



UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DISEÑO DE UNA EMULSIÓN PICKERING FOTOACTIVA

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de  
Posgrado en Química para optar al grado y título de Maestría  
Académica en Química

DIEGO M. JIMÉNEZ MARTÍNEZ

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2023

## **DEDICATORIA**

A mis queridos padres,

Este logro es tanto mío como de ustedes, es un testimonio de la dedicación y valores que han inculcado en mí. Gracias por ser mi roca, mi inspiración y mis héroes en esta travesía.

Con gratitud eterna,  
Diego.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero extender mi gratitud a mis amados padres. Su dedicación inquebrantable ha allanado el camino para poder enfocarme completamente en mis estudios. Sus sacrificios y confianza constante han sido la base estable que me ha permitido concluir esta investigación.

Mi reconocimiento más profundo se dirige a mi profesora tutora, Mavis Montero. Su presencia fue un faro en los momentos más oscuros. Cuando los obstáculos parecían insuperables, ella demostró una paciencia incansable y una humanidad excepcional. Fue su constante guía y apoyo lo que me inspiró a superar los desafíos.

Agradezco sinceramente a mis otros profesores por compartir su pasión por la química conmigo y brindarme una educación enriquecedora. Especialmente a William Vargas, por sus invaluable contribuciones desde una perspectiva física. Sus conocimientos ayudaron a dar forma a la investigación, brindando una dimensión única al trabajo.

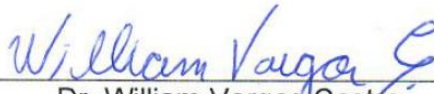
Un agradecimiento especial a mi amigo y compañero de carrera, Roberto González, cuyas discusiones estimulantes y colaboración han agregado un valor excepcional a mi formación como químico.

A mis amigos, gracias por ser una fuente constante de ánimo, risas compartidas y paciencia en los momentos desafiantes. Su apoyo ha hecho que este camino sea más llevadero y significativo.

No puedo dejar de mencionar a la Universidad de Costa Rica y al CICIMA, que han proporcionado el entorno y los recursos para que pueda desarrollarme académicamente. La infraestructura y el ambiente académico de la universidad han sido esenciales para llevar a cabo este proyecto de investigación.

En resumen, cada uno de ustedes ha dejado una huella indeleble en este trabajo y en mi crecimiento personal. Desde lo más profundo de mi corazón, gracias por ser parte de esto.

Esta Tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de estudios de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Química.



---

Dr. William Vargas Castro  
**Representante de la Decana  
Sistema de Estudios de Posgrado**



---

Dra. Mavis Montero Villalobos  
**Directora de Tesis**



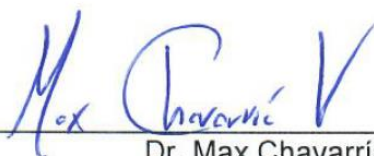
---

Dr. Leslie Pineda Cedeño  
**Asesor**



---

Dr. Ricardo Hidalgo González  
**Asesor**



---

Dr. Max Chavarría Vargas  
**Director  
Programa de Posgrado en Química**



---

Diego Manuel Jiménez Martínez  
**Sustentante**

## TABLA DE CONTENIDOS

<b><i>Dedicatoria</i></b> .....	<b><i>ii</i></b>
<b><i>Agradecimientos</i></b> .....	<b><i>iii</i></b>
<b><i>Resumen</i></b> .....	<b><i>vii</i></b>
<b><i>Lista de Figuras</i></b> .....	<b><i>viii</i></b>
<b><i>Lista de Abreviaturas</i></b> .....	<b><i>ix</i></b>
<b><i>Lista de Anexos</i></b> .....	<b><i>x</i></b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Emulsiones Pickering</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. Formación de una emulsión Pickering .....	3
1.1.1.1. Angulo de contacto .....	5
1.1.1.2. Dimensión de las partículas .....	7
1.1.1.3. Influencia de la fase dispersa y fase continua .....	9
1.1.2. Propiedades de una emulsión Pickering .....	11
1.1.2.1. Tamaño y distribución de las gotas de emulsión .....	11
1.1.2.1.1. Medición de difracción laser .....	11
1.1.2.1.2. Dispersión dinámica de la luz .....	13
1.1.2.1.3. Visualización microscópica .....	14
1.1.2.2. Morfología y propiedades interfaciales .....	14
1.1.2.2.1. Microscopía óptica .....	15
1.1.2.2.2. Microscopía electrónica .....	16
1.1.2.3. Estabilidad física de la emulsión Pickering.....	18
<b>1.2. Celdas solares de Grätzel</b> .....	<b>19</b>
1.2.1. Estructura y principio de operación .....	21
<b>1.3. Justificación y objetivo general</b> .....	<b>24</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>26</b>

<b><i>Publicación .....</i></b>	<b><i>26</i></b>
<b>Construction of a self-assembled synthetic proto-cell based on TiO<sub>2</sub>-anatase Pickering emulsions.....</b>	<b>27</b>
<b>Construcción de una protocélula sintética autoensamblada basada en una emulsión Pickering estabilizada con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-anatasa .....</b>	<b>27</b>
<b><i>Capítulo 3.....</i></b>	<b><i>54</i></b>
<b><i>Conclusiones y Recomendaciones.....</i></b>	<b><i>54</i></b>
<b><i>Bibliografía.....</i></b>	<b><i>56</i></b>
<b><i>ANEXOS .....</i></b>	<b><i>63</i></b>

## RESUMEN

Las emulsiones Pickering constituyen un tipo de emulsión estabilizada mediante partículas sólidas en lugar de los convencionales agentes emulsificantes moleculares. Aunque fueron conceptualizadas hace más de un siglo, su desarrollo fue limitado durante gran parte de ese periodo. Sin embargo, en las últimas décadas, ha surgido un marcado interés en estas emulsiones debido a su capacidad para modificar las propiedades de las emulsiones mediante la variación de las partículas sólidas empleadas para su estabilización.

Aunque inicialmente se emplearon principalmente en la fabricación de productos médicos, cosméticos y alimentos, en tiempos recientes han sido objeto de investigación para la creación de nuevas cápsulas en el campo de la encapsulación de compuestos activos y la liberación controlada. Además, han sido utilizadas como microreactores para catalizar reacciones químicas.

En este estudio, se desarrolló una emulsión Pickering fotoactiva utilizando  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con rojo Nilo como demostración conceptual, fusionando la estructura de estas emulsiones con el mecanismo de transporte electrónico característico de las células de Grätzel. Con el objetivo de evidenciar el transporte de electrones desde el interior de las gotas de emulsión hacia el exterior, se evaluó la capacidad del sistema para reducir la rodamina B y se comparó con una suspensión de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y con una emulsión Pickering de  $\text{TiO}_2$  desprovista de sensibilizador.

Mediante este diseño experimental, se pudo analizar la influencia de la arquitectura de la emulsión en la eficiencia de la reducción de la rodamina B, junto con la contribución del sensibilizador. Además de demostrar el transporte electrónico deseado, los resultados obtenidos suministran información valiosa al campo de las emulsiones Pickering utilizadas en fotocatalisis, estableciendo estas estructuras como una alternativa que en ciertos casos podría ofrecer una actividad fotocatalítica superior a las nanopartículas en estado libre.

Para la ejecución de este estudio se contó con el apoyo del Centro de Investigación en Ciencias e Ingeniería de Materiales (CICIMA) y el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ).



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustración gráfica de una emulsión tradicional basada en surfactantes y una emulsión Pickering. Imagen de elaboración propia. ....	2
<b>Figura 2.</b> Ilustración gráfica de partículas sólidas con distintos ángulos de contacto en la interfaz de dos líquidos inmiscibles, con A) $\theta < 90^\circ$ y B) $\theta > 90^\circ$ . Ilustración de elaboración propia. ....	5
<b>Figura 3.</b> Ilustración gráfica del método de la gota estática, donde una gota de líquido se coloca en un film del sólido a utilizar. Ilustración de elaboración propia. ....	6
<b>Figura 4.</b> Efecto del tamaño de partícula en la formación de una emulsión Pickering por medio de sonicación: (a) 5 nm, (b) 12 nm, (c) 25 nm, (d) 80 nm (barra escala representa 10 $\mu\text{m}$ ), y (e) análisis de tamaño de gota promedio. Imagen tomada y traducida de Kim et al., 2016. ....	8
<b>Figura 5.</b> Representación gráfica de una gota de emulsión dentro de cada uno de los regímenes básicos de emulsión. a) Régimen 1: Alta fracción de volumen de fase dispersa en comparación al volumen del sólido, no hay suficiente sólido para estabilizar la gota. b) Régimen 2: fracción de volumen moderada de fase dispersa en relación al volumen del sólido. c) Régimen 3: baja fracción de volumen de fase dispersa en comparación al volumen del sólido existe más sólido del necesario para estabilizar las gotas de emulsión. Imagen de elaboración propia. ....	10
<b>Figura 6.</b> Micrografías obtenidas en a) campo claro y b) fluorescencia de una emulsión Pickering estabilizada por nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNC}$ . Imágenes tomadas y adaptadas de Low et al., 2017. ....	16
<b>Figura 7.</b> Ejemplo de micrografía de una gota de emulsión Pickering obtenida mediante la técnica Crio-MEB. Imagen obtenida de Destribats et al., 2014. ....	17
<b>Figura 8.</b> Representación gráfica de los distintos mecanismos de inestabilidad presentes en los sistemas de emulsión Pickering. Ilustración de elaboración propia. ....	19
<b>Figura 9.</b> Diagrama esquemático de una celda solar de Grätzel. Ilustración de elaboración propia. ....	22
<b>Figura 10.</b> Ilustración de los procesos de transferencia electrónica en una DSSC. Ilustración de elaboración propia. ....	23

## LISTA DE ABREVIATURAS

W/O	Agua en aceite
O/W	Aceite en agua
O/W/O	Aceite en agua en aceite
W/O/W	Agua en aceite en agua
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico
DLS	Dispersión dinámica de luz
PCS	Espectroscopía de correlación fotónica
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
Crio-MEB	Microscopía electrónica de barrido criogénica
DSSC	Celda solar sensibilizada por tintes
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
CTE	Cadena de transporte de electrones
ATP	Adenosín trifosfato
RhB	Rodamina B
FTIR-ATR	Espectrofotometría infrarroja de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier
RN	Rojo Nilo
t-BuOH	tert-butanol

## LISTA DE ANEXOS

- Anexo 1. Artículo publicado:** Vargas, W. E., Jiménez, D. M., & Montero, M. L. (2022). Model to subtract contributions of scattered radiation from measured direct transmittance and specular reflectance by light diffusing materials. *Applied Optics*, 61(34), 10197. <https://doi.org/10.1364/AO.474835> ..... 63
- Anexo 2. Artículo publicado:** Jiménez, D. M., Montero, M. L., & Vargas, W. E. (2022). Optical analysis based on spectral transmittance or absorbance by liquid samples with application to Dodecane oil and dissolved Nile Red dye. *Óptica Pura y Aplicada*, 55(4), 7..... 64
- Anexo 3. Artículo publicado:** Jiménez, D. M., Montero, M. L., & Vargas, W. E. (2023). Decoupling of Light Scattering and Absorption Contributions to Extinction in Pickering Emulsions. *Optica Pura y Aplicada*, 56(1), 51112. <https://doi.org/10.7149/OPA.56.1>..... 65

# CAPÍTULO 1

## Introducción

En el contexto de la química, el autoensamblaje es un proceso mediante el cual los componentes de un sistema, ya sean moléculas, polímeros, coloides o partículas macroscópicas, se organizan espontáneamente en patrones o estructuras ordenadas y funcionales. Este fenómeno ocurre gracias a las interacciones locales específicas entre los componentes, sin requerir ninguna intervención externa. El autoensamblaje abre la puerta a un amplio abanico de aplicaciones en diversos campos, desde la nanotecnología hasta la biomedicina, donde la habilidad de controlar y dirigir la formación de estructuras autónomas resulta crucial (Varga, 2016).

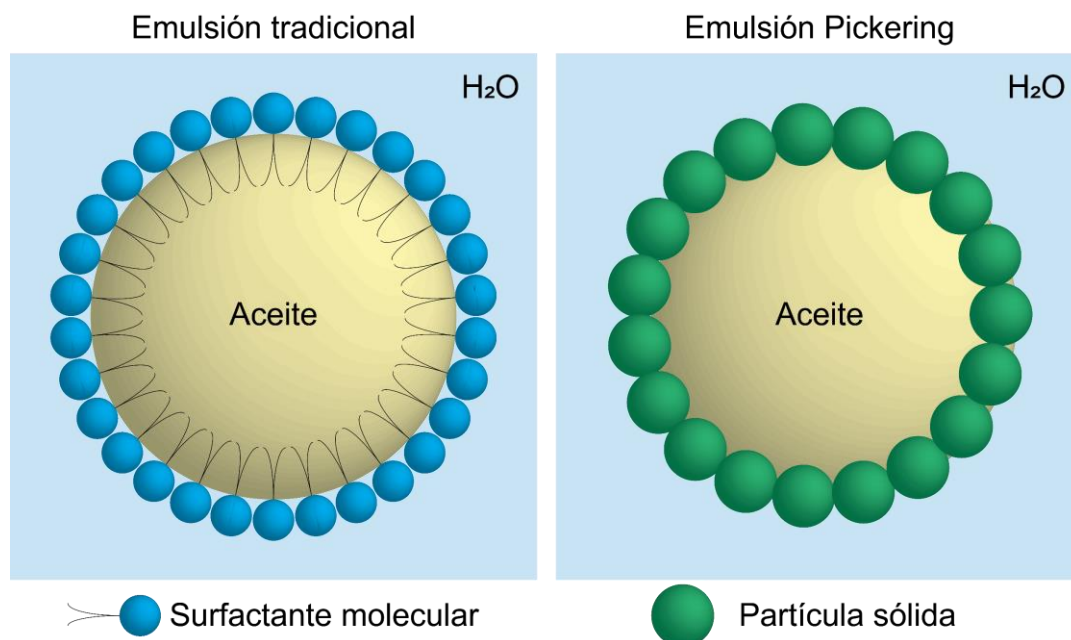
### 1.1. Emulsiones Pickering

Las emulsiones son sistemas coloidales que se componen de al menos dos líquidos inmiscibles, donde uno de los líquidos se dispersa en el otro, denominados fase dispersa y fase continua, respectivamente. Las emulsiones más comunes son las emulsiones agua-en-aceite (W/O, por sus siglas en inglés) y aceite-en-agua (O/W, por sus siglas en inglés). Sin embargo, además de estas, han surgido las denominadas "emulsiones múltiples", como la emulsión aceite-en-agua-en-aceite (O/W/O, por sus siglas en inglés) o agua-en-aceite-en-agua (W/O/W, por sus siglas en inglés), que contienen al menos dos capas y han captado cada vez más atención debido a la complejidad de sus compartimentos (Zhang et al., 2022).

En general, las emulsiones son termodinámicamente inestables debido a la inmiscibilidad entre las fases líquidas que se mezclan. Durante el proceso de emulsificación, el aumento del área interfacial resulta en un incremento en la energía libre en todo el sistema. Para garantizar la estabilidad cinética de las emulsiones, es necesario utilizar emulsificadores que estabilicen las interfaces recién formadas. Los

emulsificadores convencionales comúnmente utilizados incluyen surfactantes y polímeros, los cuales se adsorben espontáneamente en la interfaz aceite-agua, reduciendo la tensión interfacial entre ellos. Sin embargo, en la actualidad, los investigadores están prestando cada vez más atención a otro tipo de emulsificadores: las partículas sólidas. Estas partículas presentan una mayor estabilidad y baja toxicidad, lo que las convierte en una opción prometedora para estabilizar las emulsiones y controlar sus propiedades (Binks, 2002; Zhang et al., 2022).

La alta afinidad de las partículas coloidales hacia las interfaces aceite-agua se han conocido por más de un siglo, gracias a los experimentos pioneros de Ramsden (Ramsden & Gotch, 1904) y Pickering (Pickering, 1907). Estos estudios mostraron que las partículas sólidas con un balance de superficies con propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas pueden adsorberse fuertemente en las interfaces y estabilizar emulsiones, conocidas como emulsiones estabilizadas-por-partículas o emulsiones Pickering.



**Figura 1.** Ilustración gráfica de una emulsión tradicional basada en surfactantes y una emulsión Pickering. Imagen de elaboración propia.

En las últimas décadas, se ha renovado el interés en estas emulsiones debido a nuevos usos de esta clase de partículas coloidales como una alternativa a los surfactantes tradicionales, compuestos por moléculas pequeñas o copolímeros, para la producción de productos médicos, de cuidado personal o alimenticios (Binks & Horozov, 2006; Zhao et al., 2022).

Además de ser utilizadas como el producto final, el estudio de las emulsiones Pickering también ha resultado en una mejor comprensión de las interacciones entre una partícula y una interfaz, así como de las partículas adsorbidas en una interfaz (McGorty et al., 2010). Este conocimiento, ha dado lugar a nuevas estrategias para la producción de capsulas con aplicabilidad en la encapsulación de compuestos activos y liberación controlada (Bollhorst et al., 2017) así como en la fabricación de materiales porosos con aplicaciones específicas utilizando las emulsiones Pickering como moldes, como en la ingeniería de tejidos (Hayward et al., 2013).

En los últimos años, el uso de las emulsiones Pickering como moldes para la preparación de microcápsulas ha ganado popularidad en el campo de las aplicaciones biológicas debido a su alta estabilidad coloidal y el control del tamaño de gota (Wu & Ma, 2016). Ingredientes activos se pueden almacenar en el interior de una emulsión Pickering mediante su emulsificación. Las interfaces de las gotas son estabilizadas aún más mediante entrelazamiento entre las partículas autoensambladas, deposición, o polimerización interfacial, para generar microcápsulas acorazadas. Estas capsulas coloidales pueden dirigirse luego a un ambiente objetivo para aplicaciones específicas tal como una liberación por estímulo o catálisis (Andrade et al., 2015).

### **1.1.1. Formación de una emulsión Pickering**

En general, la energía requerida para que una partícula sólida se adsorba o desprenda de una interfaz entre una fase dispersa y una continua (también conocida

como energía de desprendimiento,  $\Delta E$  se puede expresar de la siguiente manera (Binks & Lumsdon, 2000; Rayner et al., 2014):

$$\Delta E = \gamma_{OW}\pi R_{esfera}^2(1 - |\cos\theta|)^2 \quad [I]$$

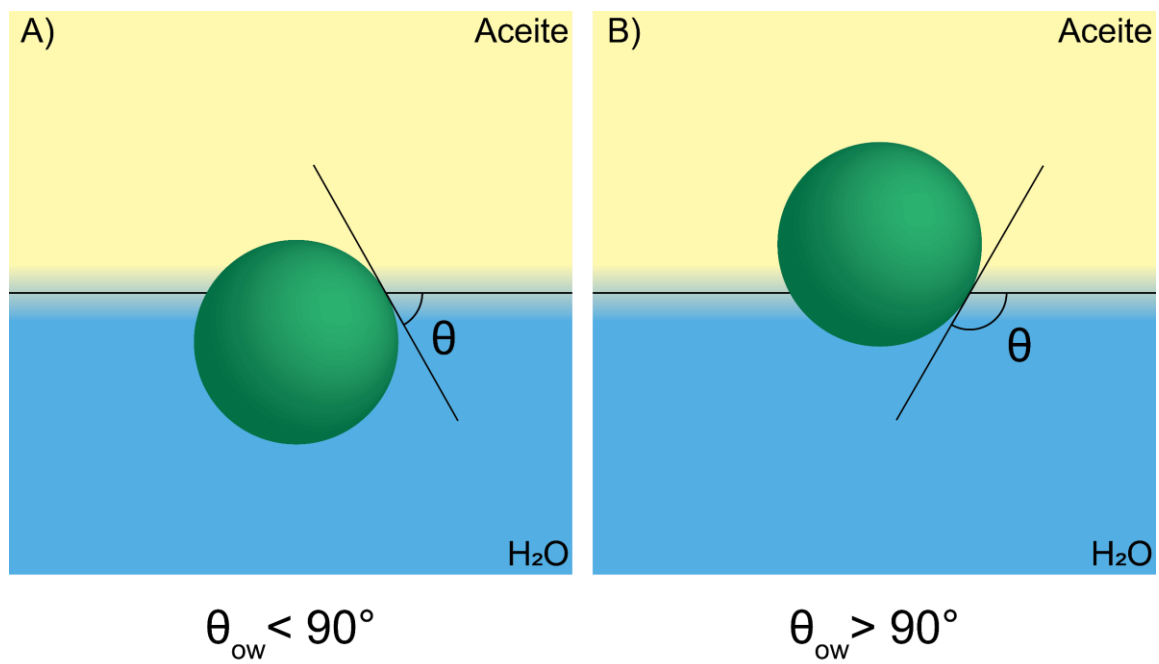
donde,  $\gamma_{OW}$  es la tensión interfacial entre el aceite y el agua (fase dispersa y continua respectivamente),  $R_{esfera}$  es el radio de la partícula esférica y  $\theta$  es el ángulo de contacto trifásico (también conocido como ángulo de mojado). El ángulo de contacto trifásico es la región de intersección entre la fase dispersa, la fase continua y las partículas sólidas. Sin embargo, es importante destacar que la Ecuación (I) solo sirve para estimar la energía de desprendimiento de una partícula esférica, especialmente debido a que existen varias partículas Pickering con formas diversas y anisotropía disponibles, para las cuales existen ecuaciones similares (Low et al., 2020).

Se puede apreciar que para que una partícula sólida pueda ser usada como un estabilizador Pickering para una emulsión, esta debe poseer las siguientes propiedades: (i) las partículas deben ser parcialmente mojables, tanto por la fase dispersa como la fase continua del sistema, asegurando simultáneamente que las partículas sean insolubles en cualquiera de las fases; (ii) la carga superficial de las partículas no debe ser tan alta que genere repulsión entre ellas en vez de adsorberse firmemente a las interfaces entre los dos líquidos inmiscibles; (iii) el tamaño de las partículas debe ser mucho menor que el tamaño de gota deseado en la emulsión (Low et al., 2020).

De la Ecuación (I), es evidente que los parámetros de formación principales que determinan la formación de una emulsión Pickering son (i) la tensión interfacial de la emulsión, (ii) la dimensión de las partículas Pickering, (iii) las propiedades de mojabilidad de la superficie (representado por  $\theta$ ). Por lo que la importancia de cada una de estas propiedades se elaborará más a fondo en las siguientes secciones.

### 1.1.1.1. Angulo de contacto

De manera similar al valor de Equilibrio Hidrofílico-Lipofílico (HLB, por sus siglas en inglés), que desempeña un papel vital en los emulsionantes surfactantes convencionales, la mojabilidad superficial de la partícula sólida es una propiedad crucial que rige los mecanismos de estabilización resultantes y los tipos finales de emulsiones Pickering formadas, lo cual se indica por la magnitud del ángulo de contacto de mojado (Xiao et al., 2016).



**Figura 2.** Ilustración gráfica de partículas sólidas con distintos ángulos de contacto en la interfaz de dos líquidos inmiscibles, con A)  $\theta < 90^\circ$  y B)  $\theta > 90^\circ$ . Ilustración de elaboración propia.

De acuerdo a Xiao et al., 2016, la propiedad de adsorción irreversible característica de las emulsiones Pickering se presenta cuando el ángulo de contacto de mojado se encuentra entre  $30^\circ$  y  $150^\circ$  donde la energía de desprendimiento de las partículas es ordenes de magnitud mayor a la energía térmica del movimiento Browniano.



Uno de los métodos más comúnmente utilizados para obtener el ángulo de contacto trifásico es la estimación a través de la ecuación clásica de Young (ecuaciones [II] a [IV]) (Binks, 2002; Low et al., 2020):

$$\cos \theta_{aw} = (\gamma_{as} - \gamma_{ws}) / (\gamma_{aw}) \quad \text{[II]}$$

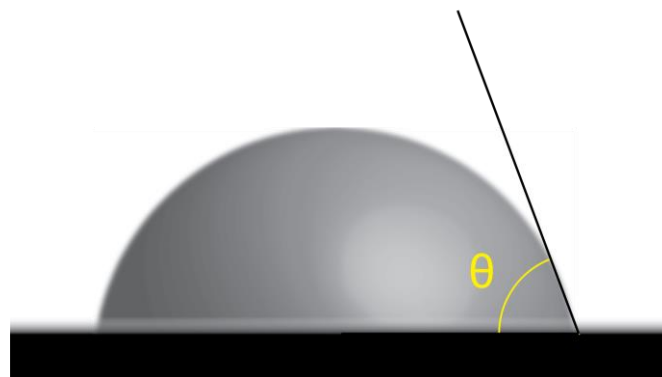
$$\cos \theta_{ao} = (\gamma_{as} - \gamma_{os}) / (\gamma_{ao}) \quad \text{[III]}$$

$$\cos \theta_{ow} = (\gamma_{os} - \gamma_{ws}) / (\gamma_{ow}) \quad \text{[IV]}$$

donde  $\theta_{ij}$  ( $i, j = a, o, w$ ) es el ángulo de contacto trifásico del aire, aceite y agua respectivamente, y  $\gamma_{ij}$  ( $i, j = a, s, o, w$ ) se refiere a la tensión interfacial entre el aire, sólido, aceite o agua respectivamente. Utilizando estas ecuaciones, Zhou et al., 2012, derivaron la ecuación [V]:

$$\cos \theta_{ow} = \frac{\gamma_{aw}}{\gamma_{ow}} \cos \theta_{aw} - \frac{\gamma_{ao}}{\gamma_{ow}} \cos \theta_{ao} \quad \text{[V]}$$

donde las mediciones de ángulo de contacto para la ecuación, se pueden llevar a cabo mediante el método de la gota en posición estática, donde se mide directamente el ángulo de contacto de cualquiera de las fases dispersas o continuas con la superficie sólida (Low et al., 2020). Esta metodología utilizando la ecuación de Young, ha sido utilizada por muchos investigadores para estimar el ángulo trifásico de contacto de varias partículas desarrolladas (French et al., 2015; Hirose et al., 2008; Zhou et al., 2012).



**Figura 3.** Ilustración gráfica del método de la gota estática, donde una gota de líquido se coloca en un film del sólido a utilizar. Ilustración de elaboración propia.

Puede que la mojabilidad superficial de una partícula sea la característica más importante de un emulsificador Pickering, ya que influye directamente en el potencial de estabilización Pickering de las partículas. Por lo tanto, es vital presentar esta información como la evidencia principal si se desea demostrar el potencial de unas partículas sólidas como estabilizadoras en una emulsión Pickering (Low et al., 2020).

#### **1.1.1.2. Dimensión de las partículas**

Las dimensiones de las partículas Pickering controlan esencialmente dos propiedades principales de la emulsión a preparar: (i) la estabilidad de la emulsión y (ii) el tamaño de las gotas de emulsión. De la ecuación I, se puede observar que la energía de desprendimiento de las partículas de una interfaz líquido-líquido se incrementa cuando aumenta el radio de las partículas Pickering.

A pesar de esto, el grupo de Li et al., 2013, observó que no se genera ninguna emulsión cuando se utilizan partículas excesivamente grandes de almidón de papa como partículas Pickering, lo cual implica que hay otros factores que afectan el mecanismo de estabilización de las emulsiones Pickering.

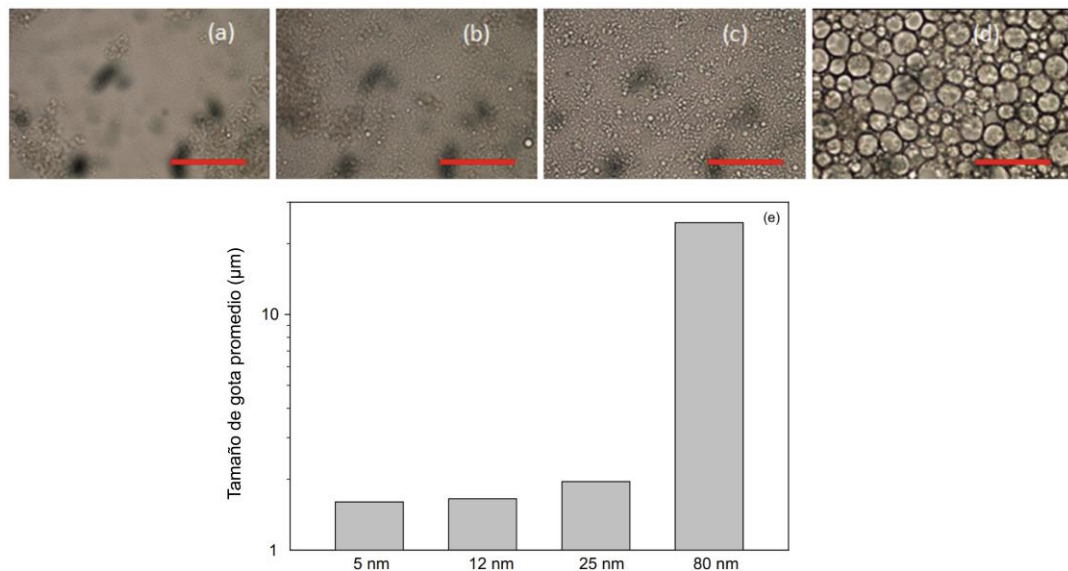
Esta irregularidad en las observaciones llevo a otra teoría, la cual fue mencionada repetitivamente por muchos investigadores con respecto a la estabilización Pickering, que establece que las partículas más pequeñas producen emulsiones más estables debido a que presentan cinéticas de adsorción más veloces, asumiendo que no existe una barrera para esta adsorción, lo cual lleva a un empacamiento más eficiente en la interfaz líquido-líquido (C. Li et al., 2013; Tambe & Sharma, 1994). Sin embargo, más allá de un tamaño de partícula crítico, la estabilidad de la emulsión decrece con el tamaño de la partícula, ya que los efectos Brownianos se vuelven suficientemente significantes para afectar el posicionamiento de las partículas en la interface líquido-líquido (Tambe & Sharma, 1994).

Además, el tamaño de las partículas también afecta el tamaño de las gotas formadas al emulsificar, donde el tamaño de las gotas decrece con las dimensiones

de las partículas utilizadas para estabilización (Binks & Lumsdon, 2001; Matos et al., 2017; Qi et al., 2014; Wu & Ma, 2016). Binks & Lumsdon, 2001, encontraron la siguiente relación entre el radio de la gota de emulsión y el radio de las partículas Pickering:

$$r_e = \frac{4\varphi_d r_p}{\varphi_p} \quad [VI]$$

Donde  $r_e$  y  $r_p$  son los radios de las gotas de emulsión y las partículas Pickering respectivamente, mientras que  $\varphi_d$  y  $\varphi_p$  son las fracciones de volumen de la fase dispersa y las partículas dispersadas respectivamente. De acuerdo a esta relación, para fracciones de volumen constante de fase dispersa y partículas Pickering, las gotas de emulsión deberían de crecer en tamaño proporcionalmente al radio de las partículas Pickering. Sin embargo, Binks encontró que esta relación no se mantiene a lo largo del tiempo, posiblemente debido a cambios en el ángulo de contacto de las partículas, lo cual afecta directamente el número de partículas ocupando la interfaz líquido-líquido (Binks & Lumsdon, 2001).



**Figura 4.** Efecto del tamaño de partícula en la formación de una emulsión Pickering por medio de sonicación: (a) 5 nm, (b) 12 nm, (c) 25 nm, (d) 80 nm (barra escala representa 10 μm), y (e) análisis de tamaño de gota promedio. Imagen tomada y traducida de Kim et al., 2016.

A pesar de esto, el decrecimiento linear en el tamaño de gota de emulsión con el tamaño de partícula, impulsó una regla general la cual sugiere que el tamaño de la partícula escogida como estabilizadora Pickering debería ser, al menos, un grado de magnitud menor que el tamaño de la gota de emulsión deseada para preparar una emulsión estable (Low et al., 2020; Varanasi, 2018).

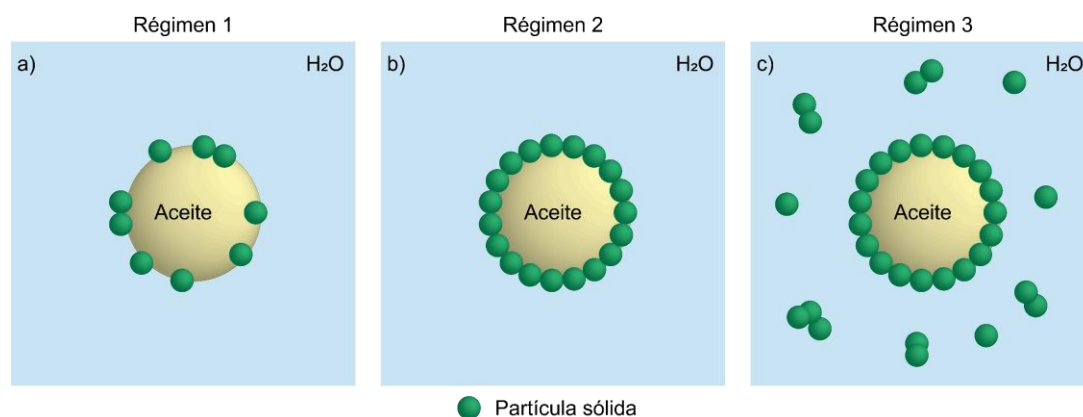
### **1.1.1.3. Influencia de la fase dispersa y fase continua**

Las dos fases que componen la emulsión también juegan un rol importante en la microestructura resultante de la emulsión. Como tal, la tensión interfacial es uno de los parámetros más importantes que describe la interacción entre los dos líquidos. A pesar de que es una noción general que el emulsificador debería ser capaz de reducir la tensión interfacial de la emulsión (Rosen & Kunjappu, 2012), la residencia de las partículas en la interface líquido-líquido no brida cambios significantes a la tensión interfacial, lo cual apoya el hecho de que la reducción de la tensión interfacial no es el mecanismo gobernante detrás de la estabilización Pickering (Vignati et al., 2003).

Diferentes tipos de aceite afectan considerablemente las emulsiones, donde un incremento en la polaridad de la fase dispersa usada en la emulsión es capaz de reducir la tensión interfacial entre la interface aceite-agua (Chanama et al., 2002). Esto reduce la energía de desprendimiento de las partículas de la interface aceite-agua. De esta manera, el tipo de fase dispersada y continua afecta la fuerza de adsorción de las partículas Pickering (Low et al., 2020).

Mientras que la ecuación [I] representa los parámetros que afectan la estabilidad de una emulsión Pickering en términos de la fuerza con la cual las partículas son adsorbidas a la interfaz entre la fase dispersa y continua, otro parámetro importante que no toma en cuenta esta ecuación, es la influencia de las fracciones de volumen de los dos líquidos utilizados para formar la emulsión, los cuales también influyen en la microestructura final de la emulsión (Schröder et al.,

2018). Esto es especialmente importante ya que la cantidad de fase dispersa presente determina el área interfacial disponible para ser estabilizada por las partículas Pickering. De esta manera, se establecen 3 regímenes básicos de emulsificación basados en la disponibilidad de partículas en la emulsión. El primero describe una mezcla de emulsión con una fracción de volumen alta de la fase dispersa, donde la emulsificación falla debido a una concentración insuficiente de partículas Pickering. El segundo define las emulsiones de una concentración moderada de fase dispersa, donde la microestructura de la emulsión es dictada por la disponibilidad de las partículas Pickering para estabilizar el área interfacial de las gotas de emulsión (conocido como fenómeno de coalescencia limitada). Y el régimen final que describe una condición en la cual hay un exceso de partículas Pickering en comparación con la cantidad de fase dispersa, donde la microestructura de la emulsión es controlada por la hidrodinámica del proceso (Chevalier & Bolzinger, 2013). Es así como un balance correcto en términos de la formulación de la emulsión es crucial, ya que este afecta incluso la formación inicial de la emulsión.



**Figura 5.** Representación gráfica de una gota de emulsión dentro de cada uno de los regímenes básicos de emulsión. a) Régimen 1: Alta fracción de volumen de fase dispersa en comparación al volumen del sólido, no hay suficiente sólido para estabilizar la gota. b) Régimen 2: fracción de volumen moderada de fase dispersa en relación al volumen del sólido. c) Régimen 3: baja fracción de volumen de fase dispersa en comparación al volumen del sólido existe más sólido del necesario para estabilizar las gotas de emulsión. Imagen de elaboración propia.

### **1.1.2. Propiedades de una emulsión Pickering**

Una emulsión puede ser estabilizada por partículas siempre y cuando estas partículas cumplan con las condiciones establecidas anteriormente. Existe una alta variedad de partículas que obedecen estas condiciones las cuales pueden ser utilizadas para generar varios tipos de emulsiones Pickering, las cuales tienen una multitud de rangos de propiedades físicas, tanto a nivel macroscópico como microscópico. Por lo que resulta necesario tener un set adecuado de metodologías para la investigación de cada una de estas propiedades, para poder evaluar exactamente la calidad de las emulsiones producidas. En las siguientes secciones se discutirán estas propiedades principales de las emulsiones Pickering y se presentará al menos una metodología para la determinación de cada una de ellas cuando sea pertinente.

#### **1.1.2.1. Tamaño y distribución de las gotas de emulsión**

El tamaño de la gota de emulsión Pickering es un parámetro vital para ser medido, ya que tienen un fuerte impacto en las características, estabilidad y aplicaciones de las emulsiones formuladas (McClements, 2007). A la fecha existe una variedad de instrumentos analíticos comercialmente disponibles para realizar la determinación del tamaño y de la distribución de tamaños de las gotas de emulsión Pickering. Debido a que las emulsiones Pickering tienen una gran variedad de tamaños, el equipo utilizado debería poseer la habilidad de medir de manera adecuada, o estimar el tamaño de un sistema de emulsión en el rango de 10 nm a 1 mm (Low et al., 2020).

##### **1.1.2.1.1. Medición de difracción laser**

Uno de los equipos más comúnmente utilizados es uno que mide el tamaño de la gota de emulsión basado en la técnica de difracción laser, la cual es una metodología bien establecida que estima a distribución del tamaño de las gotas de emulsión mediante la medición de la variación angular en la intensidad de la luz

dispersada a medida que el láser atraviesa un medio de emulsión (International Organization for Standardization, 2009). La diferencia en el tamaño de la gota de emulsión afecta directamente los ángulos de difracción, donde una emulsión con una gota de emulsión más grande resulta en ángulos de difracción menores y viceversa (Pichot, 2012). El patrón de difracción obtenido es luego analizado para calcular el tamaño y la distribución de tamaños de la muestra en varias formas, como diámetro medio ponderado por la superficie o diámetro medio ponderado por el volumen (ISO, 2009). El diámetro medio ponderado por el volumen es usualmente usado como el diámetro promedio que describe la emulsión Pickering ya que este tamaño es más sensible a la presencia de gotas de emulsión más grandes, por lo que no se ve afectado por un exceso de partículas Pickering que puedan estar presentes en la emulsión (Pichot, 2012). El número de gotas de emulsión es luego categorizado en varias clases, las cuales luego generan una distribución de tamaños de la emulsión.

La presencia de partículas en la interfaz de las gotas de emulsión, puede generar algunos efectos interesantes en las propiedades de dispersión de luz de las emulsiones Pickering que deberían ser evaluados con cuidado por los investigadores (Low et al., 2020). Algunos trabajos toman en cuenta los cambios en las propiedades ópticas de la emulsión debido a la presencia de las partículas asumiendo que las gotas de emulsión están completamente cubiertas por las partículas Pickering y que por lo tanto el índice de refracción utilizado para la medición debe ser el de las partículas estabilizadoras (Ridel et al., 2016). Otros asumen que el patrón de difracción de luz de la emulsión es independiente de las partículas sólidas adsorbidas en las gotas de emulsión, ya que el grosor de la capa estabilizante se encuentra en el orden de unos cuantos nanómetros. Por lo que utilizan el valor del índice de refracción de la fase dispersa pura para llevar a cabo el análisis (Schröder et al., 2018).

Como tal, no se ha llegado a un acuerdo unánime sobre el impacto que tienen las partículas Pickering en las propiedades de dispersión de luz de la emulsión y debería estar sujeto a futuras investigaciones para estandarizar como se utilizan los

métodos de dispersión de luz y difracción de laser para caracterizar emulsiones Pickering (Low et al., 2020).

#### **1.1.2.1.2. Dispersión dinámica de la luz**

La dispersión dinámica de la luz (DLS, por sus siglas en inglés), también conocida como espectroscopía de correlación fotónica (PCS, por sus siglas en inglés), es una técnica que mide principalmente el movimiento browniano de las partículas (o gotas de emulsión en el caso de las emulsiones Pickering) en suspensión que surge debido a las colisiones de las moléculas del solvente con la partícula, y relaciona esta moción con el tamaño de las partículas. Esta moción de las partículas depende de su tamaño, temperatura y viscosidad del solvente (Harding & Jumel, 1998). De esta manera, es necesario conocer de manera precisa la temperatura de trabajo para las mediciones de DLS, ya que la viscosidad del solvente depende de la temperatura. Cuando el movimiento de las partículas a lo largo de un periodo de tiempo es monitoreado, se puede obtener información del tamaño de las partículas, ya que las partículas más grandes se difunden lentamente en el medio, resultando en posiciones similares en diferentes puntos temporales, en comparación a las partículas pequeñas, las cuales se mueven más rápidamente y por lo tanto no adoptan una posición específica (Stetefeld et al., 2016).

En un instrumento de DLS, cuando la luz láser utilizada encuentra partículas, la luz incidente se dispersa en todas las direcciones y la intensidad de dispersión se registra mediante un detector. La luz incidente monocromática experimenta un fenómeno llamado ensanchamiento Doppler a medida que las macromoléculas se mueven continuamente en la solución (Harding & Jumel, 1998). La luz dispersada puede resultar en fases mutuamente destructivas que se cancelan entre sí, o en fases mutuamente constructivas que producen una señal detectable. El autocorrelador digital correlaciona las fluctuaciones de intensidad de la luz dispersada en función del tiempo para determinar con qué rapidez fluctúa la



intensidad, lo cual está relacionado con el comportamiento de difusión de las partículas y ultimadamente con su radio hidrodinámico (Stetefeld et al., 2016).

#### **1.1.2.1.3. Visualización microscópica**

Además de los métodos cuantitativos mediante difracción laser o DLS, la visualización de emulsiones Pickering mediante microscopía óptica se muestra como otro método rápido y simple, utilizado por los investigadores para analizar los tamaños de la gota de emulsión de manera cualitativa. La microscopía óptica utiliza luz visible y varios lentes para obtener magnificaciones de hasta 1000x. Luego de que una imagen es obtenida, los investigadores pueden analizar la imagen utilizando software de imágenes para obtener el tamaño promedio y la distribución de tamaños (histograma) de las emulsiones Pickering capturadas en la imagen. Los valores obtenidos pueden ser luego comparados con los resultados cuantitativos obtenidos usando los otros métodos discutidos. Además de la microscopía óptica, también se utilizan ampliamente la microscopía electrónica y la microscopía de fuerza atómica para caracterizar las emulsiones Pickering. Sin embargo, estas metodologías suelen requerir de tediosas preparaciones de muestra y de habilidades de para utilizar los equipos, volviéndolas menos adecuadas para simplemente determinar el tamaño de gota de una emulsión Pickering, por lo que se suelen reservar para obtener información sobre la morfología de superficie y las características interfaciales de las emulsiones Pickering (Low et al., 2020).

#### **1.1.2.2. Morfología y propiedades interfaciales**

Debido a que la morfología superficial y propiedades coloidales de una emulsión Pickering son directamente influenciados por las partículas adsorbidas en sus interfaces, las características estructurales de una emulsión Pickering deben ser cuidadosamente monitoreadas a lo largo de la síntesis y del desarrollo de los materiales basados en las emulsiones Pickering. Además de utilizarse para conocer su tamaño, la visualización de las emulsiones Pickering suele ser un método efectivo

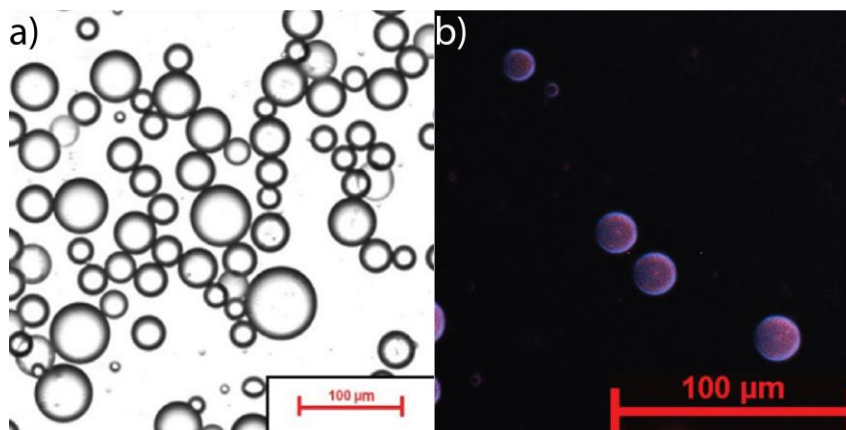
para conocer sus propiedades morfológicas y estructurales, para lo cual se utilizan una variedad de técnicas microscópicas, incluyendo microscopía óptica, confocal, electrónica y de fuerza atómica (Egerton, 2016; Mertz, 2019; Morris et al., 2009; Murphy & Davidson, 2012; Pawley, 2006). Cada una de estas técnicas funciona en base a un principio fisicoquímico distinto y pueden ser utilizadas para el análisis de la emulsión en diferentes niveles.

#### **1.1.2.2.1. Microscopía óptica**

Dentro de las técnicas desarrolladas, la microscopía óptica es una de las más utilizadas para la visualización de una emulsión debido a la simplicidad del manejo del equipo y de la preparación de muestra. Sin embargo, ya que esta limitada por sus límites de magnificación ( $1\ \mu\text{m}$  aproximadamente), una imagen obtenida a partir de la microscopía óptica no puede proveer información clara de las características estructurales de una emulsión Pickering (agregados de partículas, configuración de las partículas, grosor de la capa interfacial), las cuales suelen existir en rangos considerablemente más pequeños que el límite especificado para la microscopía óptica. Además de esto, los componentes principales (ubicación del agua y del aceite) de la gota de emulsión Pickering capturada en la microscopía óptica suelen ser difíciles de diferenciar debido a su similitud en índices de refracción o colores, cuando se utiliza microscopía de campo claro (McClements, 2007).

Se han realizado esfuerzos para mejorar el contraste entre los componentes principales de la emulsión y simultáneamente mejorar la calidad de la imagen y de la información interfacial resultante de una imagen de microscopía óptica (Murphy & Davidson, 2012). Existen muchos tipos de marcadores químicos que pueden utilizarse para marcar las partículas adsorbidas en las interfaces de la emulsión, o que pueden ser utilizados para distribuirse selectivamente en la fase continua o dispersa. Una vez que el marcador se ha posicionado en su objetivo, puede ser detectado por (1) microscopía de campo claro si absorbe en la región visible del espectro de luz (marcador de agua o aceite), (2) microscopía fluorescente si el

marcador es fluorescente. Como un ejemplo, se muestra una fotografía obtenida en microscopía de campo claro y una en microscopía de fluorescencia en la Figura 6.a y b respectivamente.



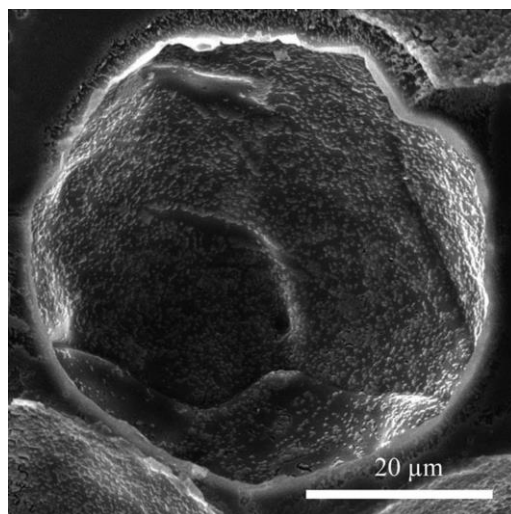
**Figura 6.** Micrografías obtenidas en a) campo claro y b) fluorescencia de una emulsión Pickering estabilizada por nanocompuestos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNC}$ . Imágenes tomadas y adaptadas de Low et al., 2017.

#### 1.1.2.2.2. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica alternativa que se ha utilizado ampliamente para examinar la estructura de nanopartículas, nanoemulsiones y emulsiones Pickering. Esta usa haces de electrones que tienen longitudes de onda mucho menores que la luz para ayudar a visualizar la estructura de materiales mucho más pequeños que los límites de la luz visible (McClements, 2007). Normalmente se utilizan dos tipos de microscopía electrónica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

La MEB permite ver la topografía superficial de los especímenes a través de la medición de electrones secundarios generados cuando la muestra es bombardeada por haces de electrones (McClements, 2007). Sin embargo, es necesario notar que la microscopía electrónica se suele realizar bajo condiciones de alto vacío debido a que los electrones son fácilmente dispersados por los átomos o

moléculas en un gas. Por lo que se hace necesario una preparación de muestra extensiva para asegurar que los materiales analizados son libres de cualquier componente volátil (agua y moléculas orgánicas) que se puedan evaporar (Xu et al., 2007). Desafortunadamente, el procedimiento general para la preparación de muestras para microscopía electrónica (fijación y deshidratación) no es adecuado para las emulsiones Pickering ya que la deshidratación de las emulsiones Pickering lleva a una disrupción de las gotas de emulsión y a fugas del aceite (Hu et al., 2016).



**Figura 7.** Ejemplo de micrografía de una gota de emulsión Pickering obtenida mediante la técnica Crio-MEB. Imagen obtenida de Destribats et al., 2014.

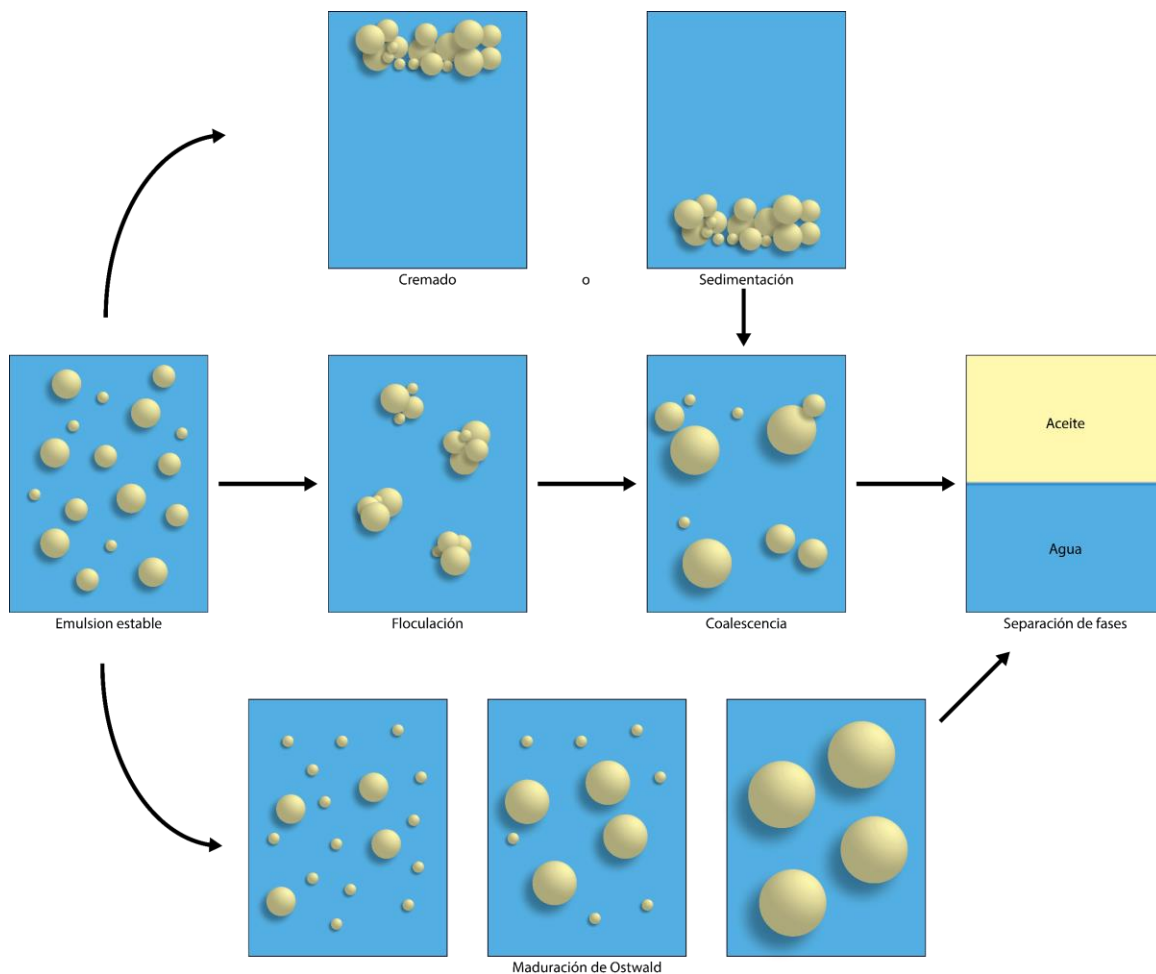
Con el fin de taclear este inconveniente, la MEB criogénica (Crio-MEB) se ha utilizado para caracterizar el grosor interfacial y las propiedades de las emulsiones Pickering (Destribats et al., 2014; Destribats, Lapeyre, Sellier, et al., 2011; Destribats, Lapeyre, Wolfs, et al., 2011). En esta, la emulsión es inicialmente congelada rápidamente utilizando nitrógeno líquido para retener la estructura y morfología del espécimen, seguido de la fractura de la muestra utilizando un cuchillo frío para exponer la microestructura interna (Xiao et al., 2016). Las emulsiones fracturadas congeladas luego se subliman controladamente para remover una cantidad designada de agua o aceite y se recubren con una capa delgada de oro previo a ser observadas en una cámara de MEB (Xiao et al., 2016). Estos pasos de preparación

no solo llevan a la visualización de la capa interfacial de la gota de emulsión Pickering en una alta resolución, sino que también permite el descubrimiento de la estructura de empaquetamiento y orientación de las partículas sólidas en las superficies de una emulsión Pickering (Low et al., 2020). En la Figura 7 se muestra una micrografía tomada mediante la técnica Crio-MEB, donde se observa una gota de emulsión de heptano en agua cubierta por partículas de microgeles de proteína de suero, en ésta imagen el aceite congelado se ha removido para permitir la visualización directa de las partículas residiendo en su interfaz (Destribats et al., 2014).

### **1.1.2.3. Estabilidad física de la emulsión Pickering**

El término “estabilidad de emulsión” usualmente se refiere a la habilidad de una emulsión a resistir cambios en sus propiedades fisicoquímicas a lo largo del tiempo (McClements, 2007). La estabilidad física de una emulsión se refiere a la capacidad de la emulsión de retener sus características físicas (tamaño, forma, reología, morfología y otras propiedades no relacionadas a sus propiedades químicas) a lo largo del tiempo. Para un sistema de emulsión, algunos de los mecanismos de inestabilidad más conocidos incluyen la separación gravitacional (cremado/sedimentación), coalescencia, floculación, maduración de Ostwald y separación de fases. La separación gravitacional puede suceder meramente debido a la diferencia de densidad entre las fases inmiscibles, pero la coalescencia que involucra la colisión de dos o más gotas de emulsión para generar una gota más grande, puede ser considerada el mecanismo de inestabilidad principal que lleva a los demás mecanismos de inestabilidad mencionados (Marrucci, 1969). Concisamente, la maduración de Ostwald ocurre como una consecuencia del crecimiento constante de gotas más grandes a expensas de gotas más pequeñas, donde las gotas pequeñas generadas inicialmente desaparecen en el tiempo (Tcholakova et al., 2008). Esto es similar al mecanismo de coalescencia y al de floculación donde las gotas de la emulsión colisionan y se agrupan en un flóculo (Guzey & McClements, 2006). Después de que la emulsión coalesce, los flóculos o gotas más grandes se asientan (sedimentación) o flotan (cremado) debido a la

separación gravitacional y, finalmente, se produce la separación de fases. A continuación, en la Figura 8, se muestra una representación gráfica.



**Figura 8.** Representación gráfica de los distintos mecanismos de inestabilidad presentes en los sistemas de emulsión Pickering. Ilustración de elaboración propia.

## 1.2. Celdas solares de Grätzel

La creciente demanda de suministro de energía ha acelerado el agotamiento de combustibles fósiles. Se proyecta que las reservas de combustibles fósiles en todo el mundo podrían durar tan sólo 40 años para el petróleo, 60 años para el gas natural y 200 años para el carbón (B. Li et al., 2006). El agotamiento inminente ha a

su vez, acelerado el avance de las tecnologías de energías renovables. Dentro de todas estas tecnologías, la tecnología fotovoltaica es particularmente atractiva para la conversión directa de luz solar en energía eléctrica de alta calidad. Sin embargo, las celdas solares basadas en silicón existentes están restringidas al mercado terrestre debido a sus altos costos de producción y medioambientales (Gong et al., 2017).

En comparación a las celdas solares convencionales de alto costo, basadas en silicón, las celdas solares Grätzel, también conocidas como celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs, por sus siglas en inglés), son una alternativa muy conocida de bajo costo debido a sus materiales económicos y proceso de fabricación simple. Las DSSCs están compuestas por un semiconductor, tradicionalmente  $\text{TiO}_2$ , el cual es comúnmente usado como una base de pinturas en la industria de los pigmentos, y el tinte o colorante sensibilizador el cual puede ser extraído de una variedad de fuentes naturales con mínimos costos asociados. Adicionalmente, materiales basados en carbón podrían ser utilizados para reemplazar el catalizador de platino, lo cual puede reducir aún más el costo del material. De esta manera, las DSSCs son fáciles de fabricar ya que son insensibles a los contaminantes en el ambiente y procesables a temperatura ambiente. Estas características únicas son favorecidas en el proceso de impresión de DSSCs en sustratos flexibles, utilizando el método de "roll-to-roll" que es un proceso de fabricación continuo y de bajo costo. Además, las DSSCs funcionan mejor aún en condiciones de poca luz, como en el amanecer y el atardecer, o en días nublados. Esta capacidad de utilizar eficazmente la luz difusa hace que las DSSCs sean una excelente opción para aplicaciones en interiores, como ventanas y tragaluces (Gong et al., 2012, 2017).

Las ventajas de las células solares sensibilizadas por colorantes han generado un gran interés en la comunidad de investigadores, lo cual se ha reflejado en un aumento tremendo en el número de publicaciones en la última década (Gong et al., 2017). Aunque el trabajo seminal sobre las células solares sensibilizadas por

colorantes (DSSCs) fue iniciado por O'Regan & Grätzel, 1991, la investigación ha avanzado a un ritmo rápido y se ha realizado una cantidad considerable de trabajo para mejorar la eficiencia del dispositivo, pasando del 7.1% en 1991 al 13% en 2014, un nivel considerado necesario para su uso comercial (Mathew et al., 2014). Actualmente se llevan a cabo miles de investigaciones enfocadas en optimizar la eficiencia de las DSSCs, generando una variedad de dispositivos DSSCs que se separan del prototipo de celda Grätzel (Gong et al., 2017), sin embargo, para efectos de este trabajo una revisión extensiva de esta tecnología se hace innecesaria ya que el mecanismo a adaptado está basado en la celda original de O'Regan & Grätzel, 1991, por lo que únicamente se discutirá su estructura y principio de operación.

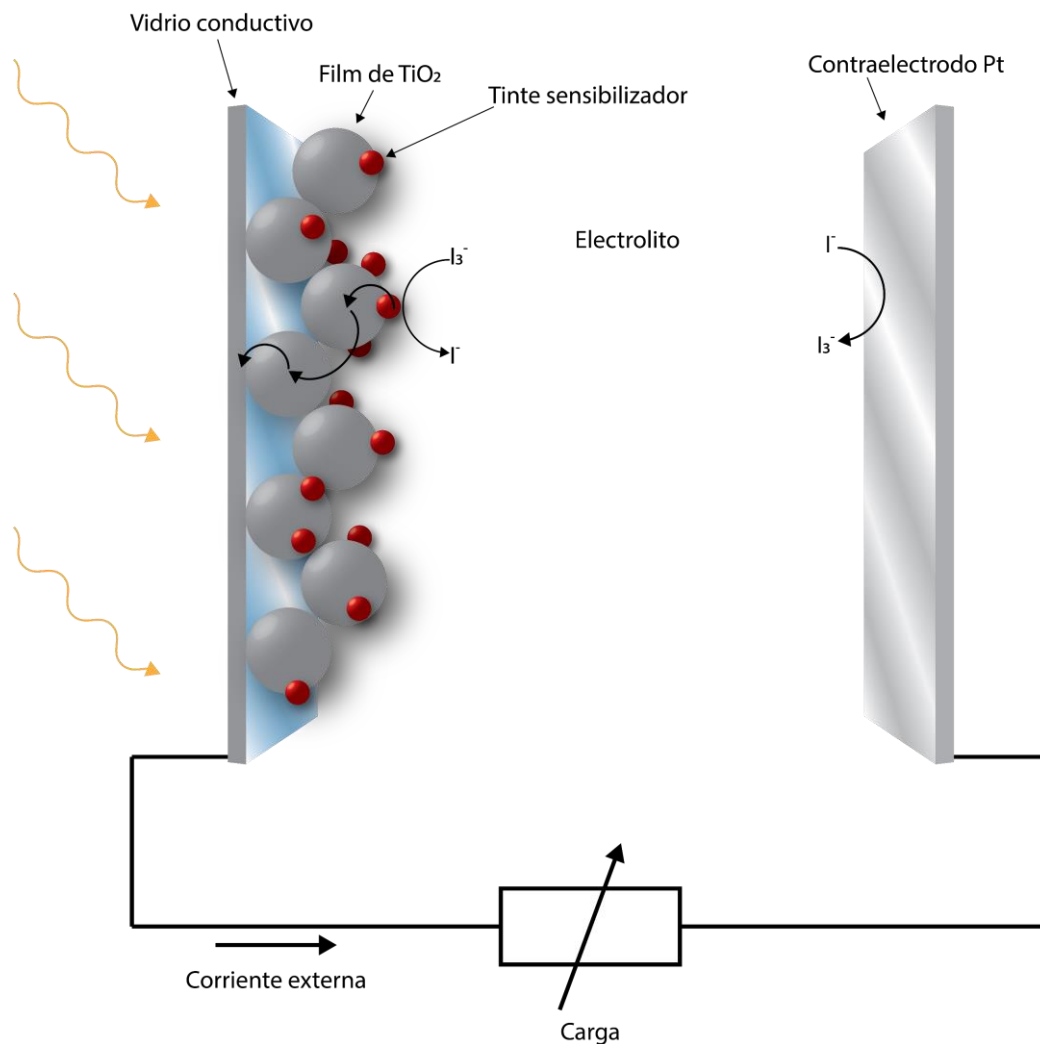
### 1.2.1. Estructura y principio de operación

Una representación esquemática de las DSSCs se muestra ilustrada en la Figura 9. El sistema está compuesto de 4 componentes principales:

- i. Un fotoánodo compuesto de una capa de un óxido metálico mesoporoso (típicamente  $\text{TiO}_2$ ) depositado en un sustrato transparente de vidrio conductivo.
- ii. Una monocapa de un tinte sensibilizador enlazado covalentemente a la superficie de la capa de  $\text{TiO}_2$  para capturar la luz y generar electrones excitados por fotones.
- iii. Un electrolito que contiene una pareja redox (típicamente,  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) en un solvente orgánico para coleccionar los electrones en el contraelectrodo y efectuando la regeneración del tinte.
- iv. Un contraelectrodo hecho de un sustrato de vidrio conductivo recubierto de platino.

Cuando la luz solar incide sobre la celda solar, las moléculas de tinte sensibilizador en la superficie del film de  $\text{TiO}_2$  se excitan y los electrones excitados son inyectados a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Dentro del film de  $\text{TiO}_2$ , los



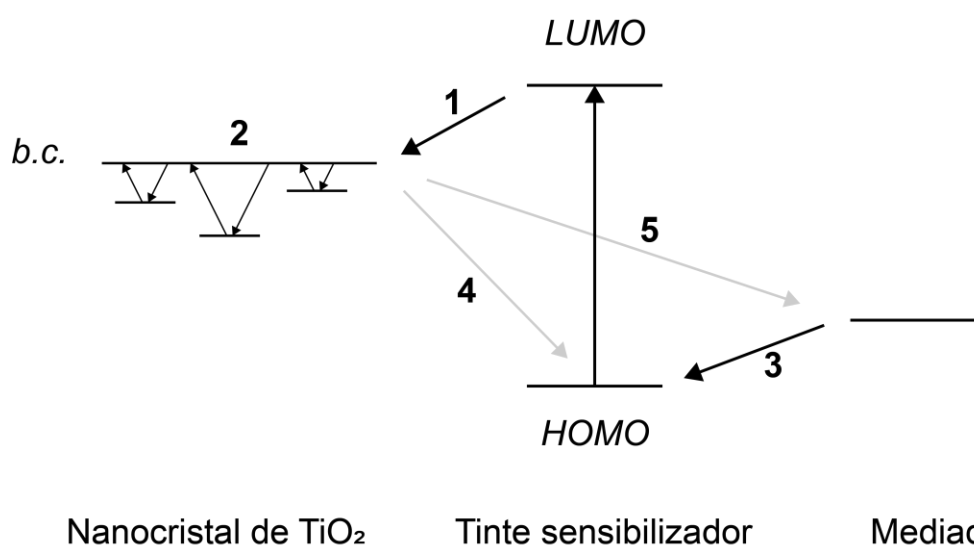


**Figura 9.** Diagrama esquemático de una celda solar de Grätzel. Ilustración de elaboración propia.

electrones inyectados se difunden a través del film mesoporoso hasta llegar al ánodo y son utilizados para hacer trabajo útil en la carga externa. Finalmente, para completar el ciclo, estos electrones son colectados por el electrolito en el contra electrodo, los cuales a su vez son absorbidos para regenerar el tinte sensibilizador. La eficiencia total de una DSSC puede ser evaluada mediante la eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica ( $\eta$ ), utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (\text{VII})$$

donde  $V_{OC}$  es el voltaje de circuito-abierto (V),  $J_{SC}$  es la densidad de corriente de cortocircuito ( $\text{mA cm}^{-2}$ ), FF el factor de llenado, y  $P_{in}$  la potencia de la luz incidente. El fotovoltaje (VOC) es determinado por la diferencia de potenciales entre el nivel Fermi de los electrones en el film de  $\text{TiO}_2$  y el potencial redox del electrolito. Una representación de los niveles energéticos y del proceso de transferencia electrónica en una DSSC se muestra en la Figura 10. De manera similar, el FF representa la relación entre la potencia máxima real obtenible y el producto del  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ . En general, la eficiencia total de conversión de las DSSCs es probada bajo condiciones de irradiación estándar ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5) (Gong et al., 2012, 2017; O'Regan & Grätzel, 1991).



**Figura 10.** Ilustración de los procesos de transferencia electrónica en una DSSC. Ilustración de elaboración propia.

En la Figura 10 se representan los procesos de transferencia electrónica en una DSSC, inicialmente los electrones del tinte sensibilizador son excitados desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) al orbital desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés) y son inyectados a la banda de conducción (b.c.) del nanocrystal de  $\text{TiO}_2$  (1), difundándose a lo largo del mismo hasta llegar al contacto  $\text{TiO}_2$ /vidrio conductor (2). Para cerrar el ciclo, una

pareja redox regenera el tinte sensibilizador (3). Dos de los caminos principales por los cuales se sufre una “pérdida de electrones” son con los electrones volviendo al catión del tinte (4) o al par redox (5).

### **1.3. Justificación y objetivo general**

Como se mencionó anteriormente, las emulsiones Pickering fueron descritas por primera vez hace más de un siglo y en las últimas décadas han sido empleadas en la fabricación de productos médicos, cuidado personal y alimentos. Sin embargo, la investigación centrada en aprovechar su potencial como estructuras catalíticas es un campo relativamente nuevo. El primer estudio en el que las partículas Pickering actuaron tanto como estabilizadoras de la emulsión como catalizadoras se publicó en 2010 (Crossley et al., 2010). Desde entonces, este campo ha experimentado un crecimiento rápido, pero aún es joven. Hasta el año 2020, se habían publicado alrededor de 100 investigaciones en las que las partículas Pickering se utilizan como catalizadores (Rodríguez & Binks, 2020).

Este proyecto consiste en una prueba de concepto, de un diseño bioinspirado basado en una micela autoensamblada con nanopartículas de dióxido de titanio capaz de aprovechar la energía solar, utilizando el principio de las celdas de Grätzel. Este sistema, en el cual se bombearían electrones a través de una membrana formada por las nanopartículas de dióxido de titanio gracias a una cascada de potenciales energéticos; sería similar al proceso llevado a cabo en la cadena de transporte de electrones (CTE) en la producción de ATP (Bartlett, 2008; Whitesides, 2015).

El proyecto podría funcionar como un modelo para un sistema fotosintético, promoviendo el desarrollo de energías sostenibles; tal y como lo han hecho estudios en el área de la investigación bioinspirada con distintas estructuras, basados principalmente en el aprovechamiento de las porfirinas para generar materiales fotocatalíticos y fotosintéticos (J. H. Kim et al., 2012; Zou et al., 2014). O en la

reducción de sustancias químicas con el fin de amentar su utilidad como lo es el caso de los combustibles solares, donde el área es liderada por el aprovechamiento de mecanismos enzimáticos para guiar conceptos y diseñar estrategias de fotosíntesis artificial (Bachmeier et al., 2014; Bachmeier & Armstrong, 2015),

El enfoque de este proyecto consiste en probar la viabilidad de utilizar una emulsión Pickering para aprovechar la luz solar. El diseño propuesto implica una estructura micelar donde el tinte captador de electrones se encuentra dentro de la micela. La transferencia de electrones se lleva a cabo a través de una membrana inorgánica compuesta por nanopartículas de dióxido de titanio, lo que resulta en la degradación de un analito en el medio acuoso externo. Esto genera una fotooxidación del tinte y una transferencia electrónica dirigida a través de la membrana, desde el interior de la micela hacia el exterior.

En resumen, el proyecto busca explorar el potencial de una emulsión Pickering como sistema catalítico para el aprovechamiento de la energía solar, utilizando un diseño bioinspirado y una estructura micelar con nanopartículas de dióxido de titanio. Se espera que los resultados de este proyecto contribuyan al desarrollo de tecnologías sostenibles basadas en la fotosíntesis artificial y la energía solar.

## CAPÍTULO 2

### **Publicación**

En esta sección se incluye la metodología y análisis de los resultados producidos en la investigación. La información se presenta en el formato tipo artículo debido a que será sometida a revisión para ser expuesta en una publicación dentro de una revista indexada de acuerdo al contenido.

## **Construction of a self-assembled synthetic proto-cell based on TiO<sub>2</sub>-anatase Pickering emulsions**

The synthesis of life has been long pursued by the scientific community, yet the task seems dauntingly complex. In order to make advances, a bottom-up approach has been taken where relatively simple systems are engineered to study isolated phenomena in order to further comprehend the complexity of the cell. In this study we present a relatively simple synthetic proto-cell capable of converting solar energy into chemical energy, and use it to study the contribution of the architecture of the vesicles to its photo-catalytical properties.

## **Construcción de una protocélula sintética autoensamblada basada en una emulsión Pickering estabilizada con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-anatasa**

La síntesis de la vida ha sido perseguida durante mucho tiempo por la comunidad científica, sin embargo, la tarea parece abrumadoramente compleja. Con el fin de avanzar, se ha adoptado un enfoque de abajo hacia arriba en el cual se diseñan sistemas relativamente simples para estudiar fenómenos aislados y así comprender mejor la complejidad de la célula. En este estudio, presentamos un proto-célula sintética relativamente simple capaz de convertir la energía solar en energía química, y lo utilizamos para estudiar la contribución de la arquitectura de las vesículas a sus propiedades foto-catalíticas.

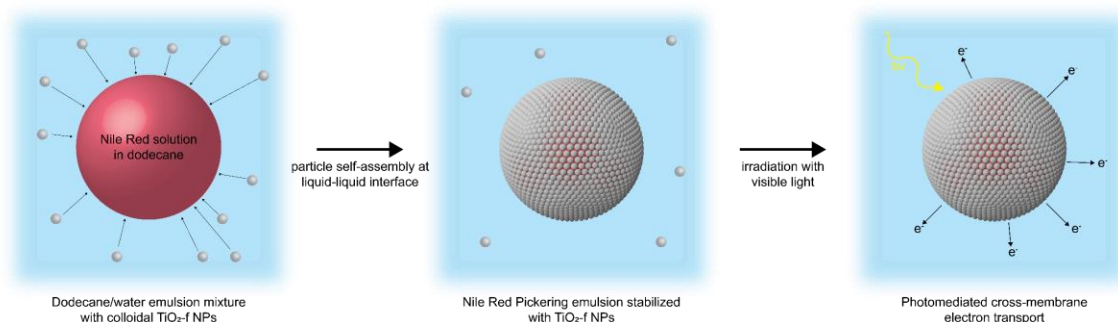
# Construction of a self-assembled synthetic proto-cell based on TiO<sub>2</sub>-anatase Pickering emulsions

Diego M. Jiménez<sup>1,2</sup>, Mavis L. Montero<sup>1,2</sup>, William E. Vargas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

<sup>2</sup> Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

\* Corresponding author:



**Abstract:** The synthesis of life has been long pursued by the scientific community, yet the task seems dauntingly complex. In order to make advances, a bottom-up approach has been taken where relatively simple systems are engineered to study isolated phenomena in order to further comprehend the complexity of the cell. In this study we present a relatively simple synthetic proto-cell capable of converting solar energy into chemical energy, and use it to study the contribution of the architecture of the vesicles to its photo-catalytical properties.

**Keywords:** proto-cells, colloidal capsules, Pickering emulsions, photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, Dodecane, Nile Red, electron transport.

## 1. INTRODUCTION

Cells are widely recognized as the fundamental units of life, forming the basis from which more complex multicellular organisms emerge. Despite their seemingly simple nature, these entities are highly complex and the efficiency of the reactions they perform to keep their metabolism going is unmatched by contemporary science<sup>1</sup>. While, we have a fair understanding of many processes that take place inside a

natural cell, the role the interplay between structure and function of individual components raises the complexity of the processes and is often a key factor in the success of the reactions<sup>1,2</sup>.

In the quest of achieving a deeper understanding of how cells work, substantial efforts have been devoted to synthesizing artificial cells, also referred to as synthetic protocells (SPCs)<sup>3</sup>. With a bottom-up approach, where the intent is to construct a structure that mimics the essential aspects of a cell using individual building blocks, SPCs with man-made compartments have been engineered to reproduce specific cellular functions<sup>1,4-7</sup>.

Among the various classes of SPCs, those enclosed by lipid membranes have gained widespread attention due to their biocompatibility, ability to house biological machinery, and their resemblance to the membranes found in present-day cells<sup>7-10</sup>. However, recent advancements have also seen the fabrication of SPCs utilizing self-assembled hydrophobic inorganic nanoparticles<sup>11,12</sup>, as well as polymer-<sup>13</sup> and protein-based membranes<sup>14,15</sup>

The inherent instability of lipid membranes to pH, ionic strength, multi-valent cations and temperature limits the technological applications of this SPCs in adverse environments.<sup>14</sup> With this in mind, and fueled by the hydrothermal-vent origin-of-life hypothesis, which suggests prebiotic syntheses were confined to compartment-like iron monosulfide precipitates, inorganic particles have seen more usage in the engineering of SPCs.<sup>4,14-17</sup>

Self-assembled inorganic particles allow for the formation of two main types of vesicles, namely Pickering emulsions (PEs) and colloidosomes, both of which can be regarded as colloidal capsules (CCs). The key distinction lies in the mobility of the self-assembled particles within the membrane: PEs feature freely-moving particles, while colloidosomes retain particle immobilization through binding agents<sup>18,19</sup>.

Previous studies on CCs in SPCs have predominantly focused on their role as compartmentalizing agents, neglecting their potential contributions to the



physicochemical properties of the systems<sup>11,20</sup>. Nonetheless, one of the main perks regarding the use of CCs is the extensive range of inorganic precursors that can be used to fine-tune the properties of the membrane. For instance, a relatively long list of solid particles have been used to generate Pickering emulsions, such as silica<sup>11,21</sup>, clay<sup>22</sup>, CaCO<sub>3</sub><sup>23</sup>, graphene oxide<sup>24</sup>, gold<sup>25</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>26</sup> and TiO<sub>2</sub><sup>27-29</sup>.

However, certain investigations have aimed to leverage the active role of inorganic particles within the membrane. Chen et al.<sup>4</sup>, for instance, assembled plasmonic CCs integrated with bacteriorhodopsin to facilitate solar-driven proton gradient generation and ATP synthesis.

In this investigation, we report the novel preparation of SPCs capable of the conversion between solar and chemical energy, based on self-assembled CCs with TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles, where electrons donated by encapsulated Nile Red dye (NR) are translocated across the membrane and subsequently used to reduce an external analyte. Additionally, the simple architecture of the SPCs generated enables us to investigate the influence the structure of the CCs has on the overall absorption of solar energy within the whole system.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 MATERIALS**

For the functionalization and characterization of amphiphilic nanoparticles, titanium(IV) oxide anatase (nano-powder, <25 nm particle size, product no. 637254) and acetone (natural, 97%, product no. W332615) were purchased from Sigma-Aldrich. Octanoic acid (for synthesis, 99%, product no. 800192) was purchased from Merck. The reagents were used as received without any further purification, except for the acetone which was placed on a reflux adding small amounts of KMnO<sub>4</sub> until the violet color persisted, followed by drying with CaSO<sub>4</sub> and distilling.

For the preparation of the Pickering emulsion and evaluation of its photoactivity, dodecane (DO) (anhydrous, >99%, product no. 297879) and Nile Red (for microscopy, product no. 72485) were purchased from Sigma-Aldrich. Rhodamine B

(analytical standard, product no. 79754) was purchased from Merck. All reagents were used as received without any further purification.

## **2.2 METHODS**

### **Functionalization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles**

Functionalized TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles (TiO<sub>2</sub>-f NPs) were by adding octanoic acid (42.6 mg/0.3 mmol) to a suspension of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (1 g) in 15 mL of acetone and refluxed under continuous stirring and under a N<sub>2</sub> atmosphere for 24 h. The product was then washed three times with acetone, dispersing it and precipitating it using a centrifuge. Finally, it was placed on a dryer for a week.

The functionalized nanoparticles were characterized by IR spectroscopy (Bruker Alpha FTIR-ATR spectrophotometer), contact angle measurements, DLS (Malvern Panalytical Zsizer Ultra), and TGA (TA Instruments SDT650).

### **Formation of the Pickering Emulsions**

Initially, a suspension of TiO<sub>2</sub>-f NPs was prepared by dispersing 2,0 mg of TiO<sub>2</sub>-f NPs in 5,0 mL of deionized water, using a Branson Digital Sonifier SFX 150 with an ultrasonic probe (65% A, 1 min). Following, 200  $\mu$ L of dodecane were added to this suspension and emulsified, employing the same ultrasonic probe (65% A, 1 min). The resulting emulsion will be referred to as the base Pickering emulsion (Base PE), or base emulsion.

Another emulsion was prepared with a similar procedure, but also adding Nile Red to the system. The only difference in the procedure is that initially the 2,0 mg of TiO<sub>2</sub>-f were dispersed in 5 mL of a saturated solution of Nile Red in dodecane (0,7 mg in 7,0 mL); instead of pure dodecane. The resulting emulsion will be referred to as the Nile Red Pickering emulsion (NR PE) or Nile Red emulsion.

Both emulsions were characterized visually under microscopes and by DLS.

### **Evaluation of photocatalytic properties**

In order to measure the photocatalytic properties of the emulsions, the photoreduction of rhodamine B (RhB) was investigated using a source of artificial sunlight (Newport Oriel LCS-100 Solar Simulator, model 94011A equipped with a 450 W xenon lamp with a AM 1.5G spectral correction filter). For this, 5.2 mL of the previously prepared emulsions were added separately to a 45 mL of a RhB solution (0.4 mg/ 100 mL deionized H<sub>2</sub>O) each and left to homogenize for 30 minutes stirring in the dark. After this, the diluted emulsions mixed with RhB were placed under a radiation and stirred with a magnetic bar for 65 minutes. Samples of 4 mL were taken and filtered (cellulose acetate filter 0.45 µm, DISMIC-25CS) at several intervals (0, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 55, 65 min), the rate of reduction of RhB was monitored by UV-Vis spectroscopy (PerkinElmer Lambda 1050 +UV/Vis/NIR spectrophotometer) at a wavelength of 554 nm which corresponds to the absorption maximum of RhB. As a reference, the same procedure was done using a suspension of TiO<sub>2</sub> NPs instead of the emulsions. This suspension was prepared by adding 2.0 mg of the TiO<sub>2</sub> NPs in 5,2 mL of deionized water and sonicating with the ultrasonic probe employed in the formation of the emulsions (65% A, 1 min). Then, this 5.2 mL were added to 45 mL of the RhB solution.

The three systems (Base PE, NR PE and suspension) were evaluated under direct solar lamp exposure, and another replica was measured placing a UV filter between the solar lamp and the systems with the intention of determining the influence of the NR in the sensibilization of the system to the visible light wavelengths.

### **Mechanism of photocatalysis**

The mechanism of RhB photodegradation by the NR PE was investigated through the use of scavengers. For this, 5.2 mL of the NR PE were mixed with 45 mL of a RhB solution (0.4 mg/100 mL) containing 10 mM *t*-BuOH or 1 mM *p*-benzoquinone, used as hydroxyl and superoxide scavengers respectively. These samples were subjected to the same conditions as the replica measured with the UV filter. However, instead of monitoring the rate of RhB reduction over time, a sample of 4 mL was

taken at 65 min, and the remaining RhB was quantified using the same procedure described previously.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Particle and emulsion characterization.

There are several factors that determine the spontaneous placement of solid particles in the oil/water interface and hence the stability of a Pickering emulsion. One of the factors needed to obtain a properly self-assembled barrier at the oil/water is the adequate amphiphilicity of the solid particles being used. This amphiphilicity is achieved when the contact angle of the NPs in the oil/water interphase is close to 90°. <sup>30</sup> This is the ideal angle since, as Pieranski described in 1980, the reduction of the Helmholtz free energy is the main driving force for the migration of particles to the oil/water interface. <sup>31</sup> This reduction takes the highest magnitude when the contact angle is 90° and can be represented by the equation [1], where  $\Delta E$  is the change in Helmholtz energy,  $R$  is the effective radius of the NP,  $\gamma_{o/w}$  is the interfacial tension between oil and water and  $\theta$  is the contact angle of the NP at the water/oil interface, also known as the wettability of the particle surface.

$$\Delta E = -\pi R^2 \gamma_{o/w} (1 + \cos \theta)^2 \quad . \quad [1]$$

A more detailed explanation regarding the Helmholtz energy reduction and the derivation of equation [1] can be found described by Shi and Russel. <sup>30</sup>

The need for this angle is precisely why a modification of the TiO<sub>2</sub> NPs surface is required, as the untreated TiO<sub>2</sub> NPs are highly hydrophilic and would remain in the aqueous phase rather than the oil/water interphase. One way of modifying the hydrophilicity of the surface is by functionalizing it with non-polar molecules. The grade of affinity to water would then be determined by two main factors: the polarity of the molecules used to cover the TiO<sub>2</sub> NPs and by the degree of the total area covered by the molecules.

This area can be roughly calculated using the area occupied by the anchor head of the molecule that binds to the TiO<sub>2</sub> NPs surface, where the area of the anchor head is obtained using the van der Waals radii of the atoms that make it up. Equation [2] is used to calculate the degree of particle surface coverage,  $\alpha$ ; where  $A_m$  is the area

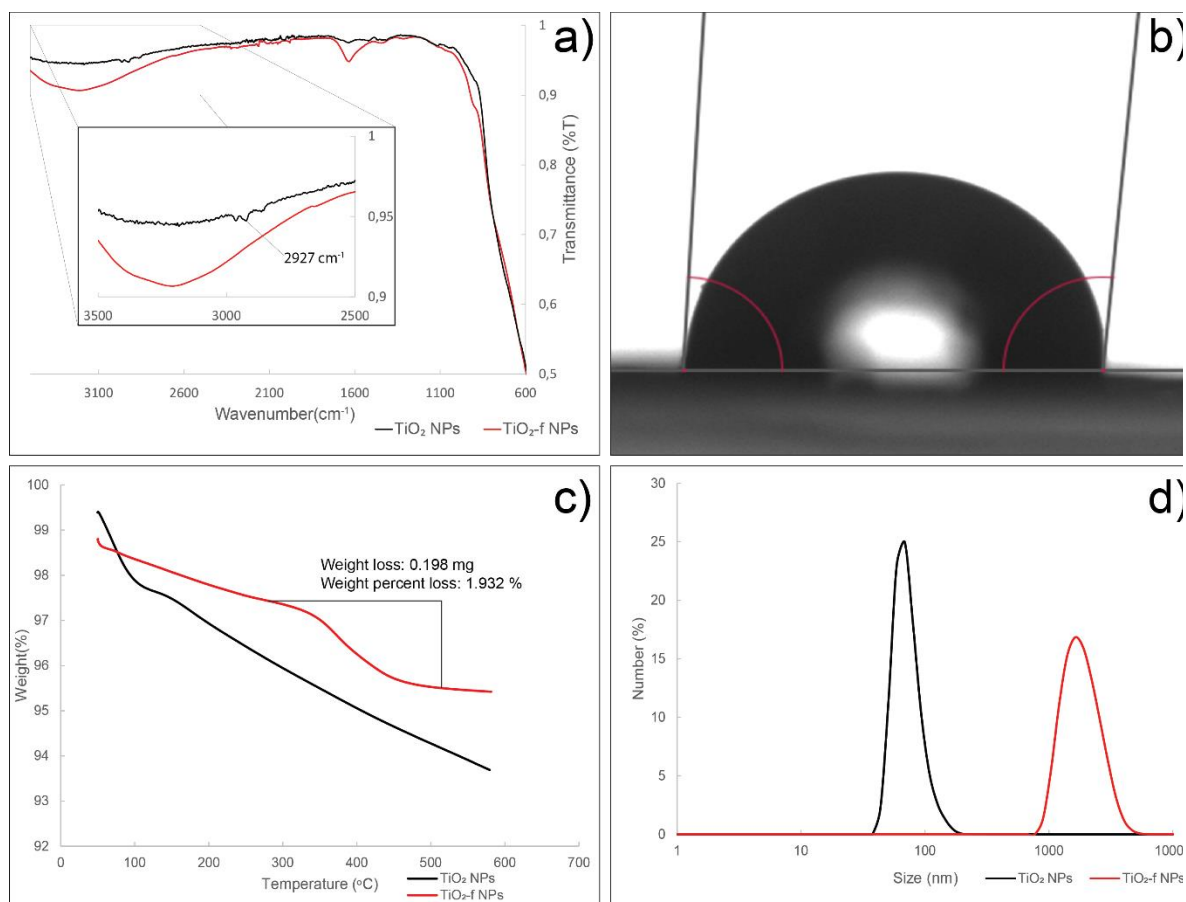
of the anchor head ( $\text{\AA}^2/\text{molecule}$ ),  $S_{\text{TiO}_2}$  is the total surface area of  $\text{TiO}_2$  NPs per gram ( $\text{\AA}^2/\text{g}$ ),  $N$  is Avogadro's number, and  $M$  is the molar mass of the substance used to cover the surface of the NPs ( $\text{g}/\text{mole}$ ).

$$\alpha = \frac{A_m \cdot m_m \cdot M \cdot N}{S_{\text{TiO}_2} \cdot m_{\text{TiO}_2}} \quad [2]$$

The polarity of the molecules varies depending on the length of the fatty acid chain attached to the anchor head or the functional groups present in the molecule.

When using octanoic acid as the molecule for functionalization, the anchor head area is that of a carboxylic acid, equivalent to  $29 \text{\AA}^2/\text{molecule}$ . Assuming the  $\text{TiO}_2$  NPs have a surface area of  $5 \times 10^{21} \text{\AA}^2/\text{g}$  the mass of caprylic acid used in the functionalization of the  $\text{TiO}_2$  NPs in this study is enough to cover the totality of the surface area ( $\alpha=100\%$ ) of the nano-powder with a monolayer, however not all of the surface area is accessible to the acid molecules as the nano-powder exists in the suspension as aggregates, so the real  $\alpha$  coverage of the particles is most likely less than the one obtained by these calculations.

Several characterizations were made to the  $\text{TiO}_2$ -f NPs. Initially ATR-FTIR spectroscopy was used to investigate the adsorption of the octanoic acid on the surface of the NPs. In **Figure 1(a)** the obtained IR spectra of both, untreated and functionalized NPs, are presented. The main peaks used to confirm the presence of octanoic acid on the surface of the  $\text{TiO}_2$ -NP are the ones around  $2927 \text{ cm}^{-1}$  which are assignable to the stretching of the C-H bonds in the fatty acid chain of the octanoic acid, this signal is not observable in the untreated  $\text{TiO}_2$  NPs. The low intensity of the signals is to be expected, as the relative amount of oxalic acid compared to the  $\text{TiO}_2$  NPs is very small. Regarding the IR spectrum of the untreated  $\text{TiO}_2$  NPs, some broad bands assignable to water vibrations are present around  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (O-H bending) and  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching). These signals are only present in the untreated NPs as the powder is highly hygroscopic, while the functionalized nanoparticles are more amphiphilic.



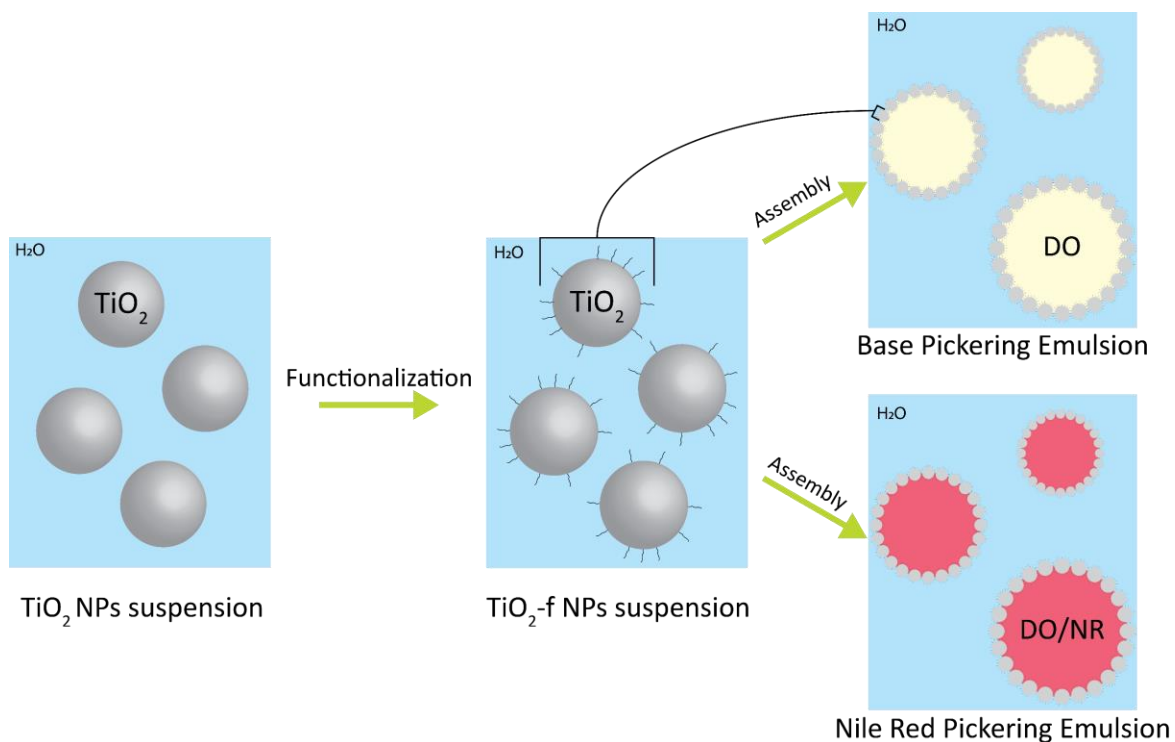
**Figure 1.** Obtained characterizations of the  $\text{TiO}_2$ -f NPs (red curves) and  $\text{TiO}_2$  NPs for comparison (black curves). **(a)** Measured ATR-FTIR spectra for  $\text{TiO}_2$  NPs and  $\text{TiO}_2$ -f NPs, a zoom inset is presented for the signals of interest around  $2927\text{ cm}^{-1}$ . **(b)** Photograph and contact angle measurement of a droplet of water over a pellet of  $\text{TiO}_2$ -f NPs. **(c)** TGA curve of the NPs with a temperature ramp of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . **(d)** Particle size distribution by number % in water for  $\text{TiO}_2$  NPs and in dodecane for  $\text{TiO}_2$ -f NPs.

The  $\text{TiO}_2$ -f NPs' wettability was evaluated by measuring the angle of contact between a droplet of water and a pellet of compressed  $\text{TiO}_2$ -f NPs in a contact angle goniometer, **Figure 1(b)**. The obtained angle is of  $91,1^\circ$ , and although this measured angle is not exactly interchangeable with the contact angle that the NPs will have at the oil/water interphase, it gives an idea of the amphiphilicity of the NPs as it would mean they are not strongly hydrophilic or hydrophobic.

Following, a thermogravimetric analysis (TGA) was done in order to determine how much of the employed octanoic acid was chemisorbed onto the  $\text{TiO}_2$  NPs and to have

a better approximate to the real particle surface coverage. The program used for the analysis was a ramp of 10 °C/min from 50 °C to 650 °C. The results are shown in **Figure 1(c)**, both of the obtained weight change curves have a considerable constant slope but only the TGA curve of TiO<sub>2</sub>-f NPs shows a steep desorption around 400°C assignable to the decomposition of the chemisorbed caprylic acid, the weight percent loss of this event amounts to 1.932% of the total weight, before correction; and to 1.3% after the decomposition step has been isolated from the slope. This mass percentage can be used to obtain the real value of particle surface coverage, using the equation [2], which amounts to 30.8 %. This great deviation from the initially calculated 100% coverage is attributed to the presence of aggregates in the suspension, which lowers the accessible surface area for the molecules to attach to, and to the fact that the used value of the area occupied per molecule ignores the nature of the molecule other than the width of the anchor head.

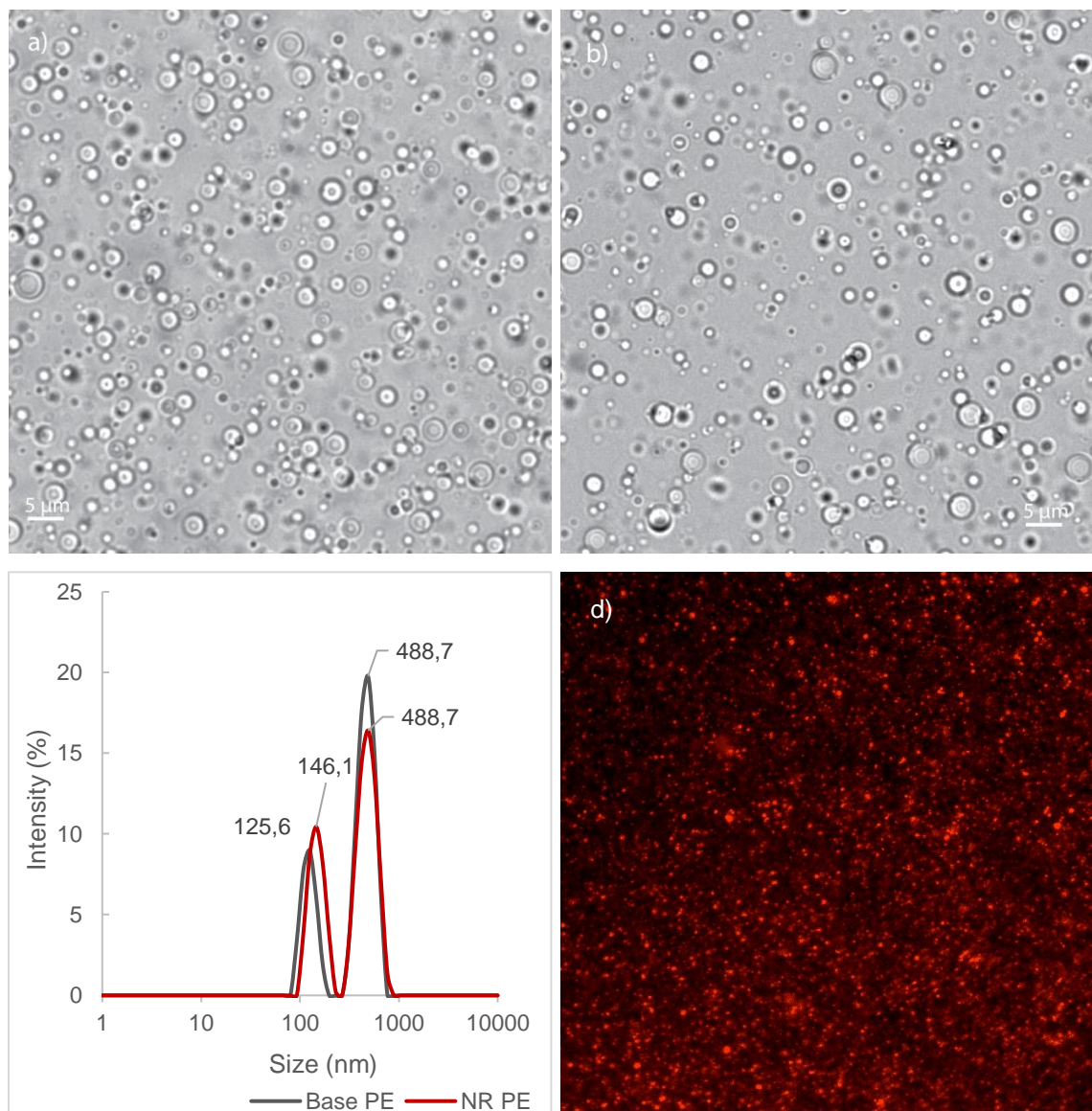
The presence of aggregates can also be observed when measuring the hydrodynamic radius of the NPs in water and dodecane, where a big difference in size can be appreciated (**Figure 1(c)**). The reason the aggregates formed by the TiO<sub>2</sub>-f NPs in dodecane are much bigger than those formed by the untreated TiO<sub>2</sub> NPs in water, is because the presence of aggregates will decrease as the interactions between the particles and the solvent become stronger. And as previously observed in the contact angle measurements, the untreated TiO<sub>2</sub> nanomaterials are highly hydrophilic, while the TiO<sub>2</sub>-f nanomaterials have amphiphilic behavior, so they are not particularly lipophilic as to properly disperse in dodecane.



**Figure 2.** Scheme of the construction of the Pickering emulsions. Initially the TiO<sub>2</sub> nanoparticles are functionalized in order to make modify their wettability. The base PE and NR PE are then formed by the self-assembly of the functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the interface of DO droplets suspended in a continuous water phase. The only difference between the base PE, and the NR PE is that the later contains NR dissolved in the inner phase of the capsules, acting as a light absorption sensitizer and electron reservoir.

Once the particles were used for the construction of the PEs (**Figure 2**), optical microscopy images of the PEs were obtained as prepared. These show well defined, spherical, hollow vesicles that were poly-dispersed with diameters between 0.8 and 5  $\mu\text{m}$  (**Figure 3(a)** and **(b)**). It is also appreciated how these vesicles can come into contact without coalescing. DLS measurements show that the size distributions of both PEs are similar (**Figure 3(c)**), with both having a peak population at 488.7 nm, confirming that the addition of NR to the formulation doesn't affect the morphology of the vesicles. Furthermore, fluorescence microscopy was employed to validate the precise localization of NR within the emulsion droplets (**Figure 3(d)**).



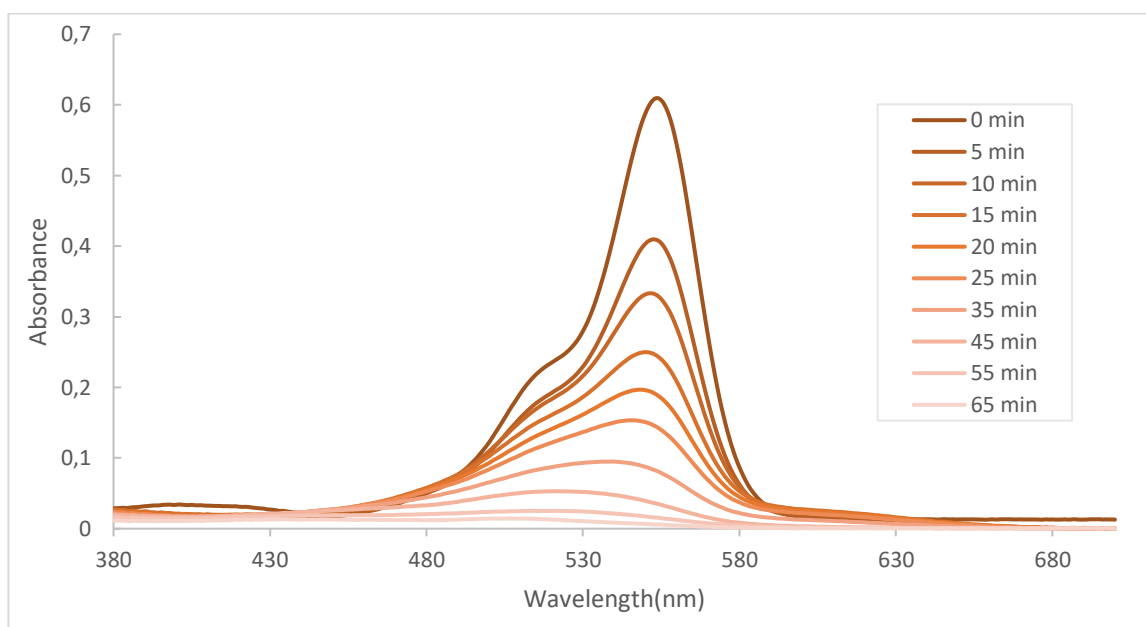


**Figure 3.** Obtained morphological characterizations of the Pickering emulsions. Bright-field micrographs of the **(a)** Base PE and **(b)** NR PE. **(c)** Vesicle size distribution by intensity for the PE obtained by DLS measurements. **(d)** Fluorescent micrograph of the NR PE.

### 3.2 Evaluation of photocatalytic properties

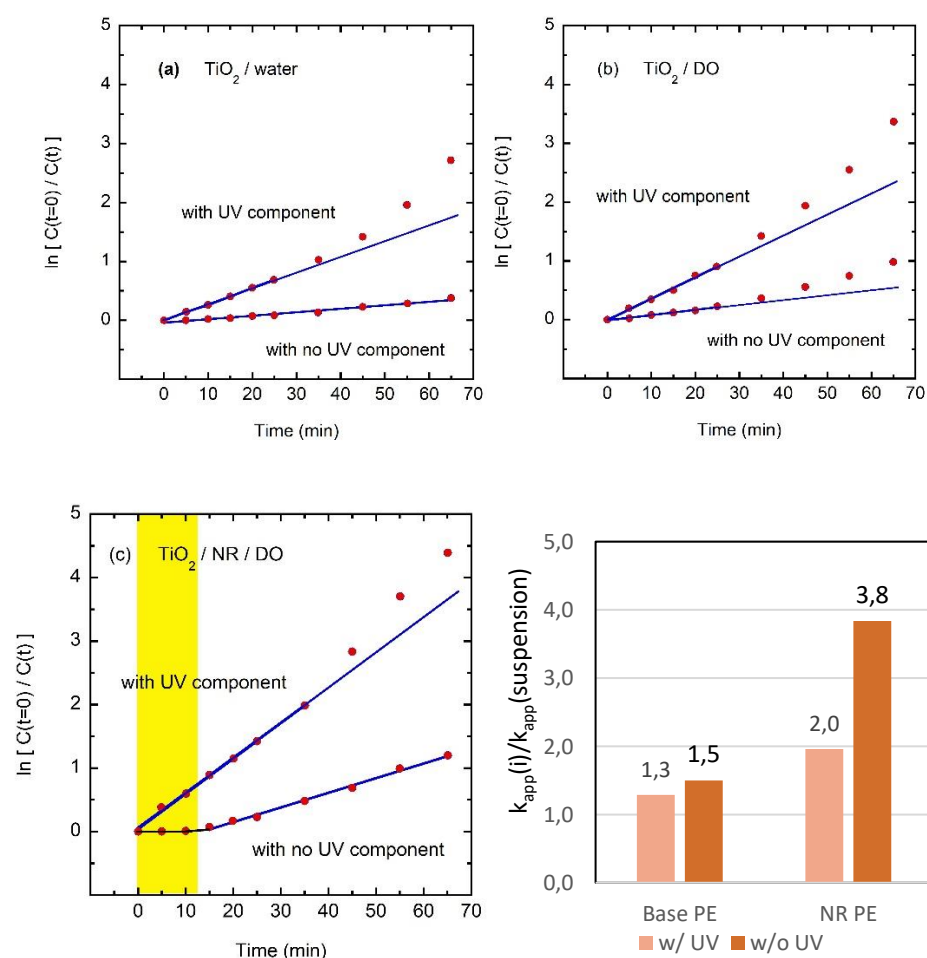
Photocatalytic degradation of dyes like RhB is a first step to quantify how much each material involved in the emulsion contributes to light absorption.<sup>32</sup> RhB concentration has been obtained from absorbance measurements, the absorbance spectra measured for the NR PE degradation of RhB is displayed in **Figure 4**. The concentration,  $C(t)$ , of RhB in the system can be seen decreasing in time due to

interaction of RhB molecules with those of TiO<sub>2</sub> surface atoms in the interfaces where they are in contact.



**Figure 4.** Absorption spectra of RhB aqueous solution extracted periodically while irradiating the sample in presence of the NR PE.

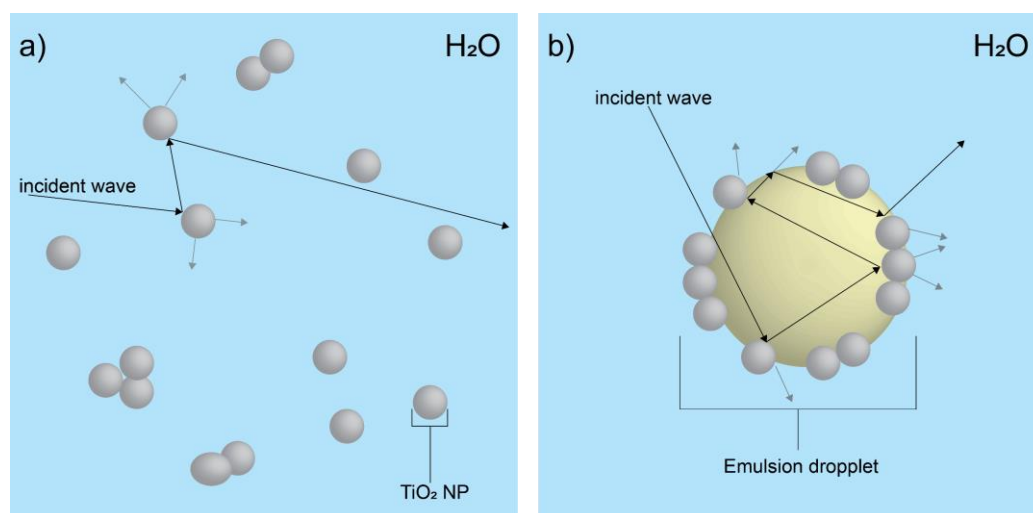
The same spectra were obtained for the other two systems (suspension and base PE), both under a full solar spectrum and a replica under a solar spectrum with the UV components being filtered. The concentration of rhodamine was quantified employing the linear regression of calibration curve ( $R^2=0,9996$ ) in a range of 9.6 mg/L to 0.048 mg/L. The obtained concentrations,  $[C(t)]$ , were then analyzed using a Langmuir-Hinshelwood model:  $\ln[C(t=0)/C(t)]=k_{app} \cdot t$ , with  $t$  as the reaction time<sup>33</sup>, in order to obtain the reaction rate constants  $k_{app}$ . The slopes of the linear regressions shown in **Figure 5** correspond to the values of the apparent pseudo first order reaction rate constant  $k_{app}$ .<sup>33</sup>



**Figure 5.** Variation with time of  $\ln[C(t=0)/C(t)]$ ,  $C(t)$  being the concentration of Rhodamine B dissolved in water: **(a)**  $\text{TiO}_2$  suspension, **(b)** base PE, and **(c)** NR PE. Two illumination conditions were used: with light containing ultraviolet (UV) radiation and with no UV components. **(d)** Rate of reaction constants  $k_{app}(i)$  for the degradation of RhB of the PEs, relative to the rate of reaction constant for the degradation of RhB employing the suspension of  $\text{TiO}_2$   $k_{app}(\text{suspension})$ .

The interaction between RhB and  $\text{TiO}_2$  involves those electrons transferred into the anatase ( $\text{TiO}_2$ ) conduction band due to the absorption of light. Consequently, there is an implicit correlation between the absorption cross section of the systems and the rate of RB degradation. Our measurements of RB concentration based on absorbance spectra, give the apparent pseudo first order reaction rate constant  $k_{app}=0.028 \text{ min}^{-1}$  and  $k_{app}=0.006 \text{ min}^{-1}$  when illuminating  $\text{TiO}_2$  NPs in water samples with radiation containing UV components and with non-UV components included,

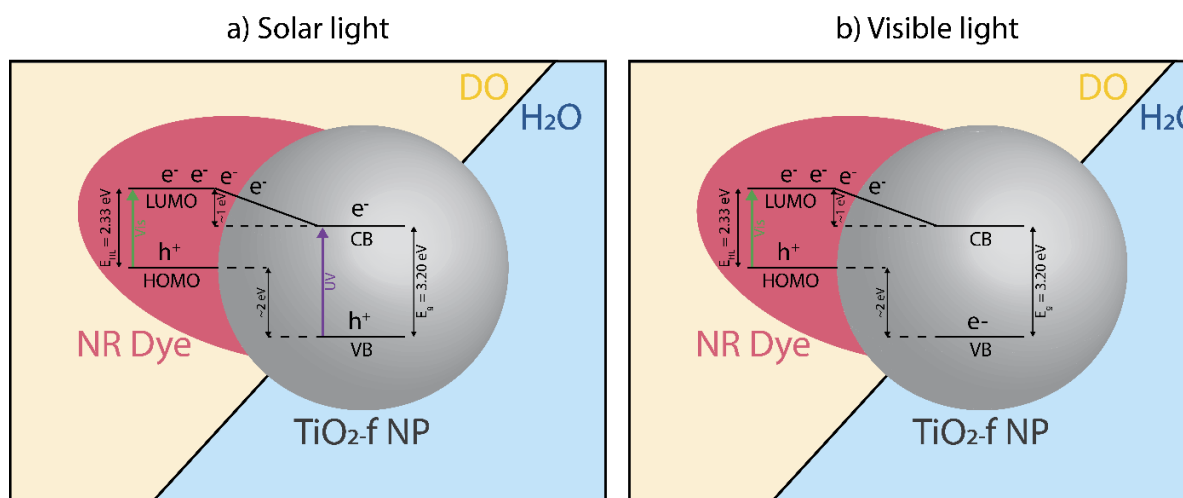
respectively (see **Figure 5(a)**). When considering the base PE, the corresponding values are  $0.036 \text{ min}^{-1}$  and  $0.009 \text{ min}^{-1}$ . Thus,  $k_{app}(\text{base PE})/k_{app}(\text{TiO}_2 \text{ suspension})$  is about 1.3 or 1.5, for times lower than 25 minutes. This improvement in the reaction rate over the suspended  $\text{TiO}_2$ -f NPs is attributed to the architecture of the vesicles present in the emulsion when compared to the freely suspended particles with equivalent amounts of  $\text{TiO}_2$ . It has been shown<sup>34</sup>, that from a ray tracing point of view, the light incident on the vesicles is refracted into its interior, where it goes through several internal partial reflections, partially confining the light ray and effectively lengthening its pathlength through the emulsion, enhancing its absorption by the  $\text{TiO}_2$  NPs and consequently the RhB degradation, a graphical interpretation of this phenomena is shown in **Figure 6**.



**Figure 6.** Graphical interpretation of an incident wave's path across the emulsion.

Larger  $k_{app}$ -values are expected when the NR is added to the base PE, due to the electrons excited into the LUMO of the NR molecules and transferred to the  $\text{TiO}_2$  conduction band. In this case,  $k_{app}=0.055 \text{ min}^{-1}$  when the sample is illuminated with radiation containing UV components, for times lower than 35 min as seen in upper line of **Figure 5(c)**. This is a factor of 2 respect to  $\text{TiO}_2$  NPs dispersed in water. The biggest improvement in  $k_{app}$  relative to  $k_{app}(\text{suspension})$  was observed when illuminating the NR PE with visible light, non-containing UV radiation. In this sample, the RhB concentration does not change significantly during the first 10 min, and then

it shows a linear dependence with time characterized by  $k_{app}=0.023 \text{ min}^{-1}$ . All mentioned values of  $k_{app}$  have been calculated by linear fitting, with regression coefficients  $\geq 0.99$ . When radiating the system with the complete solar spectrum, the UV part of the solar incident radiation excites electrons from the valence band of  $\text{TiO}_2$  to the conduction band, leaving holes in the valence band. At the same time, electrons are excited through the HOMO-LUMO energy gap in NR and are then injected into the conduction band of  $\text{TiO}_2$ , this is possible due to the differences in energy levels of the NR LUMO and the conduction band of the  $\text{TiO}_2$ . Jia *et al.* report that the HOMO energy of four NR derivatives is about 2.0 eV above the valence band of  $\text{TiO}_2$  and the LUMO energy is about 1.0 eV above the conduction band<sup>35</sup>, as schematically indicated in **Figure 7(a)**. On the other hand, when illuminating with visible radiation, i.e., excluding the UV components of the solar spectrum, only the electrons excited through the HOMO-LUMO gap will be transferred to the conduction band, as shown in **Figure 7(b)**. The initial almost null variation of the RB concentration with time is influenced by the small rate of absorption associated with the HOMO-LUMO electronic transitions, as compared to those through the  $\text{TiO}_2$  band gap, although other issues are involved.



**Figure 7.** Electron transport mechanisms when the sample is illuminated with **(a)** solar radiation (with UV components) and **(b)** visible light (with no UV components).

During the initial phase of apparent inactivity, a plausible explanation can be proposed. NR molecules are dissolved within the DO. A few of these molecules, due to their initially random distribution, are in contact with the surface of the TiO<sub>2</sub> NPs, gradually injecting electrons into the semiconductor's conduction band. These electrons interact with RhB molecules or O<sub>2</sub> present in the water, while others remain on the surface of the NPs within the TiO<sub>2</sub> conduction band. This fraction of injected electrons that remain on the surface of the NPs generates an electric field that attracts the DO and NR molecules. However, due to the higher polarizability of the dye molecules, NR molecules are more strongly attracted than DO molecules<sup>36</sup>. The surface density associated with the electrons injected by NR must increase to a certain threshold, so that the corresponding electric field is strong enough to break the van der Waals interactions and favor the movement of NR molecules towards the surface of the NPs. It is only when this threshold is reached that the injection of electrons into the TiO<sub>2</sub> conduction band increases sufficiently for the RhB concentration to begin decreasing significantly, making its measurement feasible. Regarding the photodegradation mechanism of RhB, there are several potential pathways to consider<sup>37</sup>. When exposed to a full solar spectrum, the excitation of electrons to the CB of TiO<sub>2</sub> generates holes in the VB, which can directly oxidize the dye. Alternatively, the accumulated electrons in the TiO<sub>2</sub> CB can be trapped by oxygen molecules, resulting in the generation of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> radicals. These radicals are strong oxidizing agents and have the ability to decompose RhB. Additionally, the O<sub>2</sub><sup>•-</sup> radicals may react with an electron and protons, leading to the formation of hydrogen peroxide. This hydrogen peroxide can then be further decomposed into hydroxyl <sup>•</sup>OH radicals, which are also capable of oxidizing RhB.

Scavengers were used in order to determine if the mechanism of RhB in our system follows any of these pathways. *p*-benzoquinone was used as a O<sub>2</sub><sup>•-</sup> scavenger and *t*-BuOH was used as a <sup>•</sup>OH scavenger. When irradiating the samples with-out the UV component of the solar spectrum, the sample in presence of 1 mM *p*-benzoquinone had only degraded 29% of the initial RhB at 65 mins, while the sample with a concentration of 10 mM *t*-BuOH had degraded 52% of the initial RhB. For

comparison, the sample without any scavenger present, had degraded 70% of the initial RhB at 65 mins of radiation. Both scavengers decelerated the degradation of RhB. While the concentrations used were not enough to stop the degradation completely, these results indicate that the degradation mechanism of RhB in the system mainly follows a route in which  $O_2^{\cdot-}$  radicals are key, as the sample in presence of 1 mM *p*-benzoquinone was the one most slowed despite its low concentration, similar to the results obtained by Laatar *et al.* in their CdSe nanorods/TiO<sub>2</sub> particles<sup>37</sup>.

#### **4. CONCLUSION**

In this study, we successfully developed a photoactive synthetic protocell with a TiO<sub>2</sub> NP shell and an internal electron reservoir in the form of encapsulated Nile Red dye. The developed SPC is capable of transforming solar energy (UV and vis) into a cross-membrane electron gradient, where the electrons could then be employed in different processes. The simplicity of the system also allowed us to study the influence of the SPC's geometry on light absorption. It was found that the architecture of the capsules improves the activity of the TiO<sub>2</sub> when compared to a simple suspension, most likely due to the light becoming partially trapped inside the capsules, lengthening its pathlength and consequently enhancing its absorption. These findings could be pertinent in the design of future photocatalytic systems, as the enhancement in absorption provided by the capsule geometry can be more significant, to the efficiency of the catalyzed process in some systems, than the loss of surface area when compared to the free particles.

## References

- (1) Buddingh', B. C.; van Hest, J. C. M. Artificial Cells: Synthetic Compartments with Life-like Functionality and Adaptivity. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (4), 769–777. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00512>.
- (2) Nelson, N.; Ben-Shem, A. The Structure of Photosystem I and Evolution of Photosynthesis. *Bioessays* **2005**, *27* (9), 914–922. <https://doi.org/10.1002/bies.20278>.
- (3) Blain, J. C.; Szostak, J. W. Progress Toward Synthetic Cells. *Annual Review of Biochemistry* **2014**, *83* (1), 615–640. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-080411-124036>.
- (4) Chen, Z.; De Queiros Silveira, G.; Ma, X.; Xie, Y.; Wu, Y. A.; Barry, E.; Rajh, T.; Fry, H. C.; Laible, P. D.; Rozhkova, E. A. Light-Gated Synthetic Protocells for Plasmon-Enhanced Chemiosmotic Gradient Generation and ATP Synthesis. *Angew. Chem.* **2019**, *131* (15), 4950–4954. <https://doi.org/10.1002/ange.201813963>.
- (5) Gavriljuk, K.; Scocozza, B.; Ghasemalizadeh, F.; Seidel, H.; Nandan, A. P.; Campos-Medina, M.; Schmick, M.; Koseska, A.; Bastiaens, P. I. H. A Self-Organized Synthetic Morphogenic Liposome Responds with Shape Changes to Local Light Cues. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 1548. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21679-2>.
- (6) Wang, X.; Tian, L.; Ren, Y.; Zhao, Z.; Du, H.; Zhang, Z.; Drinkwater, B. W.; Mann, S.; Han, X. Chemical Information Exchange in Organized Protocells and Natural Cell Assemblies with Controllable Spatial Positions. *Small* **2020**, *16* (27), 1906394. <https://doi.org/10.1002/sml.201906394>.
- (7) Xu, J.; Sigworth, F. J.; LaVan, D. A. Synthetic Protocells to Mimic and Test Cell Function. *Advanced Materials* **2010**, *22* (1), 120–127. <https://doi.org/10.1002/adma.200901945>.
- (8) Elani, Y. Construction of Membrane-Bound Artificial Cells Using Microfluidics: A New Frontier in Bottom-up Synthetic Biology. *Biochem Soc Trans* **2016**, *44* (3), 723–730. <https://doi.org/10.1042/BST20160052>.
- (9) Lombard, J.; López-García, P.; Moreira, D. The Early Evolution of Lipid Membranes and the Three Domains of Life. *Nat Rev Microbiol* **2012**, *10* (7), 507–515. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2815>.

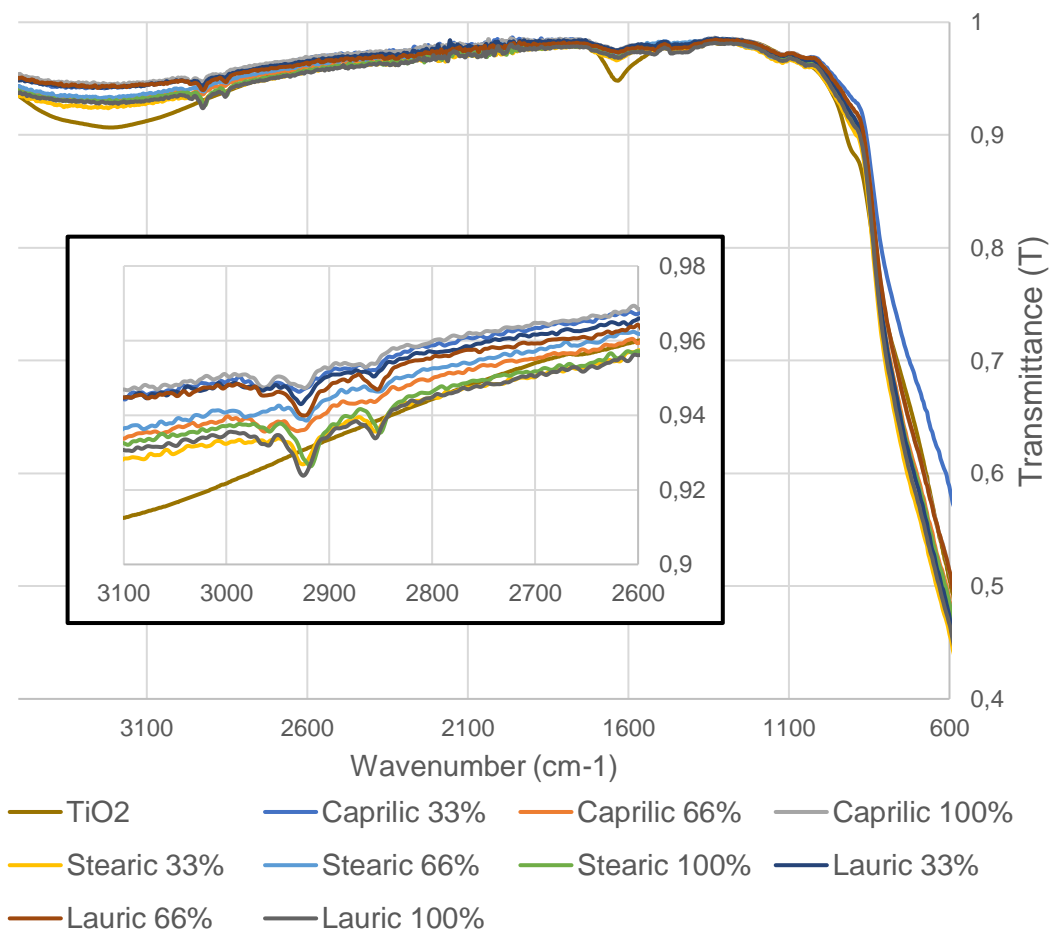


- (10) Nomura, S. M.; Yoshikawa, Y.; Yoshikawa, K.; Dannenmuller, O.; Chasserot-Golaz, S.; Ourisson, G.; Nakatani, Y. Towards Proto-Cells: “Primitive” Lipid Vesicles Encapsulating Giant DNA and Its Histone Complex. *ChemBioChem* **2001**, *2* (6), 457–459. [https://doi.org/10.1002/1439-7633\(20010601\)2:6<457::AID-CBIC457>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1439-7633(20010601)2:6<457::AID-CBIC457>3.0.CO;2-F).
- (11) Li, M.; Green, D. C.; Anderson, J. L. R.; Binks, B. P.; Mann, S. In Vitro Gene Expression and Enzyme Catalysis in Bio-Inorganic Protocells. *Chemical Science* **2011**, *2* (9), 1739. <https://doi.org/10.1039/c1sc00183c>.
- (12) Li, M.; Huang, X.; Mann, S. Spontaneous Growth and Division in Self-Reproducing Inorganic Colloidosomes. *Small* **2014**, *10* (16), 3291–3298. <https://doi.org/10.1002/sml.201400639>.
- (13) Rideau, E.; Dimova, R.; Schwille, P.; Wurm, F. R.; Landfester, K. Liposomes and Polymersomes: A Comparative Review towards Cell Mimicking. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (23), 8572–8610. <https://doi.org/10.1039/C8CS00162F>.
- (14) Li, M.; Huang, X.; Tang, T.-Y. D.; Mann, S. Synthetic Cellularity Based on Non-Lipid Micro-Compartments and Protocell Models. *Current Opinion in Chemical Biology* **2014**, *22*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.05.018>.
- (15) Wang, S.; Li, M.; Patil, A. J.; Sun, S.; Tian, L.; Zhang, D.; Cao, M.; Mann, S. Design and Construction of Artificial Photoresponsive Protocells Capable of Converting Day Light to Chemical Energy. *J. Mater. Chem. A* **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7TA08999F>.
- (16) Koonin, E. V.; Martin, W. On the Origin of Genomes and Cells within Inorganic Compartments. *Trends in Genetics* **2005**, *21* (12), 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.tig.2005.09.006>.
- (17) Martin, W.; Baross, J.; Kelley, D.; Russell, M. J. Hydrothermal Vents and the Origin of Life. *Nat Rev Microbiol* **2008**, *6* (11), 805–814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- (18) Pickering, S. U. CXCVI.—Emulsions. *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91* (0), 2001–2021. <https://doi.org/10.1039/CT9079102001>.
- (19) Monegier du Sorbier, Q.; Aimable, A.; Pagnoux, C. Influence of the Electrostatic Interactions in a Pickering Emulsion Polymerization for the Synthesis of Silica–Polystyrene Hybrid Nanoparticles. *Journal of colloid and interface science* **2015**, *448C*, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.017>.

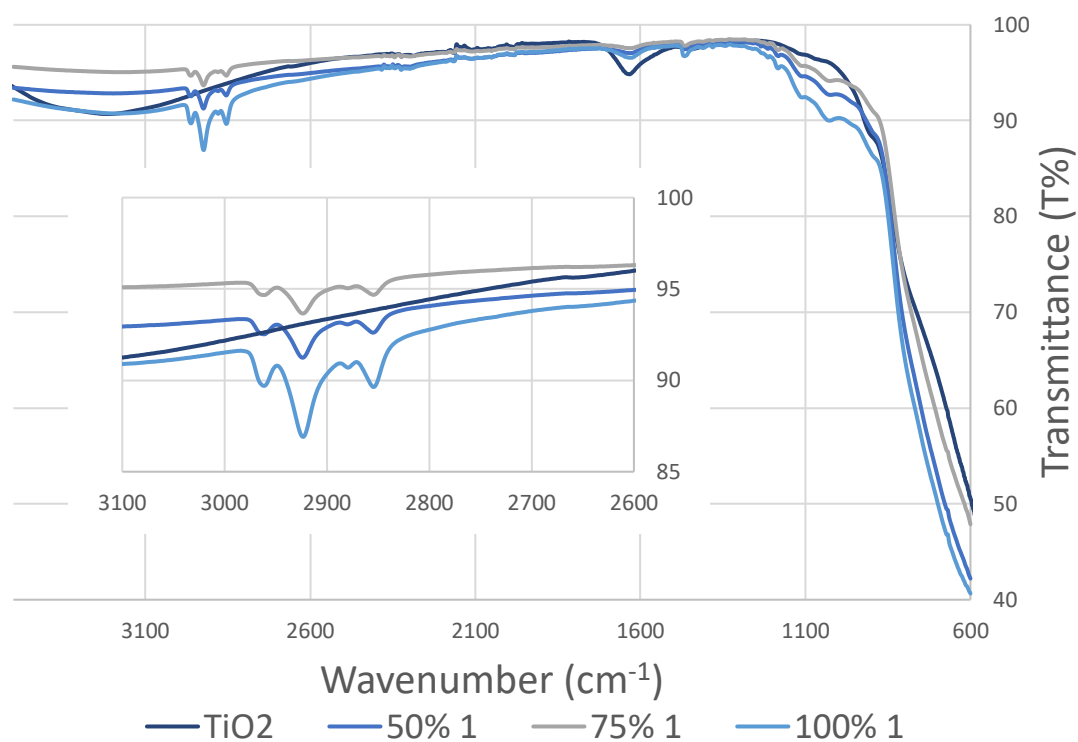
- (20) Rodríguez-Arco, L.; Li, M.; Mann, S. Phagocytosis-Inspired Behaviour in Synthetic Protocell Communities of Compartmentalized Colloidal Objects. *Nat Mater* **2017**, *16* (8), 857–863. <https://doi.org/10.1038/nmat4916>.
- (21) Binks, B. P.; Murakami, R. Phase Inversion of Particle-Stabilized Materials from Foams to Dry Water. *Nature Materials* **2006**, *5* (11), 865–869. <https://doi.org/10.1038/nmat1757>.
- (22) Subramaniam, A. B.; Wan, J.; Gopinath, A.; Stone, H. A. Semi-Permeable Vesicles Composed of Natural Clay. *Soft Matter* **2011**, *7* (6), 2600. <https://doi.org/10.1039/c0sm01354d>.
- (23) Wang, C.; Liu, H.; Gao, Q.; Liu, X.; Tong, Z. Facile Fabrication of Hybrid Colloidosomes with Alginate Gel Cores and Shells of Porous CaCO<sub>3</sub> Microparticles. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (8), 1157–1160. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700147>.
- (24) He, Y.; Wu, F.; Sun, X.; Li, R.; Guo, Y.; Li, C.; Zhang, L.; Xing, F.; Wang, W.; Gao, J. Factors That Affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (11), 4843–4855. <https://doi.org/10.1021/am400582n>.
- (25) He, J.; Liu, Y.; Babu, T.; Wei, Z.; Nie, Z. Self-Assembly of Inorganic Nanoparticle Vesicles and Tubules Driven by Tethered Linear Block Copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (28), 11342–11345. <https://doi.org/10.1021/ja3032295>.
- (26) Zhou, J.; Wang, L.; Qiao, X.; Binks, B. P.; Sun, K. Pickering Emulsions Stabilized by Surface-Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *367* (1), 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.001>.
- (27) Bachinger, A.; Kickelbick, G. Pickering Emulsions Stabilized by Anatase Nanoparticles. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2010**, *141* (6), 685–690. <https://doi.org/10.1007/s00706-010-0273-9>.
- (28) Stiller, S.; Gers-Barlag, H.; Lergenmueller, M.; Pflücker, F.; Schulz, J.; Wittern, K. P.; Daniels, R. Investigation of the Stability in Emulsions Stabilized with Different Surface Modified Titanium Dioxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *232* (2–3), 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.11.003>.
- (29) Song, X.; Zhao, Y.; Wang, H.; Du, Q. Fabrication of Polymer Microspheres Using Titania as a Photocatalyst and Pickering Stabilizer. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4443–4449. <https://doi.org/10.1021/la8039237>.

- (30) Shi, S.; Russell, T. P. Nanoparticle Assembly at Liquid-Liquid Interfaces: From the Nanoscale to Mesoscale. *Advanced Materials* **2018**, *30* (44), 1800714. <https://doi.org/10.1002/adma.201800714>.
- (31) Pieranski, P. Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals. *Physical Review Letters* **1980**, *45* (7), 569–572. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.569>.
- (32) Lee, S. Y.; Kang, D.; Jeong, S.; Do, H. T.; Kim, J. H. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO<sub>2</sub> and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation. *ACS Omega* **2020**, *5* (8), 4233–4241. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04127>.
- (33) Loghambal, S.; Catherine, A. J.; Subash, S. Analysis of Langmuir-Hinshelwood Kinetics Model for Photocatalytic Degradation of Aqueous Direct Blue 71 Through Analytical Expression; 2018.
- (34) Jiménez, D.; Montero, M.; Vargas, W. Decoupling of Light Scattering and Absorption Contributions to Extinction in Pickering Emulsions. *Optica Pura y Aplicada* **2023**, *56*, 51112.
- (35) Jia, Y.; Xu, Y.; Nie, R.; Chen, F.; Zhu, Z.; Wang, J.; Jing, H. Artificial Photosynthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Water via a Nile Red-Embedded TiO<sub>2</sub> Photocathode. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (11), 5495–5501. <https://doi.org/10.1039/C6TA10231J>.
- (36) Jiménez, D. M.; Montero, M. L.; Vargas, W. E. Optical Analysis Based on Spectral Transmittance or Absorbance by Liquid Samples with Application to Dodecane Oil and Dissolved Nile Red Dye. *Óptica pura y aplicada* **2022**, *55* (4), 7.
- (37) Laatar, F.; Moussa, H.; Medjahdi, G.; Balan, L.; Girot, E.; Alem, H.; Ezzaouia, H.; Schneider, R. CdSe Nanorods/TiO<sub>2</sub> Heterojunction with Enhanced Solar- and Visible-Light Photocatalytic Activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2017**, *8*, 2741–2752. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.273>.

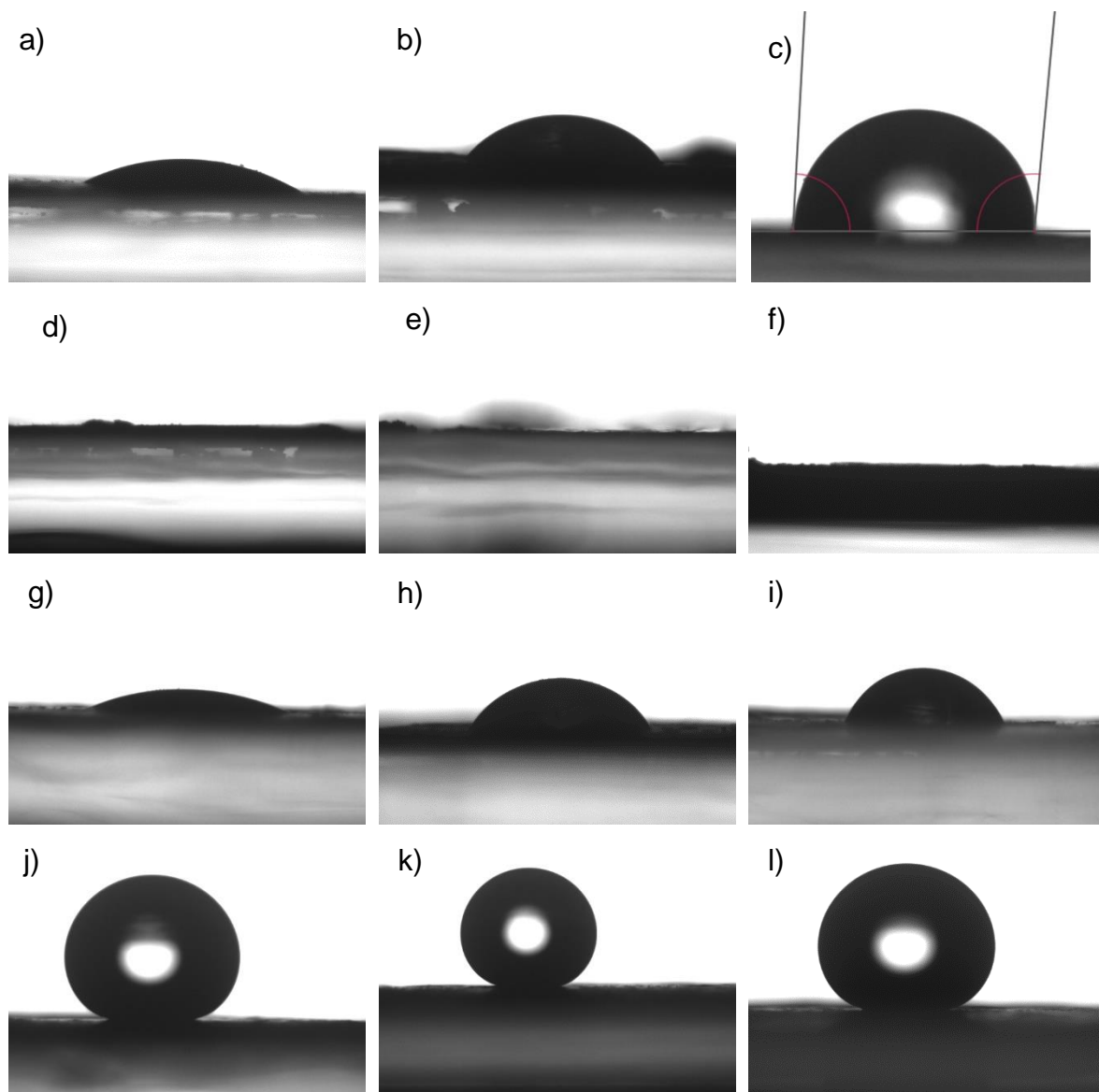
## SUPPORTING INFORMATION



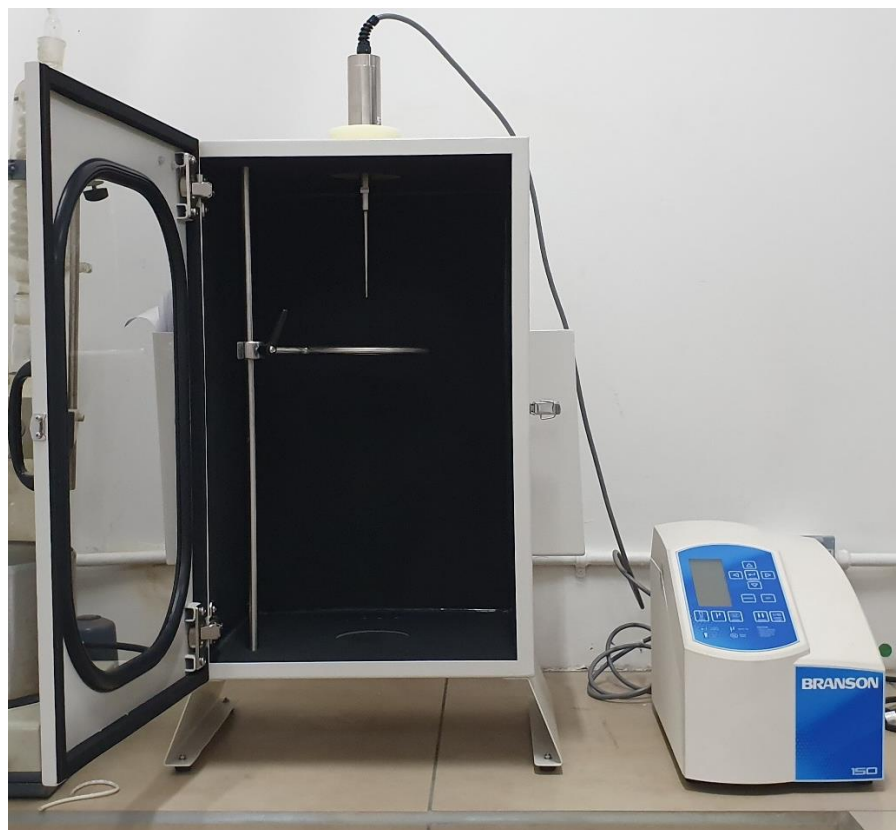
**Figure S1.** Measured ATR-FTIR spectra for TiO<sub>2</sub> NPs and functionalized TiO<sub>2</sub> NPs with different amounts of carboxylic acids, the percentage refers to the theoretical amount of surface area coverage that would be achieved assuming all of the carboxylic acid added binds to the NPs. A zoomed inset is presented for the signals of interest around 2927 cm<sup>-1</sup>.



**Figure S2.** Measured ATR-FTIR spectra for TiO<sub>2</sub> NPs and functionalized TiO<sub>2</sub> NPs with different amounts of methoxytrimethylsilane, the percentage refers to the theoretical amount of surface area coverage that would be achieved assuming all of the silane added binds to the NPs. A zoomed inset is presented for the signals of interest around 2927 cm<sup>-1</sup>.



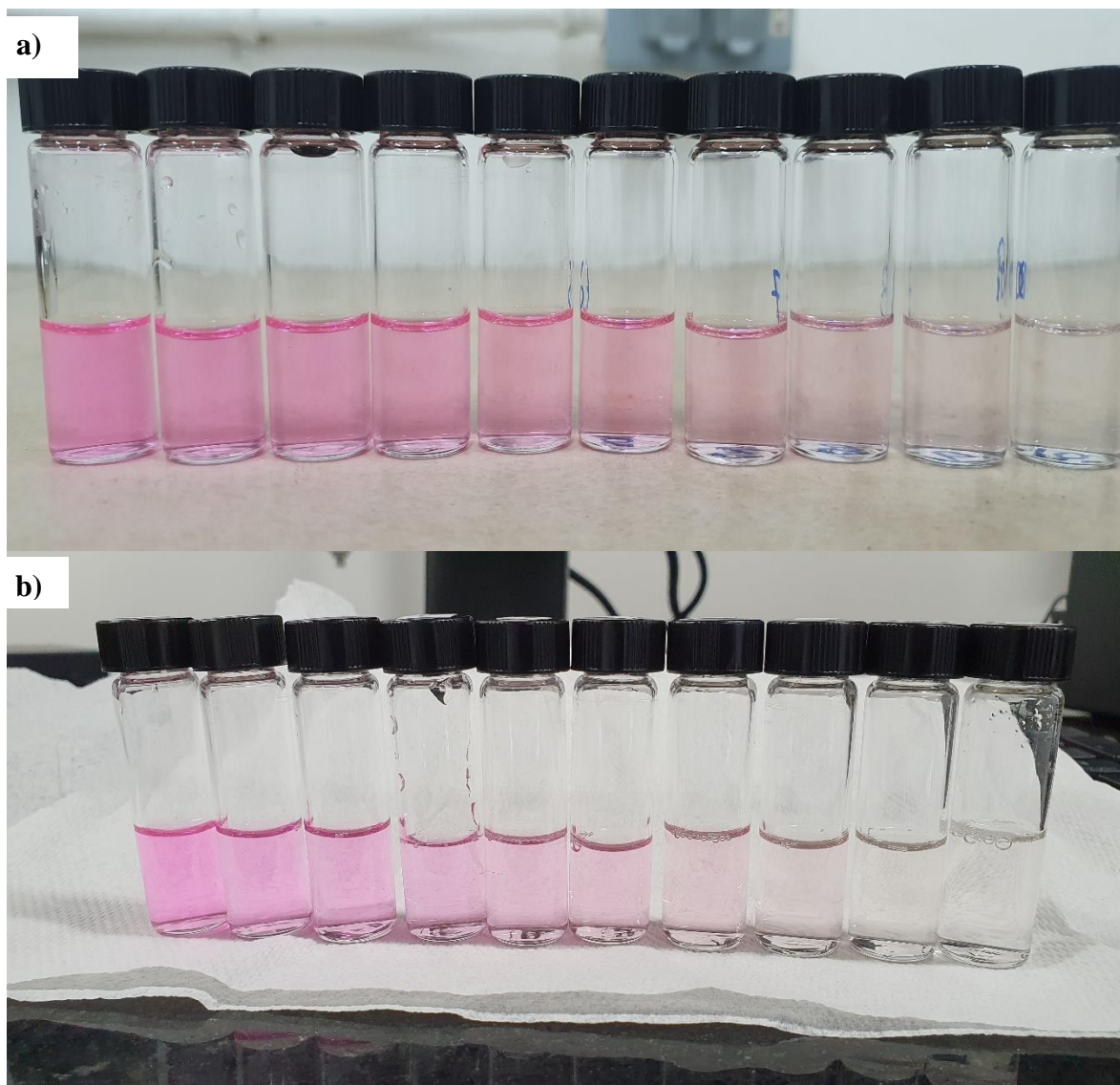
**Figure S3.** Photographs used in order to measure the contact angle of a water drop on a compact film of the  $\text{TiO}_2$  NPs functionalized with a varying amount of different substances. **(a)** Caprylic acid 33%. **(b)** Caprylic acid 66%. **(c)** Caprylic acid 100%. **(d)** Stearic acid 33%. **(e)** Stearic acid 66%. **(f)** Stearic acid 100%. **(g)** Lauric acid 33%. **(h)** Lauric acid 66%. **(i)** Lauric acid 100%. **(j)** Methoxytrimethylsilane 50%. **(k)** Methoxytrimethylsilane 75%. **(l)** Methoxytrimethylsilane 100%. The samples **(d)**, **(e)** and **(f)** were too hydrophilic so the drop would be absorbed immediately.



**Figure S4.** Branson Digital Sonifier SFX 150 with an ultrasonic probe, main equipment used for emulsifying the mixture.



**Figure S5.** Photograph of the generated emulsions.



**Figure S6.** Photograph of the samples taken and filtered from the photodegradation of Rhodamine B at different times of irradiation: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 55, 65 min, from left to right. **a)** Using a  $\text{TiO}_2$  NP suspension. **b)** Using the NR PE.



## CAPÍTULO 3

### Conclusiones y Recomendaciones

A lo largo del documento se menciona la importancia de ciertas características en la elaboración de una emulsión Pickering para lograr una estabilización adecuada. El primer parámetro a optimizar es la mojabilidad de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , las cuales son inicialmente hidrofílicas. El procedimiento descrito en el documento es efectivo para funcionalizar las nanopartículas y permitir su uso en la estabilización de una emulsión dodecano/agua. Solo las nanopartículas funcionalizadas con una cantidad suficiente de ácido octanoico para cubrir el 100% de su superficie logran una mojabilidad adecuada. No obstante, el procedimiento descrito también puede aplicarse para funcionalizar las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con otros ácidos carboxílicos o silanos, lo que las hace aptas para su uso en otros sistemas de emulsión.

El siguiente parámetro optimizado fueron las condiciones para generar la emulsión Pickering. La relación de  $\text{TiO}_2$ -f/dodecano/agua y los tiempos de sonicación descritos son adecuados para generar una emulsión Pickering estable por semanas. Sin embargo, es posible que esta formulación se pueda optimizar aún más. En las caracterizaciones realizadas, la medición distribución de tamaño de las gotas de emulsión realizada por DLS muestra dos poblaciones. Es posible que la población de menor tamaño sea de agregados de NPs que existen en la fase continua de la emulsión, no están en la interfase entre los líquidos. Esto puede ser interpretado como un excedente de NPs en relación a la cantidad de dodecano utilizado por lo que reducir la cantidad de NPs utilizada se podría traducir en una emulsión Pickering aún más estable. La presencia de estos agregados y de la cobertura de las gotas de emulsión podría estudiarse realizando una caracterización del sistema utilizando técnicas de Crio-MEB.

La adición del rojo Nilo al sistema de emulsión optimizado previamente no modifica la polaridad del dodecano lo suficiente como para desestabilizar la emulsión por lo que el mismo procedimiento se puede utilizar para generar la emulsión Pickering fotoactiva. Además, se comprueba que el rojo Nilo se limita al interior de las gotas de emulsión por medio de la microscopía con fluorescencia. El mismo sistema de emulsión podría ser utilizado para encapsular otros tintes sensibilizadores del  $\text{TiO}_2$  o incluso otras sustancias con distintos objetivos catalíticos. Una posibilidad puede basarse en aprovechar el autoensamblaje de las nanopartículas en la interfaz de las gotas de emulsión para funcionalizar una de sus caras con distintas sustancias, aprovechando el sistema para generar nanopartículas anisotrópicas.

Al evaluar la capacidad de la emulsión Pickering sin RN para la degradación de la rodamina B, se muestra que a pesar de que la emulsión tiene un área superficial reducida en comparación a las partículas libres, ésta es más eficiente que un sistema compuesto por una masa equivalente de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  suspendidas en agua. Por lo que se concluye que la arquitectura de las gotas de emulsión afecta la eficiencia con la que el  $\text{TiO}_2$  absorbe la luz, debido a que la luz se refracta al interior de la gota de emulsión, quedando efectivamente atrapada momentáneamente mientras sufre una serie de reflexiones internas parciales en la gota, alargando su camino óptico. De manera similar, al evaluar la capacidad de la emulsión de rojo Nilo para la degradación de la rodamina B, esta degrada el analito a una mayor velocidad que la emulsión sin RN, esto se atribuye a la sensibilización otorgada por el RN la cual le permite aprovechar una mayor fracción del espectro solar, éste aumento en velocidad se logra apreciar aún más cuando se filtra la porción ultravioleta del espectro solar, ya que se reduce la cantidad de radiación que puede ser aprovechada por el  $\text{TiO}_2$ . De esta manera se comprueba que se logró estabilizar una emulsión Pickering capaz de transformar la energía solar en energía química, generando una transferencia electrónica de adentro de la gota hacia afuera, a través de la coraza de  $\text{TiO}_2$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- Andrade, B., Song, Z., Li, J., Zimmerman, S. C., Cheng, J., Moore, J. S., Harris, K., & Katz, J. S. (2015). New Frontiers for Encapsulation in the Chemical Industry. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(12), 6359–6368. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00484>
- Bachmeier, A., & Armstrong, F. (2015). Solar-driven proton and carbon dioxide reduction to fuels—Lessons from metalloenzymes. *Current Opinion in Chemical Biology*, 25, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2015.01.001>
- Bachmeier, A., Hall, S., Ragsdale, S. W., & Armstrong, F. A. (2014). Selective Visible-Light-Driven CO<sub>2</sub> Reduction on a p-Type Dye-Sensitized NiO Photocathode. *Journal of the American Chemical Society*, 136(39), 13518–13521. <https://doi.org/10.1021/ja506998b>
- Bartlett, P. N. (2008). Bioenergetics and Biological Electron Transport. In *Bioelectrochemistry* (pp. 1–37). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470753842.ch1>
- Binks, B. P. (2002). Particles as surfactants—Similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1), 21–41. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
- Binks, B. P., & Horozov, T. S. (2006). *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Cambridge University Press.
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000). Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 16(23), 8622–8631. Scopus. <https://doi.org/10.1021/la000189s>
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2001). Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir*, 17(15), 4540–4547. <https://doi.org/10.1021/la0103822>
- Bollhorst, T., Rezwan, K., & Maas, M. (2017). Colloidal capsules: Nano- and microcapsules with colloidal particle shells. *Chemical Society Reviews*, 46(8), 2091–2126. <https://doi.org/10.1039/C6CS00632A>

- Chanama, R., Horn, G., & McClements, D. J. (2002). Influence of oil polarity on droplet growth in oil-in-water emulsions stabilized by a weakly adsorbing biopolymer or a nonionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 247(1), 167–176. Scopus. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8110>
- Chevalier, Y., & Bolzinger, M.-A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- Crossley, S., Faria, J., Shen, M., & Resasco, D. E. (2010). Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science*, 327(5961), 68–72. <https://doi.org/10.1126/science.1180769>
- Destribats, M., Lapeyre, V., Sellier, E., Leal-Calderon, F., Schmitt, V., & Ravaine, V. (2011). Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Water-Dispersible Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels: Understanding Anti-Finkle Behavior. *Langmuir*, 27(23), 14096–14107. <https://doi.org/10.1021/la203476h>
- Destribats, M., Lapeyre, V., Wolfs, M., Sellier, E., Leal-Calderon, F., Ravaine, V., & Schmitt, V. (2011). Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: Role of particle deformability. *Soft Matter*, 7(17), 7689–7698. <https://doi.org/10.1039/C1SM05240C>
- Destribats, M., Rouvet, M., Gehin-Delval, C., Schmitt, C., & Binks, B. P. (2014). Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: Towards food-grade Pickering emulsions. *Soft Matter*, 10(36), 6941–6954. <https://doi.org/10.1039/C4SM00179F>
- Egerton, R. F. (2016). *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8>
- French, D. J., Taylor, P., Fowler, J., & Clegg, P. S. (2015). Making and breaking bridges in a Pickering emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 441, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.032>
- Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848–5860.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234–246.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- Guzey, D., & McClements, D. J. (2006). Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130, 227–248.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.021>
- Harding, S. E., & Jumel, K. (1998). *Current protocols in protein science*.  
[https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Current+protocols+in+protein+science&author=SE+Harding&author=K+Jumel&publication\\_year=1998&](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Current+protocols+in+protein+science&author=SE+Harding&author=K+Jumel&publication_year=1998&)
- Hayward, A. S., Eissa, A. M., Maltman, D. J., Sano, N., Przyborski, S. A., & Cameron, N. R. (2013). Galactose-Functionalized PolyHIPE Scaffolds for Use in Routine Three Dimensional Culture of Mammalian Hepatocytes. *Biomacromolecules*, 14(12), 4271–4277. <https://doi.org/10.1021/bm401145x>
- Hirose, Y., Komura, S., & Kato, T. (2008). Adsorption Dynamics in Pickering Emulsions. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 175, 81–92.  
<https://doi.org/10.1143/PTPS.175.81>
- Hu, Z., Marway, H. S., Kasem, H., Pelton, R., & Cranston, E. D. (2016). Dried and Redispersible Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions. *ACS Macro Letters*, 5(2), 185–189. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00919>
- ISO, B. (2009). *Particle size analysis—Laser diffraction methods*.
- Kim, I., Worthen, A. J., Johnston, K. P., DiCarlo, D. A., & Huh, C. (2016). Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(4). Scopus.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-016-3395-0>
- Kim, J. H., Lee, M., Lee, J. S., & Park, C. B. (2012). Self-assembled light-harvesting peptide nanotubes for mimicking natural photosynthesis. *Angewandte*

- Chemie - International Edition*, 51(2), 517–520. Scopus.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201103244>
- Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., & Qiu, Y. (2006). Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5), 549–573. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.039>
- Li, C., Li, Y., Sun, P., & Yang, C. (2013). Pickering emulsions stabilized by native starch granules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 431, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.025>
- Low, L. E., Siva, S. P., Ho, Y. K., Chan, E. S., & Tey, B. T. (2020). Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. *Advances in Colloid and Interface Science*, 277, 102117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102117>
- Low, L. E., Tey, B. T., Ong, B. H., Chan, E. S., & Tang, S. Y. (2017). Palm olein-in-water Pickering emulsion stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-cellulose nanocrystal nanocomposites and their responses to pH. *Carbohydrate Polymers*, 155, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.091>
- Marrucci, G. (1969). A theory of coalescence. *Chemical Engineering Science*, 24(6), 975–985. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(69\)87006-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(69)87006-5)
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), Article 3. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>
- Matos, M., Marefati, A., Bordes, R., Gutiérrez, G., & Rayner, M. (2017). Combined emulsifying capacity of polysaccharide particles of different size and shape. *Carbohydrate Polymers*, 169, 127–138.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.006>
- Mcclements, D. J. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(7), 611–649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>

- McGorty, R., Fung, J., Kaz, D., & Manoharan, V. N. (2010). Colloidal self-assembly at an interface. *Materials Today*, 13(6), 34–42.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70107-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70107-3)
- Mertz, J. (2019). *Introduction to Optical Microscopy*. Cambridge University Press.
- Morris, V. J., Kirby, A. R., & Gunning, P. A. (2009). *Atomic Force Microscopy For Biologists (2nd Edition)*. World Scientific.
- Murphy, D. B., & Davidson, M. W. (2012). *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. John Wiley & Sons.
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353(6346), 737–740. Scopus.  
<https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Pawley, J. (2006). *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. Springer Science & Business Media.
- Pichot, R. (2012). *Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants*. [D\_ph, University of Birmingham].  
<https://theses.bham.ac.uk/id/eprint/3271/>
- Pickering, S. U. (1907). CXCVI.—Emulsions. *J. Chem. Soc., Trans.*, 91(0), 2001–2021. <https://doi.org/10.1039/CT9079102001>
- Qi, F., Wu, J., Sun, G., Nan, F., Ngai, T., & Ma, G. (2014). Systematic studies of Pickering emulsions stabilized by uniform-sized PLGA particles: Preparation and stabilization mechanism. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(43), 7605–7611. <https://doi.org/10.1039/C4TB01165A>
- Ramsden, W., & Gotch, F. (1904). Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account. *Proceedings of the Royal Society of London*, 72(477–486), 156–164.  
<https://doi.org/10.1098/rspl.1903.0034>
- Rayner, M., Marku, D., Eriksson, M., Sjöö, M., Dejmek, P., & Wahlgren, M. (2014). Biomass-based particles for the formulation of Pickering type emulsions in food and topical applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

- Engineering Aspects*, 458, 48–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.053>
- Ridel, L., Bolzinger, M.-A., Gilon-Delepine, N., Dugas, P.-Y., & Chevalier, Y. (2016). Pickering emulsions stabilized by charged nanoparticles. *Soft Matter*, 12(36), 7564–7576. <https://doi.org/10.1039/C6SM01465H>
- Rodriguez, A. M. B., & Binks, B. P. (2020). Catalysis in Pickering emulsions. *Soft Matter*, 16(45), 10221–10243. <https://doi.org/10.1039/D0SM01636E>
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons.
- Schröder, A., Sprakel, J., Schroën, K., Spaen, J. N., & Berton-Carabin, C. C. (2018). Coalescence stability of Pickering emulsions produced with lipid particles: A microfluidic study. *Journal of Food Engineering*, 234, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.007>
- Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: A practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*, 8(4), 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>
- Tambe, D. E., & Sharma, M. M. (1994). The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 52, 1–63. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80039-1](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80039-1)
- Tcholakova, S., Denkov, N. D., & Lips, A. (2008). Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(12), 1608–1627. <https://doi.org/10.1039/B715933C>
- Varanasi, M. K. (2018). Welcome. *IEEE International Symposium on Information Theory - Proceedings, 2018-June*, 1. Scopus.  
<https://doi.org/10.1109/ISIT.2018.8437508>
- Varga, M. (2016). Chapter 3—Self-assembly of nanobiomaterials. In A. M. Grumezescu (Ed.), *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials* (pp. 57–90). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00003-9>



- Vignati, E., Piazza, R., & Lockhart, T. P. (2003). Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. *Langmuir*, 19(17), 6650–6656. Scopus. <https://doi.org/10.1021/la034264l>
- Whitesides, G. M. (2015). Bioinspiration: Something for everyone. *Interface Focus*, 5(4), 20150031–20150031. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2015.0031>
- Wu, J., & Ma, G.-H. (2016). Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference. *Small*, 12(34), 4633–4648. <https://doi.org/10.1002/sml.201600877>
- Xiao, J., Li, Y., & Huang, Q. (2016). Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. *Trends in Food Science & Technology*, 55, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.05.010>
- Xu, J., Hou, Z., & Li, T. (2007). Novel Sample Preparation Method of Polymer Emulsion for SEM Observation. *Microscopy Research and Technique*, 70(10), 847–850. <https://doi.org/10.1002/jemt.20484>
- Zhang, T., Liu, F., Wu, J., & Ngai, T. (2022). Pickering emulsions stabilized by biocompatible particles: A review of preparation, bioapplication, and perspective. *Particuology*, 64, 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.07.003>
- Zhao, H., Yang, Y., Chen, Y., Li, J., Wang, L., & Li, C. (2022). A review of multiple Pickering emulsions: Solid stabilization, preparation, particle effect, and application. *Chemical Engineering Science*, 248, 117085. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117085>
- Zhou, J., Wang, L., Qiao, X., Binks, B. P., & Sun, K. (2012). Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 367(1), 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.001>
- Zou, Q., Zhang, L., Yan, X., Wang, A., Ma, G., Li, J., Möhwald, H., & Mann, S. (2014). Multifunctional porous microspheres based on peptide-porphyrin hierarchical co-assembly. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(9), 2366–2370. Scopus. <https://doi.org/10.1002/anie.201308792>

## ANEXOS

**Anexo 1. Artículo publicado:** Vargas, W. E., Jiménez, D. M., & Montero, M. L. (2022). Model to subtract contributions of scattered radiation from measured direct transmittance and specular reflectance by light diffusing materials. *Applied Optics*, 61(34), 10197. <https://doi.org/10.1364/AO.474835>

Research Article

Vol. 61, No. 34 / 1 December 2022 / *Applied Optics* 10197The logo for Applied Optics, featuring the words "applied optics" in a white, sans-serif font against a dark blue background with a subtle geometric pattern.

## Model to subtract contributions of scattered radiation from measured direct transmittance and specular reflectance by light diffusing materials

WILLIAM E. VARGAS,<sup>1,\*</sup>  DIEGO M. JIMÉNEZ,<sup>1,2</sup> AND MAVIS L. MONTERO<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Costa Rica, 2060-11501 San José, Costa Rica

<sup>2</sup>Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 2060-11501 San José, Costa Rica

\*Corresponding author: [william.vargascastr@ucr.ac.cr](mailto:william.vargascastr@ucr.ac.cr)

Received 2 September 2022; revised 26 October 2022; accepted 27 October 2022; posted 31 October 2022; published 28 November 2022

The formalism of the Lorenz–Mie (LM) theory is used to estimate the contributions of radiation being scattered into the detector acceptance angle of spectrophotometers (with or without an integrating sphere) to the apparent direct transmittance and specular reflectance measurements. These contributions are subtracted from the measurements before doing the inversion to obtain the spectral variation of the scattering and absorption (S&A) coefficients of optically particulate liquid samples, decoupling the contribution to extinction from these two mechanisms. The method is applied to transmittance spectra of Pickering emulsions of dodecane oil (DO) and DO micelles with saturated dissolved Nile red dye, stabilized with anatase (TiO<sub>2</sub>) in water. What we believe to be novel expressions are given to estimate the forward and backward average path-length parameters of propagating diffuse radiation from its equivalent quantities defined within the formalism of the LM theory and to relate these single particle average path-length parameters with the forward scattering ratio, asymmetry parameter, and higher-order coefficients in the expansion of the LM phase function. This novel approach makes it possible to avoid the underestimation of the S&A coefficients, which arises when the correction is not made by subtracting that contribution due to scattered radiation that is reaching the detectors from the directional reflectance and transmittance measurements. © 2022

Optica Publishing Group

<https://doi.org/10.1364/AO.474835>

**Anexo 2. Artículo publicado:** Jiménez, D. M., Montero, M. L., & Vargas, W. E. (2022). Optical analysis based on spectral transmittance or absorbance by liquid samples with application to Dodecane oil and dissolved Nile Red dye. *Óptica Pura y Aplicada*, 55(4), 7.

ÓPTICA PURA Y APLICADA  
[www.sedoptica.es](http://www.sedoptica.es)

Type: RESEARCH PAPER  
Section: SPECTROSCOPY

## Optical analysis based on spectral transmittance or absorbance by liquid samples with application to Dodecane oil and dissolved Nile Red dye

### Análisis óptico basado en transmitancia o absorbancia espectral por muestras líquidas con aplicación al aceite Dodecano y al colorante Rojo Nilo disuelto

Diego M. Jiménez<sup>1,2</sup>, Mavis L. Montero<sup>1,2</sup>, William E. Vargas<sup>1,\*</sup>

1. Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Costa Rica, Costa Rica

2. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Costa Rica

(\*) E-mail: [william.vargascastro@ucr.ac.cr](mailto:william.vargascastro@ucr.ac.cr)

Received: 02/06/2022      Accepted: 28/09/2022

DOI: 0.7149/OPA.55.4.51110

#### ABSTRACT:

Transmittance or absorbance spectra of liquid samples are usually obtained by illuminating a quartz cuvette container with non-polarized light. A direct inversion of the absorbance allows to obtain the optical thickness and the absorption coefficient, as well as the intrinsic absorptivity of the medium when the concentration of the light absorbing molecules is known. A numerical inversion of transmittance spectra, based on a spectral projected gradient method, is carried out to obtain other optical parameters: optical constants (refractive index and extinction coefficient) and electronic polarizability of the molecules. This inversion approach is applied to transmittance spectra by samples of transparent Dodecane oil and light absorbing Nile Red dye, with an automated determination of the HOMO-LUMO energy gap of saturated Nile Red dissolved in Dodecane oil. The spectral variation of the optical constants of these two materials is reported for the first time, for wavelengths between 300 and 800 nm.

**Key words:** numerical optimization, optical constants, direct transmittance, refractive index, extinction coefficient, spectral projected gradient method, dodecane, Nile Red.

**Anexo 3. Artículo publicado:** Jiménez, D. M., Montero, M. L., & Vargas, W. E. (2023). Decoupling of Light Scattering and Absorption Contributions to Extinction in Pickering Emulsions. *Optica Pura y Aplicada*, 56(1), 51112. <https://doi.org/10.7149/OPA.56.1>.

## Decoupling of Light Scattering and Absorption Contributions to Extinction in Pickering Emulsions

### Desacoplamiento de las contribuciones de dispersión y absorción de luz a la extinción en emulsiones Pickering

Diego M. Jiménez<sup>1,2</sup>, Mavis L. Montero<sup>1,2</sup>, William E. Vargas<sup>1,\*</sup>

1. Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Costa Rica, Costa Rica

2. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Costa Rica

(\*) E-mail: [william.vargascastr@ucr.ac.cr](mailto:william.vargascastr@ucr.ac.cr)

Received: 02/08/2022

Accepted: 21/03/2023

DOI: 10.7149/OPA.56.1.51112

#### ABSTRACT:

Direct transmittance spectra of Dodecane based Pickering emulsions are inverted to obtain the spectral behavior of their intrinsic scattering and absorption coefficients per unit length,  $\mu_{\text{sca}}$  and  $\mu_{\text{abs}}$  respectively. The spectral range includes ultraviolet, visible, and near infrared wavelengths. Dynamic light scattering has been used to characterize the bimodal lognormal size distribution of the ensemble of particles or micelles. Lorentz-Mie theory is applied to show how the morphology and composition of the particles influence the scattering and absorption cross sections. A spectral projected gradient method is applied to carry out the inversion of transmittance spectra. Three light scattering and absorbing particles in water are considered: those consisting of submicron-sized Dodecane micelles, Dodecane particles capped with self-assembled nano-sized anatase (TiO<sub>2</sub>) particles, and similar ones anatase capped Dodecane micelles with dissolved Nile Red dye.

**Key words:** Pickering emulsions, diffusing materials, scattering coefficient, absorption coefficient, numerical optimization, optical properties, Dodecane, Nile Red.