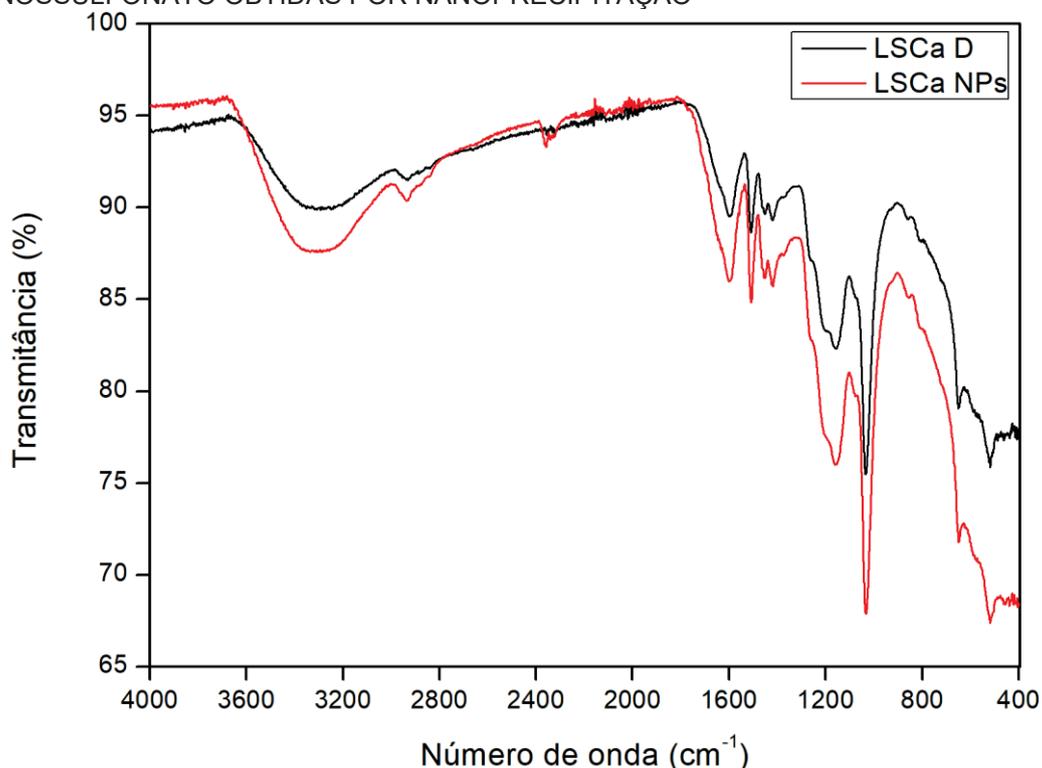
Na região de frequências maiores (4000 – 1801 cm⁻¹), tem-se um vislumbre da estrutura que remonta a indícios de um fenol e da presença de uma cadeia lateral. Na região da impressão digital (1800 – 400 cm⁻¹), detalhes da estrutura podem ser obtidos. Em especial, as bandas localizadas em 1083 e 645 cm⁻¹ são decorrentes das vibrações de estiramento e deformação das ligações S–O e C–S dos grupos sulfonato presentes na cadeia lateral alquílica do lignossulfonato e a banda localizada em 1204 cm⁻¹ corresponde à C–O da OH_{ph} da guaiacila envolvida principalmente em ligação β-O-4.

Enquanto o lignossulfonato está em um meio aquoso, o ácido carboxílico presente nessa mesma cadeia lateral pode interagir com os íons Ca²⁺ por meio de ligações iônicas, gerando ionômeros. Esse processo é conhecido como gelificação ionotrópica e se repete até levar à formação de uma rede tridimensional polimérica. Essa pode ser parcialmente a razão da banda pouco intensa da C=O em 1.758 cm⁻¹ (Tanzi; Farè; Candiani, 2019).

Isso sugere a manutenção parcial de cadeias laterais não sulfonatadas, o que já foi descrito na literatura para o lignossulfonato, e parece estar relacionado à conjugação com a carbonila, que modifica as vibrações de estiramento para frequências menores, ou seja, reduz o número de onda. Ao mesmo tempo, essa conjugação não se manifesta na fração de cadeias laterais sulfonatadas, provocando o alargamento da banda observado nessa região do espectro (McMurry, 2023; Lugovitskaya; Rogozhnikov, 2024).

As lascas de LSCa D presas na parede do ciclone também foram comparadas às LSCa NPs. Ambos os espectros apresentaram o mesmo padrão na região da impressão digital, conforme pode ser visto na Figura 27. Apesar disso, foi visualizada uma menor intensidade das bandas no espectro do LSCa D. Alterações na intensidade das bandas também foram verificadas para o lignossulfonato por outros autores, sendo atribuídas aos tratamentos realizados (Jose *et al.*, 2022; Agrize *et al.*, 2023).

FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO LIGNOSSULFONATO DIALISADO RETIDO NO CICLONE E DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OBTIDAS POR NANOPRECIPITAÇÃO



LEGENDA: LSCa D = lignossulfonato dialisado. LSCa NPs = nanoestruturas de lignossulfonato sintetizadas por nanoprecipitação. FONTE: O autor (2025).

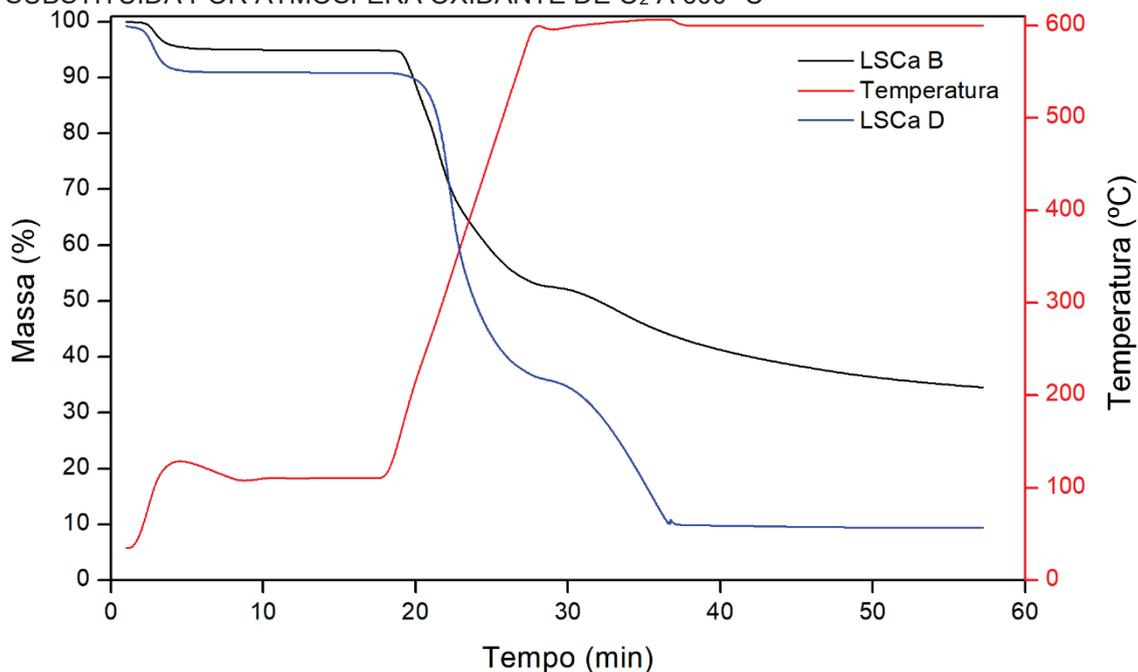
O padrão similar é um achado interessante que se alinha à observação da dependência da temperatura do lignossulfonato, que foi apresentada na seção 2.7, e pode estar relacionado a mudanças conformacionais. Isso indica que o LSCa possui uma temperatura consoluta inferior (LCST), o que induz a hidrofobização das cadeias acima dessa temperatura, favorecendo a formação de agregados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA

4.3.1 Análise termogravimétrica e a determinação do teor de umidade e cinzas

O lignossulfonato é degradado por pirólise em uma atmosfera inerte. Quando essa é substituída por uma atmosfera oxidante, o lignossulfonato passa a sofrer oxidação além da pirólise, gerando gases que sofrem combustão. E isso acelera a perda de massa. O objetivo era acompanhar a curva de degradação térmica sem nenhuma interferência. E é por esse motivo que a introdução de uma atmosfera oxidante de O_2 só ocorreu a $600\text{ }^\circ\text{C}$ nas amostras de LSCa B e LSCa D, como pode ser visto na Figura 28.

FIGURA 28 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA INERTE DE N_2 SUBSTITUÍDA POR ATMOSFERA OXIDANTE DE O_2 A $600\text{ }^\circ\text{C}$



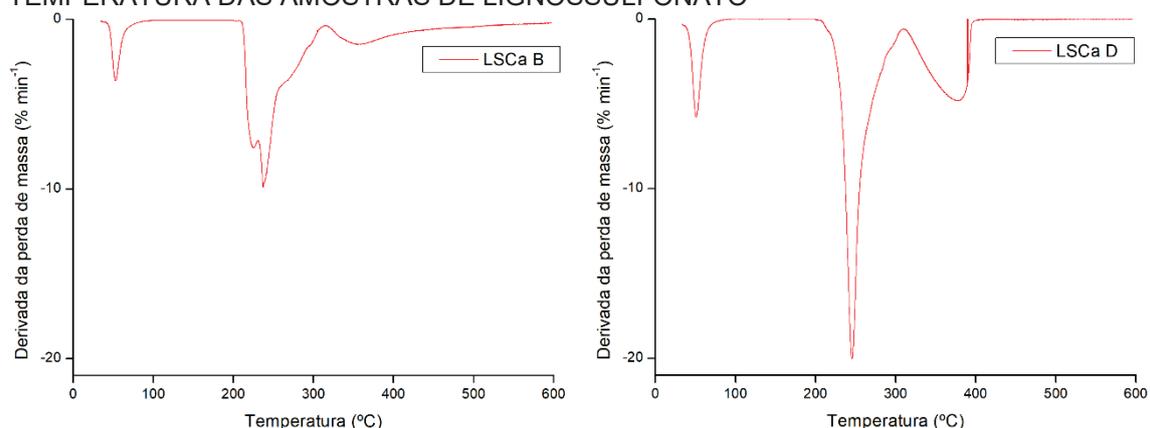
LEGENDA: LSCa B = lignossulfonato bruto. LSCa D = lignossulfonato dialisado. FONTE: O autor (2025).

Houve uma pequena perda de massa inicial por evaporação relacionada à umidade de 2,6% (LSCa B) e 5,3% (LSCa D), que iniciou em 104 °C para o LSCa B e 97 °C para o LSCa D e se mostrou estável até 210 °C, garantindo que o aquecimento da amostra em etapas posteriores não irá degradar o lignossulfonato.

Em seguida, verificou-se uma perda de massa majoritária entre 220 °C e 277 °C para o LSCa B e 328 °C para o LSCa D, constituindo a sua temperatura de degradação térmica máxima (T_{peak}). No caso do LSCa B, o evento térmico de maior intensidade foi detectado em 277 °C, sendo o pico correspondente evidenciado por DTG pela derivada da curva de perda de massa em função da temperatura disposta na Figura 29. Por fim, a perda de massa a 600 °C, que sucedeu a mudança de atmosfera, está relacionada com a oxidação e combustão do lignossulfonato.

A T_{peak} está atrelada à velocidade de degradação máxima do material durante os eventos de degradação. O número de eventos e a temperatura em que se manifestam dependem, dentre outros parâmetros, de fatores estruturais e conformacionais. Quanto ao teor de cinzas, este foi determinado a 600 °C após o término da rampa de aquecimento, sendo de 35% para o LSCa B e 11% para o LSCa D.

FIGURA 29 – DERIVADA DA CURVA DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO



LEGENDA: LSCa B = lignossulfonato bruto. LSCa D = lignossulfonato dialisado. FONTE: O autor (2025).

A degradação térmica do lignossulfonato envolve um mecanismo sequencial, em que inicialmente as cadeias laterais são clivadas, formando

compostos de baixa massa molar, a que se segue a ruptura dos anéis benzênicos, liberando gás metano (CH_4). Vale mencionar que, em temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, a perda de massa pode estar associada à liberação tanto de SO_2 como do fenol resultante da quebra de ligações (Balasubramanian, 2018; Köhnke, 2019; Lizundia *et al.*, 2020).

4.3.2 Determinação da massa molar do lignossulfonato

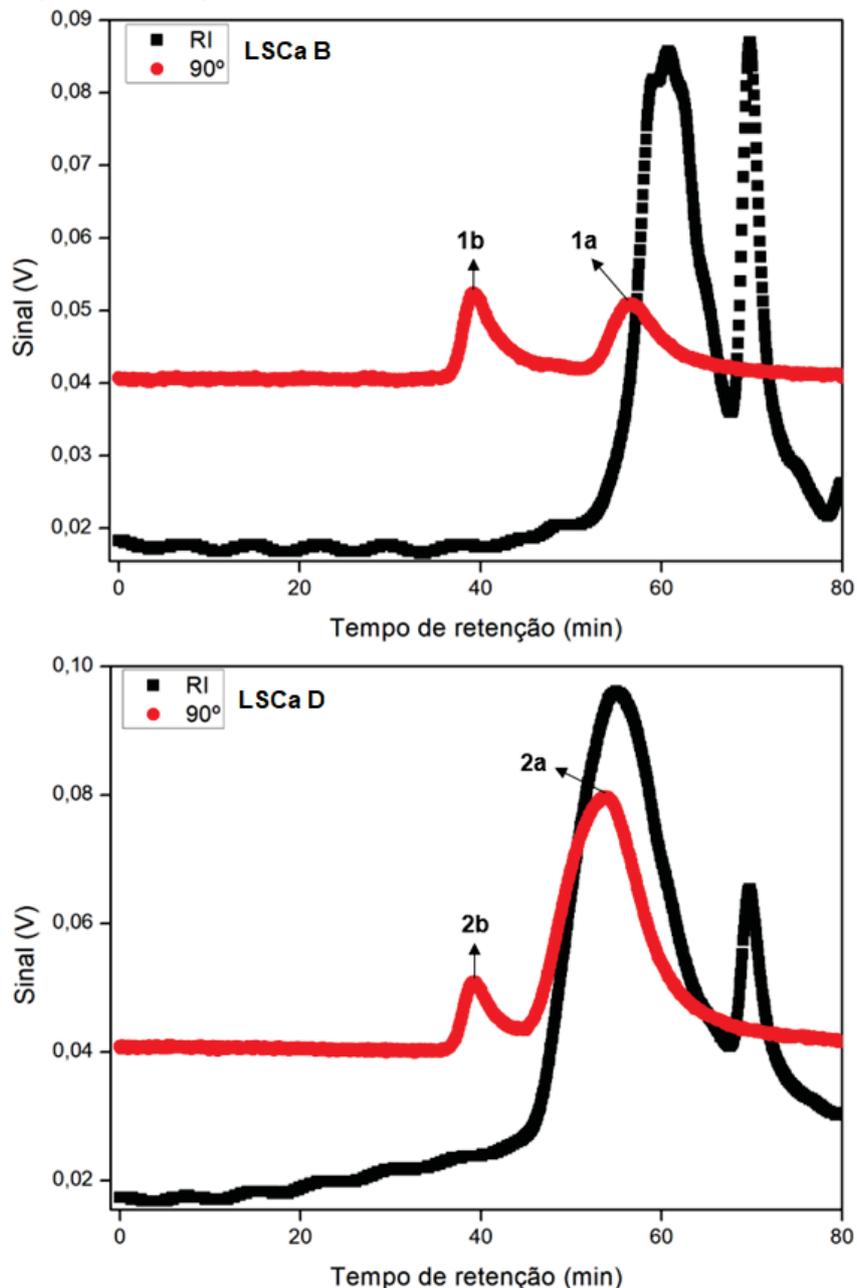
Para a otimização do experimento, foi utilizada uma concentração relativamente baixa do LSCa B ou do LSCa D e foi elencado um dn/dc na literatura com uma fase móvel mais próxima à empregada, já que a mudança de solvente impacta o RI. O LSCa B apresentou dois picos na Figura 30 (Clobes; Kozliak; Kubátová, 2024).

Não foi possível determinar exatamente o R_g do LSCa B ou do LSCa D por SLS por causa da elevada dispersão em uma distribuição bimodal encontrada nas amostras; característica da heterogeneidade do lignossulfonato com reflexo na agregação. Idealmente, o R_g deve ser determinado em uma amostra monodispersa em um solvente theta, para que a medida do parâmetro reflita a real extensão das cadeias para uma posterior comparação com um bom ou mau solvente em termos de qualidade termodinâmica, se necessário.

Uma alternativa cogitada para solucionar esse problema futuramente é separar as diferentes populações presentes nas amostras de LSCa B ou LSCa D em frações por solubilidade e analisar individualmente cada uma delas, já que o R_g pode ser determinado por SLS, SAXS ou espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS), sendo calculado por uma simplificação do gráfico de Zimm, o gráfico de Guinier, que relaciona Kc/R_θ em função do ângulo ($\text{sen}^2(\theta/2)$).

O R_g é um parâmetro importante, que pode ser utilizado para auxiliar na identificação de alterações estruturais no polímero, como mudanças conformacionais, a compactação e o enovelamento de cadeias e para distinguir a maior flexibilidade ou rigidez de redes poliméricas (Glatter, 2018; Dekker *et al.*, 2020).

FIGURA 30 – PERFIL DE ELUIÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO BRUTO (LSCa B) E LIGNOSSULFONATO DIALISADO (LSCa D) EM UM SISTEMA DE CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO



LEGENDA: RI = detector de índice de refração. 90° = detector de MALLS a 90°. LSCa B = lignossulfonato bruto. LSCa D = lignossulfonato dialisado. FONTE: O autor (2025).

No LSCa B, o pico 1a possui uma massa molar de $59.270 \text{ g mol}^{-1}$ e uma relação M_w/M_n , dada pela razão entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica, de $\bar{D} = 2,43$, que traduz em números a distribuição de massa molar representada graficamente. Enquanto isso, o pico 1b possui uma massa molar de $300.500 \text{ g mol}^{-1}$ e uma relação M_w/M_n de 3,85. A recuperação total da amostra do sistema cromatográfico foi de 39,3%.

Os fragmentos de massa molar acima de $40.000 \text{ g mol}^{-1}$, maiores que os encontrados normalmente em madeiras duras, indicam que a fonte da madeira seja de coníferas, corroborando os resultados da ATR-FTIR e RMN (Lugovitskaya; Rogozhnikov; Mamyachenkov, 2025).

O LSCa D também apresentou dois picos. O pico 2a possui uma massa molar de $202.200 \text{ g mol}^{-1}$ e uma relação M_w/M_n de 1,28. Por outro lado, o pico 2b possui uma massa molar de $1.894.000 \text{ g mol}^{-1}$ e uma relação M_w/M_n de 14,05. A recuperação total da amostra do sistema cromatográfico foi de 55,7%.

A baixa recuperação indica que o lignossulfonato, principalmente na forma de aglomerados, ficou retido na membrana do filtro, reforçando a hipótese de que a aglomeração ocorra em tempo real a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a eluição, já que a contribuição mássica do pico de massa molar maior quantificada na recuperação é ínfima.

É sabido que a lignina e seus derivados são autofluorescentes. Essa fluorescência se estende por uma ampla faixa do espectro da luz visível e coincide com a região de comprimento de onda normalmente adotada pelo laser dos equipamentos ($633\text{-}690 \text{ nm}$), ainda que seja mais intensa em λ menores. Há trabalhos que efetivamente demonstram a superestimação da massa molar em decorrência dessa fluorescência (Zinovyev *et al.*, 2018; Pittman *et al.*, 2022).

O cromatógrafo de filtração em gel utilizado para essa análise estava equipado com um MALLS que possui filtros de fluorescência de barreira com uma banda estreita de 10 nm para a passagem da luz espalhada para o fotodetector, além de que o lignossulfonato possui menos grupos fluorescentes que a lignina kraft (Zinovyev *et al.*, 2018). Assim, a influência da fluorescência pode ser minimizada substancialmente. A explicação para as massas molares elevadas no LSCa B parece estar na maior propensão a reações de condensação durante o processo de polpação em condições ácidas (Chambon *et al.*, 2020; Santi *et al.*, 2021).

A reação de condensação transcorre entre o cátion benzílico, C_α da cadeia lateral alquílica, e outro anel benzênico exatamente no C_6 . Assim, tem-se uma reação de substituição eletrofílica aromática orientada à posição meta. Como consequência, isso pode acabar impedindo a sulfonação de ocorrer, já que essa também se processa preferencialmente no C_α (Matsushita, 2015; Tang *et al.*, 2023).

O pico de massa molar maior pode ser correlacionado à agregação de cadeias de lignossulfonato. Isso explica a alta dispersão encontrada pela relação M_w/M_n . Essa foi especialmente elevada na amostra dialisada no pico 2b.

Apesar da diálise ter eliminado fragmentos de massa molar menores que $14.000 \text{ g mol}^{-1}$, ainda há uma fração apreciável de fragmentos maiores, que são mais hidrofóbicos, o que explica não só a maior recuperação do LSCa D no pico 2a em relação ao observado no LSCa B, mas também a massa molar ter aumentado consideravelmente no pico 2b.

Esse aumento drástico pode indicar a formação de agregados lamelares do tipo J. Diferente dos agregados comuns, os agregados do tipo J são formados pela superposição altamente ordenada de cadeias, o que torna a sua estrutura menos flexível. O aumento na rigidez das cadeias aliada a mudanças no momento dipolar de transição (TDM) contribuem para a manifestação do fenômeno de superradiância do feixe de luz laser, o que faz com que a intensidade da radiação emitida seja maior em uma determinada faixa de comprimentos de onda (Li *et al.*, 2021; Marangi *et al.*, 2024).

4.4 NANOPRECIPITAÇÃO E A FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS

A síntese de nanoestruturas da lignina e seus derivados pode ser efetuada por diversas técnicas, incluindo antissolvente supercrítico (SAS), atomização, eletrofiação, polimerização, precipitação ácida, nanoprecipitação e sonicação, sendo que as duas últimas foram as escolhidas (Kim *et al.*, 2024).

A agregação do lignossulfonato depende de vários parâmetros que podem alterar a qualidade termodinâmica do solvente, como temperatura, pH, força iônica e solubilidade. Nesse cenário, a nanoprecipitação se mostrou uma opção interessante por se tratar de uma técnica simples e com boa reprodutibilidade, além de permitir a síntese de nanoestruturas por um método mais verde usando apenas água e etanol (Rivas *et al.*, 2017).

Ao ser adicionado, o etanol, que funciona como antissolvente para o lignossulfonato, causa um impacto na qualidade termodinâmica do solvente, de modo a reduzi-la. Assim, a incompatibilidade termodinâmica compele as cadeias de lignossulfonato a interagirem preferencialmente entre si, levando à formação das nanoestruturas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS

4.5.1 Tamanho e potencial zeta das nanoestruturas de lignossulfonato

No DLS, o componente elétrico da radiação eletromagnética interage com a matéria, criando-se uma polarização na molécula com a formação de um dipolo. Quando a molécula relaxa, ocorre a emissão de um fóton no mesmo comprimento de onda da luz incidente. O fotodetector captura as flutuações na intensidade de luz espalhada e envia esse sinal ao correlator, que vai ler isso e transformar em um gráfico da função de correlação de segunda ordem da intensidade de luz espalhada (g_2) em função da taxa de decaimento (Γ) ou tempo de relaxação (τ) (Pereira *et al.*, 2022).

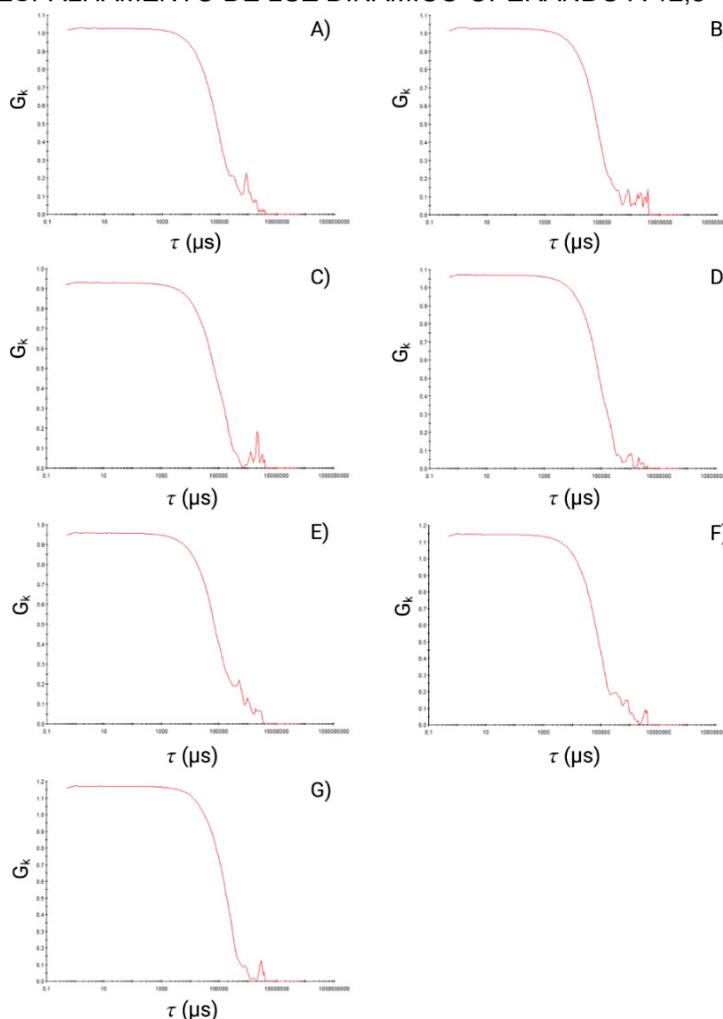
As análises de tamanho e potencial ζ foram conduzidas em KCl 5 mmol L⁻¹, porque um meio de baixa condutividade como a água purificada provoca a expansão da dupla camada elétrica ao redor da nanoestrutura. Esse aumento na espessura causa um impacto na difusão da partícula, tornando-a mais lenta, o que leva a uma superestimação do tamanho de cerca de 15% em água deionizada. A norma ISO 22412:2025 recomenda a presença de força iônica no meio, desde que ela não afete a estabilidade das amostras, sugerindo o emprego de NaCl 10 mmol L⁻¹ para análises de DLS, mas concentrações mais baixas de sal já produzem o efeito esperado (ISO, 2025).

A confiabilidade do resultado está atrelada à análise em um regime diluído e, de preferência, em um solvente theta, evitando a expansão ou contração das cadeias. Em concentrações elevadas de lignossulfonato, a dispersão analisada assumiria uma cor marrom-avermelhada característica, o espalhamento múltiplo poderia ocorrer e interações polímero-polímero seriam favorecidas, em vez de interações polímero-solvente, restringindo o movimento browniano das nanoestruturas, o que afetaria diretamente o coeficiente de difusão acessado pela técnica.

A diluição adequada para as dispersões de LSCa NPs ou LSCa SON, cujos correlogramas estão apresentados na Figura 31, foi determinada empiricamente. A absorbância de uma dispersão de LSCa D a 0,05 g L⁻¹ foi averiguada previamente e verificou-se que apresentava transmitância superior a

90%, bem como a quantidade de fótons espalhados que chegam ao fotodetector, expressa em quilocontagens por segundo (kcps), se encontrava na faixa de 80 a 100 kcps. Assim, concluiu-se que as amostras, estavam aptas para análise por DLS, não sendo necessário diluir as dispersões de LSCa NPs ou LSCa SON acima disso. As mesmas amostras foram utilizadas para a determinação do potencial ζ .

FIGURA 31 – CORRELOGRAMAS DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OBTIDOS POR ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO OPERANDO A 12,8° E 25 °C



LEGENDA: G_k = coeficiente de correlação. τ = tempo de relaxação, expresso em microssegundos (μs). A) LSCa 10 s; B) LSCa 20 s; C) LSCa 30 s; D) LSCa 40 s; E) LSCa 50 s; F) LSCa 60 s; G) LSCa NPs. LSCa 10 s a LSCa 60 s = LSCa D sonicado de 10 a 60 segundos. FONTE: O autor (2025).

A abrupta perda de correlação na curva de decaimento é o que se espera de uma amostra monodispersa. Nos correlogramas, a inclinação menos acentuada da curva de decaimento, que se mostrou mais alargada que o normal, é um indicativo da elevada polidispersão das nanoestruturas.

Além disso, o platô inferior, que não toca o eixo da abcissa, sugere a presença de aglomerados. Ademais, durante a análise as contagens dispararam arbitrariamente para 300-400 kcps. Esse comportamento anômalo se repetia algumas vezes em diferentes replicatas, o que reforça a presença de agregados lamelares do tipo J.

Esses agregados não são facilmente identificáveis, já que a única forma efetiva de os reconhecer é através do deslocamento batocrômico característico que ocasionam nos espectros UV e de fluorescência. No entanto, sua ocorrência já foi relatada para o lignossulfonato em outros estudos (Qian *et al.*, 2015; Heo *et al.*, 2022).

Com base na distribuição de tamanho das nanoestruturas de lignossulfonato disposta na Tabela 6, o índice de polidispersão (Pdl) logo se destaca por estar muito alto, comprometendo a confiabilidade dos resultados. Em contrapartida, é possível demonstrar de forma qualitativa que as estruturas formadas estavam na escala nano.

TABELA 6 – PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E POTENCIAL ZETA DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OPERANDO A 12,8° E 25 °C

Amostra	$D_{h,app}$ (nm)	Pdl	ζ (mV)
	$\bar{x} \pm DP$		$\bar{x} \pm DP$
LSCa 10 s	617 \pm 206	0,963	-44 \pm 7
LSCa 20 s	649 \pm 282	0,894	-28 \pm 9
LSCa 30 s	530 \pm 82	0,881	-36 \pm 9
LSCa 40 s	634 \pm 252	0,918	-34 \pm 3
LSCa 50 s	396 \pm 116	0,583	-31 \pm 3
LSCa 60 s	375 \pm 60	0,724	-32 \pm 3
LSCa NPs	687 \pm 169	0,988	-43 \pm 5

LEGENDA: $D_{h,app}$ = diâmetro hidrodinâmico aparente. Pdl = índice de polidispersão. ζ = potencial zeta. LSCa 10 s a LSCa 60 s = LSCa D sonificado de 10 a 60 segundos. Não foram encontradas diferenças entre as amostras quanto ao $D_{h,app}$ e ζ ($p > 0,05$). FONTE: O autor (2025).

A soma de todos esses fatores acompanhada de diferenças no campo elétrico interno das cadeias de lignossulfonato que compõem os agregados faz com que a função de autocorrelação pela qual o decaimento é calculado sofra sucessivas correções, o que embute erro na análise, já que é a partir do tempo de relaxação que o coeficiente de difusão é obtido e, conseqüentemente, o

diâmetro hidrodinâmico determinado (Stetefeld; McKenna; Patel, 2016; Argentin *et al.*, 2021).

Fora isso, o Zetasizer processa a distribuição de tamanho pelo algoritmo Cumulants através de uma expansão polinomial de segunda ordem da função de autocorrelação apresentada nos correlogramas. Esse algoritmo tende a englobar os valores em uma distribuição Gaussiana, logo monomodal, eclipsando a detecção de estruturas muito menores, sendo essa uma desvantagem da técnica (Farkas *et al.*, 2025).

Há outros algoritmos, no entanto, que aplicam a transformada inversa de Laplace na função de autocorrelação – mais precisamente, abrangida pelo teorema de Wiener-Khinchin, que relaciona o decaimento da função de autocorrelação em um certo intervalo de tempo na forma de uma transformada inversa de Fourier com a intensidade do sinal proveniente das flutuações na amplitude da luz espalhada do laser emitida pelas nanoestruturas em movimento browniano, que é interpretada como densidade espectral (PSD) – como NNLS e CONTIN, tornando a análise de distribuições multimodais viável ao descrever a contribuição de cada população capturada (Stetefeld; McKenna; Patel, 2016; Fox; Barkai; Krapf, 2021; Guo *et al.*, 2022).

Adicionalmente, o tamanho representado na forma de uma esfera equivalente, obtido pelo $D_{h,app}$, não poderia ser tido como a real dimensão das nanoestruturas. Isso porque só foi analisado em um único ângulo. Seria necessário analisar a vários ângulos para se obter o coeficiente de difusão translacional sem a contribuição do componente rotacional.

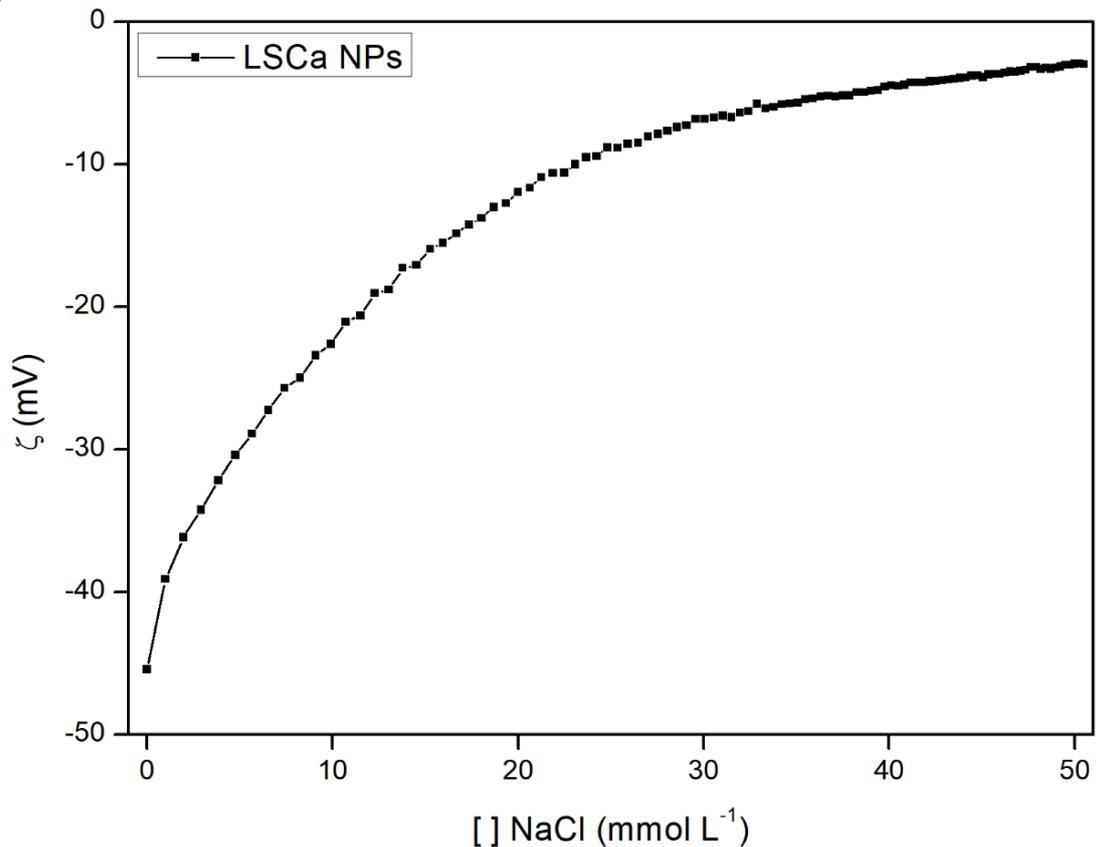
Os valores obtidos, sinalizados na Tabela 6, abaixo de -30 mV são interessantes para partículas carregadas negativamente, já que o potencial ζ é um indicativo de estabilidade coloidal. Contudo, para nanoestruturas liofóbicas, ou seja, que não tem afinidade pelo solvente, como o lignossulfonato pelas suas porções hidrofóbicas, não é possível assumir que sejam estáveis apenas com o potencial ζ .

Nesse caso, é preciso levar em consideração a contribuição de forças atrativas e repulsivas que atuam no sistema para se fazer considerações mais precisas da estabilidade coloidal. Por isso, decidiu-se investigar de forma complementar o efeito da força iônica sobre o potencial ζ (Bakhshandeh; Frydel; Levin, 2022; Gao *et al.*, 2022).

4.5.2 Efeito da força iônica sobre o potencial ζ

Como se buscava determinar o efeito da adição de sal sobre as nanoestruturas de lignossulfonato, tanto a amostra titulada quanto o titulante continham 0,01% LSCa NPs (m/m), para que não houvesse diluição efetiva do material e o efeito fosse puramente relacionado ao aumento da força iônica, como demonstrado na Figura 32.

FIGURA 32 – EFEITO DA ADIÇÃO DE NaCl SOBRE O POTENCIAL ZETA DAS LSCA NPS A 25 °C COM UMA AMOSTRA PREPARADA EM ÁGUA ULTRAPURA E TITULADA COM NaCl 0,1 MOL L⁻¹



LEGENDA: ζ = potencial zeta. FONTE: O autor (2025).

Sabe-se que o potencial de superfície diminui exponencialmente com a distância, em poucos nanômetros, da superfície carregada da partícula e o aumento na concentração de eletrólitos provoca uma queda mais acentuada. Portanto, utilizou-se uma solução de NaCl com uma molaridade mais baixa de 0,1 mol L⁻¹, para que a diminuição da espessura da dupla camada elétrica fosse

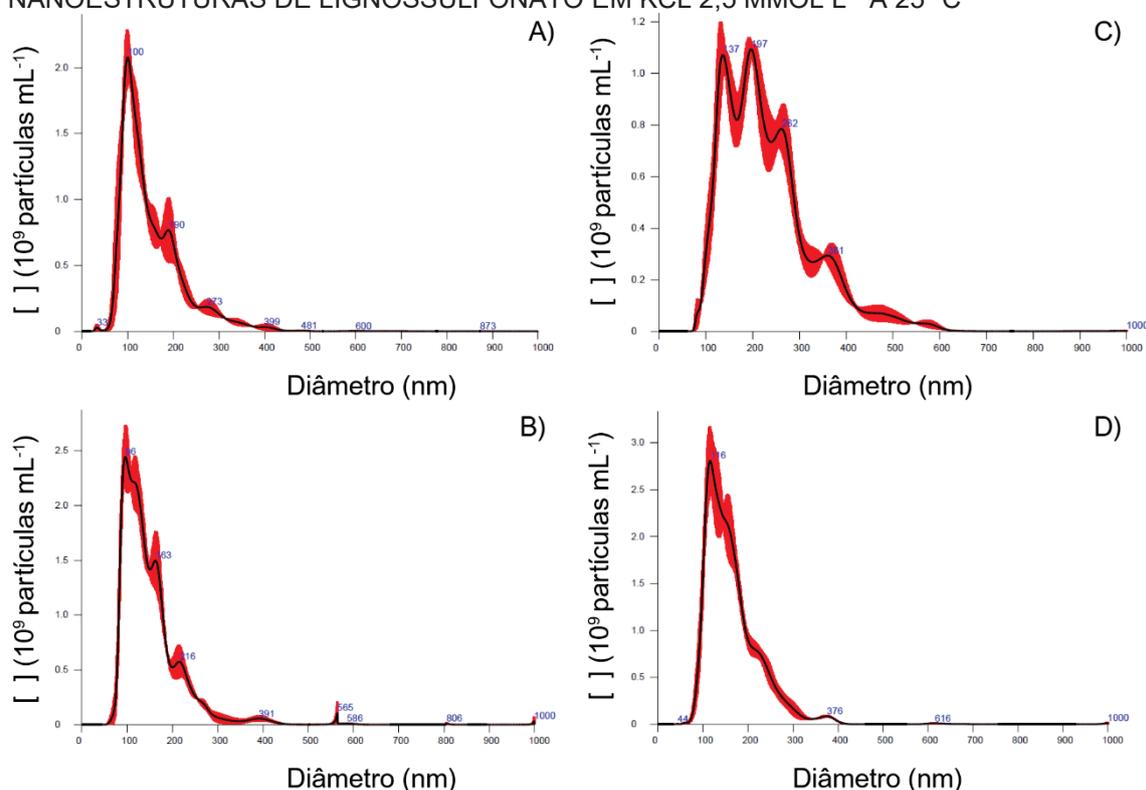
mais lenta e uma melhor visualização do efeito da força iônica sobre a redução do potencial ζ fosse alcançada.

Como pode ser observado, a redução em módulo de 50% do potencial ζ de -45,4 mV para -22,6 mV é alcançada com NaCl 10 mmol L⁻¹. Isso é diferente de dizer que 50% das cargas das nanoestruturas de lignossulfonato foram “neutralizadas”, já que não se pode correlacionar exatamente o potencial zeta à medida da carga de superfície da partícula. Essa informação será útil no preparo das emulsões contendo sal, visto que é importante determinar como o sistema se comporta quando estiver presente uma condição salina mais acentuada.

4.5.3 Concentração do número de partículas e o efeito do tempo de sonicação

Os perfis de distribuição de tamanho em número estão evidenciados na Figura 33, focando nos controles e nas amostras com 60 s de sonicação: tempo que será utilizado na produção das emulsões. O perfil de distribuição para os demais tempos de sonicação testados poderá ser visualizado no APÊNDICE I.

FIGURA 33 – PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO EM NÚMERO POR FTLA DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO EM KCL 2,5 MMOL L⁻¹ A 25 °C



LEGENDA: A) LSCa 0 s (amostras de LSCa D não sonicada); B) LSCa 60 s (amostra de LSCa D sonicada); C) LSCa NPs; D) LSCa NPs 60 s. FONTE: O autor (2025).

Apesar da maior limitação angular e de apresentar um menor volume de espalhamento, representado pela área do laser que coincide com a região de detecção e culmina na intensidade de luz espalhada que efetivamente chega ao fotodetector, diminuindo a sua performance em comparação ao DLS, a NTA consiste em uma técnica relativamente simples e versátil, podendo ser conduzida nos modos estático ou dinâmico com um fluxo contínuo (Petersen *et al.*, 2019; Buescher *et al.*, 2022).

Diferente do DLS que converte a intensidade de luz espalhada em uma função de autocorrelação e, a partir disso, calcula o coeficiente de difusão, a NTA processa diretamente o sinal obtido por vídeo e analisa partícula por partícula para calcular o coeficiente de difusão, permitindo que amostras bem polidispersas, como a do lignossulfonato, sejam melhor representadas, como observado na Tabela 7.

O princípio de operação da NTA tem vantagens sobre distribuições multimodais. Além disso, o algoritmo FTLA aprimora ainda mais a resolução dos picos em distribuições multimodais. Isso torna possível avaliar a influência da cavitação sobre a síntese de nanoestruturas, já que as LSCa NPs passam por uma etapa de sonicação durante a produção das emulsões pela necessidade de uma técnica de maior energia, para que a emulsificação ocorra. Portanto, estabelecer uma relação quantitativa passa a ser essencial (Maguire *et al.*, 2017).

TABELA 7 – CONCENTRAÇÃO DO NÚMERO DE PARTÍCULAS E DIÂMETRO HIDRODINÂMICO DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO POR NTA

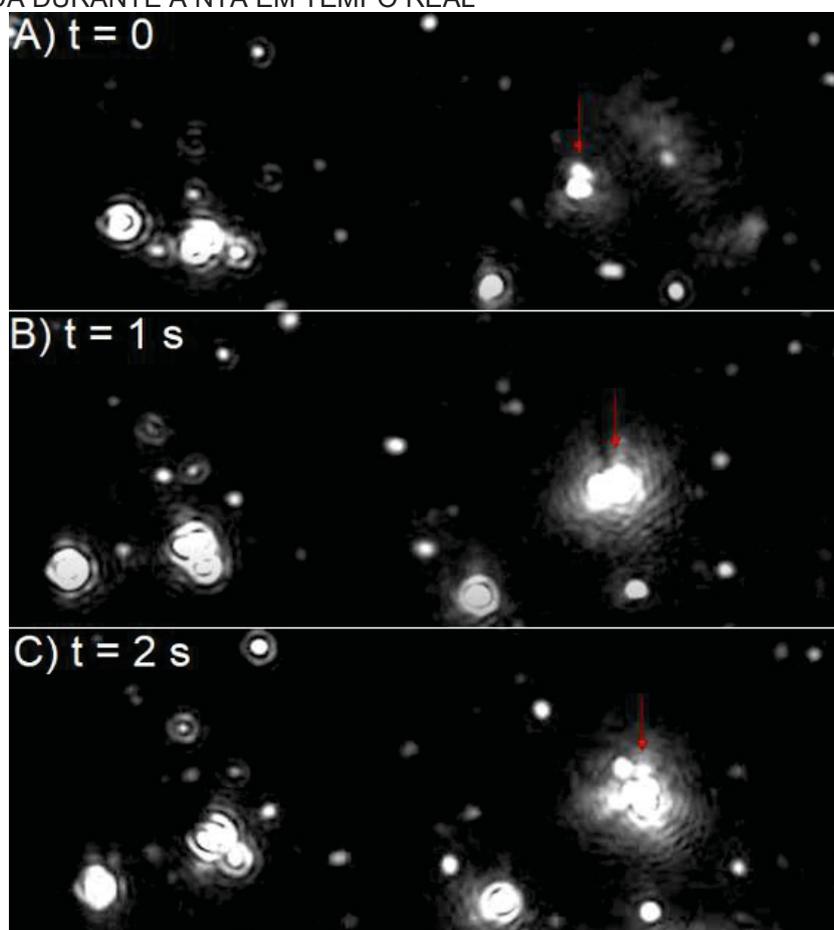
Amostra	[] 10^9 partículas mL ⁻¹ D _h (nm)	
	$\bar{x} \pm DP$	$\bar{x} \pm DP$
LSCa 0 s	1,77 ± 0,18*	152 ± 4*
LSCa 30 s	2,18 ± 0,01	150 ± 13
LSCa 60 s	2,23 ± 0,16	150 ± 2
LSCa 90 s	1,83 ± 0,06	141 ± 7*
LSCa 120 s	2,06 ± 0,22	147 ± 3
LSCa NPs	2,09 ± 0,08	236 ± 6**
LSCa NPs 60 s	2,66 ± 0,18*	168 ± 4*

LEGENDA: D_h = diâmetro hidrodinâmico. LSCa 0 e LSCa NPs são os controles não sonicados. De LSCa 30 s a LSCa 120 s está representado o LSCa D em diferentes tempos de sonicação. O D_h da amostra LSCa NPs apresenta diferença (# indica p < 0,05) em relação a todas as amostras. * indica diferença entre o LSCa 0 s e as amostras com mesmo símbolo (p < 0,05).

Para a concentração do número de partículas, * indica diferença estatística ($p < 0,05$). FONTE: O autor (2025).

Quanto ao efeito do tempo de sonicação sobre a quantidade de partículas formadas avaliada por NTA, sugere-se que até 60 s induza a quebra dessas interações fracas e os aglomerados sejam desfeitos. Em tempos superiores a 60 s, a alta energia aplicada ao sistema durante a cavitação parece ser suficiente para quebrar ligações que unem os agregados e aglomerados, vistos na Figura 34, e a quantidade de partículas observadas diminui.

FIGURA 34 – AGLOMERAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO OBSERVADA DURANTE A NTA EM TEMPO REAL



LEGENDA: t = tempo. A análise de NTA foi realizada a 25 °C com as LSCa NPs, utilizando KCl $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ como solvente. A evolução da aglomeração foi acompanhada de A a C por aproximadamente 2 s. FONTE: O autor (2025).

Vale mencionar que o processo reverso também parece ocorrer, e agregados e aglomerados são formados a partir das cadeias isoladas, embora em uma escala menor. A aglomeração das nanoestruturas de lignossulfonato

pode ser visualizada com o auxílio da NTA, cuja análise foi realizada a 25 °C, demonstrando que ocorre mesmo à temperatura ambiente.

Outra observação é que a concentração do número de partículas da LSCa NPs ($2,09 \times 10^9$ partículas mL^{-1}) é cerca de 18% superior à da LSCa 0 s ($1,77 \times 10^9$ partículas mL^{-1}) que não foi sonicada, os controles, confirmando que a nanoprecipitação gerou nanoestruturas de lignossulfonato. Além disso, a LSCa NPs 60 s apresentou $2,66 \times 10^9$ partículas mL^{-1} com a diminuição do D_h para 168 ± 4 nm, demonstrando que a sonicação também gerou nanoestruturas. Em especial, parecem ser gerados os polimerossomos por nanoprecipitação, o que é compatível com o aumento drástico do D_h das nanoestruturas provenientes do LSCa D (LSCa 0 s) de 152 ± 4 nm para 236 ± 6 nm das LSCa NPs.

O D_h das LSCa NPs foi relativamente próximo ao diâmetro de agregados sólidos com 200 nm e de polimerossomos com 240 nm observados por MET em outros estudos com nanoestruturas de lignossulfonato. Vale destacar que a NTA também contabiliza os ionômeros em processo de autoassociação na faixa de 30 a 40 nm (Zhong *et al.*, 2016; Lugovitskaya; Rogozhnikov, 2024).

4.5.4 Morfologia das nanoestruturas de lignossulfonato

De acordo com a lei de Hooke, a potencial deformação submetida a nanoestruturas macias, enquanto a superfície da amostra é percorrida, é proporcional à compressão imposta pela ponta do cantiléver, de modo que a análise é melhor conduzida no modo contato intermitente com pontas que possuam constante elástica da mola menores quando o objetivo for obter imagens topográficas visando a morfologia dessas nanoestruturas, ainda que a resolução seja mais limitada do que no modo contato (Torkhov *et al.*, 2023).

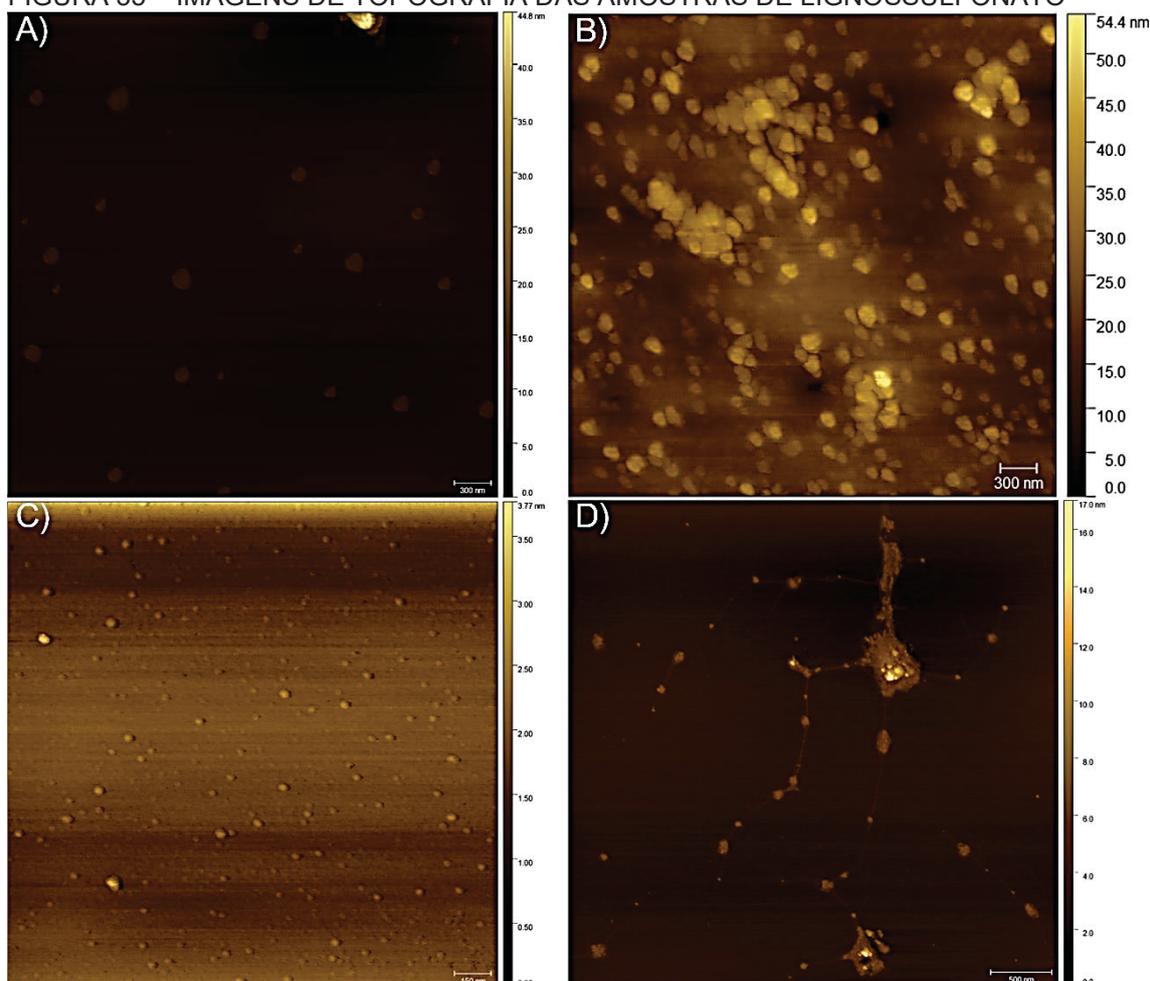
A superfície plana da qual a mica dispõe é essencial, já que assim as diferenças de altura, dada pelo eixo z, durante a varredura de topografia serão devidamente atribuídas às nanoestruturas ali presentes, fora que a rugosidade da superfície poderia inviabilizar a análise pela limitação da distância que a configuração que contém o cantiléver pode ser afastada.

Para a análise, deve-se considerar que as nanoestruturas estão sob efeito da convolução da ponta, um artefato produzido na imagem que leva a um achatamento virtual da partícula, fazendo-a parecer maior do que realmente é.

Esse fenômeno sempre se manifesta. No entanto, é mais evidente em nanoestruturas próximas ou menores que o raio de curvatura da ponta, que é da ordem de 50 nm.

Por esse motivo não se determinou o tamanho por AFM, restringindo-se à avaliação da morfologia, destacada na Figura 35. Apesar disso, é possível se valer do tamanho para fins de comparação, já que a possibilidade de medir estruturas isoladas, evitando aglomerados, é um ponto interessante da técnica.

FIGURA 35 – IMAGENS DE TOPOGRAFIA DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO



LEGENDA: A) LSCa NPs. Área de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ e resolução de 1.024 pixels. A barra de escala representa 300 nm; B) LSCa SON = LSCa D sonicado por 60 s. Área de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ e resolução de 512 pixels. A barra de escala representa 300 nm; C) LSCa NPs da fração do sobrenadante. Área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e resolução de 1.024 pixels. A barra de escala representa 150 nm; D) Rede tridimensional polimérica do lignossulfonato. Área de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ e resolução de 1.024 pixels. A barra de escala representa 500 nm. FONTE: O autor (2025).

A morfologia observada na Figura 35A para as LSCa NPs apresenta indícios de que era esférica em meio líquido com um diâmetro aparente de 160 nm. O tamanho obtido foi relativamente próximo ao observado na NTA de 236

nm. O valor mais alto da NTA era esperado por ser uma medida do D_h , que considera a camada de hidratação que envolve as nanoestruturas, e por contabilizar os aglomerados também.

A morfologia observada na Figura 35B para as LSCa SON foi irregular com um diâmetro aparente de 110 nm. O tamanho obtido foi relativamente próximo ao observado na NTA de 150 nm. Já a morfologia visualizada na Figura 35C para as LSCa NPs da fração do sobrenadante possuía aspecto de uma esfera oblata com um diâmetro aparente de 40 nm.

A rede polimérica foi observada na Figura 35D e apresentava cerca de 3 nm de altura provavelmente devido ao efeito de convolução da ponta mencionado anteriormente. Contudo, sugere-se que o mecanismo de formação da camada geleificada de lignossulfonato na interface seja mais complexo que apenas o de uma rede polimérica constituída do entrelaçamento das cadeias de lignossulfonato e envolva a formação de um filme que recubra a interface contendo uma camada dessas cadeias junto de agregados, culminando em uma malha de nanoestruturas.

4.5.5 Citotoxicidade do lignossulfonato

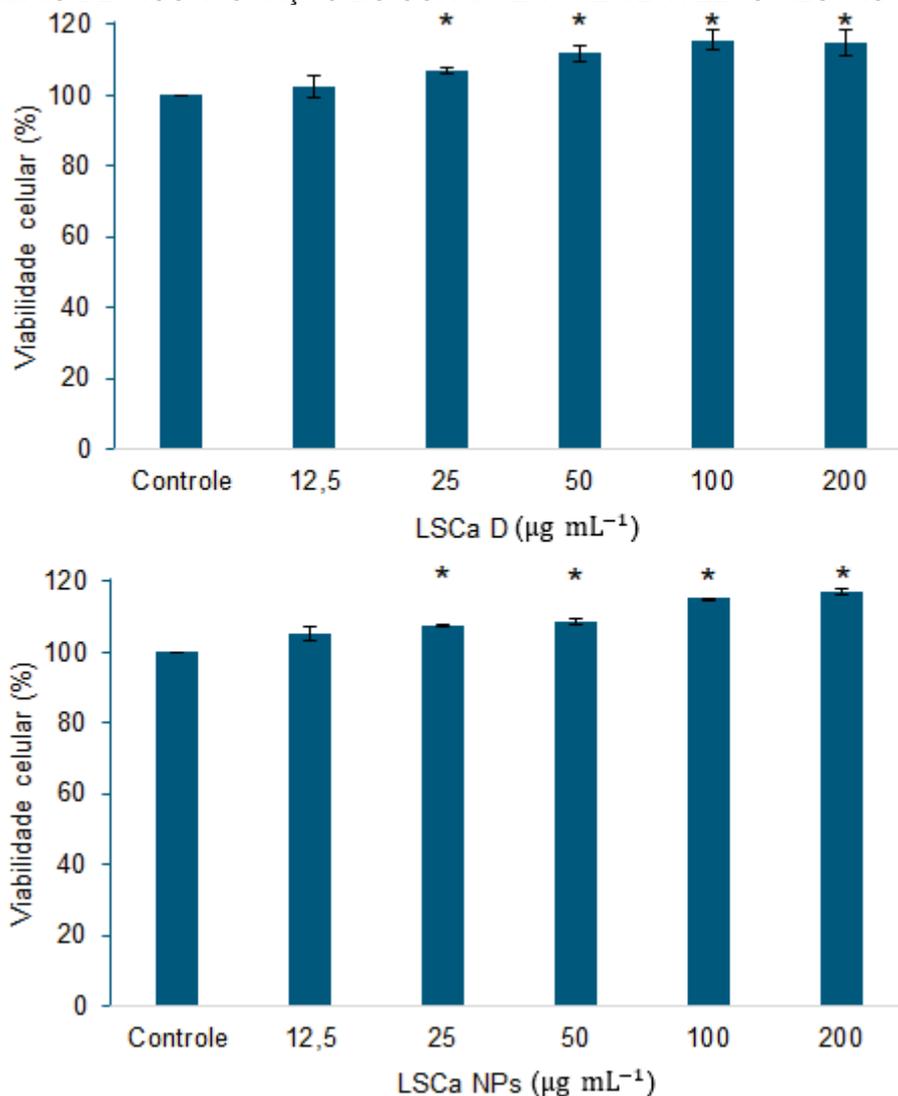
No ensaio empregado, o corante VN é endocitado pelas células vivas e internalizado nos lisossomos, onde fica retido e acaba se acumulando. Por meio desse mecanismo de captação, foi possível correlacionar a quantidade retida do VN ao número de células viáveis. A viabilidade celular está representada na Figura 36.

Ainda que a primeira etapa da pesquisa tenha envolvido o fracionamento do LSCa B por centrifugação e diálise visando a remoção de impurezas, o teor de açúcares residual, identificado por RMN, enriquece o meio e torna o lignossulfonato um substrato atraente. Para coibir a proliferação de qualquer carga microbiana em potencial, as amostras de LSCa D e LSCa NPs foram esterilizadas a vapor antes de serem adicionadas nos poços, evitando que o lignossulfonato fosse consumido, o que poderia provocar um resultado falso negativo.

Pode existir um excesso de íons Ca^{2+} liberado no meio após a adição da dispersão de LSCa D ou LSCa NPs, que passa por um tratamento térmico via

calor úmido em autoclave. Em um estudo, foi demonstrado que esse excesso no meio decorrente da dissociação parcial do LSCa é passível de captação (Thye *et al.*, 2023).

FIGURA 36 – VIABILIDADE CELULAR DO LIGNOSSULFONATO EM FIBROBLASTOS L929 PELO ENSAIO DE INCORPORAÇÃO DO CORANTE VITAL VERMELHO NEUTRO



Legenda: * indica diferença entre as amostras LSCa D ou LSCa NPs e o seu respectivo controle ($p < 0,05$). FONTE: O autor (2025).

Assim, os íons Ca^{2+} seriam transportados para o interior das células por meio de canais de Ca^{2+} , e lá funcionariam como segundo mensageiro em diversas vias de sinalização. Nesse sentido, a incorporação do corante VN nos lisossomos pode ser facilitada, já que certos tipos de endocitose são diretamente reguladas pela concentração intracelular de íons Ca^{2+} , ainda que concentrações elevadas possam provocar danos em organelas (Oh, 2023; Zajac *et al.*, 2024).

Cruz Filho *et al.* (2023a) demonstraram que a lignina promove um aumento da proliferação celular, que segue crescendo até a concentração mais alta testada. Isso sugere um efeito sinérgico entre o aumento da proliferação celular e a captação de íons Ca^{2+} , que pode ser correlacionado a uma maior incorporação do VN detectada para os tratamentos com LSCa D e LSCa NPs.

Esse possível efeito sinérgico precisa ser melhor investigado por meio de acompanhamentos mais longos. Contudo, em nenhuma das concentrações tanto de LSCa D como de LSCa NPs foi detectada redução da viabilidade celular em relação ao controle. Portanto, pode-se assumir que o lignossulfonato não é citotóxico.

4.6 PROPRIEDADES DE INTERFACE

4.6.1 Tensão interfacial e a influência dos agregados

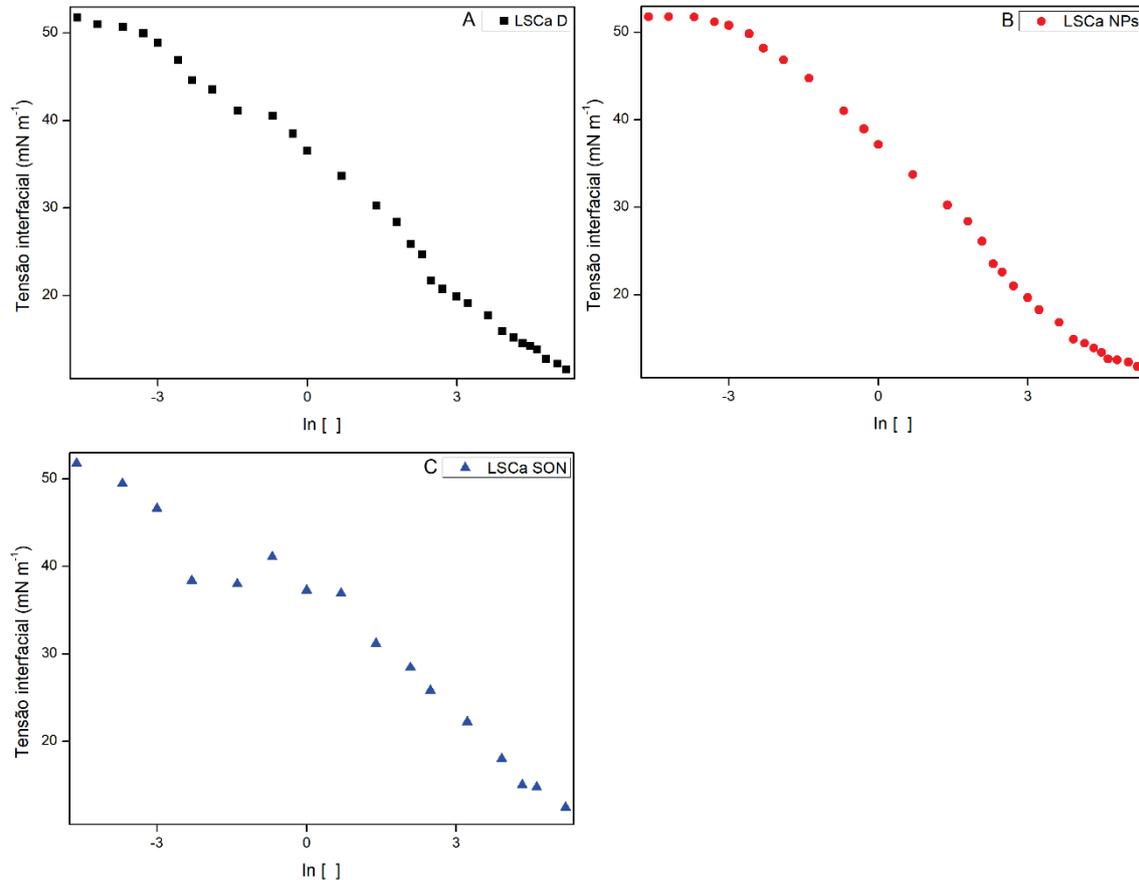
O comportamento de queda na tensão interfacial foi acompanhado por isotermas de adsorção de Gibbs dispostas na Figura 37 tanto para o LSCa D com uma maior contribuição de cadeias isoladas como para as LSCa NPs. A influência da sonicação também foi verificada por meio das LSCa SON.

A tensão interfacial dessa isoterma foi normalizada para poder ser comparada com as demais. Porém, inicialmente tinha apresentado um valor cerca de 6 mN m^{-1} inferior sem a normalização, denotando que os agregados também parecem ser responsáveis pela atividade de superfície, o que é corroborado pela concentração do número de partículas da LSCa 60 s (LSCa SON) cerca de 26% superior à da LSCa 0 s (LSCa D) detectada por NTA.

A queda mais acentuada da tensão interfacial na isoterma das LSCa SON parece ter relação com a maior presença de agregados de diferentes tipos em decorrência da cavitação durante a sonicação, seja de agregados hidrofílicos ou de agregados hidrofóbicos do tipo J. Sugere-se tal classificação pela proporção entre a cadeia principal e as cadeias laterais hidrofílicas e pela maior ou menor exposição destas na superfície do agregado. A energia aplicada deve ter desfeito os respectivos aglomerados, o que também foi observado em outro estudo que avaliou o efeito do tempo de sonicação e da amplitude sobre a

dispersão dos aglomerados de nanocristais de celulose (CNC) em nanocompósitos de lignina e CNC (Raeisi *et al.*, 2025).

FIGURA 37 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE GIBBS A 21 °C DAS DISPERSÕES DE LIGNOSSULFONATO EM ÁGUA PURIFICADA



LEGENDA: o n-undecano foi utilizado como uma das fases. A) LSCa D. B) LSCa NPs. C) LSCa SON (LSCa D sonificado por 60 s). FONTE: O autor (2025).

Em tese, essa heterogeneidade, imposta por populações distintas de agregados, pode proporcionar um recobrimento mais eficaz, desempenhando um papel fundamental na dinâmica interfacial ao garantir uma melhor estabilização.

Isso está de acordo com um experimento em que o efeito da temperatura sobre a tensão superficial foi observado. Atribuiu-se a queda da tensão superficial à maior hidrofobização do lignossulfonato, o que, por consequência, leva ao aumento da formação de agregados pela menor repulsão eletrostática (Li, H. *et al.*, 2015).

Tanto o Γ_i como a A_m , reunidos na Tabela 8, foram praticamente os mesmos para o LSCa D e LSCa NPs. Esse resultado indica que as cadeias

isoladas atuam como surfactantes poliméricos da classe dos polieletrólitos, já que a A_m próxima a 100 \AA^2 é compatível com a de surfactantes macromoleculares.

TABELA 8 – EXCESSO INTERFACIAL E ÁREA INTERFACIAL POR MOLÉCULA DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO

Amostra	Γ_i (mol m ⁻²)	A_m (Å ²)
LSCa D	$1,8 \times 10^{-6}$	94
LSCa NPs	$1,7 \times 10^{-6}$	99
LSCa SON	$1,0 \times 10^{-6}$	168

LEGENDA: Γ_i = excesso interfacial. A_m = área interfacial por molécula. FONTE: O autor (2025).

A respeito da maior A_m do LSCa SON, isso parece estar relacionado à formação de agregados que apresentam uma maior rugosidade na sua superfície em comparação a outros agregados presentes no LSCa D e LSCa NPs, como agregados lamelares do tipo J, cuja rugosidade é fruto do seu próprio processo de formação por empilhamento π - π dos anéis benzênicos em um ângulo menor que $54,7^\circ$, fazendo com que ocupem uma área maior da interface (Deng *et al.*, 2012; Bon, 2015).

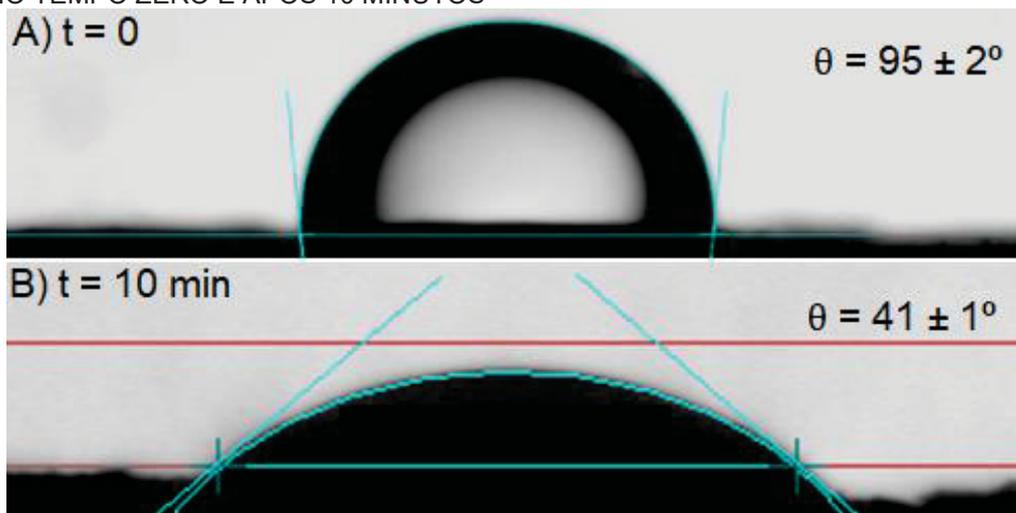
4.6.2 Ângulo de contato trifásico

Segundo a regra de Finkle, o $\theta = 95 \pm 2^\circ$ deveria levar à formação de emulsões A/O, já que o $\theta > 90^\circ$, como observado na Figura 38. Muitos processos são governados pela termodinâmica, e esse fenômeno deve ser um deles com uma intrincada dinâmica na interface, fazendo com que as emulsões formadas tenham sido do tipo O/A (Joseph *et al.*, 2019).

Sugere-se que a retração conformacional possa estar relacionada também à formação de agregados lamelares do tipo J, devido à exposição a temperaturas acima de 38°C por períodos prolongados durante a secagem por atomização e, principalmente, na estufa a vácuo, o que resulta em uma maior difusão das cadeias retraídas de lignossulfonato pela maior agitação das moléculas do solvente, favorecendo com que se aproximem e interajam por meio de empilhamento π - π , ainda que esse tipo de agregado não seja majoritário.

Por outro lado, durante o colapso das bolhas de vapor formadas por cavitação acústica, parte da energia é dissipada na forma de calor. Como foi utilizada uma amplitude de vibração elevada de 200 μm no limite de amplitude (40%), o resultado é um aquecimento intenso e localizado pela cavitação mais expressiva, que provavelmente induz a formação de agregados hidrofóbicos.

FIGURA 38 – ÂNGULO DE CONTATO TRIFÁSICO DAS LSCA NPS EM N-UNDECANO A 21 °C NO TEMPO ZERO E APÓS 10 MINUTOS



LEGENDA: gota de água purificada em destaque aderida sobre a pastilha de LSCa NPs. A evolução da gota foi representada em A) tempo zero e B) 10 minutos. FONTE: O autor (2025).

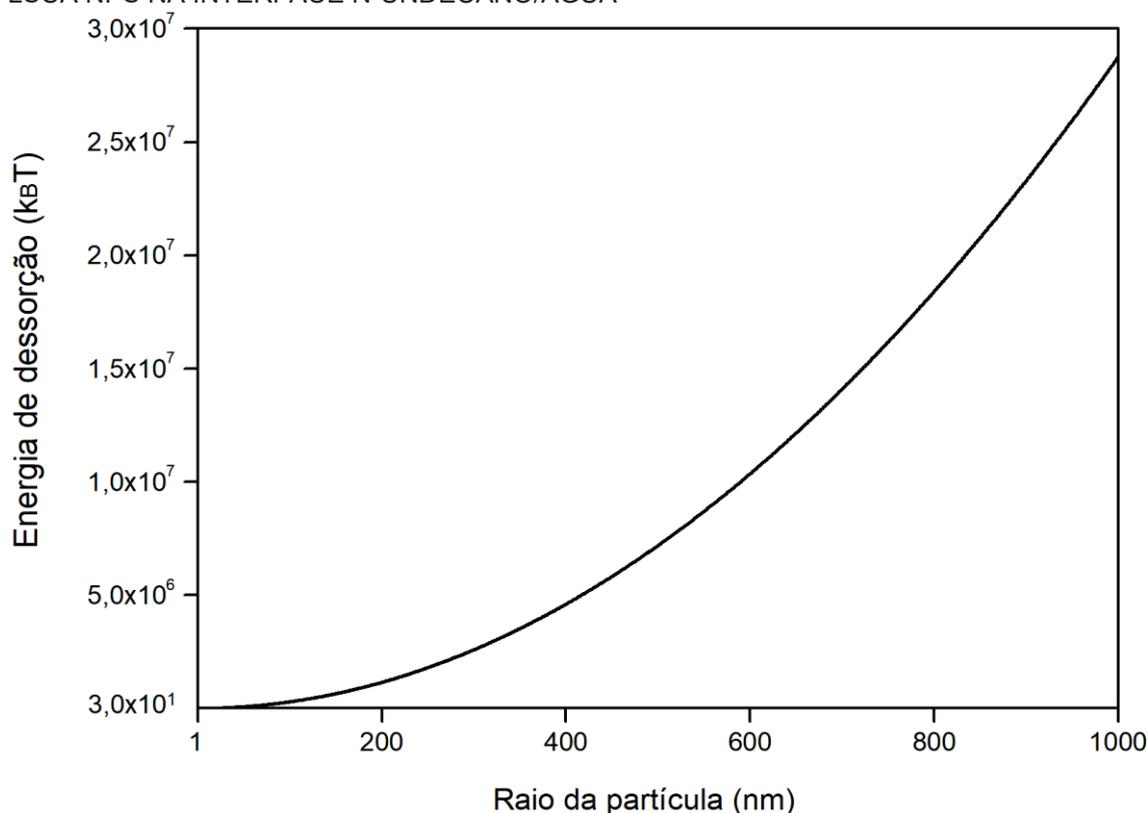
A presença desses agregados hidrofóbicos parece afetar o ângulo de contato que se mostra inicialmente mais elevado. Todavia, com a possível migração de agregados hidrofílicos para a interface, a dinâmica muda e o $\theta < 90^\circ$. A evolução da gota foi acompanhada em função do tempo, sendo que esta estabilizou em $41 \pm 1^\circ$ após 10 minutos. Paralelamente, foi observada a hidratação da pastilha de LSCa NPs nos cinco minutos seguintes, evidenciando que ligações de hidrogênio com a água devem estar ocorrendo.

4.6.3 Simulação da energia de dessorção

Na curva da energia de dessorção em função do raio da partícula, demonstrada na Figura 39, nota-se que há uma relação quadrática entre o raio de uma partícula na interface e a energia de dessorção. Em outras palavras, o acréscimo no raio da partícula ocasiona um aumento exponencial da energia de dessorção.

Para as LSCa NPs ($r = 118 \text{ nm}$), essa energia é $\approx 10^5 k_B T$. Essa relação com o raio da partícula sempre é válida, mas a energia de dessorção só será consideravelmente maior que a energia térmica, se $30 < \theta < 150^\circ$ (Schmitt; Destribats; Backov, 2014).

FIGURA 39 – RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE DESSORÇÃO E RAIOS HIPOTÉTICOS DAS LSCA NPS NA INTERFACE N-UNDECANO/ÁGUA



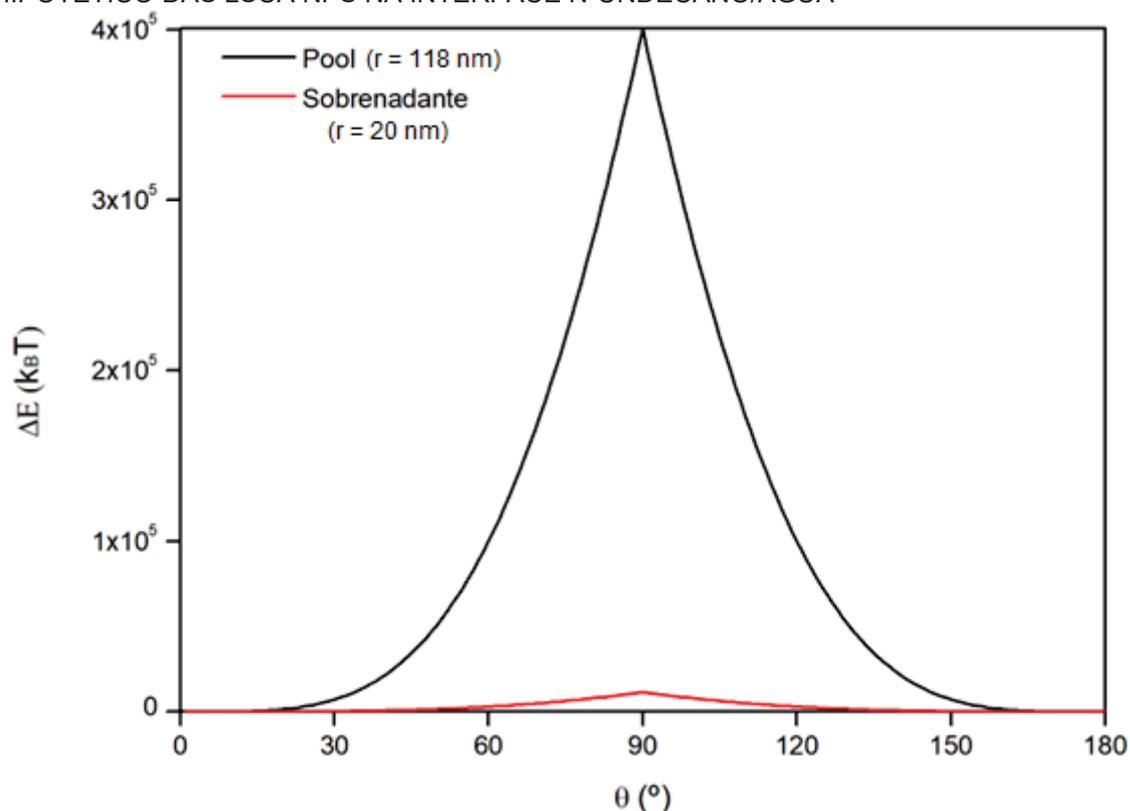
LEGENDA: simulação efetuada considerando $\theta = 90^\circ$ e $\gamma_{12} = 37,18 \text{ mN m}^{-1}$. FONTE: O autor (2025).

Na curva da energia de dessorção em função do ângulo de contato, demonstrada na Figura 40, isso se torna ainda mais evidente ao comparar o *pool* de LSCa NPs ($r = 118 \text{ nm}$) e a fração do sobrenadante ($r = 20 \text{ nm}$). Para as LSCa NPs, seria necessária uma energia de dessorção 35 vezes superior à da fração do sobrenadante a 95° . Também se observa a dependência angular, em que a energia máxima de dessorção se encontra a 90° .

Considerando que as LSCa NPs apresentam um θ bem próximo a 90° , a mudança no θ é um fato, no mínimo, curioso. E poderia ser explicada pelo deslocamento das nanoestruturas de gotículas com um baixo recobrimento colidindo em alta velocidade durante a emulsificação.

Todavia, não parece ser o caso de um baixo recobrimento, devido à evolução na molhabilidade das LSCa NPs observada em função do tempo pelo método da gota séssil. Outra possibilidade envolve a hidrofobização dos agregados promovida pelas cadeias retraídas. Reiterando, sugere-se que diferentes tipos de agregados, hidrofílicos e hidrofóbicos, bem como cadeias isoladas, estejam presentes na ocupação da área interfacial.

FIGURA 40 – RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE DESSORÇÃO E ÂNGULO DE CONTATO HIPOTÉTICO DAS LSCA NPS NA INTERFACE N-UNDECANO/ÁGUA



LEGENDA: simulação efetuada considerando $\gamma_{12} = 37,18 \text{ mN m}^{-1}$, $r = 118 \text{ nm}$ (*pool*) e $r = 20 \text{ nm}$ (*sobrenadante*). FONTE: O autor (2025).

Vale mencionar que essa interação com a interface é bem mais complexa e leva em consideração não só o formato das nanoestruturas, mas também se são rígidas ou macias – o que impacta a deformabilidade da nanoestrutura em contato com a região plana da interface, bem como o grau de deformação da própria interface. Além disso, considera a energia livre de superfície (γ_{SL}), dada a contribuição dos componentes polares (γ^P) e dispersivos (γ^d), envolvida nesse processo e, conseqüentemente, o trabalho de adesão (W_a) (Mehrabian; Snoeijer; Harting, 2020; Ghoufi, 2024; Weissmüller, 2024).

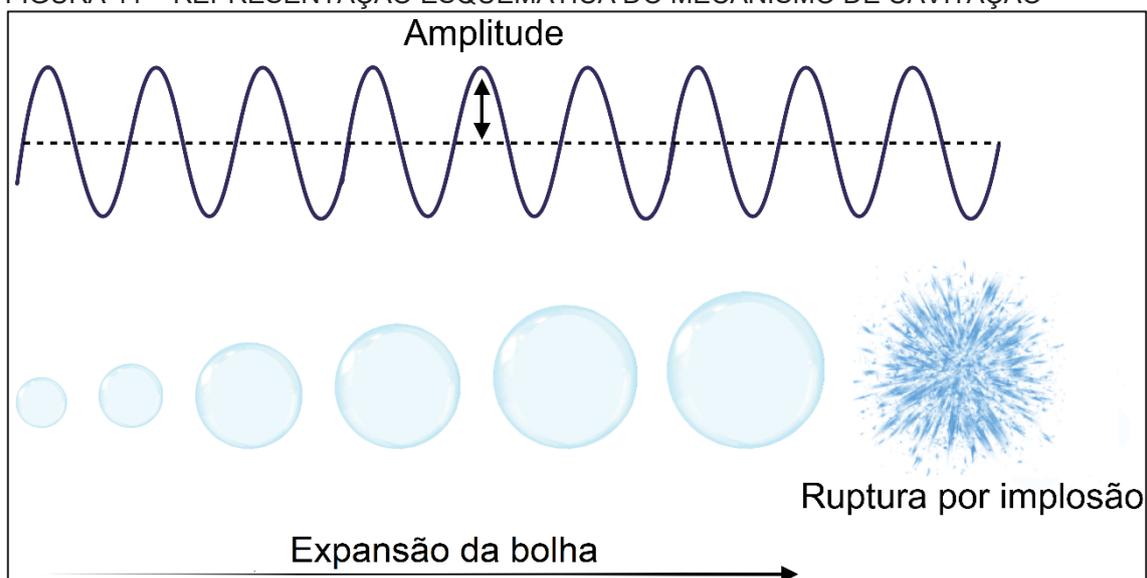
4.7 EMULSIFICAÇÃO POR SONICAÇÃO

As emulsões obtidas utilizando o n-undecano como fase oleosa são do tipo óleo-em-água (O/A), porém as nanoestruturas de lignossulfonato necessitam de um fluxo turbulento mais intenso para que a emulsificação ocorra e migrem para a interface, de modo que o vórtex ou outro método de baixa energia não consegue efetivamente produzir emulsões estáveis por causa da elevada tensão interfacial entre as fases, sendo essa uma característica típica de emulsões de Pickering convencionais (Durgut; Claeysens, 2025).

O fluxo turbulento não se origina somente da formação clássica de vórtices, mas sim de qualquer fenômeno que provoque turbulência, como o derivado da sonicação, que envolve a desestabilização das correntes do líquido, chamada de instabilidade de Rayleigh-Taylor, quando estas são geradas em sistemas contendo fases de densidade distinta (Perrin *et al.*, 2022; Berg, 2024).

A sonicação dá início à cavitação, como demonstrado na Figura 41, levando ao surgimento de bolhas geralmente pela diminuição da pressão hidrostática abaixo da pressão de vapor do líquido da fase contínua, a água, no caso. O surgimento de bolhas também pode ocorrer com uma pressão hidrostática maior, desde que um ressonador de Helmholtz esférico de alto fator de qualidade (Q), por exemplo, que apresenta dissipação mínima de energia, seja empregado sob certas condições (Jin, 2021; Nichik *et al.*, 2024).

FIGURA 41 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE CAVITAÇÃO



FONTE: O autor (2025).

Seguido da expansão pelo aumento na ΔP , o colapso dessas bolhas causa ondas de choque mais ou menos intensas enquanto gera energia cinética como efeito colateral, dependendo da pressão hidrostática e da amplitude da sonicação em que as bolhas foram formadas com reflexo na pressão interna no momento da implosão. Essas ondas de choque são responsáveis pela turbulência com a formação de microjatos em alta velocidade quando as bolhas chocam-se contra a parede rígida do frasco de emulsão (Liu, Y. *et al.*, 2024).

Por consequência, a sonicação sobrepuja a P_{cap} e a π_d oriundas da presença de um filme da fase contínua sobre a interface e do somatório de forças atrativas e repulsivas das espécies ali confinadas, que se opõem não só à deformação das gotículas, mas também podem ser compreendidas como uma resistência inicial à orientação das cadeias isoladas de lignossulfonato para a interface pelo efeito de Gibbs-Marangoni e, conseqüentemente, à formação da monocamada de nanoestruturas que irá recobrir a gotícula (Denkov; Tcholakova; Cholakova, 2019; Marquez; Salager, 2025).

Assim, um ponto importante que vale ser destacado é que a sonicação não só é responsável pela emulsificação, mas também pela formação de nanoestruturas; efeitos descritos na literatura para outras nanopartículas, como as derivadas de celulose e de proteínas do leite, que foram evidenciados para o lignossulfonato durante a avaliação do efeito do tempo de sonicação sobre a concentração do número de partículas e tamanho das nanoestruturas (Shojaeiarani; Bajwa; Holt, 2020; Kenari; Razavi, 2021).

A estabilidade das emulsões é tratada aqui como sinônimo de metaestabilidade. Como as fases aquosa e oleosa não têm afinidade entre si e preferem não se misturar, a tendência é que a minimização da área interfacial se manifeste, culminando na separação de fases, o que é explicado em termos termodinâmicos pela ΔG_{form} positiva própria de macro e nanoemulsões. Logo, uma condição metaestável corresponde a um estado transitório em que a estabilidade cinética é mantida por um determinado período de tempo.

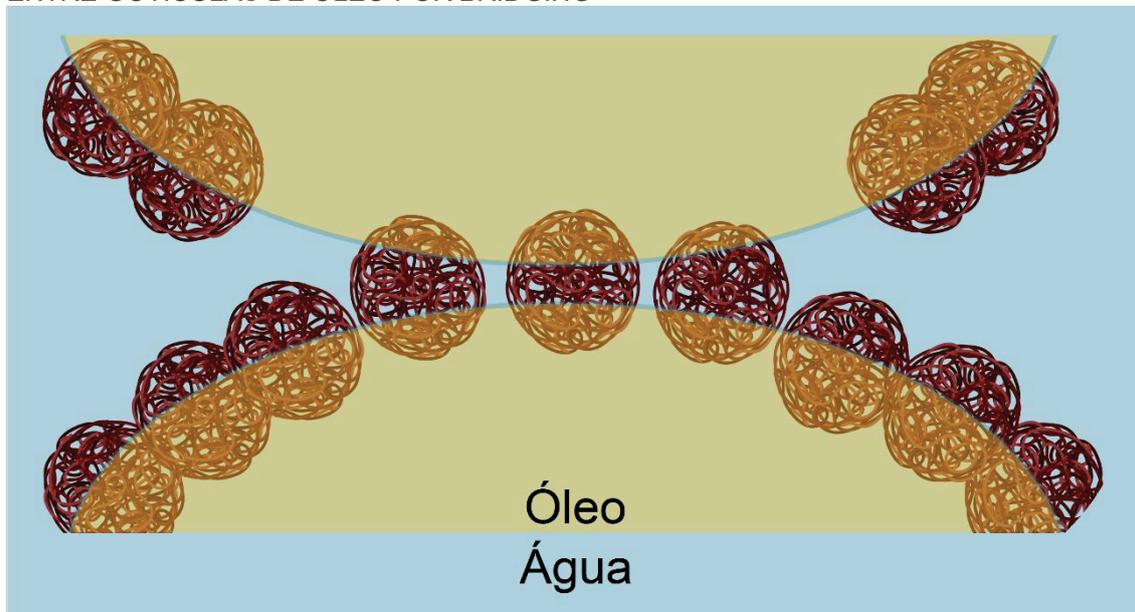
Cabe mencionar aqui que a capacidade emulsiva da fração do sobrenadante contendo LSCa NPs com um diâmetro aparente de 40 nm foi investigada em um teste paralelo. Verificou-se que as emulsões preparadas eram pouco estáveis e a separação de fases transcorreu em menos de 24 h.

Isso pode estar relacionado ao tamanho reduzido da fração coletada das LSCa NPs, de modo que a energia de desorção dessas nanoestruturas é relativamente mais próxima de $k_B T$ e pequenas perturbações podem ser suficientes para que sejam deslocadas da interface.

Vale notar que há cadeias isoladas que não se encontram adsorvidas na interface das gotículas de óleo da emulsão, e sim na fase contínua. De acordo com a lei de Van 't Hoff, a formação de uma zona de depleção com o deslocamento dessas cadeias, provoca a diminuição local da pressão osmótica na região, promovendo a aproximação das gotículas, que favorece mecanismos desestabilizantes, como o envelhecimento de contato e a coalescência. Assim, a presença de nanoestruturas de lignossulfonato maiores na interface é mandatória para a estabilização das emulsões (Zhou *et al.*, 2023; Lekkerkerker; Tuinier; Vis, 2024).

Sob certas condições, as nanoestruturas podem deslocar-se parcialmente de uma gotícula para outra. O *bridging*, dado pelo compartilhamento das nanoestruturas na região em que haveria contato entre gotículas com um baixo recobrimento está representado na Figura 42.

FIGURA 42 – MODELO SIMPLIFICADO DE COMPARTILHAMENTO DAS NANOESTRUTURAS ENTRE GOTÍCULAS DE ÓLEO POR *BRIDGING*



FONTE: O autor (2025).

Trata-se de um mecanismo observado em emulsões de Pickering e pode estar presente principalmente durante a emulsificação e nos estágios iniciais da

cremagem das emulsões estabilizadas por LSCa NPs. Até onde se sabe, não há um consenso na literatura se é um mecanismo desestabilizante ou estabilizante (Xie *et al.*, 2019; Schroën *et al.*, 2024; Shen *et al.*, 2025).

Neste trabalho, enxerga-se o *bridging* como o último processo para evitar a coalescência e garantir a manutenção da estabilidade da emulsão. Sendo assim, essa estabilidade é mantida sobre uma linha tênue com a possível manifestação da coalescência parcial de gotículas, que eventualmente pode resultar na separação de fases.

O tempo para que o deslocamento das nanoestruturas por *bridging* ocorra depende da sua molhabilidade (French *et al.*, 2016). Nesse sentido, é imprescindível realizar o acompanhamento macroscópico da separação de fases para compreender melhor como as emulsões de Pickering n-undecano-em-água estabilizadas por LSCa NPs comportam-se.

4.8 ANÁLISE MACROSCÓPICA DAS EMULSÕES

A desidratação seguida da retração conformacional já é utilizada como estratégia para tornar o poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm), um polímero sintético sensível a mudanças de temperatura, hidrofóbico ao aquecê-lo acima da LCST para poder empregá-lo em revestimentos inteligentes e sistemas de liberação modificada (Carneiro; Perceborn; Loh, 2017).

Um estudo recente demonstrou que a sonicação pode produzir o mesmo efeito observado com a LCST no PNIPAm (Stock; Klitzing; Rahimzadeh, 2024). Por extensão, isso explicaria a formação de agregados hidrofóbicos de LSCa, que ocorre durante a emulsificação, como verificado por NTA neste trabalho.

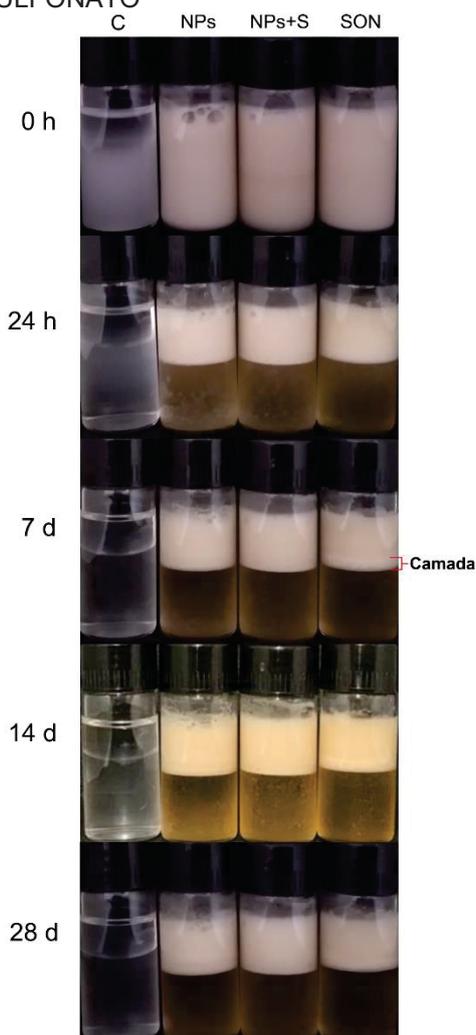
Em um teste preliminar, as dispersões contendo lignossulfonato em diferentes formas não foram preparadas em uma solução de NaN_3 $0,2 \text{ g L}^{-1}$ em água purificada com antecedência. O LSCa D, as LSCa NPs e as LSCa NPs com NaCl 10 mmol L^{-1} foram dispersos logo antes da adição da fase aquosa nos seus respectivos frascos de emulsão. Relembrando, após a sonicação, o LSCa D passa a ser chamado de LSCa SON.

Isso foi realizado para mimetizar a condição observada durante a determinação do θ e compreender como a dinâmica interfacial afeta as emulsões, já que assim possíveis mudanças conformacionais e a formação da

malha de nanoestruturas, que dependem do contato com o solvente, poderão ser acompanhadas do início.

Observou-se o aparecimento de uma camada sedimentada de gotículas, que se depositou na região entre a fração emulsionada e a fração aquosa inferior nas LSCa SON pela diferença de densidade, aumentando progressivamente até se tornar bem visível após sete dias, como evidenciado na Figura 43.

FIGURA 43 – ACOMPANHAMENTO MACROSCÓPICO DA SEPARAÇÃO DE FASES DAS AMOSTRAS DE LIGNOSSULFONATO



LEGENDA: C = controle. NPs = nanoestruturas de lignossulfonato de cálcio por nanoprecipitação. NPs+S = LSCa NPs na presença de NaCl 10 mmol L⁻¹. SON = nanoestruturas de lignossulfonato de cálcio por sonicação. FONTE: O autor (2025).

O surgimento de uma camada sedimentada indica que cadeias de lignossulfonato menos compactas; logo, com uma maior exposição das porções hidrofílicas, sejam necessárias para o estabelecimento de uma rede polimérica, o que deve ocorrer pela interação iônica entre grupos carboxila e íons Ca²⁺,

conforme descrito anteriormente na seção 4.2.2.1. Essa camada é menos evidente nas LSCa NPs e não é perceptível nas LSCa NPs com NaCl 10 mmol L⁻¹, sugerindo que a adição de sal favorece a formação da malha de nanoestruturas ao diminuir controladamente a repulsão entre a rede polimérica e os agregados.

Sugere-se que os agregados hidrofóbicos resultem na sedimentação parcial das gotículas de n-undecano. Isso pode estar relacionado à formação de aglomerados previamente detectados por DLS e NTA, que parecem ser deslocados da interface, levando a um menor recobrimento, que favorece mecanismos de desestabilização até certo ponto. Embora a dinâmica interfacial exata não seja conhecida, a aglomeração do lignossulfonato explicaria também a dependência do tempo na mudança espontânea do θ .

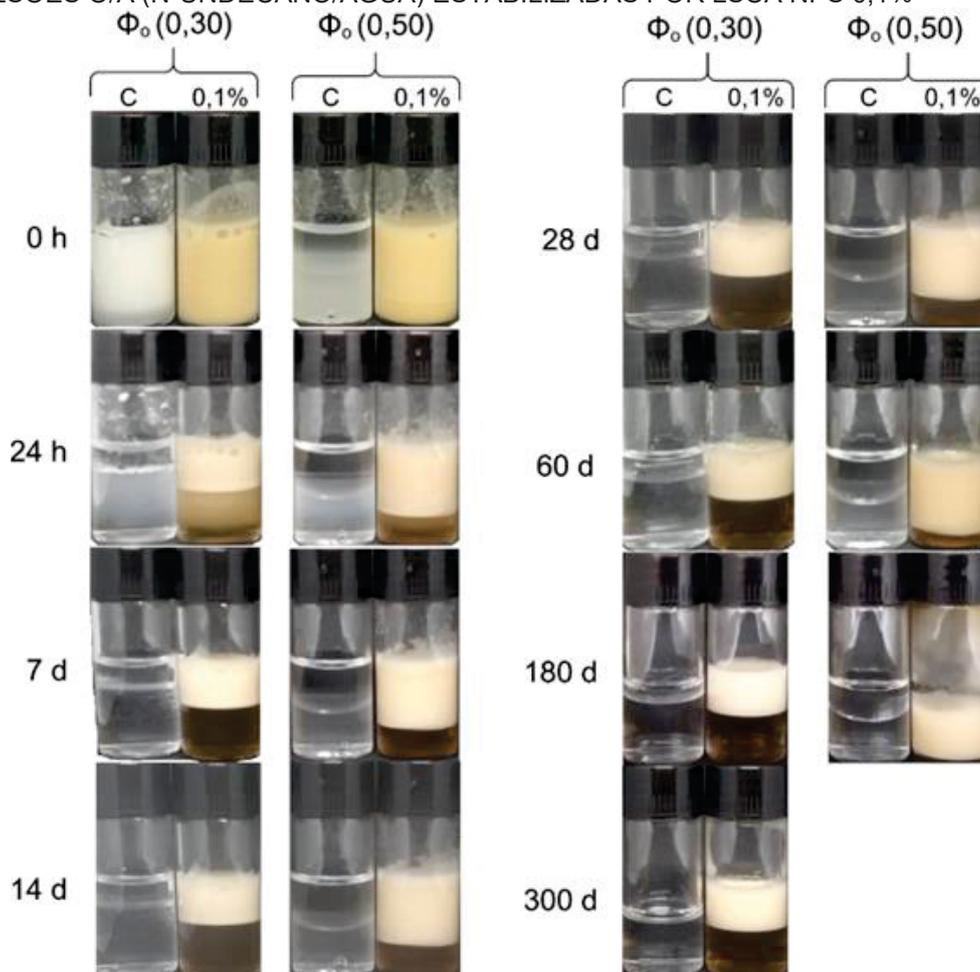
Dessa forma, a menor camada sedimentada corrobora a melhor estabilização das emulsões promovida pelas LSCa NPs não só pela maior concentração do número de partículas detectada por NTA, mas também por um aparente efeito sinérgico na interface caracterizado pela presença tanto de agregados hidrofílicos como de agregados hidrofóbicos. Assim, o preparo e a análise das emulsões foram conduzidos somente com as LSCa NPs deste ponto em diante.

Como mencionado anteriormente, diferentes Φ_o foram testadas. Porém, apenas os testes com as Φ_o de 0,3 e 0,5 continuaram, como pode ser visto na Figura 44. Com 70% de fase oleosa, não foi possível garantir a estabilidade cinética da emulsão. A perda da estabilidade coloidal sucedeu a inversão de fases catastrófica, o que pode estar relacionado à flexibilidade interfacial da monocamada de nanoestruturas, de modo que pequenas variações no vetor normal e na curvatura da interface aparentam tornar-se críticas para a manutenção da estabilidade em altas Φ e também precisam ser consideradas. (Kieserling *et al.*, 2021; Miller *et al.*, 2022; Caroprese *et al.*, 2025).

O acompanhamento macroscópico da separação de fases comprova dois pontos importantes. O primeiro é que a emulsão estabilizada por nanoestruturas de lignossulfonato mantém sua estabilidade cinética por pelo menos seis meses a 25 ± 5 °C, o que é interessante pensando no tempo de armazenamento a longo prazo de produtos que contenham essas emulsões em sua formulação.

O segundo ponto é que com $\Phi_o = 0,5$ não há predomínio de nenhuma das fases, e o tipo da emulsão formada é governado basicamente pelas nanoestruturas. Foram formadas emulsões O/A, o que comprova que a reorganização das nanoestruturas na interface ocorre de fato, já que inicialmente as LSCa NPs eram hidrofóbicas com $\theta > 90^\circ$.

FIGURA 44 – INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO N-UNDECANO SOBRE AS EMULSÕES O/A (N-UNDECANO/ÁGUA) ESTABILIZADAS POR LSCA NPS 0,1%



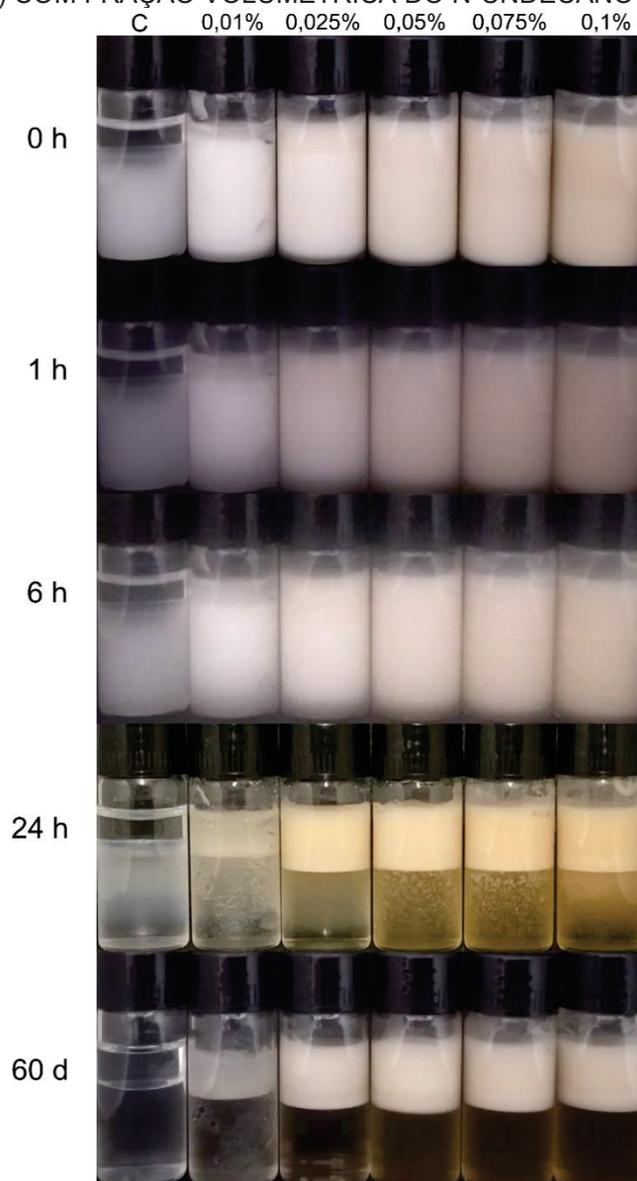
LEGENDA: C = controle. 0,30 = 30% da fase oleosa. 0,50 = 50% da fase oleosa. FONTE: O autor (2025).

A primeira característica que se destaca, no entanto, é a cor residual apresentada pela fase aquosa, como pode ser visto na Figura 45. Essa diminui gradativamente com a concentração das LSCa NPs. Isso indica a existência de uma fração livre de cadeias isoladas e agregados de menor tamanho com um diâmetro aparente de 40 nm evidenciados na fração do sobrenadante em um teste paralelo discutido na seção 4.7. Essa fração livre pode estar relacionada a

efeitos de depleção, que induzem a fusão das gotículas, a qual é contornada em boa parte pela presença de nanoestruturas na interface.

É necessário um tempo superior a 24 h para promover a cremagem total da fração emulsionada, ficando claro que a fração ocupada pela emulsão é maior que a do controle, em que o óleo está separado. Logo, as emulsões se mostraram estáveis, exceto a com 0,01% LSCa NPs. Então, conclui-se que emulsões com concentrações tão baixas quanto 0,025% LSCa NPs sejam estáveis, o que é interessante pensando em aplicações cosméticas por causa da diminuição da cor residual.

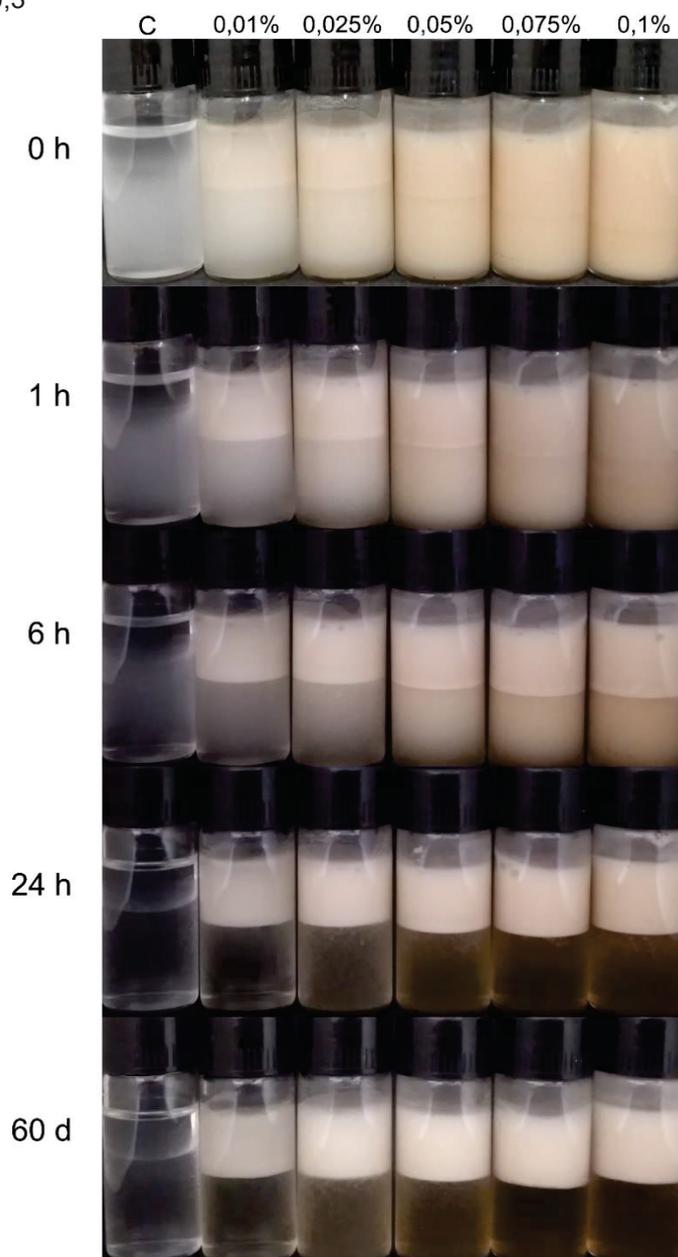
FIGURA 45 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LSCa NPS SOBRE AS EMULSÕES O/A (N-UNDECANO/ÁGUA) COM FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO N-UNDECANO DE 0,3



LEGENDA: C = controle. As concentrações testadas de LSCa NPs estão na faixa de 0,01 a 0,1%.
FONTE: O autor (2025).

A adição de sal não só diminui a barreira causada por repulsão eletrostática entre as LSCa NPs, mas também neutraliza consideravelmente a carga residual de caráter repulsivo gerada dentro da gotícula. O balanço tende para as forças atrativas, favorecendo a formação da malha de nanoestruturas, e a cremagem, por sua vez, ocorre várias vezes mais rápido, o que está retratado na Figura 46.

FIGURA 46 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LSCa NPS NA PRESENÇA DE SAL SOBRE AS EMULSÕES O/A (N-UNDECANO/ÁGUA) COM FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO N-UNDECANO DE 0,3



LEGENDA: C = controle. As concentrações testadas de LSCa NPs estão na faixa de 0,01 a 0,1%. As emulsões contêm NaCl 10 mmol L⁻¹. FONTE: O autor (2025).

Apesar do potencial ζ ter sido diminuído pela metade (-22,6 mV) com a adição de NaCl 10 mmol L^{-1} , o somatório dos mecanismos envolvidos na estabilização torna as emulsões contendo sal mais estáveis. Sabe-se que a diferença de constante dielétrica entre a água e o óleo afeta a polarizabilidade das LSCa NPs, gerando uma imagem virtual especular de igual carga no interior da gotícula que dificulta a adsorção na interface, o que é chamado de efeito imagem (Nallamilli *et al.*, 2015; Matter; Luna; Niederberger, 2020).

E é por isso que a estabilidade foi mantida até a concentração de 0,01% LSCa NPs. Porém, nos dois casos, com e sem a adição de sal, o resultado final é o mesmo: a imobilização das gotículas pela malha de nanoestruturas, que se manifesta durante a cremagem. Aliado a isso, sugere-se que a $\Phi \approx 0,68$, que caracteriza um regime concentrado demarcado pelo fenômeno de RCP, provoque um aumento exponencial da η_r , induzindo a gelificação da emulsão.

Sabendo que a reologia se ocupa da relação entre a tensão aplicada e a deformação sofrida em uma determinada escala de tempo, as propriedades macroscópicas da emulsão, como essa gelificação induzida, podem ser vistas microscopicamente como um reflexo do tempo de relaxação, proporcional ao coeficiente de difusão, já que este está intimamente associado à viscoelasticidade da emulsão, que pode ser conectada ao ângulo de fase (δ), se este for $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Nesse caso, isso depende da distribuição do tamanho de gotas, do diâmetro médio da gotícula, do somatório de forças que atuam sobre elas e na interface e da concentração de lignossulfonato, que funciona como agente espessante na fase contínua (Lanzaro; Gentile, 2023; Tatar; Sumnu; Sahin, 2023).

Em polímeros majoritariamente amorfos, como o lignossulfonato, o envelhecimento das cadeias oriundo de ligações cruzadas por interações físicas é esperado acima da temperatura de transição vítrea (T_g), manifestando-se como um platô elastomérico em uma determinada faixa de temperatura, que depende das dimensões da cadeia, logo, da massa molar (Fenton *et al.*, 2022).

Nesse cenário, o grau de envelhecimento das cadeias de LSCa NPs consiste em um parâmetro crítico para a viscoelasticidade da emulsão, sendo que este pode ser correlacionado ao módulo do platô elastomérico (G_N^0). O G_N^0 é

determinado a partir do módulo elástico (G') medido no ponto de menor $\tan \delta$ do platô elastomérico, que descreve a região em que um material viscoelástico apresenta comportamento de gel. A reologia, portanto, é uma técnica promissora para avaliar esse comportamento aliado à dinâmica interfacial em futuros experimentos (Sheiko; Dobrynin, 2019; Dunstan, 2019).

4.9 ANÁLISE MICROSCÓPICA DAS EMULSÕES

4.9.1 Microscopia confocal a laser e o efeito Pickering

Em testes preliminares, verificou-se uma mudança na aparência macroscópica das emulsões contendo os fluoróforos fluoresceína e rodamina B. Com mais alguns testes, concluiu-se que era a fluoresceína que desestabilizava as emulsões. O mecanismo em si não foi investigado, mas, por ser um fluoróforo aniônico, é possível assumir que reaja com os íons Ca^{2+} por meio de interações eletrostáticas, coibindo a formação da rede tridimensional polimérica do lignossulfonato, na qual os íons Ca^{2+} parecem ser cruciais.

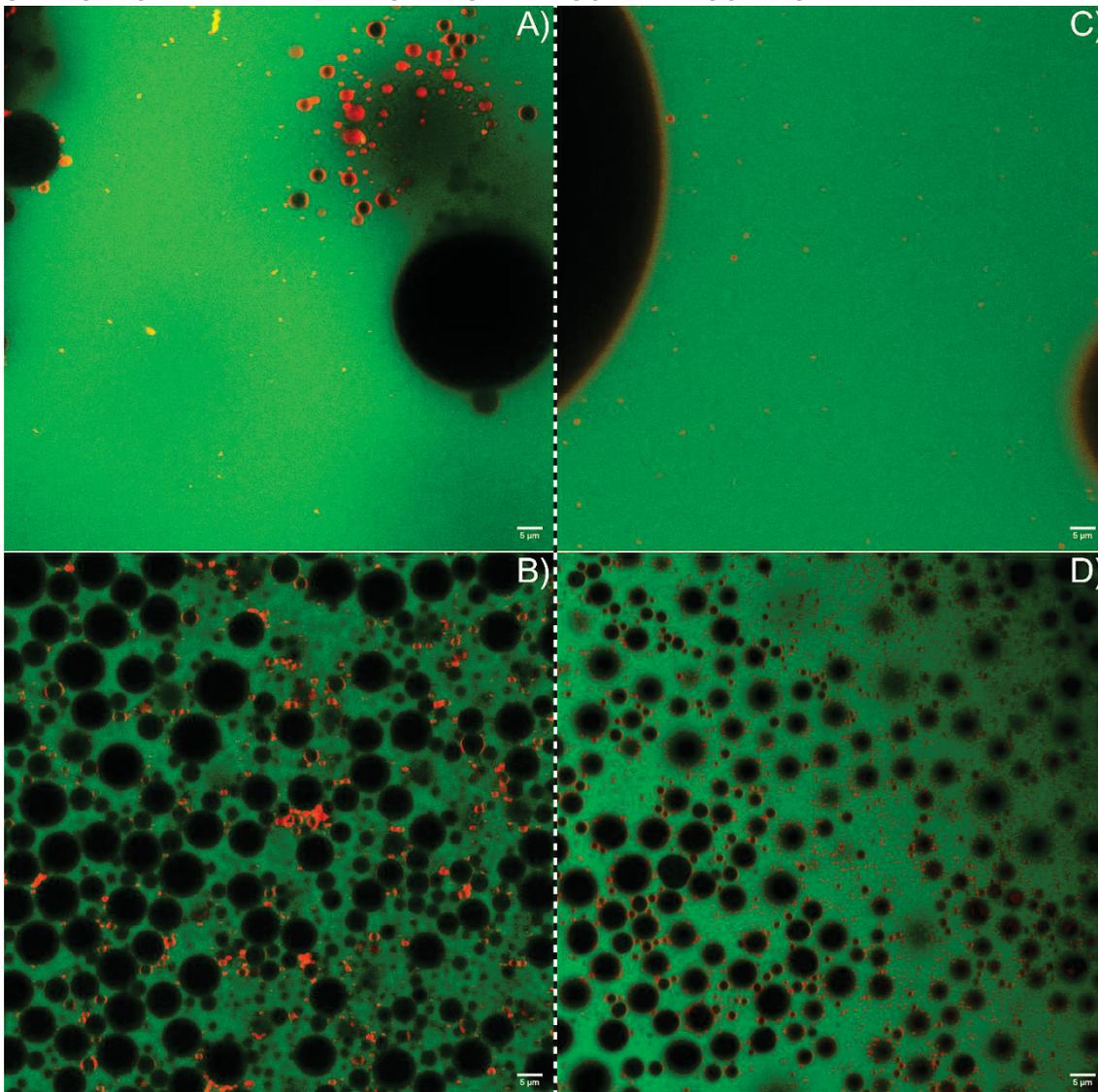
Isso também explicaria o aparente aumento na fluorescência da fluoresceína, que é bem mais intensa que a da rodamina B na mesma concentração, ofuscando a visualização das regiões coradas com rodamina B, mesmo após o tratamento das imagens. Esse efeito do aumento na intensidade da fluorescência em corantes ligados ao cálcio já foi observado em outros trabalhos, inclusive a capacidade do cálcio em se ligar a fluoróforos é explorada em técnicas de imageamento. Portanto, a concentração de fluoresceína foi limitada até que seu excesso não modificasse consideravelmente o comportamento das emulsões (Mertes *et al.*, 2022).

O foco aqui foi direcionado para as concentrações máximas e mínimas de LSCa NPs com que as emulsões foram preparadas, conforme observado na Figura 47. O restante das micrografias poderá ser encontrado no APÊNDICE II.

O efeito Pickering pôde ser observado desde a concentração mais baixa até a mais alta. Como os agregados são menores que o limite de resolução do microscópio, estes se manifestam como um halo vermelho ao redor das gotículas pela presença de uma monocamada constituída de cadeias isoladas e

agregados, ou seja, das nanoestruturas que as estão recobrimo, como retratado na Figura 47B e Figura 47C, por exemplo.

FIGURA 47 – MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCa NPs CORADAS COM RODAMINA B

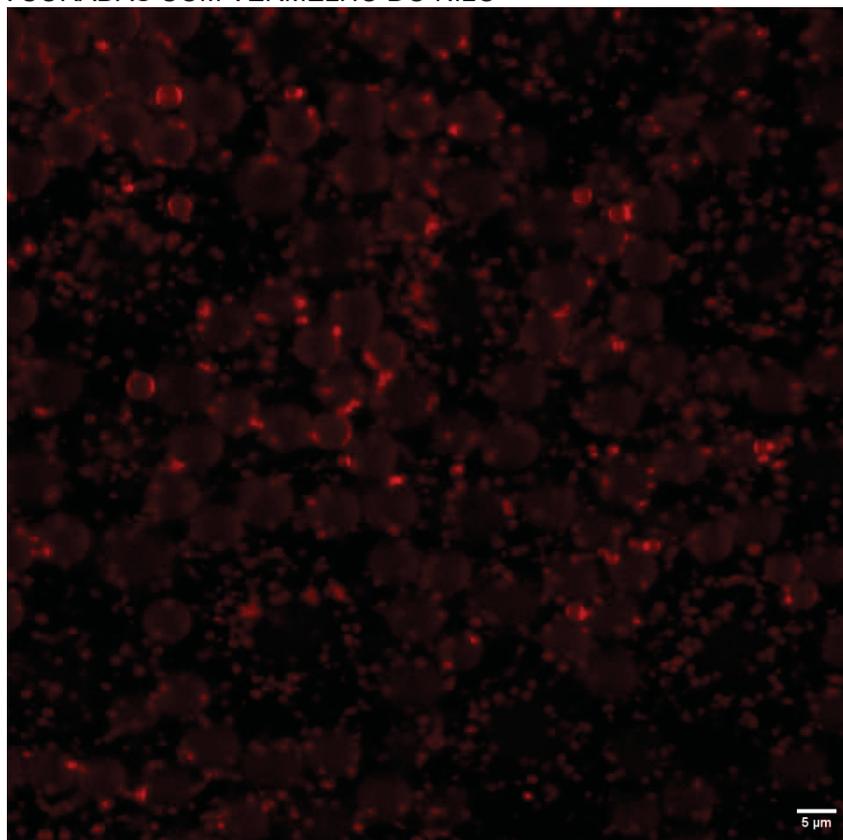


LEGENDA: A) LSCa NPs 0,01% (m/m); B) LSCa NPs 0,1% (m/m); C) LSCa NPs 0,01% (m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹; D) LSCa NPs 0,1% (m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹. Magnificação de 60x ampliada em 2x. As amostras foram analisadas em t = 24 h. A barra de escala representa 5 µm. FONTE: O autor (2025).

Destaca-se que um recobrimento aparentemente mais uniforme das gotículas foi observado nas emulsões que contém sal dispostas na Figura 47C e Figura 47D. Paralelamente, o artefato na porção superior da Figura 47A deve tratar-se de um aglomerado das nanoestruturas. Também é possível visualizar que as gotículas parecem ter se aproximado uma das outras.

A presença das estruturas circulares em preto nas micrografias levanta a possibilidade de que possam ser gotículas de óleo ou bolhas de ar. Os fluoróforos empregados até então não conseguiriam sanar essa dúvida. A resposta, contudo, estava em outro fluoróforo, o vermelho do Nilo, como pode ser visto na Figura 48. Diferentemente da rodamina B, que é um corante catiônico, o vermelho do Nilo é um corante neutro com afinidade pela fase oleosa.

FIGURA 48 – MICROGRAFIA FOCADA NAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO DA CAMADA CREMEADA CORADAS COM VERMELHO DO NILO



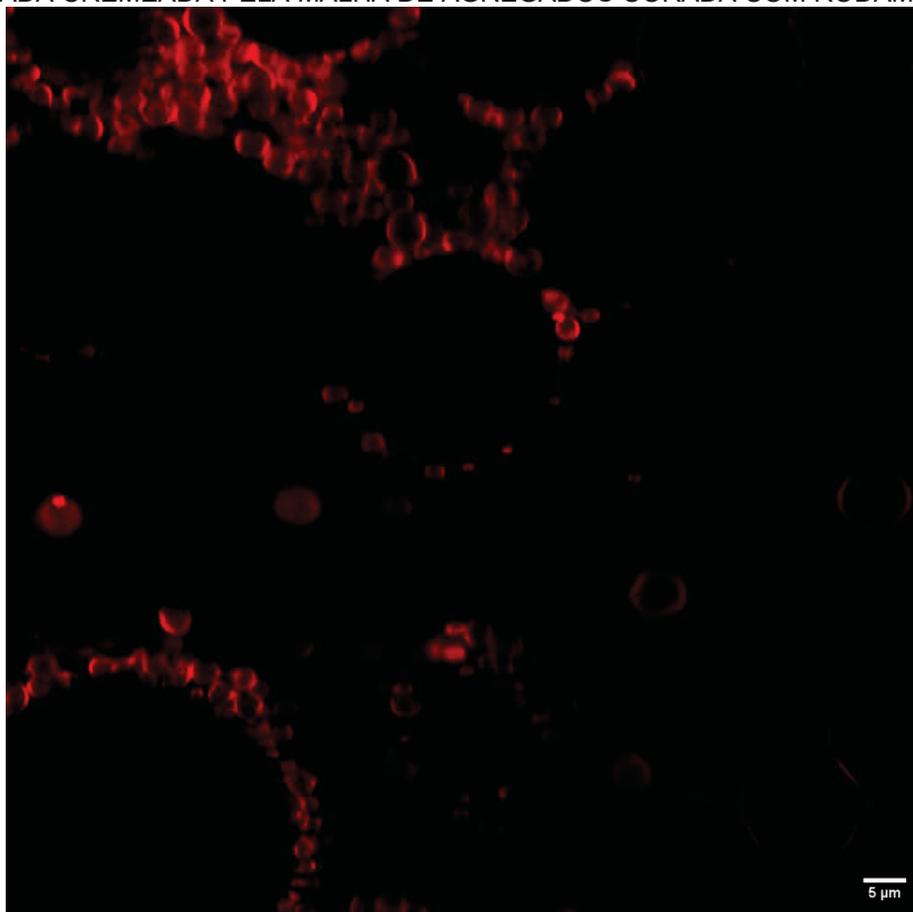
LEGENDA: magnificação de 60x ampliada em 2x. As gotículas foram estabilizadas por LSCa NPs 0,1% (m/m). A amostra foi analisada em $t = 24$ h. A barra de escala representa 5 μm . FONTE: O autor (2025).

Corar a fase oleosa permitiu identificar que, sim, eram gotículas de óleo em sua maioria, mas também há bolhas de ar, o que pode ser explicado pela presença de lignossulfonato na forma de cadeias isoladas, que possui propriedades tensoativas, podendo estabilizar a interface das bolhas de ar. O vermelho do Nilo também foi capaz de corar as LSCa NPs, que podem ser identificadas pela maior intensidade na fluorescência com um brilho característico (Chen *et al.*, 2022; Chique *et al.*, 2023).

Estudar a cinética de adsorção em um próximo trabalho auxiliaria não só a identificar a presença de agregados hidrofílicos e hidrofóbicos na interface no caso das LSCa NPs, mas também compreender como a aplicação de cisalhamento afetaria a estabilidade da emulsão, o que é especialmente relevante em casos de *bridging* nas emulsões de Pickering (Hinderink *et al.*, 2022; Ye *et al.*, 2025).

Após a acomodação das nanoestruturas entre as gotículas, sugere-se que a aproximação de gotículas recobertas com uma monocamada das LSCa NPs leve à constituição de uma malha de nanoestruturas, que pode ser claramente identificada na Figura 49.

FIGURA 49 – MICROGRAFIA DO APRISIONAMENTO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO DA CAMADA CREMEADA PELA MALHA DE AGREGADOS CORADA COM RODAMINA B



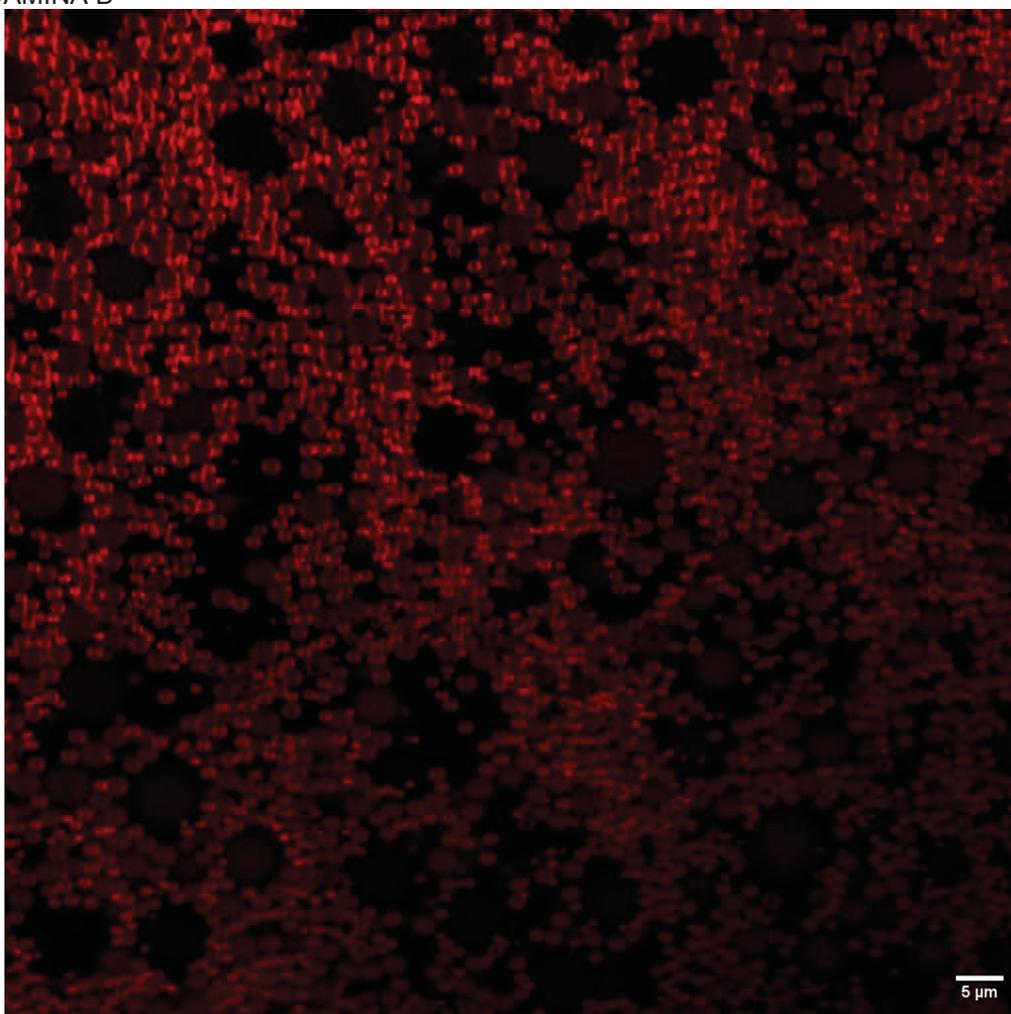
LEGENDA: magnificação de 60x ampliada em 2x. As gotículas foram estabilizadas por LSCa NPs 0,02% (m/m). A amostra foi analisada em $t = 24$ h. A barra de escala representa 5 μm .
FONTE: O autor (2025).

Essa malha circunda as bolhas de ar formadas durante a emulsificação, embora o aparecimento dessas bolhas possa estar relacionado também ao

cisalhamento da emulsão dispensada na placa CELLview Dish, enquanto aumenta a viscosidade da fase contínua adjacente.

A malha representa o próximo passo na estabilização dessas emulsões, podendo ser vista como uma forma de *bridging*, embora não esteja associada necessariamente ao baixo recobrimento das gotículas. Destaca-se que a coalescência parcial não foi observada, refletindo o maior grau de estabilidade das emulsões formadas conferido pela espessura da malha de nanoestruturas entre as gotículas, conforme observado na Figura 50.

FIGURA 50 – MICROGRAFIA DO REGIME CONCENTRADO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO DA CAMADA CREMEADA CONFINADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B



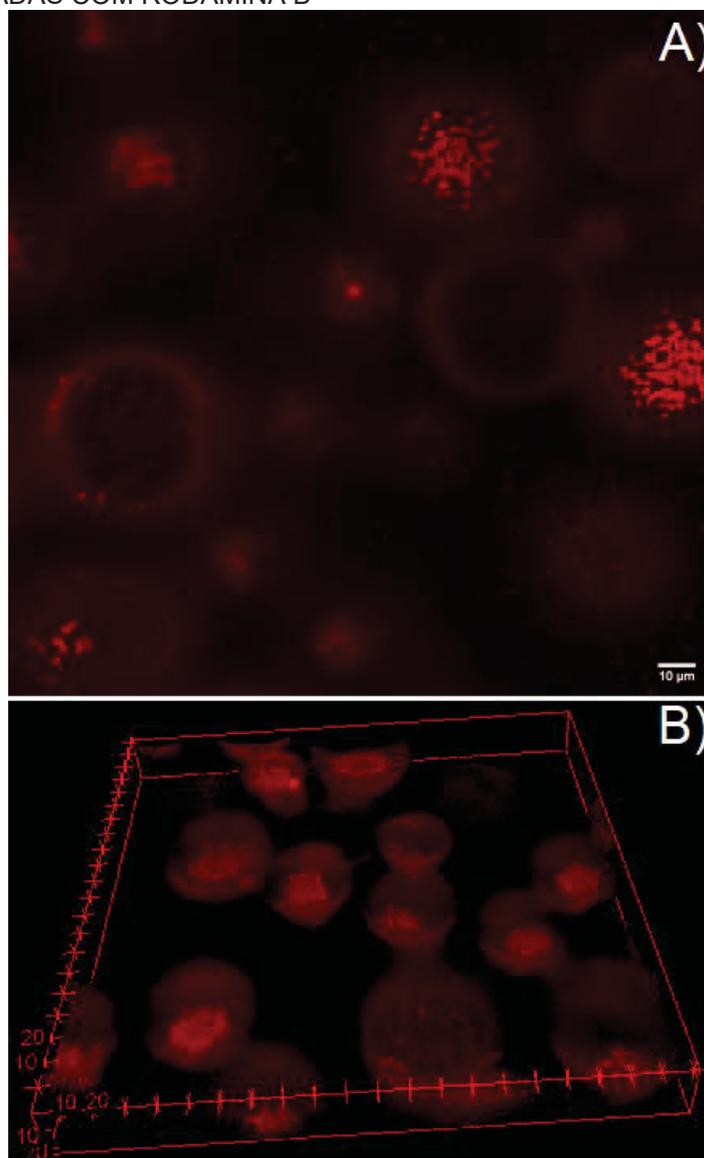
LEGENDA: magnificação de 60x ampliada em 2x. As gotículas foram estabilizadas por LSCa NPs 0,075% (m/m). A amostra foi analisada em $t = 24$ h. A barra de escala representa 5 μm .
FONTE: O autor (2025).

Ocorre de tal modo que parece culminar em uma transição sol-gel com a mudança de um comportamento de líquido viscoelástico para o de um sólido

viscoelástico, o que resulta eventualmente no aprisionamento das gotículas com o aumento da viscosidade da malha. Paralelamente, em um regime concentrado da fase dispersa, a alta concentração de gotículas confinadas provoca a ocorrência do fenômeno de RCP, que foi sugerido anteriormente na análise macroscópica (Budai *et al.*, 2023; Malkin; Derkach; Kulichikhin, 2023; Durgut; Claeysens, 2025).

Observou-se a presença ao acaso de emulsões múltiplas, retratadas na Figura 51. A frequência parece aumentar em emulsões preparadas com concentrações bem mais elevadas de LSCa NPs.

FIGURA 51 – EMULSÕES MÚLTIPLAS ÓLEO-EM-ÓLEO-EM-ÁGUA ESTABILIZADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B



LEGENDA: A) micrografia das emulsões múltiplas O/O/A. B) Representação 3D das emulsões múltiplas O/O/A. Magnificação de 60x. As gotículas foram estabilizadas por LSCa NPs 0,015%

(m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹. A amostra foi analisada em t = 24 h. A barra de escala representa 10 µm. FONTE: O autor (2025).

Supõe-se que o aumento da viscosidade da fase contínua, conferida pela maior concentração de lignossulfonato, esteja relacionada com o surgimento de emulsões múltiplas pela influência na transição de um regime de fluxo turbulento inercial para viscoso, facilitando a internalização de gotículas menores por gotículas maiores durante a emulsificação.

Essa transição depende não só da viscosidade da fase contínua, mas também da Φ_0 . Contudo, nos diferentes experimentos, a fração volumétrica foi constante, de modo que a transição de regime pode ser atribuída, de fato, à viscosidade da fase contínua assistida por perturbações elásticas provocadas por mudanças no estado conformacional de cadeias de lignossulfonato, que suprimem parcialmente as flutuações oriundas do fluxo turbulento e podem ser associadas a um fenômeno conhecido como redução de arrasto em escoamento turbulento (TDR) (Steinberg, 2021).

Esse processo está em consonância com a teoria de Kolmogorov-Hinze, que estima o diâmetro máximo da gotícula dentro de um regime de fluxo turbulento inercial através do equilíbrio dinâmico entre a fragmentação e a coalescência das gotículas atrelado, respectivamente, à absorção ou à liberação da energia advinda da turbulência, que em tese permitiria identificar a referida transição de regime no espectro de energia cinética (Cralesesi-Esposito; Chibbaro; Brandt, 2023; Singh *et al.*, 2024).

4.9.2 Distribuição do tamanho de gotas e diâmetro médio da gotícula

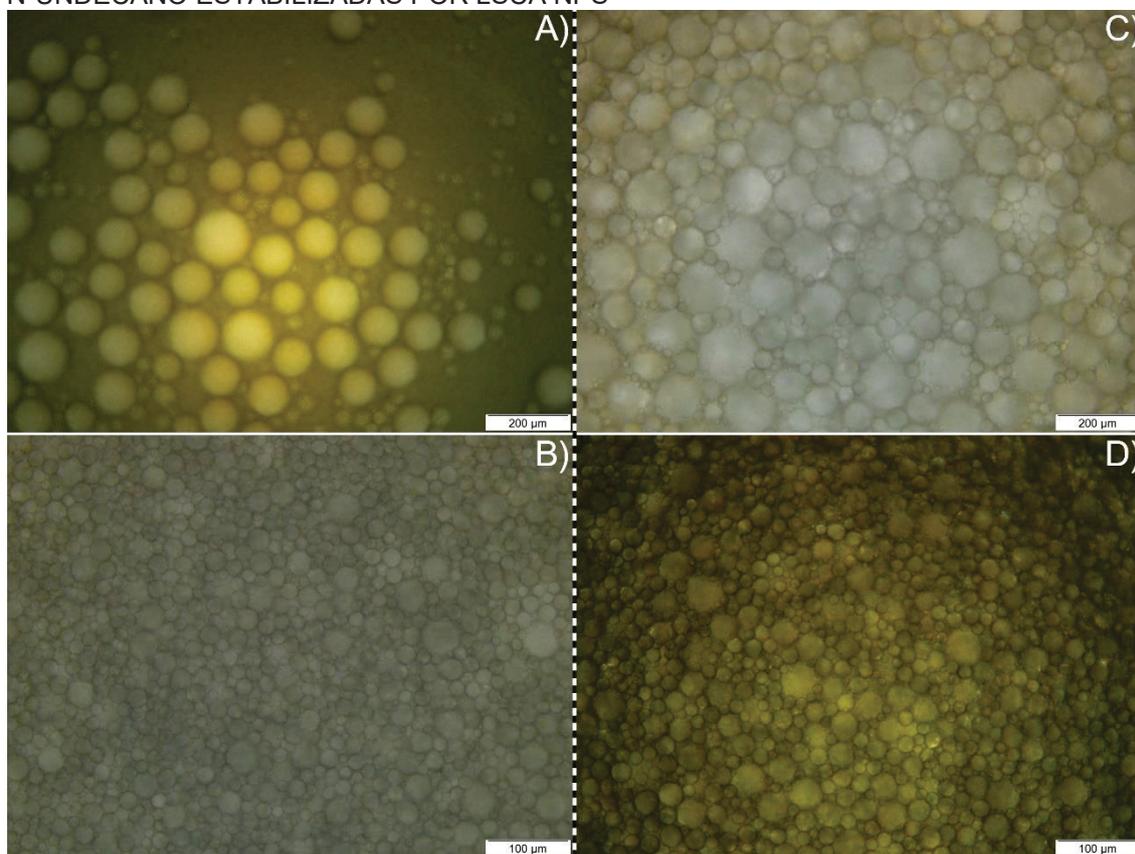
O foco aqui foi direcionado para as concentrações máximas e mínimas de LSCa NPs com que as emulsões foram preparadas, retratadas na Figura 52. O restante das micrografias poderá ser encontrado no APÊNDICE III.

As LSCa NPs 0,01% na Figura 52A apresentaram um diâmetro médio da gotícula de 59 ± 30 µm e as LSCa NPs 0,1% na Figura 52B, 11 ± 3 µm, enquanto as emulsões contendo sal apresentaram um diâmetro médio da gotícula de 40 ± 30 µm na Figura 52C e 9 ± 5 µm na Figura 52D, respectivamente. Em cada concentração, 100 gotículas foram medidas.

Durante a emulsificação, que ocorre sob um regime de fluxo turbulento, o aumento na viscosidade da fase contínua dificulta a coalescência das gotículas, levando à manutenção de gotículas menores. Ao passo que, quanto maior for a tensão interfacial, mais difícil se torna o processo de fragmentação de gotículas maiores em gotículas menores.

Esses processos são antagônicos e estão relacionados com a concentração das LSCa NPs. O primeiro é favorecido em concentrações maiores e o segundo, em concentrações menores de LSCa NPs. Isso explica a diferença no diâmetro médio da gotícula nas emulsões contendo 0,01% e 0,1% LSCa NPs.

FIGURA 52 – MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA DE CAMPO CLARO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS



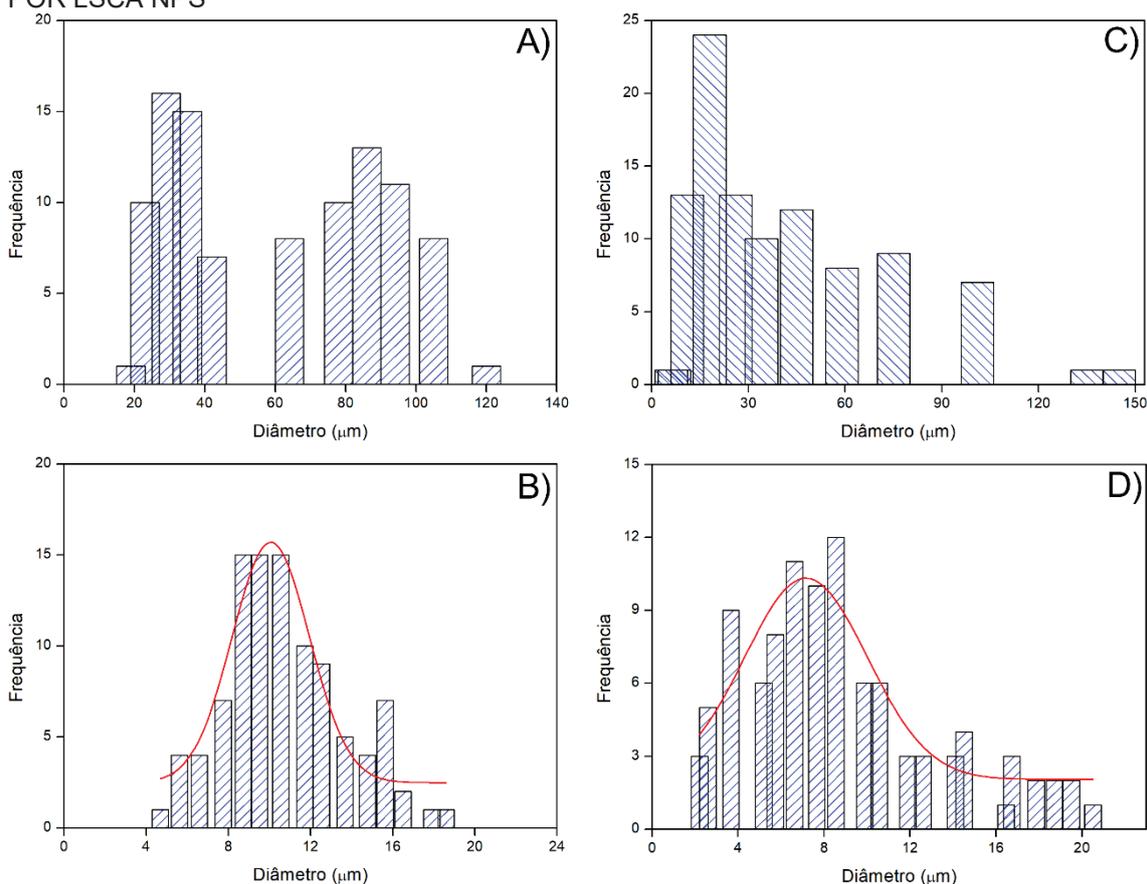
LEGENDA: A) LSCa NPs 0,01% (m/m); B) LSCa NPs 0,1% (m/m); C) LSCa NPs 0,01% (m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹; D) LSCa NPs 0,1% (m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹. Magnificação de 10x e 20x para as emulsões contendo LSCa NPs 0,01 e 0,1%. A barra de escala representa 200 µm e 100 µm, respectivamente. As amostras foram analisadas em t = 30 min. FONTE: O autor (2025).

Por outro lado, a distribuição do tamanho de gotas não depende tanto da tensão interfacial, mas aumenta consideravelmente com a viscosidade da fase dispersa para emulsões convencionais. A viscosidade da água purificada é de cerca de 1 mPa.s⁻¹ a 21 °C. Como o óleo utilizado, o n-undecano, possuía

uma viscosidade relativamente próxima à da água, a influência da viscosidade da fase dispersa pode ser desconsiderada (Assael; Papalás; Huber, 2017).

Embora a distribuição do tamanho de gotas não seja exatamente monomodal em quaisquer das concentrações avaliadas na Figura 53, esta é mais homogênea nas emulsões contendo LSCa NPs 0,1% tanto sem sal na Figura 53B quanto com sal na Figura 53D, apresentando um intervalo mais restrito entre as populações declaradas de gotículas. Em contrapartida, a distribuição multimodal é evidente nas emulsões contendo LSCa NPs 0,01% sem sal na Figura 53A e com sal na Figura 53C, sendo que na que contém sal as populações são ainda mais polidispersas. Portanto, nesse caso, há uma relação direta entre a polidispersão das gotículas e a concentração de LSCa NPs; logo, com a tensão interfacial.

FIGURA 53 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS POR LSCA NPS



LEGENDA: A) LSCa NPs 0,01% (m/m); B) LSCa NPs 0,1% (m/m); C) LSCa NPs 0,01% (m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹; D) LSCa NPs 0,1% (m/m) contendo NaCl 10 mmol L⁻¹. O diâmetro está apresentado em micrômetros. As amostras foram analisadas em t = 30 min. FONTE: O autor (2025).

A diminuição no diâmetro médio da gotícula, bem como o aumento na polidispersão das gotículas nas emulsões contendo sal podem estar relacionados a um menor t_{Ads} das nanoestruturas na interface, devido a uma repulsão eletrostática menos intensa, que desloca o balanço de forças a favor das atrativas, facilitando o recobrimento das gotículas. Porém, na prática, a adição de sal não apresenta grandes mudanças no diâmetro das gotículas.

De acordo com a teoria da coalescência limitada, após o estabelecimento de uma monocamada de nanoestruturas na interface, a coalescência fica estagnada e o envelhecimento de Ostwald impedido, considerando que ao menos 29% da superfície das gotículas tenha sido recoberta (Durgut; Claeysens, 2025).

O lignossulfonato reconhecidamente menos hidrofílico, devido à diminuição do teor de grupos carboxila, hidroxila e sulfonato pela diálise de fragmentos de massa molar menor, não deve alterar significativamente a solubilidade do n-undecano. Os agregados também não parecem carrear o óleo, de modo que a sua difusão molecular não aparenta ocorrer pelo envelhecimento de Ostwald.

A hidrofobização inicial da superfície do lignossulfonato com uma menor exposição das cadeias laterais hidrofílicas é transitória e, em temperaturas abaixo de 38 °C, tende a retornar ao estado conformacional mais estável. Sugere-se que essa reorganização desestabilize a monocamada de nanoestruturas ao redor das gotículas, favorecendo o envelhecimento de contato, que pode provocar a difusão molecular do óleo.

Assim que os agregados hidrofílicos se unem à monocamada de nanoestruturas, esse mecanismo parece ser controlado. O tempo até que isso ocorra parece ser decisivo para o diâmetro das gotículas. A estabilização das emulsões, portanto, é eletroestérea.

A elasticidade de Gibbs da malha de nanoestruturas, que se contrapõem à compressão das gotículas de n-undecano confinadas, representa mais uma forma de estabilização e ajuda a explicar o porquê das emulsões de Pickering desenvolvidas terem mantido a estabilidade cinética por mais de 180 dias.

Para estudar esse fenômeno interfacial, que afeta as propriedades reológicas da superfície das gotículas, uma estratégia pode ser preparar filmes das LSCa NPs por técnicas padronizadas, como Langmuir–Blodgett ou

Langmuir–Schaefer, e avaliar as curvas de força de aproximação e retração pela interpretação dos dados de nanoindentação por AFM (Leblanc; Huo, 2015; Moulik; Mitra, 2015; Liu *et al.*, 2020).

Para tal, a teoria de Johnson–Kendall–Roberts (JKR) é pertinente, pois considera não só as forças atuando na superfície com que a ponta interage, mas também a adesividade e a deformabilidade das nanoestruturas, permitindo a determinação do módulo de Young. Paralelamente, conduzir a reologia dilatacional das emulsões também se demonstra relevante nesse cenário para entender como as LSCa NPs na interface reagem à compressão (Jin; Liu; Hu, 2021; Weiss; Schneider, 2023).

5 CONCLUSÃO

Conclui-se que o lignossulfonato de cálcio utilizado seja formado por unidades de guaiacila. A diminuição da tensão interfacial foi provocada pelas cadeias poliméricas de lignossulfonato da fração livre, embora os agregados também pareçam contribuir para a sua queda. No fim, as nanoestruturas sintetizadas por um método mais verde foram capazes de estabilizar as emulsões de Pickering n-undecano-em-água tanto na presença como na ausência de sal. Apesar disso, a adição de sal gerou um aumento da estabilidade, o que é contraditório à primeira vista, dado que uma menor contribuição da repulsão eletrostática deveria afetar negativamente a estabilidade coloidal do sistema.

Todavia, isso parece estar relacionado a uma intrincada dinâmica na interface com diversos elementos agindo simultaneamente. A minimização do efeito imagem acelera a cremagem e favorece a formação da malha de nanoestruturas, mostrando-se um elemento-chave para a estabilização. Paralelamente, a hidrofobização induzida do lignossulfonato também influencia no confinamento das gotículas e ainda promove a contenção da depleção atrativa da fração livre de cadeias isoladas. Dito isso, essa dinâmica ainda precisa ser melhor explorada e o papel de cada elemento devidamente definido.

A nanoprecitação gerou, dentre outras nanoestruturas, os polimerossomos. Pela sua natureza vesicular, constituem uma plataforma altamente compatível com o nosso organismo, enquanto permitem a incorporação de fármacos hidrofílicos e hidrofóbicos em diferentes regiões da sua estrutura. São mais estáveis que lipossomos e sua funcionalização não é tão dispendiosa, viabilizando o desenvolvimento de sistemas de liberação modificada e entrega inteligente. Para esse fim, é crucial determinar as condições críticas para sua formação.

A biodegradabilidade e biocompatibilidade do lignossulfonato aliada à comprovação de que suas nanoestruturas não tenham se mostrado citotóxicas até a concentração máxima testada sugere que possuem potencial não só para substituir surfactantes sintéticos, mas também para ser aplicadas em diversos sistemas. Contudo, uma série de ensaios, como testes de irritação, mutagenicidade e genotoxicidade ainda precisam ser conduzidos, para que a

segurança seja atestada e as nanoestruturas possam ser empregadas em aplicações nas áreas cosmética e farmacêutica, bem como no agronegócio.

Em paralelo, é válido lembrar que o modelo de sistema emulsivo foi estudado em um ambiente controlado. Logo, a farmacocinética intrínseca do nosso organismo ainda representa um desafio. Assim que entrar na corrente sanguínea, uma matriz complexa, o sistema estará propenso a interagir com proteínas plasmáticas.

Eventualmente, um revestimento de proteínas chamado de corona de proteínas será formado, alterando suas propriedades de superfície, o que pode levar à agregação e ao redirecionamento para órgãos como o baço e o fígado. Portanto, estratégias para otimizar a distribuição, como uma entrega localizada e uma liberação responsiva a estímulos, precisam ser investigadas para as emulsões de Pickering desenvolvidas neste trabalho, pensando na sua aplicação futura como carreador de fármacos.

REFERÊNCIAS

ABDELAAL, A.; ELKATATNY, S. Synergy of retarders and superplasticizers for thickening time enhancement of hematite based fly ash geopolymers. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 224, mar. 2023. DOI. 10.1016/j.geoen.2023.211641.

AGRIZE, P. L. *et al.*, Structure and mechanical behavior of lignosulfonate-treated piassava (*Attalea funifera*) fibers. **Revista Matéria**, v. 28, n. 2, maio 2023. DOI. 10.1590/1517-7076-RMAT-2023-0041.

AGUSTIANY, E. A. *et al.* Mechanical, morphological, thermal, and fire-retardant properties of sustainable chitosan-lignin based bioplastics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 306, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141445.

AGUSTIN, M. B. *et al.* Lignin nanoparticles as co-stabilizers and modifiers of nanocellulose-based Pickering emulsions and foams. **Cellulose**, v. 30, jul. 2023. DOI. 10.1007/s10570-023-05399-y.

AHMAD, S. *et al.* Recent advances in green chemistry approaches for pharmaceutical synthesis. **Sustainable Chemistry One World**, v. 4, dez. 2024. DOI. 10.1016/j.scowo.2024.100029.

ALMEIDA, D. R. S. *et al.* Advances in microfluidic-based core@shell nanoparticles fabrication for cancer applications. **Advanced Healthcare Materials**, v. 13, n. 23, set. 2024. DOI. 10.1002/adhm.202400946.

AMARAL, L. F. M. do. *et al.* Oil-in-oil Pickering emulsions stabilized by shigaite-like layered double hydroxide particles. **Applied Clay Science**, v. 238, jun. 2023. DOI. 10.1016/j.clay.2023.106947.

AMARAL, L. F. M. do. *et al.* Non-aqueous Pickering emulsions stabilized by natroglaucocerinite-like layered double hydroxides particles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 414, nov. 2024. DOI. 10.1016/j.molliq.2024.126183.

ANUKAM, A. *et al.* A review of the mechanism of bonding in densified biomass pellets. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, jun. 2021. DOI. 10.1016/j.rser.2021.111249.

ARESKOGH, D. **Structural modifications of lignosulphonates**. 64 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Departamento de Tecnologia de Polímeros e Fibras, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2011.

ARGENTIN, C. *et al.* Assessing the limits of Rayleigh–Debye–Gans theory: phasor analysis of a bisphere. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 264, abr. 2021. DOI. 10.1016/j.jqsrt.2021.107550.

ARO, T.; FATEHI, P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. **ChemSusChem**, v. 10, n. 9, mar. 2017. DOI. 10.1002/cssc.201700082.

ARORA, J. *et al.* Surfactant pollution, an emerging threat to ecosystem: approaches for effective bacterial degradation. **J. Appl. Microbiol.**, v. 133, n. 3, set. 2022. DOI. 10.1111/jam.15631.

ASSAEL, M. J.; PAPALAS, T. B.; HUBER, M. L. Reference correlations for the viscosity and thermal conductivity of n-undecane. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 46, n. 3, set. 2017. DOI. 10.1063/1.4996885.

ATES, G. *et al.* Assaying cellular viability using the neutral red uptake assay. *In*: GILBERT, D. F.; FRIEDRICH, O. **Cell viability assays: methods and protocols**. Totowa: Humana Press, 2017. p. 19-26.

AUBRY, J. M. *et al.* Use of the normalized hydrophilic-lipophilic-deviation (HLDN) equation for determining the equivalent alkane carbon number (EACN) of oils and the preferred alkane carbon number (PACN) of nonionic surfactants by the fish-tail method (FTM). **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, fev. 2020. DOI. 10.1016/j.cis.2019.102099.

BABU, S. S. *et al.* Sustainable valorization of *Alpinia galanga* pseudostem fibers for characterization and materials engineering applications. **Scientific Reports**, v. 15, n. 10455, mar. 2025. DOI. 10.1038/s41598-025-95251-z.

BAJPAI, P. **Biermann's handbook of pulp and paper: raw material and pulp making**. 3. ed. Amsterdã: Elsevier, 2018.

BAKSHANDEH, A.; FRYDEL, D.; LEVIN, Y. Theory of charge regulation of colloidal particles in electrolyte solutions. **Langmuir**, v. 38, n. 45, nov. 2022. DOI. 10.1021/acs.langmuir.2c02313.

BALASUBRAMANIAN, P. *et al.* Lignin based colorant: modified black liquor for leather surface coating application. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 113, n. 10, jan. 2018.

BASALLA, A. J.; KENDRICK, B. S. Correcting ultraviolet-visible spectra for baseline artifacts. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 112, n. 12, dez. 2023. DOI. 10.1016/j.xphs.2023.08.015.

BEAUCAMP, A. *et al.* Lignin for energy applications: state of the art, life cycle, technoeconomic analysis and future trends. **Green Chemistry**, v. 24, n. 21, out. 2022. DOI. 10.1039/D2GC02724K.

BEHBOUDI, G. *et al.* Optimized synthesis of lignin sulfonate nanoparticles by solvent shifting method and their application for adsorptive removal of dye pollutant. **Chemosphere**, v. 285, dez. 2021. DOI. 10.1016/j.chemosphere.2021.131576.

BENYAYA, M. *et al.* Pickering emulsions stabilized with differently charged particles. **Soft Matter**, v. 19, n. 25, jun. 2023. DOI. 10.1039/D3SM00305A.

BENYAYA, M. *et al.* Rheological properties and stability of Pickering emulsions stabilized with differently charged particles. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.**, v. 687, abr. 2024. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2024.133514.

BERA, B.; KHAZAL, R.; SCHROËN, K. Coalescence dynamics in oil-in-water emulsions at elevated temperatures. **Scientific Reports**, v. 11, n. 10990, maio 2021. DOI. 10.1038/s41598-021-89919-5.

BERG, J. C. **An introduction to interfaces and colloids**: the bridge to nanoscience. 2. ed. Jurong do leste: World Scientific, 2024.

BON, S. A. F. The phenomenon of pickering stabilization: a basic introduction. *In*: NGAI, T.; BON, S. A. F. **Particle-stabilized emulsions and colloids**: formation and applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. p. 1-7.

BORRERO-LÓPEZ, A. M.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Lignocellulosic materials for the production of biofuels, biochemicals and biomaterials and applications of lignocellulose-based polyurethanes: a review. **Polymers**, v. 14, n. 5, fev. 2022. DOI. 10.3390/polym14050881.

BOULLAY, C. T. du. *et al.* On the way to *tempera grassa*: unraveling the properties of emulsion-based paint binders. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.**, v. 673, set. 2023. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2023.131816.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 751, de 15 de setembro de 2022. Dispõe sobre a classificação de risco, os regimes de notificação e de registro, e os requisitos de rotulagem e instruções de uso de dispositivos médicos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 180, p. 172-177, 21 set. 2022.

BRASIL. Decreto nº 11.704, de 14 de setembro de 2023. Institui a Comissão Nacional para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 177, p. 77, 15 set. 2023.

BRAUN, J. *et al.* Understanding and quantifying molecular flexibility: torsion angular bin strings. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 64, n. 20, out. 2024. DOI. 10.1021/acs.jcim.4c01513.

BRAZ, Á. G. *et al.* Exploring lignin potential on polyurethane-silica hybrid coatings tribological, anticorrosive and bactericidal properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 198, out. 2024. DOI. 10.1016/j.porgcoat.2024.108882.

BREILLY, D. *et al.* Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 301, jul. 2021. DOI. 10.1016/j.conbuildmat.2021.124065.

BROVKO, O. *et al.* Composite aerogel materials based on lignosulfonates and silica: synthesis, structure, properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 269, maio 2021. DOI. 10.1016/j.matchemphys.2021.124768.

BUDAI, L. *et al.* Rheological considerations of pharmaceutical formulations: focus on viscoelasticity. **Gels**, v. 9, n. 6, jun. 2023. DOI. 10.3390/gels9060469.

BUESCHER, J. *et al.* A precise nanoparticle quantification approach using microfluidics and single-particle tracking. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 75, set. 2022. DOI. 10.1016/j.jddst.2022.103579.

CARNEIRO, N. M.; PERCEBORN, A. M.; LOH, W. Quest for thermoresponsive block copolymer nanoparticles with liquid-crystalline surfactant cores. **ACS Omega**, v. 2, n. 9, set. 2017. DOI. 10.1021/acsomega.7b00905.

CAROPRESE, V. *et al.* Interface flexibility controls the nucleation and growth of supramolecular networks. **Nature Chemistry**, v. 17, fev. 2025. DOI. 10.1038/s41557-025-01741-y.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON, S. A. F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: preparation of clay armored latexes. **Macromolecules**, v. 38, n. 19, ago 2005. DOI. 10.1021ma051070z.

CHAMBON, C. L. *et al.* Fractionation by sequential antisolvent precipitation of grass, softwood, and hardwood lignins isolated using low-cost ionic liquids and water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 9, fev. 2020. DOI. 10.1021/acssuschemeng.9b06939.

CHEN, Q. *et al.* The rise of bubbles in shear thinning viscoelastic fluids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 616, jun. 2022. DOI. 10.1016/j.jcis.2022.02.043.

CHEN, K. *et al.* Silver ions drive ordered self-assembly mechanisms and inherent properties of lignin nanoflowers. **Polymers**, v. 15, n. 17, ago. 2023. DOI. 10.3390/polym15173541.

CHEN, Z. *et al.* Engineering strategies enabled protocatechuic acid production from lignin by *Pseudomonas putida* KT2440. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n. 49, nov. 2024. DOI. 10.1021/acssuschemeng.4c06474.

CHEN, M. *et al.* Lignin and copper nanocomposite coating for antibacterial mask. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 291, dez. 2024. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2024.139149.

CHEN, X. *et al.* Demethylated lignin-reinforced multifunctional polyvinyl alcohol-based composites materials enabled by natural physical intertwining effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 509, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.ccej.2025.161192.

CHENG, G. *et al.* Mussel-inspired adhesive and tough hydrogel for drug release based on lignin-containing cellulose nanofiber. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 306, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141458.

CHHABRA, R.; SHANKAR, V. **Chemical engineering volume 1B**: Heat and mass transfer: fundamentals and applications. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018.

CHIQUÉ, J. *et al.* Foaming properties of lignosulfonates in the flotation process. **Polymers**, v. 15, n. 17, ago. 2023. DOI. 10.3390/polym15173575.

CHOI, S. J. *et al.* Modulation of lignin biosynthesis for drought tolerance in plants. **Front. Plant Sci.**, v. 14, abr. 2023. DOI. 10.3389/fpls.2023.1116426.

CLOBES, M. L.; KOZLIAK, E. I.; KUBÁTOVÁ, A. Advancing molecular weight determination of lignin by multi-angle light scattering. **Polymers**, v. 16, n. 4, fev. 2024. DOI. 10.3390/polym16040477.

CONDE, J. J. *et al.* Electrochemical oxidation of lignin for the simultaneous production of bioadhesive precursors and value-added chemicals. **Biomass and Bioenergy**, v. 169, dez. 2022. DOI. 10.1016/j.biombioe.2022.106693.

CORTÉS-TRIVIÑO, E. *et al.* Assessment of lignin residues from bioethanol production of olive stones as green chemical thickener of epoxidized linseed oil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 32, abr. 2024. DOI. 10.1007/s10924-024-03216-6.

COSTA, E. B. *et al.* Addition of kraft lignin of *Eucalyptus* sp. on the properties of the lignin-phenol-formaldehyde adhesive. **Ciência Rural**, v. 55, n. 1, ago. 2024. DOI. 10.1590/0103-8478cr20230347.

COSTA, R. P. *et al.* Effect of novel calcium sulfate compositions and lignosulfonate admixture on cement hydration and rheology. **Ambiente Construído**, v. 25, n. 2, jan. 2025. DOI. 10.1590/s1678-86212025000100837.

CRIALESI-ESPOSITO, M.; CHIBBARO, S.; BRANDT, L. The interaction of droplet dynamics and turbulence cascade. **Communications Physics**, v. 6, n. 5, jan. 2023. DOI. 10.1038/s42005-022-01122-8.

CRUZ FILHO, I. J. da. *et al.* Alkaline lignins from *Morinda citrifolia* leaves are potential immunomodulatory, antitumor, and antimicrobial agents. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 95, n. 2, dez. 2023. DOI. 10.1590/0001-3765202320221026.

CRUZ FILHO, I. J. da. *et al.* *In vitro* evaluation of alkaline lignins as antiparasitic agents and their use as an excipient in the release of benzimidazole. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 231, mar. 2023. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2023.123339.

DEKKER, F. *et al.* Scattering from colloidal cubic silica shells: part I, particle form factors and optical contrast variation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 571, jul. 2020. DOI. 10.1016/j.jcis.2019.11.002.

DEKKER, R. I. *et al.* Is there a difference between surfactant-stabilised and Pickering emulsions?. **Soft Matter**, v. 19, n. 10, fev. 2023. DOI. 10.1039/d2sm01375d.

DENG, Y. *et al.* π - π stacking of the aromatic groups in lignosulfonates. **BioRes.**, v. 7, n. 1, jan. 2012. DOI. 10.15376/biores.7.1.1145-1156.

DENG, Y. *et al.* Physical and functional characterization of whey protein-lignin biocomposite films for food packaging applications. **Future Foods**, v. 11, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.fufo.2025.100554.

DENKOV, N.; TCHOLAKOVA, S.; CHOLAKOVA, D. Surface phase transitions in foams and emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 44, dez. 2019. DOI. 10.1016/j.cocis.2019.09.005.

DIHN, H. H. Q. *et al.* Coalescence in concentrated emulsions: theoretical predictions and comparison with experimental bottle test behaviour. **Soft Matter**, v. 16, n. 45, set. 2020. DOI. 10.1039/D0SM01459A.

DINI, S. *et al.* The physicochemical and functional properties of biosurfactants: a review. **Molecules**, v. 29, n. 11, maio 2024. DOI. 10.3390/molecules29112544.

DODGSON, K. S.; PRICE, R. G. A note on the determination of the ester sulphate content of sulphated polysaccharides. **Biochem. J.**, v. 84, n. 1, 1962. DOI. 10.1042/bj0840106.

DUNSTAN, D. E. The viscosity-radius relationship for concentrated polymer solutions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 543, jan. 2019. DOI. 10.1038/s41598-018-36596-6.

DURGUT, E.; CLAEYSSSENS, F. Pickering polymerized high internal phase emulsions: fundamentals to advanced applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 336, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.cis.2024.103375.

EASTMAN, J. Stability of charge-stabilised colloids. *In*: COSGROVE, T. **Colloid science: principles, methods and applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 45-60.

EASTOE, J. Microemulsions. *In*: COSGROVE, T. **Colloid science: principles, methods and applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 91-115.

EBNESAJJAD, S.; EBNESAJJAD, C. F. **Surface treatment of materials for adhesive bonding**. 2. ed. Oxford: William Andrew, 2014.

EL NOKAB, M. E. H. *et al.* Solid-state NMR spectroscopy insights for resolving different water pools in alginate hydrogels. **Food Hydrocoll.**, v. 127, jun. 2022. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2022.107500.

ESQUENA, J. Recent advances on water-in-water emulsions in segregative systems of two water-soluble polymers. **Current Opinion in Food Science**, v. 51, jun. 2023. DOI. 10.1016/j.cofs.2023.101010.

ELTAIB, L. Polymeric nanoparticles in targeted drug delivery: unveiling the impact of polymer characterization and fabrication. **Polymers**, v. 17, n. 7, mar. 2025. DOI. 10.3390/polym17070833.

FAN, H. *et al.* Fabrication of superamphiphilic carbon using lignosulfonate for enhancing selective hydrogenation reactions in Pickering emulsions. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 13, n. 21, maio 2021. DOI. 10.1021/acsami.1c01672.

FARKAS, N. *et al.* Derivation of particle number concentration from the size distribution: theory and applications. **Analytical Chemistry**, v. 97, n. 21, maio 2025. DOI. 10.1021/acs.analchem.4c05990.

FAVELUKIS, M. Mass transfer around a double emulsion droplet in a uniform flow. **European Journal of Mechanics - B/Fluids**, v. 89, jul. 2021. DOI. 10.1016/j.euromechflu.2021.07.005.

FENG, N. *et al.* Recent advance in preparation of lignin nanoparticles and their medical applications: a review. **Phytomedicine**, v. 130, maio 2024. DOI. 10.1016/j.phymed.2024.155711.

FENTON, A. M. *et al.* Predicting the plateau modulus from molecular parameters of conjugated polymers. **ACS Central Science**, v. 8, n. 2, jan. 2022. DOI. 10.1021/acscentsci.1c01396.

FERREIRA, G. B. *et al.* Vibrational spectra of bis(dmit) complexes of main group metals: IR, Raman and *ab initio* calculations. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 6, dez. 2004. DOI. 10.1590/S0103-50532004000600025.

FLEMING, I.; WILLIAMS, D. **Spectroscopic methods in organic chemistry**. 7. ed. Cham: Springer Nature Switzerland, 2019.

FONTANA, C.; WIDMALM, G. Primary structure of glycans by NMR spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 3, jan. 2023. DOI. 10.1021/acs.chemrev.2c00580.

FONTANA, F. *et al.* Biomimetic platelet-cloaked nanoparticles for the delivery of anti-inflammatory curcumin in the treatment of atherosclerosis. **Advanced Healthcare Materials**, v. 13, n. 15, mar. 2024. DOI. 10.1002/adhm.202302074.

FOUDAZI, R. *et al.* Physical chemistry of highly concentrated emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 220, jun. 2015. DOI. 10.1016/j.cis.2015.03.002.

FOX, Z. R.; BARKAI, E.; KRAPP, D. Aging power spectrum of membrane protein transport and other subordinated random walks. **Nature Communications**, v. 12, n. 6162, out. 2021. DOI. 10.1038/s41467-021-26465-8.

FREDHEIM, G. E.; BRAATEN, S. M.; CHRISTENSEN, B. E. Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering. **Journal of Chromatography A**, v. 942, n. 1, jan. 2002. DOI. 10.1016/S0021-9673(01)01377-2.

FRENCH, D. J. *et al.* The secret life of Pickering emulsions: particle exchange revealed using two colours of particle. **Scientific Reports**, v. 6, n. 31401, ago. 2016. DOI. 10.1038/srep31401.

FREUDENBERG, K.; NEISH, A.C. **Constitution and biosynthesis of lignin**. Berlin: Springer-Verlag, 1968.

FU, Y.; FRECHETTE, J. Distinct contributions of particle adsorption and interfacial compression to the surface pressure of a fluid interface. **Langmuir**, v. 40, n. 46, nov. 2024. DOI. 10.1021/acs.langmuir.4c03184.

GAO, X. *et al.* Estimation of the surface potential of clay mineral taking Na⁺/K⁺-specific ion effects into account. **Colloidal Materials and Interfaces**, v. 9, out. 2022. DOI. 10.3389/fmats.2022.943832.

GAO, D.; OUYANG, D.; ZHAO, X. Controllable oxidative depolymerization of lignin to produce aromatic aldehydes and generate electricity under mild conditions with direct biomass fuel cells as flexible reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 479, jan. 2024. DOI. 10.1016/j.cej.2023.147874.

GAZZURELLI, C. *et al.* Exploiting the reducing properties of lignin for the development of an effective lignin@Cu₂O pesticide. **Advanced Sustainable Systems**, v. 6, n. 8, maio 2022. DOI. 10.1002/adsu.202200108.

GENG, S. *et al.* Towards the development of smart nickel/carbon-based materials for lignin electrolysis: first steps for unravelling the influence of nickel loading and catalyst morphology on lignin electrooxidation. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 365, dez. 2024. DOI. 10.1016/j.apcatb.2024.124947.

GERAMI, M.; FARAHI, M.; KARAMI, B. Synthesis and characterization of magnetic lignin-supported ionic liquid (Fe₃O₄-Lignin-SO₃/IL) and its application in the synthesis of biscoumarin derivatives as a novel heterogeneous catalyst. **Journal of Molecular Structure**, v. 1328, dez. 2024. DOI. 10.1016/j.molstruc.2024.141246.

GHOUFI, A. Surface free energy calculation of the solid–fluid interfaces from molecular simulation. **AIP Advances**, v. 14, n. 4, abr. 2024. DOI. 10.1063/5.0188578.

GIAMBATTISTA, A.; RICHARDSON, B. M.; RICHARDSON, R. C. **Physics**. 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2020.

GIL-CHÁVEZ, J. *et al.* Application of aquasolv lignin in ibuprofen-loaded pharmaceutical formulations obtained via direct compression and wet granulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 174, jan. 2021. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.064.

GLATTER, O. **Scattering methods and their application in colloid and interface science**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2018.

GONDALIYA, A. M. *et al.* Green and sustainable fabrication of DES-pretreated high-strength densified wood. **Wood Science and Technology**, v. 58, ago. 2024. DOI. 10.1007/s00226-024-01594-7.

GONZÁLEZ-COBOS, J.; PRÉVOT, M. S.; VERNOUX, P. Electrolysis of lignin for production of chemicals and hydrogen. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 39, fev. 2023. DOI. 10.1016/j.coelec.2023.101255.

GORING, D. A. I. *et al.* The flatness of lignosulfonate macromolecules as demonstrated by electron microscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 24, n. 4, ago. 1979. DOI. 10.1002/app.1979.070240406.

GREGERSEN, E. **Brownian motion**. [S.l.: Britannica], 2025. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/Brownian-motion>>. Acesso em: 04 abr. 2025.

GUNERHAN, A.; ALTUNTAS, O.; AÇIKKALP, E. A comprehensive analysis of the production of H₂ and value-added chemicals from the electrolysis of biomass and derived feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 192, nov. 2024. DOI. 10.1016/j.biombioe.2024.107510.

GUO, X. *et al.* Particle size distribution inversion in dynamic light scattering by adaptive step-size non-negative least squares. **Optics Communications**, v. 503, jan. 2022. DOI. 10.1016/j.optcom.2021.127444.

GUO, S. *et al.* Effect of calcium lignosulfonate on the interaction forces between fine calcite and fluorite. **Separation and Purification Technology**, v. 336, jan. 2024. DOI. 10.1016/j.seppur.2023.126172.

GUO, H. *et al.* Enhanced degradation of oxytetracycline hydrochloride in neutral heterogeneous electro-Fenton system: key role of lignin modified Fe-MOFs derived catalyst as cathode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 71, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.jwpe.2025.107381.

HADI, N. A. *et al.* Exploring particle-based stabilisation of Pickering emulsions in food, aquaculture, and industrial applications. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 59, n. 10, set. 2024. DOI. 10.1111/ijfs.17478.

HÅKANSSON, A.; NILSSON, L. Emulsifier adsorption kinetics influences drop deformation and breakup in turbulent emulsification. **Soft Matter**, v. 19, n. 46, nov. 2023. DOI. 10.1039/D3SM01213A.

HAN, Z. W. *et al.* Lignin reinforced eco-friendly and functional nanoarchitectonics materials with tailored interfacial barrier performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 684, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.jcis.2025.01.033.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin structure, properties, and applications. *In: Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites*. Berlin: Springer, 2010, p. 1-63.

HAZT, B. *et al.* Effect of pH and protein particle shape on the stability of amylopectin–xyloglucan water-in-water emulsions. **Food Hydrocoll.**, v. 104, jul. 2020. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2020.105769.

HAZT, B. *et al.* Unconventional and conventional Pickering emulsions: perspectives and challenges in skin applications. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 636, abr. 2023. DOI. 10.1016/j.ijpharm.2023.122817.

HE, B. T.; LI, B. Z. Engineering yeast to produce fraxetin from ferulic acid and lignin. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 109, n. 26, jan. 2025. DOI. 10.1007/s00253-025-13409-1.

HEO, J. *et al.* Recent trends in molecular aggregates: an exploration of biomedicine. **Aggregate**, v. 3, n. 2, abr. 2022. DOI. 10.1002/agt2.159.

HINDERINK, E. B. A. *et al.* Interfacial protein-protein displacement at fluid interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 305, jul. 2022. DOI. 10.1016/j.cis.2022.102691.

HU, S. *et al.* One-pot mild fabrication of magnetic lignin-based carbon-rich materials using deep eutectic solvent for efficient dye removal. **Separation and Purification Technology**, v. 361, dez. 2024. DOI. 10.1016/j.seppur.2024.131284.

HUGHES, R. An introduction to colloids. *In: COSGROVE, T. Colloid science: principles, methods and applications*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 1-21.

IDRIS, N. N. *et al.* Lignin modification through steam explosion pretreatment: a comparison with direct organosolv pulping. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 306, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141627.

ISLAM, S. *et al.* Advances in nanoparticles in targeted drug delivery: a review. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 19, abr. 2025. DOI. 10.1016/j.rsufi.2025.100529.

ISO 10993-5:2009. **Biological evaluation of medical devices – Part 5: tests for in vitro cytotoxicity**. 3. ed. 2009.

ISO 22412:2025. **Particle size analysis** – Dynamic light scattering (DLS). 3. ed. 2025.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology gold book**. 3. ed. Versão 3.0.1, 2019a, p. 47.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology gold book**. 3. ed. Versão 3.0.1, 2019b, p. 499.

JACUMAZO, J. *et al.* Lignin nanoparticles as sustainable stabilizers for pickering emulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 427, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.molliq.2025.127393.

JEBASINGH, B. E.; ARASU, A. V. A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications. **Energy Storage Materials**, v. 24, jan. 2020. DOI. 10.1016/j.ensm.2019.07.031.

JĘDRZEJCZAK, P. *et al.* The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction: a comprehensive review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 187, set. 2021. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125.

JĘDRZEJCZAK, P. *et al.* Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 155, nov. 2024. DOI. 10.1016/j.cemconcomp.2024.105843.

JIANG, W. *et al.* Super-stable, solvent-resistant and uniform lignin nanorods and nanospheres with a high yield in a mild and facile process. **Green Chemistry**, v. 22, n. 24, nov. 2020. DOI. 10.1039/D0GC02887H.

JIN, W. Cavitation generation and inhibition. I. Dominant mechanism of turbulent kinetic energy for cavitation evolution. **AIP Advances**, v. 11, n. 6, jun. 2021. DOI. 10.1063/5.0050231.

JIN, Y.; LIU, D.; HU, J. Effect of surfactant molecular structure on emulsion stability investigated by interfacial dilatational rheology. **Polymers**, v. 13, n. 7, abr. 2021. DOI. 10.3390/polym13071127.

JOHNSON, P. *et al.* Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 288, fev. 2021. DOI. 10.1016/j.cis.2020.102340.

JOSE, S. *et al.* Surface modification of wool fabric using sodium lignosulfonate and subsequent improvement in the interfacial adhesion of natural rubber latex in the wool/rubber composites. **Industrial Crops and Products**, v. 177, jan. 2022. DOI. 10.1016/j.indcrop.2021.114489.

JOSEPH, C. *et al.* O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: role of the emulsification process and of composition parameters. **Food Research International**, v. 116, fev. 2019. DOI. 10.1016/j.foodres.2018.09.009.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, n. 262, jun. 2022. DOI. 10.1186/s12951-022-01477-8.

JULIUS.AI. **Julius AI versão 1.0.45**. Caesar Labs, São Francisco, 2025. Programa de computador.

KALINA, L. *et al.* On the action mechanism of lignosulfonate plasticizer in alkali-activated slag-based system. **Cement and Concrete Research**, v. 157, abr. 2022. DOI. 10.1016/j.cemconres.2022.106822.

KARAGOZ, P. *et al.* Pharmaceutical applications of lignin-derived chemicals and lignin-based materials: linking lignin source and processing with clinical indication. **Biomass Conv. Bioref.**, v. 14, jan. 2023. DOI. 10.1007/s13399-023-03745-5.

KARLSSON, M. *et al.* Lignin structure and reactivity in the organosolv process studied by NMR spectroscopy, mass spectrometry, and density functional theory. **Biomacromolecules**, v. 24, n. 5, abr. 2023. DOI. 10.1021/acs.biomac.3c00186.

KENARI, R. E.; RAZAVI, R. Effect of sonication conditions: time, temperature and amplitude on physicochemical, textural and sensory properties of yoghurt. **International Journal of Dairy Technology**, v. 74, n. 2, maio 2021. DOI. 10.1111/1471-0307.12761.

KHAJEH, A. *et al.* A state-of-the-art review on the application of lignosulfonate as a green alternative in soil stabilization. **Science of The Total Environment**, v. 943, jun. 2024. DOI. 10.1016/j.scitotenv.2024.173500.

KHALFALLAH, A. Structure and applications of surfactants. *In*: OWOSENI, O. **Surfactants: fundamental concepts and emerging perspectives**. 1. ed. Londres: IntechOpen, 2024.

KHAN, A. *et al.* Self-assembled nanostructures. *In*: SHARMA, A.; OZA, G. **Nanochemistry: synthesis, characterization and applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2023. p. 1-15.

KIESERLING, H. *et al.* Interfacial film formation and film stability of high hydrostatic pressure-treated β -lactoglobulin. **Food Hydrocoll.**, v. 119, out. 2021. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2021.106746.

KIM, G. *et al.* Influence of nanoprecipitation techniques on lignin nanoparticle structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 682, fev. 2024. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2023.132803.

KÖHNKE, J. *et al.* Comparison of four technical lignins as a resource for electrically conductive carbon particles. **BioRes.**, v. 14, n. 1, 2019. DOI. 10.15376/biores.14.1.1091-1109.

KONG, Y. *et al.* Insights into the Pickering emulsions stabilized by yeast dietary fiber: interfacial adsorption kinetics, rheological characteristics, and stabilization mechanisms. **Food Chemistry**, v. 464, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.foodchem.2024.141924.

KOROLEVA, M. Y.; YURTOV, E. V. Ostwald ripening in macro- and nanoemulsions. **Russian Chemical Reviews**, v. 90, n. 3, abr. 2021. DOI. 10.1070/RCR4962.

KUNDU, P. K. *et al.* **Fluid mechanics**. 7. ed. Londres: Academic Press, 2024.

KUPIKOWSKA-STOBBA, B.; DOMAGAŁA, J.; KASPRZAK, M. M. Critical review of techniques for food emulsion characterization. **Applied Sciences**, v. 14, n. 3, jan. 2024. DOI. 10.3390/app14031069.

LANCASHIRE, R. J. **Polarizability**. [S.l.: s.n.], 2023. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Polarizability](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Polarizability)>. Acesso em: 06 mar. 2025.

LANGEVIN, D. Recent advances on emulsion and foam stability. **Langmuir**, v. 39, n. 11, mar. 2023. DOI. 10.1021/acs.langmuir.2c03423.

LANZARO, A.; GENTILE, L. Rheology of active fluids. *In*: KURZTHALER, C.; GENTILE, L.; STONE, H. A. **Out-of-equilibrium soft matter**. 1. ed. Londres: The Royal Society of Chemistry, 2023. p. 326-353.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, jul. 2014. DOI. 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.

LEBDIOUA, K. *et al.* Study of the aggregation behavior of Janus particles by coupling experiments and brownian dynamics simulations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 583, set. 2020. DOI. 10.1016/j.jcis.2020.09.031.

LEBLANC, R. M.; HUO, Q. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of proteins and enzymes. *In*: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 3545-3571.

LEE, M. H. *et al.* Lignin-based barrier restricts pathogens to the infection site and confers resistance in plants. **The EMBO Journal**, v. 38, n. 23, set. 2019. DOI. 10.15252/embj.2019101948.

LEKKERKERKER, H. N. W.; TUINIER, R.; VIS, M. **Colloids and the depletion interaction**. 2. ed. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024.

LI, H. *et al.* Effect of temperature on polyelectrolyte expansion of lignosulfonate. **BioRes.**, v. 10, n. 1, 2015. DOI. 10.15376/biores.10.1.575-587.

LI, Y. *et al.* Modified sodium lignosulfonates (NaLS) with straight chain alcohols and their aggregation behavior and adsorption characteristics on solid surfaces. **Holzforschung**, v. 70, n. 11, jun. 2016. DOI. 10.1515/hf-2016-0011.

LI, K. *et al.* J-aggregates of *meso*-[2.2]paracyclophanyl-BODIPY dye for NIR-II imaging. **Nature Communications**, v. 12, n. 2376, abr. 2021. DOI. 10.1038/s41467-021-22686-z.

LI, M. *et al.* Conversion study from lignocellulosic biomass and electric energy to H₂ and chemicals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 55, out. 2022. DOI. 10.1016/j.ijhydene.2022.09.191.

LI, D.; CHEN, L. Solvent-induced lignin conformation changes affect synthesis and antibacterial performance of silver nanoparticle. **Nanomaterials**, v. 14, n. 11, maio 2024. DOI. 10.3390/nano14110957.

LI, H. *et al.* Biodegradable multifunctional hydroxypropyl- β -cyclodextrin@EGCG/lignin/gelatin composite films based on incorporating lignin and loaded EGCG for fruit preservation. **Food Hydrocoll.**, v. 164, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2025.111206.

LIAO, Y. A brief introduction of lignin. *In*: LIAO, Y.; SELS, B. F. **Lignin chemistry: characterization, isolation, and valorization**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2024. p. 1-13.

LIAO, Y. *et al.* Eco-friendly regeneration of lignin with acidic deep eutectic solvent for adsorption of pollutant dyes for water cleanup. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 260, jan. 2024. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2024.129677.

LIEWCHIRAKORN, P.; NGAMCHUEA, K. Benign electrolytic modifications of starch: effects on functional groups and physical properties. **RSC Advances**, v. 13, n. 43, out. 2023. DOI. 10.1039/D3RA06382H.

LIN, K. *et al.* Synergistic effect of dextran and ergosterol: a venue for fabricating a water-in-oil pickering emulsion gel as a solid fat substitute in cream cheese. **Food Hydrocoll.**, v. 164, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2025.111188.

LINAN, L. Z. *et al.* Benefits of incorporating lignin into starch-based films: a brief review. **Polymers**, v. 16, n. 16, ago. 2024. DOI. 10.3390/polym16162285.

LIU, Y. *et al.* Can AFM be used to measure absolute values of Young's modulus of nanocomposite materials down to the nanoscale? **Nanoscale**, v. 12, n. 23, abr. 2020. DOI. 10.1039/D0NR02314K.

LIU, Q. *et al.* Fluidic lignin with ultra-low glass transition temperature ($T_g < -57$ °C): a versatile polyelectrolyte solvent platform. **Green Chemistry**, v. 25, n. 13, jun. 2023. DOI. 10.1039/D3GC01248D.

LIU, Y. *et al.* Cavitation erosion on different metallic materials under high hydrostatic pressure evaluated with the spatially confined sonoluminescence. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 107, jul. 2024. DOI. 10.1016/j.ultsonch.2024.106920.

LIU, R. Y. *et al.* One-pot bioconversion of lignin to 4-vinylphenol derivatives. **Chemical Engineering Journal**, v. 499, set. 2024. DOI. 10.1016/j.cej.2024.156286.

LIU, Y. *et al.* Preparation and application of degradable lignin/poly (vinyl alcohol) polymers as urea slow-release coating materials. **Molecules**, v. 29, n. 8, abr. 2024. DOI. 10.3390/molecules29081699.

LIZUNDIA, E. *et al.* Synergic effect of nanolignin and metal oxide nanoparticles into poly(L-lactide) bionanocomposites: material properties, antioxidant activity, and antibacterial performance. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, n. 8, jul. 2020. DOI. 10.1021/acsabm.0c00637.

LIZUNDIA, E. *et al.* Multifunctional lignin-based nanocomposites and nanohybrids. **Green Chemistry**, v. 23, n. 18, ago. 2021. DOI. 10.1039/D1GC01684A.

LOLADZE, V. V.; ERMOLENKO, D. N.; MAKHATADZE, G. I. Thermodynamic consequences of burial of polar and non-polar amino acid residues in the protein interior. **Journal of Molecular Biology**, v. 320, n. 2, jul. 2002. DOI. 10.1016/S0022-2836(02)00465-5.

LOUNIS, F. M.; BENHACINE, F.; HADJ-HAMOU, A. S. Improving water barrier properties of starch based bioplastics by lignocellulosic biomass addition: synthesis, characterization and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 283, nov. 2024. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2024.137823.

LUGOVITSKAYA, T. N.; ROGOZHNIKOV, D. A. Construction of lignosulphonate-containing polymersomes and prospects for their use for elemental sulfur encapsulation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 400, abr. 2024. DOI. 10.1016/j.molliq.2024.124612.

LUGOVITSKAYA, T. N.; ROGOZHNIKOV, D. A.; MAMYACHENKOV, S. V. Preparation of lignosulphonate nanoparticles and their applications in dye removal and as plant growth stimulators. **Journal of Molecular Liquids**, v. 417, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.molliq.2024.126693.

MA, Q. H. Lignin biosynthesis and its diversified roles in disease resistance. **Genes**, v. 15, n. 3, fev. 2024. DOI. 10.3390/genes15030295.

MA, S. *et al.* Mitigating ammonia inhibition in anaerobic digestion with lignin-based carbon materials synthesized by hydrothermal carbonization. **Carbon Research**, v. 4, n. 20, fev. 2025. DOI. 10.1007/s44246-024-00184-3.

MACHADO, J. P. E. *et al.* Stabilization of amylopectin-pullulan water in water emulsions by Interacting protein particles. **Food Hydrocoll.**, v. 124, mar. 2022. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2021.107320.

MACHADO, V. V. S. *et al.* Water-in-oil Pickering emulsions stabilized by divalent metal phenylphosphonate particles. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 34, n. 7, jul. 2023. DOI. 10.21577/0103-5053.20230002.

MAGUIRE, C. M. *et al.* Benchmark of nanoparticle tracking analysis on measuring nanoparticle sizing and concentration. **Journal of Micro and Nano-Manufacturing**, v. 5, n. 4, dez. 2017. DOI. 10.1115/1.4037124.

MALKIN, A. Y.; DERKACH, S. R.; KULICHIKHIN, V. G. Rheology of gels and yielding liquids. **Gels**, v. 9, n. 9, set. 2023. DOI. 10.3390/gels9090715.

MARANGI, M. *et al.* Enhancing cooperativity of molecular J-aggregates by resonantly coupled dielectric metasurfaces. **Nanophotonics**, v. 13, n. 18, jun. 2024. DOI. 10.1515/nanoph-2024-0117.

MARQUEZ, R.; SALAGER, J. L. Measurement techniques for interfacial rheology of surfactant, asphaltene, and protein-stabilized interfaces in emulsions and foams. **Colloids and Interfaces**, v. 9, n. 1, fev. 2025. DOI. 10.3390/colloids9010014.

MARSON, A.; SAMEC, J. S. M.; MANZARDO, A. Consequential life cycle assessment of kraft lignin recovery with chemical recycling. **Science of The Total Environment**, v. 882, jul. 2023. DOI. 10.1016/j.scitotenv.2023.163660.

MARTON, J. **Lignin structure and reactions**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1966.

MASON, T. G. New fundamental concepts in emulsion rheology. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 4, n. 3, jun. 1999. DOI. 10.1016/S1359-0294(99)00035-7.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **J. Wood Sci.**, v. 61, abr. 2015. DOI. 10.1007/s10086-015-1470-2.

MATTER, F.; LUNA, A. L.; NIEDERBERGER, M. From colloidal dispersions to aerogels: how to master nanoparticle gelation. **Nano Today**, v. 30, fev. 2020. DOI. 10.1016/j.nantod.2019.100827.

MCMURRY, J. **Organic chemistry**: a tenth edition. 10. ed. Houston: OpenStax, 2023.

MEHRABIAN, H.; SNOEIJER, J. H.; HARTING, J. Desorption energy of soft particles from a fluid interface. **Soft Matter**, v. 16, n. 37, ago. 2020. DOI. 10.1039/D0SM01122C.

MENG, Y.; NICOLAI, T. The effect of the contact angle on particle stabilization and bridging in water-in-water emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 638, maio 2023. DOI. 10.1016/j.jcis.2023.02.006.

MERTES, N. *et al.* Fluorescent and bioluminescent calcium indicators with tuneable colors and affinities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 15, abr. 2022. DOI. 10.1021/jacs.2c01465.

MESQUITA, R. M. F. de. *et al.* Tuning antisolvent precipitation for the synthesis of lignin nanoparticles using lignin extracted from different agro-industrial wastes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 306, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141676.

MIAO, B. H. *et al.* Recycling of lignin-based biocomposites: improving sustainability and enhancing material strength. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 215, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.resconrec.2024.108104.

MILLER, M. A. *et al.* Colloidal clusters on curved surfaces. *In*: WALES, D. J. **Energy landscapes of nanoscale systems**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2022. p. 129-150.

MOHANTY, K. K.; ROSSEN, W. R.; HUH, C. Emulsions. *In*: MOHANTY, K. K.; ROSSEN, W. R.; HUH, C. **Interfacial science for geosystems engineers**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2024. p. 305-315.

MOULIK, S. P.; MITRA, D. Langmuir–Blodgett film formation and characterization. *In*: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 3572-3596.

MOUTKANE, M. *et al.* Spontaneous formation of protein microcapsules using water-in-water emulsions stabilized by protein microgels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 699, jun. 2025. DOI. 10.1016/j.jcis.2025.138109.

MUKHEJA, Y. *et al.* Recent advances in pharmaceutical and biotechnological applications of lignin-based materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 241, abr. 2023. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2023.124601.

MURRAY, B. S. Pickering emulsions for food and drinks. **Current Opinion in Food Science**, v. 27, maio 2019. DOI. 10.1016/j.cofs.2019.05.004.

MUSAKHANIAN, J.; OSBORNE, D. W. Understanding microemulsions and nanoemulsions in (trans)dermal delivery. **AAPS PharmSciTech**, v. 26, n. 31, jan. 2025. DOI. 10.1208/s12249-024-02997-2.

MUSL, O. *et al.* Mapping of the hydrophobic composition of lignosulfonates. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 49, nov. 2021. DOI. 10.1021/acssuschemeng.1c06469.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids**: principles and applications. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1999.

MYRVOLD, B. O. Evidence for a very slow disaggregation of lignosulfonates. **Holzforschung**, v. 69, n. 1, jun. 2014. DOI. 10.1515/hf-2013-0242.

MYRVOLD, B. O. The Hansen solubility parameters of some lignosulfonates. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 9, n. 1, jan. 2015.

NALLAMILLI, T. *et al.* Stabilization of Pickering emulsions with oppositely charged latex particles: influence of various parameters and particle arrangement around droplets. **Langmuir**, v. 31, n. 41, 2015. DOI. 10.1021/acs.langmuir.5b02443.

NAN, N.; HU, W.; WANG, J. Lignin-based porous biomaterials for medical and pharmaceutical applications. **Biomedicines**, v. 10, n. 4, mar. 2022. DOI. 10.3390/biomedicines10040747.

NELSON, D. L.; COX, M. M.; HOSKINS, A. A. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 8. ed. Porto Alegre: Artmed, 2022.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. **Colloidal science of flotation**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

NGUYEN, D. N. T.; NICOLAI, T.; BENYAHIA, L. Structure and stabilization of water-in-water emulsions in the presence of two types of microgels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 679, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.jcis.2024.10.135.

NICHIK, M. Y. *et al.* Cavitation suppression and transformation of turbulence structure in the cross flow around a circular cylinder: surface morphology and wettability effects. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 106, jun. 2024. DOI. 10.1016/j.ultsonch.2024.106875.

OBI, C.; MGBEMENA, M. A. N. Review on development and application of eco-benign surfactants. *In*: OWOSENI, O. **Surfactants**: fundamental concepts and emerging perspectives. 1. ed. Londres: IntechOpen, 2024.

OH, B. C. Phosphoinositides and intracellular calcium signaling: novel insights into phosphoinositides and calcium coupling as negative regulators of cellular signaling. **Experimental & Molecular Medicine**, v. 55, ago. 2023. DOI. 10.1038/s12276-023-01067-0.

OKWARAKU, S. I. *et al.* Lignosulfonate-based deflocculant and its derivatives for water-based drilling mud: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 295, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.139467.

OUYANG, D. *et al.* All-iron ions mediated electron transfer for biomass pretreatment coupling with direct generation of electricity from lignocellulose. **Bioresource Technology**, v. 344, nov. 2021. DOI. 10.1016/j.biortech.2021.126189.

OVEISSI, F.; FATEHI, P. Characterization of four different lignins as a first step toward the identification of suitable end-use applications. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 132, n. 32, ago. 2015. DOI. 10.1002/app.42336.

OYARCE, E. *et al.* Lignosulfonate-based adsorbents for selective Mg²⁺ removal from Mg²⁺/Li⁺ mixture in water with high efficiency and reusability. **Separation and Purification Technology**, v. 362, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.seppur.2025.131828.

PAN, J. *et al.* Pickering emulsion: from controllable fabrication to biomedical application. **Interdisciplinary Medicine**, v. 1, n. 3, jul. 2023. DOI. 10.1002/INMD.20230014.

PAWLAK, A.; KRAJENTA, J. Entanglements of macromolecules and their influence on rheological and mechanical properties of polymers. **Molecules**, v. 29, n. 14, jul. 2024. DOI. 10.3390/molecules29143410.

PEREIRA, L. A. A. *et al.* Espalhamento de luz e o efeito Tyndall: um laboratório instrucional a nível de graduação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 44, nov. 2022. DOI. 10.1590/1806-9126-RBEF-2022-0268.

PERRIN, L. *et al.* Review of high-frequency ultrasounds emulsification methods and oil/water interfacial organization in absence of any kind of stabilizer. **Foods**, v. 11, n. 15, jul. 2022. DOI. 10.3390/foods11152194.

PETERSEN, N. O. **Foundations for nanoscience and nanotechnology**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

PETERSEN, E. J. *et al.* Determining what really counts: modeling and measuring nanoparticle number concentrations. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 9, ago. 2019. DOI. 10.1039/C9EN00462A.

PETIT-CONIL, M. *et al.*, Determination of sulfonic and carboxyl acids contents of industrial lignosulfonates. *In: Proceedings of the 7th Nordic Wood Biorefinery Conference*, Estocolmo, 2017.

PHANSAMARNG, P. *et al.* Cationic lignin and cellulose fiber incorporated polyvinyl alcohol film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 142, n. 10, dez. 2024. DOI. 10.1002/app.56555.

PHILLIPS, M. The chemistry of lignin. **Chemical Reviews**, v. 14, n. 1, fev. 1934. DOI. 10.1021/cr60047a005.

PICKERING, P. S. U. Emulsions. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 91, 1907. DOI. 10.1039/CT9079102001.

PINTO, R. T. *et al.* Oil recovery improvements based on Pickering emulsions stabilized by cellulose nanoparticles and their underlying mechanisms: a review. **ACS Omega**, v. 10, n. 4, jan. 2025. DOI. 10.1021/acsomega.4c08428.

PIRES, C. *et al.* Effect of sulfate-ester content and nanocellulose allomorph on stability of amylopectin-xyloglucan water-in-water emulsions. **Food Hydrocoll.**, v. 141, ago. 2023. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2023.108700.

PIRES, C.; IGARASHI, L. P.; FREITAS, R. A. de. Cellulose-based hydrogels for therapeutic carrier. *In*: JANA, S. **Biomaterial-based hydrogels: therapeutics carrier and tissue regeneration**. 1. ed. Singapura: Springer Nature Singapore, 2024. p. 89-113.

PITTMAN, Z. A. *et al.* Method for improved fluorescence corrections for molar mass characterization by multi-angle light scattering. **Biomacromolecules**, v. 23, n. 9, ago. 2022. DOI. 10.1021/acs.biomac.2c00600.

PUBMED. **Pickering emulsion and active**. [*S.l.: s.n.*], 2025. Disponível em: <[https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/?term=\(Pickering%20emulsion\)%20AND%20\(Active\)&filter=dates.2014-2024&timeline=expanded](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/?term=(Pickering%20emulsion)%20AND%20(Active)&filter=dates.2014-2024&timeline=expanded)>. Acesso em: 24 jan. 2025.

QIAN, Y. *et al.* Aggregation of sodium lignosulfonate above a critical temperature. **Holzforschung**, v. 68, n. 6, mar. 2014. DOI. 10.1515/hf-2013-0167.

QIAN, Y. *et al.* Light scattering characterization of lignosulfonate structure in saline solutions. **Holzforschung**, v. 69, n. 4, maio 2015. DOI. 10.1515/hf-2014-0105.

QIANG, Y. *et al.* The interplay of polymer bridging and entanglement in toughening polymer-infiltrated nanoparticle films. **ACS Nano**, v. 16, n. 4, abr. 2022. DOI. 10.1021/acsnano.2c00471.

QIU, X. *et al.* Sulfobutylated lignosulfonate with ultrahigh sulfonation degree and its dispersion property in low-rank coal-water slurry. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 4, dez. 2015. DOI. 10.1080/01932691.2015.1022658.

RAEISI, A. *et al.* Unveiling the role of ultrasonication variables on lignin-containing cellulose nanocrystal dispersion in poly(ethylene oxide)-based suspension and resulting morphology and mechanical properties. **ACS Omega**, v. 10, n. 9, fev. 2025. DOI. 10.1021/acsomega.4c06854.

RAMSDEN, W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and "suspensions" (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and

mechanical coagulation). **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 72, jun. 1903. DOI. 10.1098rspl.1903.0034.

RAYEES, R. *et al.* General approaches to biopolymer-based Pickering emulsions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 267, abr. 2024. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2024.131430.

RAZAVI, S. N.; Nikzad, M.; Taherimehr, M. Lignin-based adhesives: extraction, chemical modification, and challenges in production. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 97, out. 2024. DOI. 10.1134/S1070427224030029.

REN, H. *et al.* Nanoengineering of ultrathin N-CQDs/Bi₂WO₆ S-scheme heterojunction for enhanced photodegradation of antibiotics as emerging contaminants: Mechanism insight and toxicity assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 362, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.seppur.2025.131717.

REZANOWICH, A.; GORING, D. A. I. Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel. **J. Colloid. Sci.**, v. 15, n. 5, out. 1960. DOI. 10.1016/0095-8522(60)90049-0.

REZANOWICH, A.; YEAN, W. Q.; GORING, D.A.I. High resolution electron microscopy of sodium lignin sulfonate. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 8, n. 4, ago. 1964. DOI. 10.1002/app.1964.070080429.

RISEH, R. S. *et al.* Modifying lignin: a promising strategy for plant disease control. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 271, maio 2024. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2024.132696.

RIVAS, C. J. M. *et al.* Nanoprecipitation process: from encapsulation to drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 532, n. 1, out. 2017. DOI. 10.1016/j.ijpharm.2017.08.064.

ROBIN, B. *et al.* Pickering emulsions: history and fundamentals. *In*: FREITAS, R. A. de.; WYPYCH, F. **Clay minerals and synthetic analogous as emulsifiers of pickering emulsions**. Amsterdã: Elsevier, 2022. p. 61-85.

RODRÍGUEZ, J. F. *et al.* Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *In*: GALANAKIS, C. M. **Separation of functional molecules in food by membrane technology**. Amsterdã: Academic Press, 2019. p. 229-265.

ROGER, K. *et al.* Emulsion ripening through molecular exchange at droplet contacts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 5, jan. 2015. DOI. 10.1002/anie.201407858.

RUMBLE, J. **CRC handbook of chemistry and physics**. 104. ed. Boca Raton: CRC Press, 2023.

RUWOLDT, J. A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces. **Surfaces**, v. 3, n. 4, nov. 2020. DOI. 10.3390/surfaces3040042.

RUWOLDT, J. Emulsion stabilization with lignosulfonates. *In*: SAND, A.; TUTEJA, J. **Lignin**: chemistry, structure, and application. Londres: IntechOpen, 2023. p. 37-67.

RUWOLDT, J.; SIMON, S.; ØYE, G. Viscoelastic properties of interfacial lignosulfonate films and the effect of added electrolytes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, dez. 2020. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2020.125478.

RUWOLDT, J.; TANASE-OPEDAL, M.; SYVERUD, K. Ultraviolet spectrophotometry of lignin revisited: exploring solvents with low harmfulness, lignin purity, hansen solubility parameter, and determination of phenolic hydroxyl groups. **ACS Omega**, v. 7, n. 50, dez. 2022. DOI. 10.1021/acsomega.2c04982.

SAADAN, R. *et al.* A brief overview of lignin extraction and isolation processes: from lignocellulosic biomass to added-value biomaterials. **Environ. Earth Sci. Proc.**, v. 31, n. 1, dez. 2024. DOI. 10.3390/eesp2024031003.

SAFIAN, M. T. *et al.* Utilization of lignocellulosic biomass: a practical journey towards the development of emulsifying agent. **Talanta**, George Town (Tanjung Penaga), v. 239, dez. 2021. DOI. 10.1016/j.talanta.2021.123109.

SALAGER, J. L. *et al.* How to use the normalized hydrophilic-lipophilic deviation (HLDN) concept for the formulation of equilibrated and emulsified surfactant-oil-water systems for cosmetics and pharmaceutical products. **Cosmetics**, v. 7, n. 3, jul. 2020. DOI. 10.3390/cosmetics7030057.

SALIM, M.; EASON, T.; BOYD, B. J. Opportunities for milk and milk-related systems as 'new' low-cost excipient drug delivery materials. **Adv. Drug Deliv. Rev.**, Melbourne, v. 183, fev. 2022. DOI. 10.1016/j.addr.2022.114139.

SANTI, A. de. *et al.* New mechanistic insights into the lignin β -O-4 linkage acidolysis with ethylene glycol stabilization aided by multilevel computational chemistry. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 5, jan. 2021. DOI. 10.1021/acssuschemeng.0c08901.

SARUBBO, L. A. *et al.* Biosurfactants: production, properties, applications, trends, and general perspectives. **Biochem. Eng. J.**, v. 181, abr. 2022. DOI. 10.1016/j.bej.2022.108377.

SAVY, D. *et al.* Replacing calcium with ammonium counterion in lignosulfonates from paper mills affects their molecular properties and bioactivity. **Science of The Total Environment**, v. 645, jul. 2018. DOI. 10.1016/j.scitotenv.2018.07.153.

SCHMITT, V.; DESTRIKATS, M.; BACKOV, R. Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof. **Comptes Rendus Physique**, v. 15, n. 8, out. 2014. DOI. 10.1016/j.crhy.2014.09.010.

SCHROËN, K. *et al.* From theoretical aspects to practical food Pickering emulsions: formation, stabilization, and complexities linked to the use of colloidal food particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 334, dez. 2024. DOI. 10.1016/j.cis.2024.103321.

SCOPUS. **Pickering emulsion**. [S.l.: s.n.], 2025. Disponível em: <<https://www.scopus.com/results/results.uri?st1=Pickering+emulsion&st2=&s=TITLE-ABS-KEY%28Pickering+emulsion%29&limit=10&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&sot=b&sdt=cl&yearFrom=2014&yearTo=2024&sessionSearchId=467c833ca5ebf785deab9bfb270d40c7>>. Acesso em: 24 jan. 2025.

SEK, J. P.; BŁASZCZYK, M. M.; PRZYBYSZ, Ł. A rheological model to predict viscosity of dispersions as a function of the modified Peclet number. **Korea-Aust. Rheol. J.**, v. 31, maio 2019. DOI. 10.1007/s13367-019-0009-2.

SHAFIEI, M. *et al.* Effect of chemicals on the phase and viscosity behavior of water in oil emulsions. **Scientific Reports**, v. 13, n. 4100, mar. 2023. DOI. 10.1038/s41598-023-31379-0.

SHAO, Q. *et al.* Lignin: a multifunctional and sustainable photothermal material for solar-driven thermoelectric generation and desalination. **Composites Part B: Engineering**, v. 284, jul. 2024. DOI. 10.1016/j.compositesb.2024.111694.

SHARIFZADEH, E.; KARAMI, M.; ADER, F. Formation of nanoparticle aggregates and agglomerates in polymer nanocomposites and their distinct impacts on the mechanical properties. **Polymer Engineering & Science**, v. 63, n. 4, mar. 2023. DOI. 10.1002/pen.26284.

SHARMA, V.; XIAO, Z.; SIMMCHEN, J. Introduction to colloidal particles. *In*: WANG, W.; SIMMCHEN, J.; USPAL, W. **Active colloids**: from fundamentals to frontiers. 1. ed. Londres: The Royal Society of Chemistry, 2024. p. 1-31.

SHEIKO, S. S.; DOBRYNIN, A. V. Architectural code for rubber elasticity: from supersoft to superfirm materials. **Macromolecules**, v. 52, n. 20, set. 2019. DOI. 10.1021/acs.macromol.9b01127.

SHEN, X. *et al.* Understanding the stability of poorly covered Pickering emulsions using on-chip microfluidics. **Advanced Science**, v. 12, n. 12, fev. 2025. DOI. 10.1002/advs.202409903.

SHI, Z. *et al.* Structural characterization of lignin from *D. sinicus* by FTIR and NMR techniques. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 12, n. 3, jun. 2019. DOI. 10.1080/17518253.2019.1627428.

SHINDE, P. V. *et al.* Electrophoretic deposition of metal oxide nanostructures. *In*: MANE, R.; JADHAV, V.; AL-ENIZI, A. **Solution methods for metal oxide nanostructures**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2023. p. 221-266.

SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, D.; HOLT, G. Sonication amplitude and processing time influence the cellulose nanocrystals morphology and dispersion. **Nanocomposites**, v. 6, n. 1, jan. 2020. DOI. 10.1080/20550324.2019.1710974.

SHU, H. *et al.* The crack characteristics and microscopic mechanism of composite solidified soil under alternating wet-dry and freeze-thaw cycles. **Cold Regions Science and Technology**, v. 235, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.coldregions.2025.104479.

SIEBEN, P. G. *et al.* Oil-in-oil Pickering emulsions stabilized with kaolinite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 385, set. 2023. DOI. 10.1016/j.molliq.2023.122343.

SILVA, C. E. P.; LOH, W. Fundamentals of emulsion formation and stability. *In*: DE FREITAS, R. A.; WYPYCH, F. **Clay minerals and synthetic analogous as emulsifiers of pickering emulsions**. Amsterdã: Elsevier, 2022. p. 37-59.

SILVA, N. M. da. **Lignossulfonato como um surfactante de origem vegetal**: aspectos físico-químicos e potenciais aplicações. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2025.

SIMONSEN, G. *et al.* Literature review on surface-active components in emulsions and foams: theory and modelling efforts. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 230, nov. 2023. DOI. 10.1016/j.geoen.2023.212156.

SINGH, S. K. *et al.* Environmentally sustainable, high-performance lignin-derived universal adhesive. **Green Chemistry**, v. 24, n. 6, fev. 2022. DOI. 10.1039/D2GC00014H.

SINGH, R. K. *et al.* Intermittency in the not-so-smooth elastic turbulence. **Nature Communications**, v. 15, n. 4070, maio 2024. DOI. 10.1038/s41467-024-48460-5.

SODRÉ, V.; BUGG, T. D. H. Sustainable production of aromatic chemicals from lignin using enzymes and engineered microbes. **Chem. Commun.**, v. 60, n. 97, nov. 2024. DOI. 10.1039/D4CC05064A.

SPECIALE, I. *et al.* Liquid-state NMR spectroscopy for complex carbohydrate structural analysis: a hitchhiker's guide. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, fev. 2022. DOI. 10.1016/j.carbpol.2021.118885.

STANISZ, M. *et al.* Recent progress in biomedical and biotechnological applications of lignin-based spherical nano- and microstructures: a comprehensive review. **Materials Today Chemistry**, v. 26, set. 2022. DOI. 10.1016/j.mtchem.2022.101198.

STEINBERG, V. Elastic turbulence: an experimental view on inertialess random flow. **Annu. Rev. Fluid Mech.**, v. 53, jan. 2021. DOI. 10.1146/annurev-fluid-010719-060129.

STERNBERG, J.; SEQUERTH, O.; PILLA, S. Structure-property relationships in flexible and rigid lignin-derived polyurethane foams: a review. **Materials Today Sustainability**, v. 25, mar. 2024. DOI. 10.1016/j.mtsust.2023.100643.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, out. 2016. DOI. 10.1007/s12551-016-0218-6.

STOCK, S.; KLITZING, R. von; RAHIMZADEH, A. Dynamic light scattering for particle characterization subjected to ultrasound: a study on compact particles and acousto-responsive microgels. **Scientific Reports**, v. 14, n. 989, jan. 2024. DOI. 10.1038/s41598-024-51404-0.

SUBRAMANIAN, S.; ØYE, G. Aqueous carbon black dispersions stabilized by sodium lignosulfonates. **Colloid and Polymer Science**, v. 299, maio 2021. DOI. 10.1007/s00396-021-04840-7.

SUN, X. *et al.* Biowaste ligninsulfonate functionalized cathode of lithium-sulfur battery for immobilization and catalyzation of polysulfides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 305, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141279.

SYAHIDAH *et al.* Lignin from the sugar palm's fiber (*Arenga pinnata* merr.) as a potential active compound in packaging. **Case Stud. Chem. Environ. Eng.**, v. 11, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.cscee.2025.101133.

TADROS, T. F. **Emulsions**: formation, stability, industrial applications. Berlim: De Gruyter, 2016.

TAN, S. *et al.* Supramolecular room-temperature flowable lignin (RTFL)/MXene for sustainable coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 305, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141120.

TANG, T. *et al.* Water-soluble lignosulfonates: structure, preparation, and application. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 13, abr. 2023. DOI. 10.1002/slct.202204941.

TANZI, M. C.; FARÈ, S.; CANDIANI, G. **Foundations of biomaterials engineering**. Londres: Academic Press, 2019.

TAO, J. *et al.* Improving emulsion stabilizing capacity of sodium caseinate by colloidal lignin particles near the isoelectric point. **Food Hydrocoll.**, v. 151, jan. 2024. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2024.109813.

TARDY, B. L. *et al.* Prospects for the integration of lignin materials into the circular economy. **Materials Today**, v. 65, maio 2023. DOI. 10.1016/j.mattod.2023.04.001.

TATAR, B. C.; SUMNU, G.; SAHIN, S. Emulsion rheology. *In*: AHMED, J.; BASU, S. **Advances in food rheology and its applications**: development in food rheology. 2. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2023. p. 637-659.

TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. D.; LIPS, A. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 12, fev. 2008. DOI. 10.1039/B715933C.

THÉODON, L.; DEBAYLE, J.; COUFORT-SAUDEJAUD, C. Morphological characterization of aggregates and agglomerates by image analysis: a systematic literature review. **Powder Technology**, v. 430, dez. 2023. DOI. 10.1016/j.powtec.2023.119033.

THYE, K. L. *et al.* Calcium lignosulfonate modulates physiological and biochemical responses to enhance shoot multiplication in *Vanilla planifolia* Andrews. **Physiology and Molecular Biology of Plants**, v. 29, mar. 2023. DOI. 10.1007/s12298-023-01293-w.

TIAN, F. *et al.* Enhancing rigid polyurethane foam properties with lignin-based core-shell intumescent flame retardants. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n. 50, nov. 2024. DOI. 10.1021/acssuschemeng.4c06677.

TIAN, G. *et al.* A Janus bio-based interfacial solar evaporator with wettability gradient for simultaneously efficient solar water evaporation and catalytic degradation of organic pollutants in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 505, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.cej.2025.159554.

TORKHOV, N. A. *et al.* AFM methods for studying the morphology and micromechanical properties of the membrane of human buccal epithelium cell. **Scientific Reports**, v. 13, n. 10917, jul. 2023. DOI. 10.1038/s41598-023-33881-x.

TREJO-CÁCERES, M.; SÁNCHEZ, M. C.; MARTÍN-ALFONSO, J. E. Impact of acetylation process of kraft lignin in development of environment-friendly semisolid lubricants. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 227, fev. 2023. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.096.

TROVAGUNTA, R. *et al.* Lignin self-assembly phenomena and valorization strategies for pulping, biorefining, and materials development: part 1. The physical chemistry of lignin self-assembly. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 332, out. 2024. DOI. 10.1016/j.cis.2024.103247.

VAGENA, I. A. *et al.* Enhancement of EPR effect for passive tumor targeting: current status and future perspectives. **Applied Sciences**, v. 15, n. 6, mar. 2025. DOI. 10.3390/app15063189.

VAINIO, U. *et al.* Distribution of counterions around lignosulfonate macromolecules in different polar solvent mixtures. **Langmuir**, v. 28, n. 5, dez. 2011. DOI: 10.1021/la204479d.

VAINIO, U.; LAUTEN, R. A.; SERIMAA, R. Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of aqueous lignosulfonate solutions. **Langmuir**, v. 24, n. 15, jun. 2008. DOI. 10.1021/la800479k.

VEGA, G. R.; STAMPINO, P. G. Bio-based surfactants and biosurfactants: an overview and main characteristics. **Molecules**, v. 30, n. 4, fev. 2025. DOI. 10.3390/molecules30040863.

VELEV, O. D.; FURUSAWA, K.; NAGAYAMA, K. Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 1. Microstructured hollow spheres. **Langmuir**, v. 12, n. 10, maio 1996. DOI. 10.1021/la9506786.

VINCENT, B. Emulsions. *In*: COSGROVE, T. **Colloid science**: principles, methods and applications. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 117-133.

WANG, J. *et al.* Conformational properties of polymers at droplet interfaces as model systems for disordered proteins. **ACS Macro Letters**, v. 12, n. 11, out. 2023. DOI. 10.1021/acsmacrolett.3c00456.

WANG, Z.; DEUSS, P. J. The isolation of lignin with native-like structure. **Biotechnology Advances**, v. 68, nov. 2023. DOI. 10.1016/j.biotechadv.2023.108230.

WANG, D. *et al.* Arginine-loaded nano-calcium-phosphate-stabilized lipiodol Pickering emulsions potentiates transarterial embolization-immunotherapy. **Advanced Science**, v. 12, n. 6, dez. 2024. DOI. 10.1002/adv.202410484.

WANG, Z. *et al.* Experimental study on the dynamic response of lignin-modified loess under traffic vibration and seepage wetting. **Case Studies in Construction Materials**, v. 22, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.cscm.2025.e04419.

WANG, X. *et al.* Influence mechanisms of the calcium lignosulfonate on the pore structure of cement in coalbed methane well cementing. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 246, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.geoen.2025.213660.

WANG, Y. T. *et al.* Pretreatment of tea stem by biocompatible ionic liquids for enhanced enzymatic hydrolysis of cellulose and formation of UV-blocking chitosan film. **Food Chemistry**, v. 474, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.foodchem.2025.143172.

WEISS, A. V.; SCHNEIDER, M. Elasticity, an often-overseen parameter in the development of nanoscale drug delivery systems. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 14, nov. 2023. DOI. 10.3762/bjnano.14.95.

WEISSMÜLLER, J. Surface free energy density, surface tension and surface stress of solid–fluid interfaces. *In*: WANDEL, K.; BUSSETTI, G. **Encyclopedia of solid-liquid interfaces**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2024. p. 300-307.

WEXLER, A. S. Characterization of lignosulfonates by ultraviolet spectrometry: direct and difference spectrograms. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 1, 1964. DOI. 10.1021/ac60207a066.

WU, H. *et al.* Chitosan-based Pickering double emulsion microcapsules improve the UV stability and the persistence of *Bacillus thuringiensis* on mosquito control. **Carbohydrate Polymers**, v. 354, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.carbpol.2025.123346.

XIA, B. *et al.* Preparation of pickering emulsion ink and its application in inkjet printing smart labels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 709, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2025.136149.

XIE, Z. *et al.* Geometry and kinetics determine the microstructure in arrested coalescence of Pickering emulsion droplets. **Soft Matter**, v. 15, n. 46, nov. 2019. DOI. 10.1039/C9SM00435A.

XIE, Y. *et al.* Water-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals as space-confined encapsulating systems: from establishment to stability. **Food Hydrocoll.**, v. 141, ago. 2023. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2023.108719.

XU, Y. *et al.* Photocatalytic valorization and cleaning of lignin coating on PVDF hollow fiber membranes for oil–water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 360, dez. 2024. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131062>.

YAN, M.; YANG, D. Adsorption mechanism of lignosulfonate at the air/liquid interface. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 3, mar. 2015. DOI. 10.5935/0103-5053.20150010.

YANG, L. *et al.* Synthesis of viral-like lignin/Ag nanoparticles with spiky surfaces for antibacterial and antioxidant applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 305, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141034.

YE, Y. *et al.* pH-responsive theranostic colloidosome drug carriers enable real-time imaging of targeted thrombolytic process with near-infrared-II for deep venous thrombosis. **Research**, v. 7, maio 2024. DOI. 10.34133/research.0388.

YE, Q. *et al.* Dynamic adsorption and stability mechanisms in Pickering emulsions co-stabilized by whey protein microgel particles and sucrose esters. **Food Hydrocoll.**, v. 159, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2024.110593.

YIN, L. *et al.* Lignosulfonate as a versatile regulator for the mediated synthesis of Ag@AgCl nanocubes. **Nanoscale**, v. 17, n. 5, dez. 2024. DOI. 10.1039/D4NR04161E.

YIN, Y. *et al.* Study on thermally induced lignin aggregation kinetics for the preparation of uniformly sized lignin nanoparticles in water. **Langmuir**, v. 40, n. 40, set. 2024. DOI. 10.1021/acs.langmuir.4c02560.

YU, X. *et al.* Biomass-based, interface tunable, and dual-responsive Pickering emulsions for smart release of pesticides. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 27, jul. 2023. DOI. 10.1002/adfm.202214911.

YU, M. *et al.* Electro spray lignin nanoparticles as Pickering emulsions stabilizers with antioxidant activity, UV barrier properties and biological safety. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 238, mar. 2023. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2023.123938.

YUSUF, M. O. Bond characterization in cementitious material binders using Fourier-transform infrared spectroscopy. **Applied Sciences**, v. 13, n. 5, mar. 2023. DOI. 10.3390/app13053353.

ZAJAC, M. *et al.* A mechanism of lysosomal calcium entry. **Science Advances**, v. 10, n. 7, fev. 2024. DOI. 10.1126/sciadv.adk2317.

ZAKZESKI, J. *et al.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, mar. 2010. DOI. 10.1021/cr900354u.

ZEMBYLA, M.; MURRAY, B. S.; SARKAR, A. Water-in-oil emulsions stabilized by surfactants, biopolymers and/or particles: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 104, ago. 2020. DOI. 10.1016/j.tifs.2020.07.028.

ZHANG, W. *et al.* Adsorption and dispersion effect of sodium lignosulfonate on fine SiC particles in aqueous media. **Langmuir**, v. 39, n. 45, nov. 2023. DOI. 10.1021/acs.langmuir.3c02382.

ZHANG, Q. *et al.* Industrial kraft lignin based binary cathode interface layer enables enhanced stability in high efficiency organic solar cells. **Advanced Materials**, v. 36, n. 9, out. 2023. DOI. 10.1002/adma.202307646.

ZHANG, H. *et al.* Gradient-layered MXene/hollow lignin nanospheres architecture design for flexible and stretchable supercapacitors. **Nano-Micro Letters**, v. 17, n. 43, out. 2024. DOI. 10.1007/s40820-024-01512-3.

ZHANG, J. *et al.* Water-in-water Pickering emulsion: a fascinating microculture apparatus for embedding and cultivation of *Lactobacillus helveticus*. **Food Hydrocoll.**, v. 147, fev. 2024. DOI. 10.1016/j.foodhyd.2023.109398.

ZHANG, X. *et al.* Chitosan/PVA composite film enhanced by ZnO/lignin with high-strength and antibacterial properties for food packaging. **International Journal**

of **Biological Macromolecules**, v. 306, mar. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.141658.

ZHANG, J. *et al.* Enhancing electrochemical performance of lignin-based carbon fibrous aerogels via boron doping. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 295, jan. 2025. DOI. 10.1016/j.ijbiomac.2025.139639.

ZHANG, Y. *et al.* Fabrication of N, S co-doped lignin-based hierarchical porous carbon nanocages loaded with binary metal sulfides as high-performance ORR/OER cathode materials for Zn-air batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 114, fev. 2025. DOI. 10.1016/j.est.2025.115822.

ZHAO, Z. M. *et al.* Elucidating the mechanisms of enhanced lignin bioconversion by an alkali sterilization strategy. **Green Chemistry**, v. 23, n. 13, maio 2021. DOI. 10.1039/D1GC00911G.

ZHONG, X. *et al.* Fabrication of lignosulfonate vesicular reverse micelles to immobilize horseradish peroxidase. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55, n. 10, fev. 2016. DOI. 10.1021/acs.iecr.5b04939.

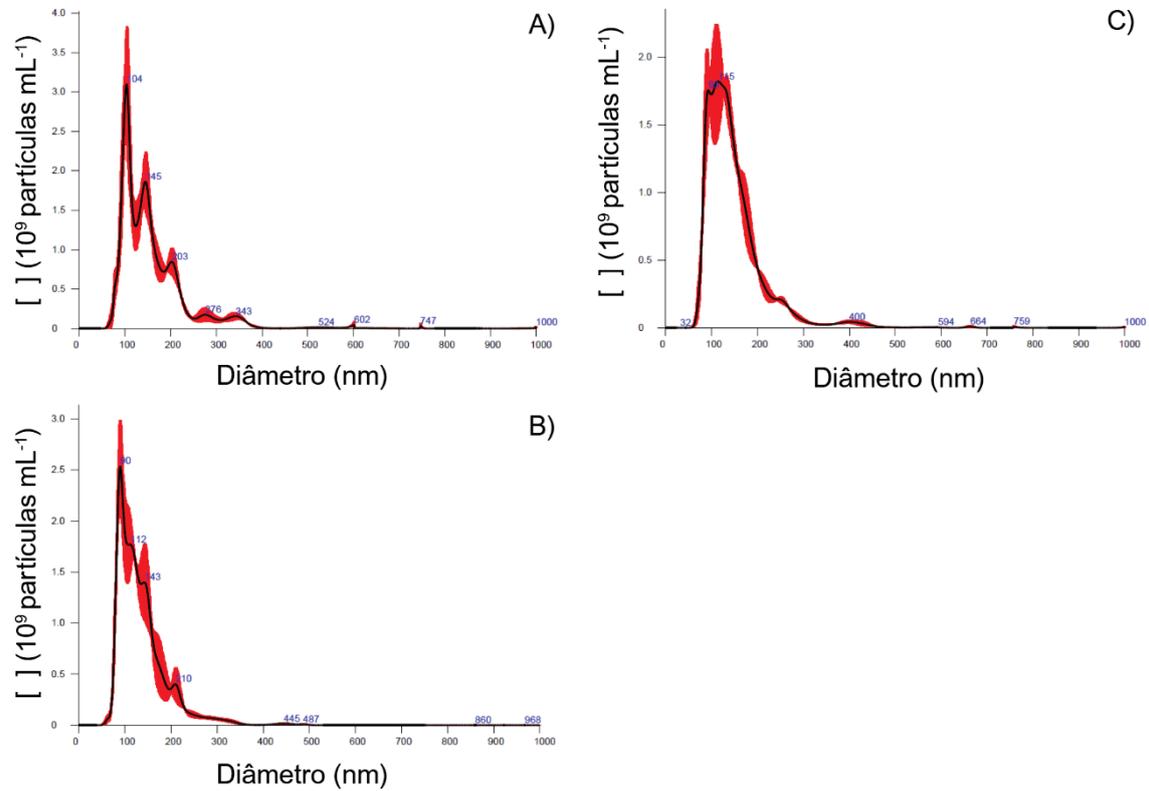
ZHOU, X. *et al.* High salinity effects on the depletion attraction in colloid-polymer mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 631, fev. 2023. DOI. 10.1016/j.jcis.2022.10.164.

ZINOVYEV, G. *et al.* Getting closer to absolute molar masses of technical lignins. **ChemSusChem**, v. 11, n. 18, set. 2018. DOI. 10.1002/cssc.201801177.

ZULKARNAIN, N. N. *et al.* Lignosulfonate as a retarder in geopolymer cement for oil well cementing: effect on compressive strength. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, jul. 2022. DOI. 10.1016/j.matpr.2022.06.572.

APÊNDICE I – PERFIS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR NTA

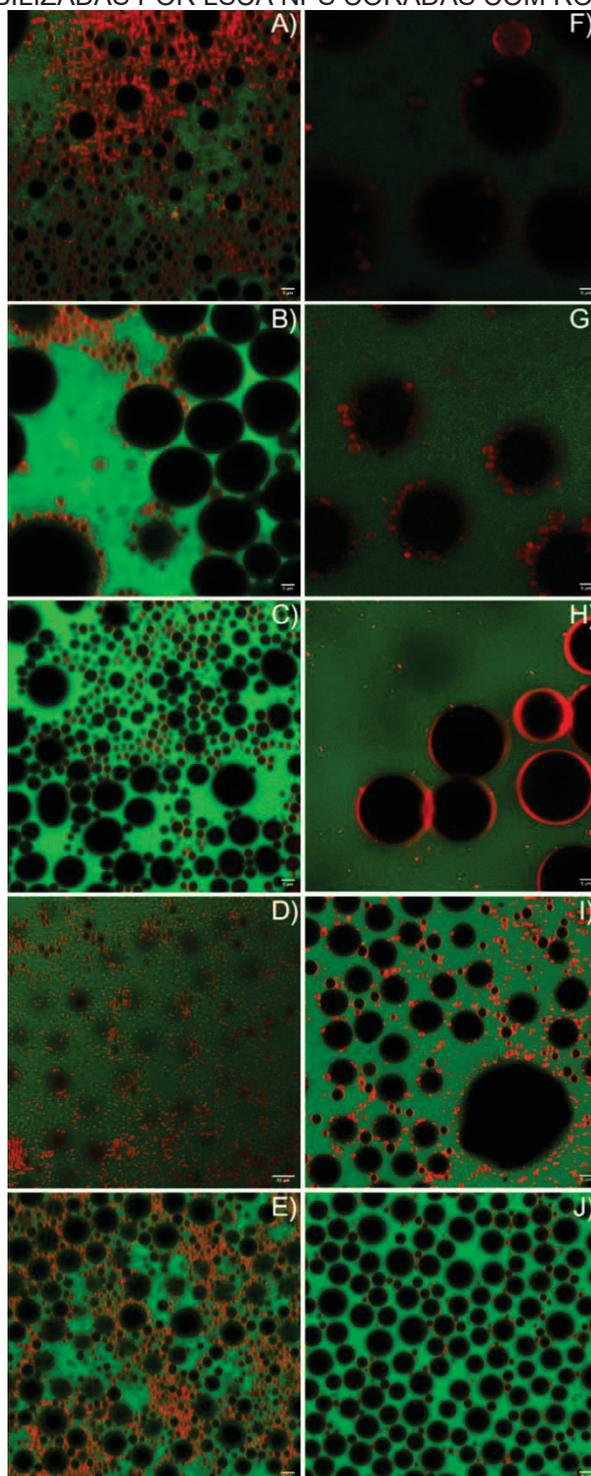
FIGURA 54 – CONTINUAÇÃO DO PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO EM NÚMERO POR FTLA DAS NANOESTRUTURAS DE LIGNOSSULFONATO EM KCL 2,5 MMOL L⁻¹ A 25 °C



LEGENDA: de A a C estão dispostas as amostras de LSCa D sonicadas em diferentes tempos. A) LSCa 30 s; B) LSCa 90 s; C) LSCa 120 s. FONTE: O autor (2025).

APÊNDICE II – MICROGRAFIAS DE CONFOCAL

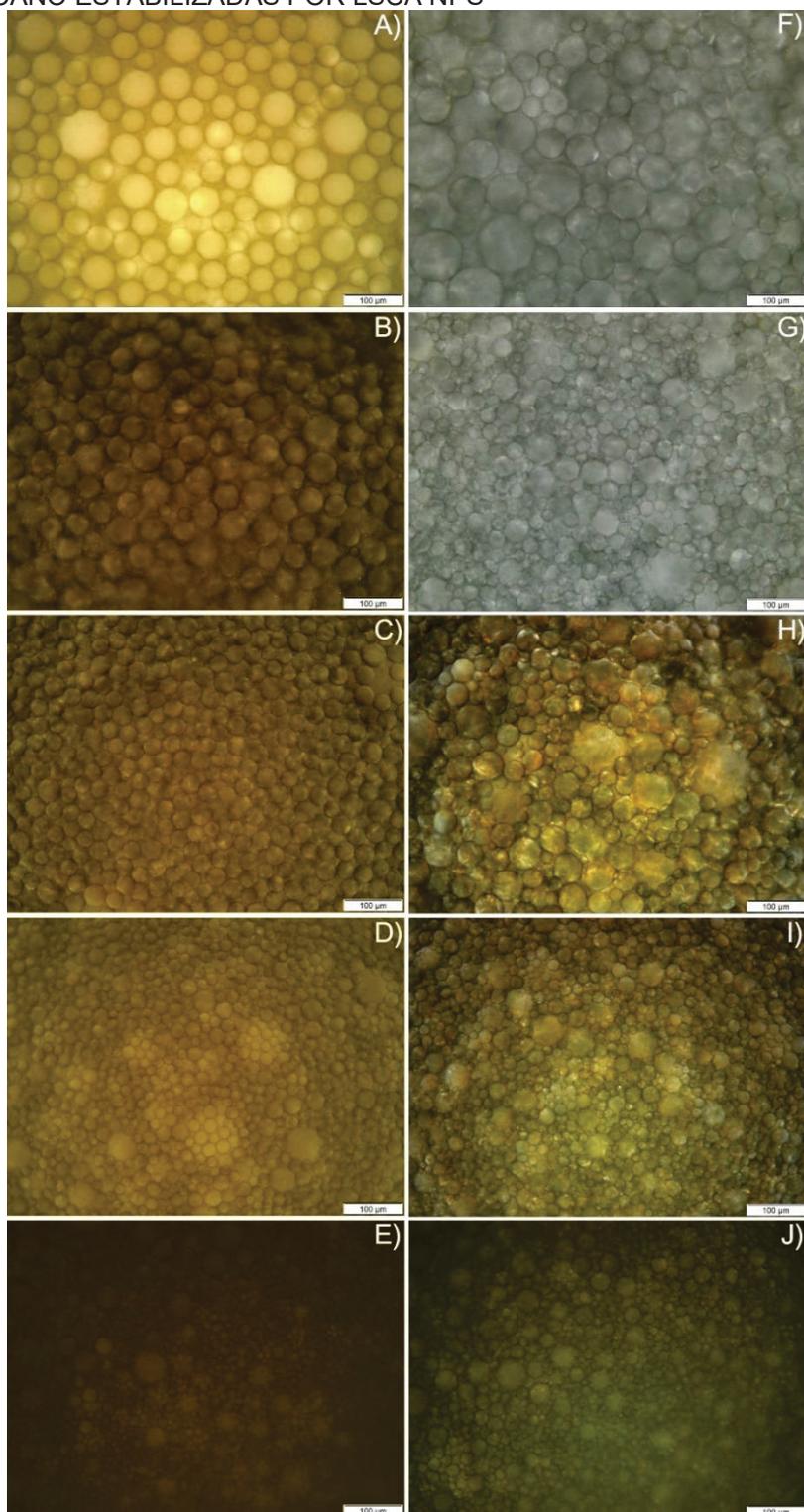
FIGURA 55 – CONTINUAÇÃO DAS MICROGRAFIAS DE CONFOCAL DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS CORADAS COM RODAMINA B



LEGENDA: A) LSCa NPs 0,015% (m/m); B) LSCa NPs 0,02% (m/m); C) LSCa NPs 0,025% (m/m); D) LSCa NPs 0,05% (m/m); E) LSCa NPs 0,075% (m/m); F) LSCa NPs 0,015% contendo NaCl 10 mmol L^{-1} (LSCa NPs+S 0,015%); G) LSCa NPs+S 0,02% (m/m); H) LSCa NPs+S 0,025% (m/m); I) LSCa NPs+S 0,05% (m/m); J) LSCa NPs+S 0,075% (m/m). Magnificação de 60x ampliada em 2x. A barra de escala representa $5 \mu\text{m}$, exceto em D, em que representa $10 \mu\text{m}$ a uma magnificação de 60x. As amostras foram analisadas em $t = 24 \text{ h}$. FONTE: O autor (2025).

APÊNDICE III – MICROGRAFIAS DE CAMPO CLARO

FIGURA 56 – CONTINUAÇÃO DAS MICROGRAFIAS DE CAMPO CLARO DAS GOTÍCULAS DE N-UNDECANO ESTABILIZADAS POR LSCA NPS



LEGENDA: A) LSCa NPs 0,015% (m/m); B) LSCa NPs 0,02% (m/m); C) LSCa NPs 0,025% (m/m); D) LSCa NPs 0,05% (m/m); E) LSCa NPs 0,075% (m/m); F) LSCa NPs+S 0,015% (m/m); G) LSCa NPs+S 0,02% (m/m); H) LSCa NPs+S 0,025% (m/m); I) LSCa NPs+S 0,05% (m/m); J) LSCa NPs+S 0,075% (m/m). Magnificação de 20x. A barra de escala representa 100 µm. As amostras foram analisadas em $t = 30$ min. FONTE: O autor (2025).