

مروری بر فرایندهای جداسازی با غشاء مایع امولسیون پایدارشده از طریق نانوذرات

سمانه قنبرلو^۱، علی نعمت‌اله‌زاده^{۲*}، عزیز باباپور^۳، ماندانا امیری^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

۴- دانشیار شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۱۹

پیام‌نگار: nematollahzadeha@uma.ac.ir

چکیده

فرایندهای جداسازی با استفاده از غشاء مایع امولسیون در انواع فرایندهای شیمیایی و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به‌کار گرفته می‌شود. به دلیل اهمیت پایداری امولسیون در طی فرایند جداسازی، و امکان شکستن راحت آن در مرحله نهایی عملیات استخراج، همواره انواع پایدارکننده‌های امولسیون از جمله مواد فعال در سطح و انواع عوامل امولسیون‌ساز جامد در منابع و مقالات متعدد معرفی شده‌اند که هر یک مزایا و معایب خاصی دارد. مشکل پایداری و یا دشواری شکستن امولسیون باعث شده است این فرایند در مقیاس صنعتی به مصرف نرسد. یکی از راهکارهای ارائه شده برای رفع این مشکل، استفاده از نانوذرات پایدارکننده امولسیون است. بنابراین در مقاله حاضر موارد کاربرد غشاء مایع امولسیونی و انواع امولسیون‌های پایدار شده با ذرات جامد، به نام پیکرینگ امولسیون، بررسی شده است.

کلیدواژه‌ها: غشاء مایع امولسیونی، پیکرینگ امولسیون، پایداری، نانوذرات.

۱. مقدمه

مانند W/O/W یا O/W/O طبقه‌بندی می‌شوند [۱-۳]. مثلاً، در جداسازی با غشاء مایع W/O/W، نخست محلول آبی به داخل فاز روغنی غشاء اضافه و بر اثر وارد آمدن نیروی برشی بسیار زیاد توسط یک همگن‌ساز به قطرات بسیار ریز آب در روغن تبدیل می‌شود. سپس این مجموعه به فاز آبی خارجی یا فاز خوراک اضافه و به کمک همزن مکانیکی، هم زده می‌شود تا قطرات آب در روغن در آب تشکیل شود. با گذشت زمان، ماده‌ی مورد نظر از فاز خوراک و با

امولسیون‌ها عبارت‌اند از قطرات مایع ریز پراکنده و غیرقابل امتزاج در یک مایع دیگر که اغلب خودبه‌خود یا ناشی از تحریک مکانیکی تشکیل می‌شوند. امولسیون‌ها از فازهای پیوسته و پراکنده ساخته شده‌اند که فاز پراکنده به شکل قطراتی در فاز پیوسته، به حالت معلق در می‌آیند. امولسیون‌ها به صورت‌های: الف. روغن در آب (O/W)^۱؛ ب. آب در روغن (W/O)^۲؛ و پ. امولسیون‌های کمپکس^۳

2. Water in Oil
3. Complex Emulsion

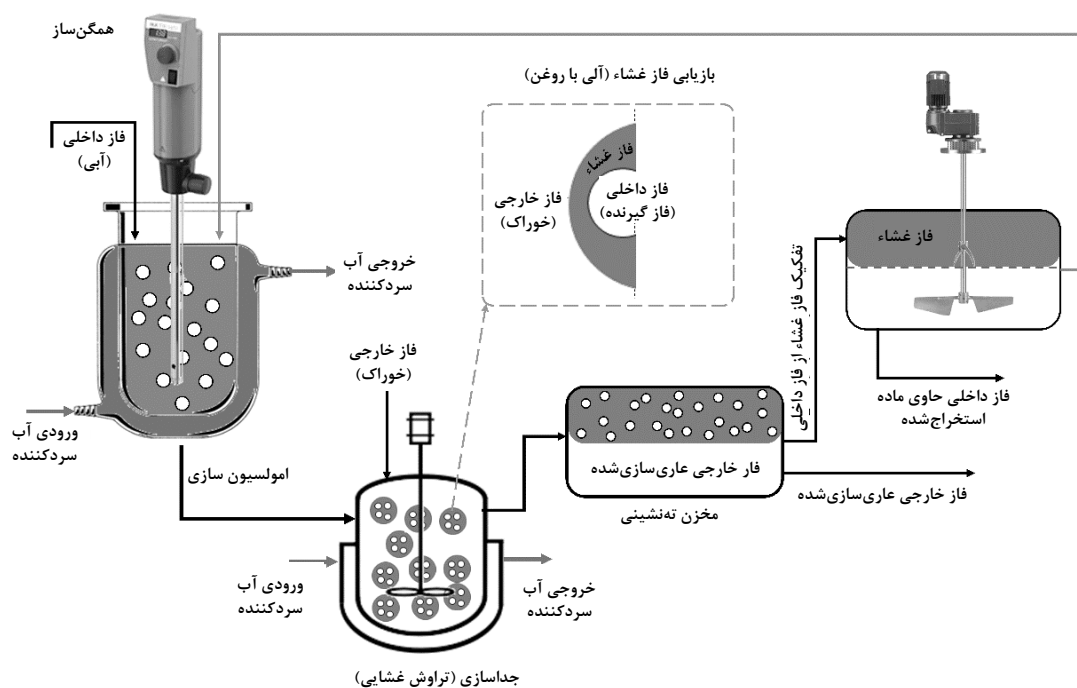
* اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
1. Oil in Water

قطرات^۵، خامه‌ای شدن^۶ و استوالد رایپنینگ^۷ است. بنابراین، بازده استخراج به علت عدم پایداری قطرات امولسیون کم است [۶]. عوامل زیادی، از جمله روش‌های امولسیون‌سازی، فرمول‌بندی امولسیون، عامل استخراج‌کننده (حامل)، فاز داخلی، رقیق‌کننده، قطبیت فاز آلی، نسبت حجمی فاز آلی به آبی، مواد فعال در سطح و جز آنها در پایداری امولسیون مؤثرند [۷].

در سال‌های اخیر، امولسیون تثبیت شده از طریق نانوذرات یا ذرات ریز (شناخته شده به عنوان پیکرینگ امولسیون^۸)، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانوذرات، به عنوان اجزای اصلی امولسیون، نقش مهمی را در آماده‌سازی و بهره‌گیری از پیکرینگ امولسیون ایفا می‌کنند. در مقایسه با امولسیون‌های کلاسیک تثبیت شده دارای مواد فعال در سطح، استفاده از نانوذرات در فصل مشترک بین فاز آلی و آبی نه تنها فرایند آماده‌سازی بلکه خواص پیکرینگ امولسیون را نیز تغییر می‌دهد و باعث پایداری بیشتر سیستم، سمی بودن کم، پاسخ‌دهی به محرک‌های خارجی و امکان کاربرد محدود ذرات پایدار کننده نیز می‌شود. به طور کلی، مزایای استفاده از پیکرینگ امولسیون، آن را بویژه در تحقیقات زیست‌پزشکی جذاب می‌کند [۲].

عبور از فاز غشاء به فاز داخلی وارد می‌شود. در ادامه، با تهی شدن فاز خارجی از ماده مورد نظر، محتویات مخزن همزن‌دار به داخل تانک ته‌نشینی منتقل می‌شود. به مرور زمان، فاز خارجی از فاز غشاء و فاز داخلی جدا می‌شود. برای جداسازی فاز داخلی از فاز غشاء که به آن شکست امولسیون می‌گویند، این مخلوط را به مخزن همزن‌دار دوم منتقل می‌کنند. با مصرف انرژی مکانیکی و یا از طریق حرارت دادن این مخلوط، فاز غشاء را از فاز داخلی جدا و برای استفاده مجدد به داخل مخزن امولسیون‌سازی هدایت می‌کنند. مراحل مختلف فرایند جداسازی غشاء مایع را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

غشاء مایع امولسیونی از انتقال جرم سریع و زیاد، توانایی حذف و انتخاب‌پذیری پر دامنه و نیاز به مقادیر کم حلال‌های آلی، یکی از روش‌های کارآمد برای جداسازی ناخالصی‌هایی چون فلزات سنگین، اسیدهای ضعیف، بازها، گونه‌های غیرآلی و هیدروکربن‌ها به‌شمار می‌آید [۵]. هرچند این روش بسیار کارآمد است، ولی به دلیل مشکل ناپایداری امولسیون تاکنون استفاده از آن به جداسازی فلزات سنگین محدود شده است. ناپایداری امولسیون عموماً شامل نشست^۱ مواد از غشاء، انعقاد^۲، رسوب^۳، وارونگی فاز^۴، به‌هم پیوستگی



شکل ۱. فرایند جداسازی با غشاء مایع آب در روغن در آب (W/O/W) [۴].

- | | | | |
|----------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| 1. Leakage | 2. Flocculation | 3. Sedimentation | 4. Phase Inversion |
| 5. Coalescence | 6. Creaming | 7. Ostwald Ripening | 8. Pickering Emulsion |

غشاء مایع امولسیون آلی را برای حذف فنول ارزیابی کردند و در خواص مطلوب غشاء، میزان حذف فنول به اندازه ۹۸/۳۳ درصد، با تراوش امولسیون ۱/۲۵ درصد بود.

کیانی^۸ و موسوی^۹ [۲۴] جداسازی آرسنیک (۷) را در یک فرایند غشاء مایع امولسیونی بررسی کردند. امولسیون آب در روغن با بهره‌گیری از یک دستگاه فراصوت تهیه و در یک فرایند غشاء مایع امولسیونی به منظور بازیافت آرسنیک از محیط آبی، به کار رفت. هدف از این کار، بررسی اثر غلظت عامل امولسیون ساز، ترکیب امولسیون، تأثیر زمان اعمال امواج فراصوت در اندازه‌ی قطرات امولسیون و بررسی بازده استخراج بود. این بررسی نشان داد که امولسیون پایدار با قطرات کوچک‌تر به نفع استخراج است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که امواج فراصوت اندازه‌ی قطرات داخلی را کاهش می‌دهد که باعث افزایش میزان استخراج آرسنیک می‌شود.

لیفنگ ژائو^{۱۰} و همکارانش [۲۵] مطالعه‌ی جامع در مورد حذف کروم سه ظرفیتی از فاضلاب را با بهره‌گیری از غشاء مایع امولسیونی ELM، انجام دادند. این مطالعه به دلیل اهمیت پایداری امولسیون برای به‌بیشینه‌سازی حذف کروم سه ظرفیتی حائز اهمیت است. در شرایط مطلوب، امکان حذف ۹۹/۷۱ تا ۹۹/۸۳ درصد از کروم سه ظرفیتی از طریق ELM وجود داشت.

کانککار^{۱۱} و همکارانش [۲۶] غنی‌سازی روتنیم از محلول آبی رقیق را بررسی کردند. فاز غشاء شامل پارافین مایع اصلاح شده با (V/V) ۱۰٪ از ۱-اوکتانول، ۰/۲۸ مول بر لیتر، (V/V) ۱۲٪ از ماده فعال در سطح، ۰/۰۶۹ مول بر لیتر (V/V) ۲٪ از TOA^{۱۲}، برای غنی‌سازی فاز تهی‌سازی شده^{۱۳} (۲ مول بر لیتر از اسید پرکلریک) به میزان ۱۰/۳ بار، بسیار مؤثر بود. این پژوهشگران بعد از بررسی نتیجه گرفتند که غشاء مایع امولسیونی به عنوان ابزاری بالقوه برای توسعه فرایند، می‌تواند در بازیافت روتنیم از محلول رقیق با نسبت تصفیه ۱:۱۰ به کار رود

دراکویک^{۱۴} و همکارانش [۲۷]، استخراج روتنیم با مشتقات

بنابر نتایج مطالعات متعدد در زمینه امولسیون‌های پایدار شده با نانوذرات، پیکرینگ امولسیون‌هایی که از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی پایدارند، با استفاده از نانوذراتی مانند طلا [۸]، بیومواد [۹]، لاتکس [۱۰]، کربونیل آهن [۱۱]، اکسید آهن اصلاح شده و اصلاح نشده [۱۵-۱۲]، سیلیس [۱۰]، تیتانیوم دی‌اکسید [۱۶] و روی اکسید [۱۷] قابل تهیه‌اند. در میان انواع مختلفی از نانوذرات مورد استفاده برای تثبیت پیکرینگ امولسیون، نانوذرات آهن اکسید Fe_3O_4 ، با توجه به خواص مغناطیسی و زیست سازگاری‌شان، از توجه خاصی برخوردار شده‌اند [۱۹ و ۱۸].

هرچند غشاء مایع امولسیونی به دلیل سادگی، انتخاب پذیری پر دامنه، استخراج سریع و مصرف پایین انرژی مورد توجه قرار گرفته است، عملیات تجاری‌سازی آن به دلیل ناپایداری امولسیون و مشکل شکست امولسیون پس از فرایند استخراج، محدود شده است [۲۱-۱۹]. غشاء مایع پیکرینگ امولسیونی^۱ بیش از امولسیون سنتی، به دلیل پایداری قابل توجه، هزینه، شکست آسان امولسیون و سمیت کم‌تر، مزایای زیادی دارد [۲۰]. بنابراین، امولسیون پایدار شده به کمک ذرات کاربردی، به عنوان موضوع مورد علاقه تحقیقات در حال گسترش است [۲۳-۲۵].

در ادامه این پژوهش، پیشینه کاربرد امولسیون‌های کلاسیک و نیز انواع پیکرینگ امولسیون را، که با استفاده از انواع ذرات پایدار شده و برای حذف یا جداسازی نمونه‌های گوناگون به کار گرفته شده‌اند، به صورت کامل بررسی شده است.

۲. پیشینه جداسازی با غشاء مایع امولسیونی

۲-۱ جداسازی فلزات سنگین

هنگو جیائو^۲ و همکارانش [۲۱] نشان دادند که بیسفنول آ (BPA)^۳ می‌تواند از فاز آلی با بهره‌گیری از فناوری ELM^۴ تا بالاتر از ۹۷/۵ درصد (بهینه‌سازی شده با روش سطح پاسخ) به طور مؤثر استخراج شود. همچنین، داس^۵ و همدآویی^۶ [۲۲] استخراج بیسفنول آ را از محلول‌های آبی تا بازده ۹۸ درصد در حضور سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۰۵ نرمال انجام دادند. ان جی^۷ و همکارانش [۲۳] عملکرد

8. Kiani
9. Mousavi
10. Lifeng Zhao
11. Kankekar
12. Tri octyl Amine
13. Enrichment of Strip Phase
14. Druskovic

1. Pickering Emulsion Liquid Membrane
2. Hongpu Jiao
3. Bisphenol A
4. Emulsion Liquid Membrane
5. Daas
6. Hamdaoui
7. Ng

مقایسه بازده استخراج پس از سه چرخه متوالی کاربرد، نشان داد تغییر معنی‌داری روی خواص ذرات مشاهده شده به وجود نمی‌آید [۳۳].

۲-۲ جداسازی رنگ‌ها

داس^{۱۱} و همدآویی^{۱۲}، استخراج کنگو قرمز (CR)^{۱۳} و رنگ مستقیم آنیونی دیسازو^{۱۴} را از محلول‌های آبی از طریق غشاء امولسیون مایع ELM و نیز پارامترهای عملیاتی مهم حاکم بر پایداری امولسیون و رفتار استخراج رنگ بررسی کردند. استخراج CR تحت تأثیر تعدادی از متغیرها، مانند غلظت ماده فعال سطحی، سرعت هم‌زدن، غلظت اسید در محلول خوراک و نسبت حجمی فاز داخلی به فاز آلی و امولسیون به محلول خوراک بود. تحت شرایط مطلوب، عملاً تمام مولکول‌های CR موجود در فاز خوراک در حضور نمک سدیم کلرید استخراج شد. در شرایط تجربی مطلوب، حذف کلی رنگ اسید آبی آنتراکوئونیك^{۱۵} پس از ۱۰ دقیقه حاصل شد. اثر غلظت کربنات سدیم به عنوان فاز داخلی دریافت‌کننده بر روی بازده عاری‌سازی از CR مورد بررسی قرار گرفت. بهترین غلظت کربنات سدیم در فاز داخلی که برای بازده بسیار بالای عاری‌سازی (>۹۹٪) و پایداری امولسیون انتخاب شد، ۰/۱ نرمال بود [۳۴].

۲-۳ جداسازی آنتی‌بیوتیک‌ها

محققان مطالعاتی را روی استخراج آنتی‌بیوتیک سفالکسین با استفاده از غشاء مایع امولسیون انجام دادند. جداسازی انتخابی سفالکسین از مخلوط ۷- آمینودیاستوکسی سفالسپورانیك اسید (ADCA-Y)^{۱۶} با سیستم غشاء مایع امولسیون فراهم شد. این مطالعه تجربی در مورد استخراج ناپیوسته^{۱۷} سفالکسین، اثرات ماده فعال سطحی، حامل و غلظت املاح، نسبت حجمی فازها، سرعت اختلاط و غلظت یون همراه در میزان استخراج را بررسی کردند. عامل فعال سطحی، حامل و رقیق‌کننده، به ترتیب، اسپن ۸۰، آلکوات^{۱۸} ۳۳۶ و ان-هپتان-نفت سفید^{۱۹} با نسبت (۱:۱) بودند.

۴- پیریدین^۱، لینگن^۲ و همکارانش [۲۸]، جداسازی و تصفیه روتنیم را با آمین نوع سه، تاگاشیرا^۳ و همکارانش [۲۹]، استخراج کمپلکس تیوسیاناتو^۴ از روتنیم با استفاده از یک ماده‌ی فعال سطحی، پال^۵ و همکارانش [۳۰]، استخراج اورانیم، زیرکونیم و روتنیم را با استفاده از سولفو کسید و تری بوتیل فسفات، و جاجل^۶ و همکارانش [۳۱] فرایند استخراج مایع-مایع را مطالعه کردند. همچنین بالسرزاک^۷ و ویرزیکوسکا^۸ [۳۲] استخراج روتنیم و پلاتین را از محلول هیدروکلریک اسید پس از تبدیل اولیه به کمپلکس قابل استخراج با قلع (II) کلرید مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها روش تحلیلی برای تشخیص روتنیم را بعد از کمپلکس کردن با کلرید قلع‌دار، مورد بحث قرار دادند. عملاً هیچ اطلاعاتی در مورد استخراج روتنیم هم‌زمان با غنی‌سازی آن با روش استخراج پیشرفته با نام فرایند غشاء امولسیونی مایع در متون منتشر شده، وجود ندارد. بنابراین، بهتر است عملیات غشاء مایع امولسیونی در غنی‌سازی محلول رقیق آبی از عنصر روتنیم برای کمک به فرایند بازیابی روتنیم مطالعه شود.

در پژوهشی دیگر، لین^۹ و همکارانش، یک غشاء مایع پیکرینگ امولسیونی تثبیت شده توسط نانوذرات با روکش اسید اولئیک را تهیه کردند و برای استخراج ترکیب فنولی از فاضلاب به کار بردند. در مقایسه با غشاء مایع امولسیونی سنتی، غشاء مایع پیکرینگ امولسیونی تثبیت شده با نانوذرات به راحتی می‌تواند پس از اتمام فرایند استخراج، به کمک میدان مغناطیسی شکسته شود، که به خوبی می‌تواند کاربرد مجدد فاز روغن را بهبود بخشد و مصرف انرژی عملیات ELM را کاهش دهد. در عمل، غشاء مایع پیکرینگ امولسیونی شامل ۳-ان-بوتیل فسفات^{۱۰} به عنوان یک حامل، روغن ذرت به عنوان غشاء مایع، و سدیم هیدروکسید به عنوان عامل تهی‌سازی به‌شمار می‌آید. پایداری پیکرینگ امولسیون تحت سرعت‌های مختلف همگن‌سازی و روش‌های پایداری مرکز گریز بررسی شد. کاربرد مجدد از عامل امولسیون‌ساز و فاز روغن با

11. Daas
12. Hamdaou
13. Congo Red
14. Disazo
15. Anthraquinonic 25
16. 7-aminodeacetoxy Cephalosporanic Acid
17. Batch
18. Aliquat-336
19. N heptane-Kerosene

1. 4-pyridone
2. Lingen
3. Tagashira
4. Thiocyanato
5. Pal
6. Jagdale
7. Balcerzak
8. Wyrzykowska
9. Lin
10. 3-n-butyl Phosphate

رامسدن^۵ و اولین امولسیون تثبیت شده پیشنهادی، به عنوان پیکرینگ امولسیون، در اوایل قرن بیستم معرفی شدند [۶۴]. ذرات جامد برگشتناپذیر جذب شده در رابط آب-روغن یا موجود در فاز پیوسته، می‌تواند مانعی فضایی بین قطرات امولسیون به وجود آورد و از برخورد و ادغام قطرات جلوگیری کند [۶۵-۶۸]. پیکرینگ امولسیون‌های مغناطیسی که با استفاده از ذرات آهنی پایدار شده‌اند، یکی از این نوع سیستم‌ها هستند [۷۲-۷۳] و ۶۹ و ۱۵ و ۱۳. همچنین ژآوین لین^۶ و همکارانش [۷۳] برای اولین بار، یک سیستم غشاء مایع پیکرینگ امولسیونی W/O/W^۷ را گزارش کردند که در عمل ۴- متوکسی فنول را به عنوان نمونه استخراجی در این گزارش اختیار کرده بودند و بازده استخراج آن بیش از ۸۶ درصد بود، که با استفاده از سطح اصلاح شده نانوذرات به عنوان عامل امولسیون‌ساز حاصل شد. نانوذرات طلا (AuNPs)^۸، پایدارترین نانو ذرات فلزی به‌شمار می‌آیند. تیان^۹ و همکارانش نشان دادند که یک امولسیون پایدار می‌تواند با پخش آبی AuNPs تثبیت شده با سیترات و محلول تولوئن از تیول منتهی به PS-SH^{۱۰} به‌دست آید [۷۴].

ذرات دورو، ذرات کلونیدی‌اند که از دو طرف متفاوت از نظر شیمی و قطبیت برخوردارند. اگر یک طرف آب‌گریز و طرف دیگر آب‌دوست باشد، ذرات دورو آمفیفیلک^{۱۱} نامیده می‌شوند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای ذرات دورو، استفاده از آن‌ها به عنوان عوامل فعال سطحی جامد برای پایداری امولسیون و فوم است [۷۵]. بینکس^{۱۲} و همکارانش یک مطالعه نظری در مورد جذب ذرات جامد و ذرات دورو در فصل مشترک آب-روغن انجام دادند. آن‌ها جذب دو نوع ذره کروی در فصل مشترک آب و روغن را مورد نظر قرار دادند. نوع اول یک سطح همگن با ترشوندگی یکنواخت داشت. نوع دوم، به اصطلاح ذرات دورو، از دو منطقه سطحی با ترشوندگی متفاوت برخوردارند. ذرات همگن دارای سطح بسیار فعال‌اند، در حالی که ذرات دورو هم فعال و هم آمفیفیلک‌اند. آن‌ها چگونگی تنظیم شدن ترشوندگی ذرات با تغییر هریک از مناطق سطوح نسبی یا

تحت شرایط آزمایشگاهی بهینه‌سازی شده و با حفظ گرادیان pH مناسب در خوراک و فاز دریافت‌کننده آبی، انتقال تسهیل شد و تحقق یافت [۳۵].

ساهو^۱ و همکاران نیز، استخراج سفالوسپورین-C (CPC)^۲، از مایع رقیق تخمیر سفالوسپوریوم آکرمونیوم^۳، در یک غشاء مایع توده‌ای^۴ و همچنین در یک سیستم غشاء مایع امولسیونی را مطالعه کردند. آلایکوات^{۳۳۶} به عنوان عامل استخراج‌کننده برای تسهیل انتقال سفالوسپورین-C در سازکار تبادل یونی مایع-مایع، به کار گرفته شد. با بهره‌گیری از رقیق‌کننده‌های n-هپتان و نفت سفید، اسپن ۸۰ به عنوان ماده فعال سطحی در فاز غشاء، امولسیون آب در روغن تهیه شد، اما پایداری آن کم بود. با این حال، با استفاده از مخلوط ۱:۱ از n-هپتان و نفت سفید، امولسیون پایدار (به مدت ۱۲ ساعت) حاصل شد. سایر پارامترهای غشاء بهینه‌سازی شدند. نتیجه این بود که سیستم غشاء مایع امولسیونی، مقاومت انتقال جرم در لایه مرزی آبی خارجی، مقاومت نفوذ در قطره امولسیون و همچنین تعادل واکنش در هر رابط را در نظر می‌گیرد [۵۲].

۲. انواع عوامل امولسیون‌ساز

طبق بررسی‌ها، به نظر می‌رسد سطح مورد نظری از پایداری امولسیون خیلی مهم است تا بتوان در مقیاس صنعتی بر موانع عملیات ELM غلبه کرد. در این راستا، بهره‌گیری از عوامل امولسیون‌ساز مناسب می‌تواند بسیار مؤثر باشد. به خوبی مشخص شده است که انواع مختلف ذرات جامد می‌توانند به عنوان عوامل امولسیون‌ساز عمل کنند. ذرات معدنی مانند سیلیس [۳۶ و ۳۷]، فلزات [۴۰-۴۸]، نیمرساناها [۴۱ و ۴۲]، خاک رس [۴۳] و یا سرامیک‌ها [۴۴ و ۴۵]؛ ذرات آلی مانند ذرات بیونانو شامل ویروس‌ها [۴۶] و پروتئین‌ها [۴۷-۴۹]؛ ذرات لاتکس [۵۰-۵۷]، ذرات میکروژل [۵۸-۶۱] و میسل [۶۲] به عنوان عامل امولسیون‌ساز ذرات مؤثر استفاده شده‌اند. همچنین پلی‌دوپامین، یک تقلید از پروتئین چسب صدف، به عنوان یک ماده پوشش بدون پیش آماده‌سازی سطحی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶۳].

5. Ramsden
6. Zhaoyun Lin
7. Water in Oil in Water
8. Aurum Nanoparticles
9. Tian
10. Thiol-Terminated PS
11. Amphiphilic
12. Binks

1. Sahoo
2. Cephalosporin-C
3. Cephalosporium Acremonium
4. Bulk Liquid Membrane

تخریب پیشنهاد می‌کند که زمان تابش نور برای زدودن کامل رنگ کافی نیست و زمان طولانی تابش، باید با توجه به زدودن کامل رنگ تأمین شود. روی هم رفته، بنابر نتایج مطالعات، محلول‌های مبتنی بر سیستم‌های فوتوکاتالیستی بهبود یافته با SA-TiO₂ رنگ‌زدایی شده و اندکی DR ۸۰ نیز تخریب می‌شود. از این رو، سیستم‌های پایدار و اصلی فوتوکاتالیستی مبتنی بر PE برای تصفیه فاضلاب رها شده از صنایع منسوجات، مناسب خواهد بود [۷۷].

ساری^۸ و همکارانش، ته‌نشینی غیرحلال^۹ محلول نشاسته را برای تولید نانوذراتی که در پیکرینگ امولسیون‌ها به کار می‌روند، بررسی کردند. ماده به کار رفته، ذرت مومی، اصلاح شده با ۳٪ اوکتیل سوکسینیک انیدرید^{۱۰} OSA بود. روش‌های مختلف ته‌نشینی غیرحلال بررسی شدند و معلوم شد که روشی بر اساس هم‌زدن مستقیم با یک محلول نشاسته ۸٪ و اتانول (با نسبت ۱:۱) ذرات کوچک‌تری ایجاد می‌کند. اندازه ذرات با استفاده از AFM^{۱۱} و AF4^{۱۲} اندازه‌گیری و مشخص شد که در محدوده ۱۰۰ nm تا ۲۰۰ nm هستند؛ هرچند، ذرات بزرگ‌تر و توده‌ای از نانوذرات نیز مشاهده شد. امولسیون تولید شده با استفاده از نانوذرات نشاسته‌ای ته‌نشین شده، دارای اندازه قطره بین ۰/۵ الی ۴۵ میکرومتر بودند، در حالی که اندازه امولسیون‌های تولید شده با دانه‌های ریز ذرت مومی، اندازه ۱۰ μm تا ۱۰۰ μm بود. کاهش اندازه به افزایش پایداری در برابر خامه‌ای شدن^{۱۳}، کمک می‌کند. مقدار نشاسته به کار رفته برای پایداری امولسیون می‌تواند کاهش یابد.

ته‌نشینی نانوذرات نشاسته به واسطه بهینه‌سازی روش اصلی با موفقیت انجام شد. فرایند شناخته شده در این روش، انحلال نشاسته با بهره‌گیری از اتوکلاو^{۱۴} یک محلول آبی در ۱۴۰°C به مدت ۲۰ دقیقه، با عبور جریان سریع گاز نیتروژن از طریق ته‌نشینی اتانول بود. غلظت بهینه‌ی نشاسته ۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بود. اتانول به‌طور مستقیم به نشاسته حل شده افزوده شد تا ته‌نشینی غیرحلال، با نسبت اتانول:نشاسته معادل نسبت ۱:۱ به‌دست آید. این عمل منجر به تشکیل نانوذرات با اندازه بین ۱۰ nm تا ۱ μm

ترشوندگی مختلف دو منطقه سطحی ذرات را نشان دادند که بر قدرت جذب ذرات تأثیر می‌گذارد. افزایش آمفی‌فیلیکی ذرات، حداکثر با افزایش سه برابری در فعالیت سطحی، برای زوایای تماس در حدود ۹۰° است. برخلاف ذرات دارای سطح همگن، ذرات دورو برای زوایای تماس ۰° یا ۱۸۰°، به شدت فعال سطحی باقی می‌مانند [۷۶].

۴. جداسازی با غشاء مایع پیکرینگ امولسیون (PELM)^۱

اصلاح سطحی تیتانیم دی‌اکسید (TiO₂) با سالیسیلیک اسید (SA)^۲ برای تولید یک پیکرینگ امولسیون مؤثر سیستم فوتوکاتالیستی (PE)^۳ انجام گرفت. PE با ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از تیتانیم اکسید و SA-TiO₂ با استفاده از سیکلوهاگزان و محلول آبی سنتزی ماده قرمز ۸۰^۴ (۱:۴/۰)، به ترتیب، به عنوان فازهای روغن و آب پایدار شد. فعالیت فوتوکاتالیستی TiO₂ پراکنده شده در محلول، با سیستم فوتوکاتالیستی PE برای تخریب DR ۸۰^۵ مقایسه شد. در اغلب سیستم‌های فوتوکاتالیستی مبتنی بر PE، ۱۰۰٪ رنگ حذفی از DR ۸۰ در مدت زمان ۱۵ تا ۶۰ دقیقه مشاهده شد، در حالی که با استفاده از ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از TiO₂ پراکنده شده در محلول، بعد از ۱۲۰ دقیقه، به ترتیب، ۷۶٪ و ۱۰۰٪ رنگ حذفی به‌دست آمد. سرعت‌های واکنش تخمین زده شده برای سیستم فوتوکاتالیستی PE از طریق مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلوود^۶، بیش از دو برابر محلول‌های حاوی TiO₂ به‌دست آمد. با این حال، اضافه کردن روغن مجاز، برعکس، فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد و کم‌ترین درصد تخریب DR ۸۰ با استفاده از ۰/۵ یا ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر TiO₂ به‌دست آمد. نتایج نشان داد که یک PE اصلی با SA-TiO₂ با موفقیت تثبیت شد و تخریب فوتوکاتالیستی افزایشی رنگ آزو^۷ با یک روش مؤثر و جدید حاصل شد. نتایج به وضوح نشان دادند که تخریب نوری DR ۸۰ توسط SA-TiO₂ خیلی بهتر از TiO₂، هم در حالت پراکنده در محلول و هم سیستم‌های فوتوکاتالیستی مبتنی بر PE استوار بود. مطالعه

8. Saari

9. Non-Solvent Precipitation

10. Octenyl Succinic Anhydride

11. Atomic Force Microscopy

12. Asymmetric Flow Field Flow Fractionation (AFFFF)

13. Creaming

14. Autoclaving

1. Pickering Emulsion Liquid Membrane

2. Salicylic Acid

3. Pickering Emulsion

4. Red 80

5. Direct red 80

6. Langmuir-Hinshelwood

7. Azo Dye

وسیعی از عملکردها را پوشش می‌دهند، مانند زیست‌حسگرها، سامانه‌های دارورسانی، ایمنی درمانی [۸۸-۸۵]، منسوجات پس زننده آب^۶ [۸۹]، بالابر فوتونی در مقیاس میکرونی^۷ [۹۰] یا نانوذراتی که از طریق یک میدان مغناطیسی یا الکتریکی خارجی، ردیف می‌شوند [۹۸-۹۱]. در سال‌های اخیر، علاقه زیادی به طراحی و سنتز JPs و خودآرایی و خواص فیزیکی آن‌ها پدید آمده است [۱۰-۹۹ و ۶۵]. یکی از کاربردهای سحرآمیز ذرات جامد در پایدارسازی مخلوط‌های چندفازی سیال مثل امولسیون‌ها و حباب‌هاست، زیرا نسبت به رقیب همگن‌شان، بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند [۱۱۰-۱۰۷ و ۱۰۳ و ۷۶].

گلaser^۸ و همکارانش، نخستین پژوهشگرانی بودند که به اندازه‌گیری فعالیت سطحی ذرات جامد (مرکب از طلا و یک نیمه آهن اکسید) در سطح مشترک مایع-مایع (آب-هگزان) با بهره‌گیری از کشش‌سنجی مایع آویخته [۱۰۶] پرداختند. گاساگراند^۹ و همکارانش [۱۰۳] اولین آزمایشها را روی رفتار ذرات جامد در سطح مشترک آب-روغن انجام دادند، اما آنان آزمایش‌هایشان را فقط بر موقعیت ذرات در سطح مشترک، متمرکز کردند. اخیراً، روهلند^{۱۰} و همکارانش [۱۰۹] نخستین مطالعات را بر رفتار خودآرایی استوانه‌های دورویه^{۱۱} در فصل مشترک مایع-مایع با بهره‌گیری از روش مایع آویخته و تصویربرداری میکروسکوپی انجام دادند. کومار^{۱۲} و همکارانش [۱۰۴] خواص ذرات جامد دوگانه دوست در سطوح مشترک سیال و پیشرفت‌های اخیر در استفاده از این ذرات به عنوان مواد فعال سطحی کلوئیدی برای پایداری مخلوط‌های چندفازی مانند امولسیون‌ها را گزارش کردند.

در مطالعه‌ای دیگر، ساختار و ریخت‌شناسی دانه‌های نشاسته تهیه شده از ذرت مومی بدون شاخه جانبی و نشاسته‌های سیب‌زمینی مومی، بررسی شد. نشاسته سیب‌زمینی مومی بدون شاخه جانبی، به تشکیل بلورهای نوع-B با زنجیره‌های جانبی بلندتر (میانگین طول زنجیره ۲۶/۱۴) گرایش دارد، در حالی که تحت شرایط یکسان، انباشته‌های چندریختی نوع-A از ذرت مومی بدون

می‌شود؛ اما توده‌های بزرگ‌تر، بخصوص پس از تصفیه آب‌گریز با اوکتیل سوکسینیک انیدرید، تشکیل شدند. ذرات نشاسته تشکیل شده کروی بودند. اضافه کردن ماده فعال سطحی قادر به محدود کردن رشد توده‌های ذرات نبود. این نانوذرات سپس برای تولید امولسیون‌هایی با اندازه قطره امولسیون در حدود $10 \mu\text{m}$ تا $30 \mu\text{m}$ در مقدار نسبتاً کم ۱ میلی گرم نشاسته به ازای هر میلی لیتر روغن، به کار رفتند [۷۸].

در پژوهشی دیگر، با بهره‌گیری از روش نانوسازی شده، ذرات کورکومین^۱ آمورف یا بی‌شکل در ابعاد نانو، برای کاربرد به عنوان ذرات پیکرینگ، ساخته شدند. پس از نانوسازی، ذرات کورکومین بلوری طبیعی، به ذرات بی‌ریخت در ابعاد نانو در حدود تقریباً 220 nm تبدیل شدند. ماهیت بی‌ریخت ذرات، از کاهش نقطه ذوب از $177 \pm 3^\circ\text{C}$ (کورکومین طبیعی) تا $146 \pm 3^\circ\text{C}$ (کورکومین نانوسازی شده) و از آنتالپی $27 \pm 2 \text{ J/g}$ تا $3/5 \pm 1 \text{ J/g}$ آشکار بود. مطالعات تنش سطحی (IFT)^۲، کاهش در IFT در فصل مشترک O/W از تقریباً 15 (mN/m) تا 27 (mN/m) در حضور ذرات کورکومین بی‌ریخت در فاز آب، در مقایسه با ذرات کورکومین بلوری را نشان داد. اندازه اولیه قطره امولسیون O/W پایدار شده با کورکومین، تقریباً معادل $1/2$ میکرومتر است و در دمای 4°C ، تا ۳۰ روز پایدار است. امولسیون‌های ساده روغن در آب پایدار شده با نانوذرات کورکومین می‌توانند در محصولات خوراکی اسیدی مانند مایونز و نوشابه‌ها به کار روند [۷۹].

پس از این که ژنوس^۳، در سال ۱۹۹۲ ذرات دورویه (JP)^۴ را اختراع کرد، تلاش پیوسته‌ای در این زمینه صورت گرفته است. فعالیت سطحی ذرات دورویه در فصل مشترک سیال-سیال می‌تواند به طور تجربی با استفاده از دو روش مختلف شامل موازنه کلاسیک لانگمویر یا کشش‌سنجی قطره آویزان^۵ تعیین شود [۸۰]. ذرات دورویه کلوئیدهای ناهمسانگرد با دو حوزه فضایی از خواص فیزیکوشیمیایی مختلف هستند [۸۱]. تقابل بین حوزه‌های فضایی می‌تواند خودآرایی خود به خودی به نانوذرات القا کند و پاسخگوی تحریک خارجی مانند میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی، pH یا گرادیان دما [۸۴-۸۲] باشد. بسته به ماهیت خاص نانوذرات دورویه، گستره

6. Water-Repellent Textile
7. Photonic Micro-Scale Elevator
8. Glaser
9. Gasagrande
10. Ruhland
11. Janus Cylinders
12. Kumar

1. Curcumin
2. Inter Ferential Therapy
3. Gennus
4. Janus Particle
5. Pendant Drop Tensiometry

$W_1/O/W_2$ یکی از روش‌های برای کپسولی کردن میکرو مواد مغذی در غذاها، پیشنهاد می‌کند [۱۱۲].

توسعه پایدارکننده‌های پیکرینگ درجه غذایی، اخیراً توجه رو به رشد شتابانی را در زمینه دانش غذا به خود جلب کرده است. این کار، یک فرایند غیر حرارتی جدیدی را برای ساختن نانوذرات پروتئین سیوس منزوی شده (SPI) به عنوان پایدارکننده‌های پیکرینگ مؤثر، گزارش می‌دهد. این نانوذرات با تجمع القایی Ca^{+2} و پیوندهای عرضی ثانویه با گلوآلدهید (GAD) تشکیل شدند. در غلظت 0.2 (w/v) پروتئین، افزایش غلظت Ca^{+2} (از 0.5 تا 7.5 میلی‌مولار) منجر به افزایش تدریجی کدورت و اندازه ذره ($130-60$ نانومتر) شده و به تشکیل ذرات در ابعاد نانو می‌انجامد. مشخصات نانوذرات SPI القایی با Ca^{+2} ، مجدداً با غلظت‌های مختلف GAD (معادل $20-0\%$ درصد) اصلاح شد و از نظر اندازه‌ی ذرات، بار و آب‌گریزی سطح، یکپارچگی داخلی، عملکرد امولسیون‌سازی و تراکم فصل مشترک^۷ و نیز پایداری امولسیون، بررسی شد. نتایج نشان داد که برقراری پیوندهای عرضی با افزایش غلظت GAD به ذرات با اندازه‌های بزرگ‌تر، آب‌گریزی کم‌تر سطح و بار سطحی زیاد، یکپارچگی داخلی قوی‌تر، عملکرد امولسیون‌سازی پایین‌تر و پایداری امولسیون بالاتر در مقابل انعقاد منجر می‌شود. امولسیون‌های پایدارشده با این نانوذرات تولید شده، نقش انعقادی محدود شده‌ای را ایفا کردند که یک پوشش سطحی خیلی پایین‌تری داشتند. نتایج پژوهش نشان داد که، نانوذرات SPI تولید شده می‌توانند به عنوان پایدارکننده‌های مؤثر پیکرینگ عمل کنند [۱۱۳].

پایداری ذوب-انجماد پیکرینگ امولسیون‌های پایدارشده با نانوذرات از پروتئین سیوس منزوی و حرارت داده شده (SPI) و پروتئین پنیر (WP)^۸ بررسی شد و با آنها که با SPI (یا WP) حرارت نشده و پایدار شده با سدیم کیسینات (NaCN)^۹ بودند، مقایسه شد. پایداری امولسیون، از نظر انعقاد و لختگی و شاخص خامه‌ای شدن، به‌خوبی با دستگاه آنالیز حرارتی روبشی (DSC)^{۱۱} ارزیابی شد. امولسیون‌ها، الگوهای مختلف از پایداری ذوب-انجماد، بسته به نوع پروتئین‌های استفاده شده، نسبت به آن‌ها که توسط همتای

شاخه جانبی، تولید شدند. دانه‌ها^۱، توزیع باریک‌تر اندازه ذرات (d_{32} تقریباً $3/7$ میکرومتر)، دمای تفکیک بالاتر ($120-80^\circ\text{C}$) و بلورینگی (80% یا 90%) در مقایسه با نشاسته طبیعی داشتند. دانه‌های کامل پس از اصلاح با اکتینیل سوکسینیک انیدرید OSA می‌توانند به عنوان یک عامل امولسیون‌ساز ذره خوراکی به کار روند. امولسیون ساخته شده با 2% وزنی گوی‌های نشاسته اکتینیل سوکسینیک به عنوان عامل امولسیون‌ساز، بعد از مدت زمان بیش از 2 ماه کاملاً پایدار بودند و پیکرینگ امولسیون‌های آن، اثر محافظتی بر پایداری قطرات روغن ایفا می‌کنند. دانه‌های OS، یک اثر محافظتی روی پایداری کپسول‌ها در مقایسه با روغن توده نشان می‌دهند و سرعت اکسایش لیپید را کند می‌کنند [۱۱۱].

لاکتوباسیلوس دلبروسکی^۲ کشت داده شده در MRS و جداسازی شده در فاز لگاریتمی رشد، از طریق فاز داخلی آبی امولسیون $W_1/O/W_2$ (آب در روغن در آب) پایدار شده با ذراتی از بتاسیکلودکسترین ($\beta\text{-CD}$)^۳ به قطر متوسط $3/6 \mu\text{m}$ d_{32} بدام انداخته شد و نتایج با امولسیون‌های دوتایی مشابه با تووین 80^4 به عنوان عامل امولسیون‌ساز ثانویه مقایسه شد. پایداری امولسیون‌های تهیه شده در محتواهای مختلف امولسیون اولیه و غلظت‌های عامل امولسیون‌ساز بررسی شد. گرچه امولسیون‌های دوتایی پایدار شده با تووین 80 ، پایداری طولانی مدت بهتری داشتند، اما بقای بالای سلول‌ها با استفاده از $\beta\text{-CD}$ ایجاب کرد که ذرات جامد تشکیل شده، می‌توانند پروبیوتیک‌های فعال کافی برای کاربرد بالقوه در صنایع غذایی تولید کنند. امولسیون‌های دوتایی پایدارشده $\beta\text{-CD}$ می‌توانند یک حامل کارآمد برای امولسیون‌های لیپیدی با فرمولهای غذایی باشند. با این حال، استفاده از $\beta\text{-CD}$ برای کاربردهای صنایع غذایی به دلیل قوانین شماری از کشورها، خیلی محدود است. ریزکپسولی کردن در امولسیون‌های دوتایی، بقای ال.دلبروسکی^۵ را بخوبی بهبود بخشید و برعکس، طرز کار باکتریایی را برای کارکرد خواص اصلی، تحت تأثیر قرار نداد. تحقیقات زیادی مورد نیاز است تا تأثیر نیروهای برهم‌کنش قطرات امولسیون درونی اولیه بر اندازه عوامل زیست محیطی مانند دما، pH، و قدرت یونی بر پایداری امولسیون، مشخص شود. کاربرد امولسیون‌های چندگانه

6. Soy protein Isolate
7. Glutaraldehyde (GAD)
8. Interfacial Packing
9. Whey Protein
10. Sodium Kysynat
11. Differential Scanning Calorimetry

1. Spherulites
2. Lactobacillus Dellbrueckii
3. β -cyclodextrin
4. Tween-80
5. L.delbrueckii

شده با $70\% \text{SiOH}$ ، در یک روغن گیاهی بزرگتر از 90 درجه بودند و امولسیون‌های S/V شکل گرفتند. وقتی سطوح شیشه‌ای ذرات سیلیکای پوشش داده شده با $20\% \text{SiOH}$ استفاده شدند، زاویه تماس کمتر از 90 درجه بود و امولسیون‌های V/S به دست آمدند [۱۱۵].

۵. نتیجه‌گیری کلی

پیکرینگ امولسیون‌ها مزایای بسیاری شامل پایداری زیاد، سمیت پایین و تنوع ذرات در دسترس نسبت به امولسیون‌های کلاسیکی دارند که با مواد فعال سطحی پایدار می‌شوند. پیکرینگ امولسیون‌های جدید و مواد مرتبط به عنوان ذرات پایدارکننده پیوسته در حال گسترش‌اند، مانند امولسیون‌های پایدار شده با ذرات کروی و غیرکروی، ذرات خوراکی، ذرات دورویه، ذرات در ابعاد نانو و غیره. با این حال، بسیاری از این مطالعات، هنوز در مرحله تحقیق آزمایشگاهی و آزمایشها در مقیاس کوچک‌اند. علاوه بر این که مطالعات کمی در مرحله ارزیابی در شرایط آزمایشگاهی‌اند، کنترل پایداری پیکرینگ امولسیون‌ها، دشوارتر از امولسیون‌های پایدار شده با ماده فعال سطحی است، زیرا عوامل زیادی از جمله غلظت ذرات، اندازه ذرات، شکل ذرات، خواص سطحی آن‌ها و دیگر عوامل در پایداری پیکرینگ امولسیون تأثیرگذارند. درک صحیح و سپس کنترل سازمان منحصر به فرد انباشت ذرات در رابط مایع-مایع، امکان ساخت مواد نانو ساختار کاربردی با سلسله مراتبی، مانند غشاء تهیه شده با نانوذرات را ارائه می‌دهد. عامل‌دار کردن شیمیایی ذرات می‌تواند فرصت‌های بیشتری برای کاربردشان در برنامه‌های مختلف فراهم آورد. انتظار می‌رود پیکرینگ امولسیون‌ها در داروسازی، کاتالیست‌ها، مواد آرایشی و بهداشتی، سیستم‌های دارورسانی موضعی و خوراکی، زیست پزشکی و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مفید واقع شوند.

مراجع

- [1] Yaqoob Khan, A., Talegaonkar, S., Iqbal, Z., Jalees Ahmed, F., Krishan Khar, R., "Multiple emulsions: an overview". *Current Drug Delivery*, 3(4), 429-443, (2006).
- [2] Wu, J., Ma G. H., "Recent studies of Pickering emulsions: Particles make the difference". *Small*, 12(34), 4633-4648, (2016).

4. Silicon Oil in Vegetable Oil

حرارت ندیده پایدار شده بودند، پایداری ذوب-انجماد بیشتری را در مقابل انجماد و خامه‌ای شدن، بروز دادند. پایداری ذوب-انجماد در مقابل خامه‌ای شدن در امولسیون SPI حرارت داده شده، بهتر از امولسیون پایدار شده با NaCN بود. امولسیون‌های پایدار شده با SPI یا WP ، حرارت ندیده یا حرارت دیده، پایداری ذوب-انجماد ضعیف‌تری را در مقابل لختگی بروز دادند. تفاوت در پایداری ذوب-انجماد بین امولسیون‌های مختلف می‌تواند در شرایط مختلف پارامترهای فیزیکوشیمیایی پروتئین‌ها یا ذرات پروتئینی، به خوبی با میکروساختار آن‌ها شرح داده شود. پایداری ذوب-انجماد افزایشی امولسیون‌ها توسط SPI یا WP حرارت داده شده، به نظر می‌رسد به دلیل پایداری فضایی پیکرینگ و ساختار شبکه ژلاتینی شکل باشد. نتایج به دست آمده برای ساخت پیکرینگ امولسیون‌های پایدار شده با ذرات پروتئین و عملیات آن‌ها در فرمول‌بندی‌های غذایی، دارای اهمیت زیادی خواهد بود [۱۱۴].

پایداری امولسیون‌های روغن گیاهی در 100°C روغن سیلیکون در روغن گیاهی V/S برای رسوب و انجماد مطالعه شده است. امولسیون‌های شامل دو نوع ذرات سیلیکا با محتوای سیلانی سطحی مختلف، 20% و 70% سیلیسیم‌هیدروکسید SiOH ، برای پایداری، به ترتیب، 100°C روغن سیلیکون در روغن گیاهی V/S ، در سیستم‌های شامل نسبت‌های مساوی از روغن‌ها، ترجیح داده می‌شود [۱۱۵]. به دلیل این واقعیت که ذرات ترجیح می‌دهند دو نوع امولسیون مختلف را برای سیستم‌های شامل روغن، پایدار کنند [۱۱۶-۱۱۸]، این عمل ممکن است. ذرات سیلیکا با 20% از SiOH برای پایداری قطرات روغن گیاهی فاز داخلی به کار رفتند، ضمن این که ذرات سیلیکا با 70% از SiOH برای پایداری قطرات روغن سیلیکون به کار رفتند. همچنین، پایداری سینتیکی امولسیون‌ها با توجه به غلظت ذرات سیلیکا $70\% \text{SiOH}$ به عنوان پایدارکننده قطرات روغن سیلیکون، مطالعه شد. امولسیون‌های دوتایی در برابر انجماد کاملاً پایدار بودند، اما نسبت به رسوب ناشی از گرانندگی در غلظت‌های نسبتاً پایین ذرات سیلیکای $70\% \text{SiOH}$ حساس بودند. با این وجود، رسوب به طور چشمگیری در غلظت‌های نسبتاً بالا (2% وزنی) سرکوب شده بود. زوایای تماس قطرات روغن سیلیکون 100°C روی سطح شیشه‌ای ذرات سیلیکای پوشش داده

1. Vegetable Oil in Silicon Oil in Vegetable Oil
2. Silicium Hydroxide
3. Vegetable Oil in Dilicon Oil

- [3] Destribats, M., Gineste S. P., Laurichesse E., Tanner H., Leal-Calderon F., Héroguez V. r., Schmitt V. R., "Pickering emulsions: what are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties?". *Langmuir*, 30(31), 9313-9326, (2014).
- [4] Chiha, M., Hamdaoui O., Ahmedchekkat F., Pétrier C., "Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process". *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2), 318-325, (2010).
- [5] Cahn, R., Li N., "Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique". *Separation Science*, 9(6), 505-519, (1974).
- [6] Gu, Z., Ho, W. W., Li, N. N., Design considerations, in *Membrane Handbook*. Springer. p.656-700, (1992).
- [7] Ahmad, A., Kusumastuti, A., Derek, C., Ooi, B., "Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization". *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 870-882, (2011).
- [8] Larson-Smith, K., Pozzo, D. C., "Pickering emulsions stabilized by nanoparticle surfactants". *Langmuir*, 28(32), 11725-11732, (2012).
- [9] Lam, S., Velikov, K. P., Velev, O. D., "Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5), 490-500, (2014).
- [10] Binks, B. P., Whitby, C. P., "Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253(1), 105-115, (2005).
- [11] Melle, S., Lask, M., Fuller, G. G., "Pickering emulsions with controllable stability". *Langmuir*, 21(6), 2158-2162, (2005).
- [12] Zhou, J., Qiao, X., Binks, B. P., Sun, K., Bai, M., Li, Y., Liu, Y., "Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe₃O₄ nanoparticles". *Langmuir*, 27(7), 3308-3316, (2011).
- [13] Zhou, J., Wang, L., Qiao, X., Binks, B. P., Sun, K., "Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe₃O₄ nanoparticles". *Journal of Colloid and Interface Science*, 367(1), 213-224, (2012).
- [14] Ingram, D. R., Kotsmar, C., Yoon, K. Y., Shao, S., Huh, C., Bryant, S. L., Milner T. E., Johnston K. P., "Superparamagnetic nanoclusters coated with oleic acid bilayers for stabilization of emulsions of water and oil at low concentration". *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 225-232, (2010).
- [15] Lan, Q., Liu, C., Yang, F., Liu, S., Xu, J., Sun, D., "Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions". *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 260-269, (2007).
- [16] Chen, T., Colver, P. J., Bon, S. A., "Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂- Stabilized Pickering Emulsion Polymerization". *Advanced Materials*, 19(17), 2286-2289, (2007).
- [17] Chen, W., Liu, X., Liu, Y., Kim, H. -I., "Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization". *Colloid and Polymer Science*, 288(14-15), 1393-1399, (2010).
- [18] Brown, P., Bushmelev, A., Butts, C. P., Cheng, J., Eastoe, J., Grillo, I., Heenan, R. K., Schmidt, A. M., "Magnetic control over liquid surface properties with responsive surfactants". *Angewandte Chemie International Edition*, 51(10), 2414-2416, (2012).
- [19] Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M., Ngeh, L. N., "Oil spill remediation using magnetic particles: an experiment in environmental technology". *J. Chem. Educ*, 74(12), 1446, (1997).
- [20] Liu, J., Yin, D., Zhang, S., Liu H., Zhang, Q., "Synthesis of polymeric core/shell microspheres with spherical virus-like surface morphology by Pickering emulsion". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 466 174-180, (2015).
- [21] Jiao, H., Peng, W., Zhao, J., Xu, C., "Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology". *Desalination*, 313 36-43, (2013).
- [22] Dâas, A., Hamdaoui, O., "Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane". *Journal of Membrane Science*, 348(1), 360-368, (2010).
- [23] Ng, Y. S., Jayakumar, N. S., Hashim, M. A., "Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal". *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 255-260, (2010).
- [24] Kiani, S., Mousavi, S. M., "Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process". *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 373-377, (2013).
- [25] Zhao, L., Fei, D., Dang, Y., Zhou, X., Xiao, J., "Studies on the extraction of chromium (III) by emulsion liquid membrane". *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 130-135, (2010).
- [26] Kankekar, P. S., Wagh, S. J., Mahajani, V. V., "Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(4), 441-448, (2010).
- [27] Drušković, V., Vojković, V., AntoniĆ, T., "Extraction of ruthenium and its separation from rhodium and palladium with 4-pyridone derivatives". *Croatia chemica acta*, 78(4), 617-626, (2005).
- [28] Lingen, J., Shiyang, L., Guangcheng, L., Jingxuan, S.,

- Manchang, R., "A study of the separation and refining of Ru from a mixture of platinum metals with a tertiary amine". *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 7(4), 613-624, (1989).
- [29] Tagashira, S., Murakami, Y., Nishiyama, M., Harada, N., Sasaki, Y., "Surfactant extraction and determination of ruthenium (III) as a thiocyanato complex". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(11), 3195-3199, (1996).
- [30] Pai, S., Shukla, R. J., Subramanian, M., "Extraction behaviour of uranium, zirconium and ruthenium with gamma-irradiated sulfoxides and tri-n-butyl phosphate". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 74(1-2), 31-38, (1982).
- [31] Jagdale, M., Desai, B., Shinde, V., "Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of palladium (II) and ruthenium (III) with isonitrosoethylbenzoylacetate". *Microchimica Acta*, 73(5-6), 353-360, (1980).
- [32] Balcerzak, M., Wyrzykowska, E., "Extraction preconcentration of platinum and ruthenium using high molecular weight amines prior to simultaneous determination by derivative spectrophotometry". *Analisis*, 27(10), 829-834, (1999).
- [33] Lin, Z., Zhang, Z., Li, Y., Deng, Y., "Recyclable magnetic-Pickering emulsion liquid membrane for extracting phenol compounds from wastewater". *Journal of Materials Science*, 51(13), 6370-6378, (2016).
- [34] Dâas, A., Hamdaoui, O., "Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane". *Journal of hazardous materials*, 178(1), 973-981, (2010).
- [35] Sahoo, G., Dutta, N., "Studies on emulsion liquid membrane extraction of cephalixin". *Journal of Membrane Science*, 145(1), 15-26, (1998).
- [36] Binks, B. P., Lumsdon, S. O., "Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(12), 3007-3016, (1999).
- [37] Binks, B., Lumsdon, S., "Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica". *Langmuir*, 16(6), 2539-2547, (2000).
- [38] Duan, H., Wang, D., Kurth, D. G., Möhwald, H., "Directing self-assembly of nanoparticles at water/oil interfaces". *Angewandte Chemie International Edition*, 43(42), 5639-5642, (2004).
- [39] Duan, H., Wang, D., Sobal, N. S., Giersig, M., Kurth, D. G., Möhwald, H., "Magnetic colloidosomes derived from nanoparticle interfacial self-assembly". *Nano letters*, 5(5), 949-952, (2005).
- [40] Wang, D., Duan, H., Möhwald, H., "The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles". *Soft Matter*, 1(6), 412-416, (2005).
- [41] Lin, Y., Skaff, H., Böker, A., Dinsmore, A., Emrick, T., Russell, T. P., "Ultrathin cross-linked nanoparticle membranes". *Journal of the American Chemical Society*, 125(42), 12690-12691, (2003).
- [42] Lin, Y., Skaff, H., Emrick, T., Dinsmore, A., Russell, T. P., "Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces". *Science*, 299(5604), 226-229, (2003).
- [43] Cauvin, S., Colver, P. J., Bon, S. A., "Pickering stabilized miniemulsion polymerization: preparation of clay armored latexes". *Macromolecules*, 38(19), 7887-7889, (2005).
- [44] Fujii, S., Okada, M., Furuzono, T., "Hydroxyapatite nanoparticles as stimulus-responsive particulate emulsifiers and building block for porous materials". *Journal of colloid and interface science*, 315(1), 287-296, (2007).
- [45] Fujii, S., Okada, M., Sawa, H., Furuzono, T., Nakamura, Y., "Hydroxyapatite nanoparticles as particulate emulsifier: fabrication of hydroxyapatite-coated biodegradable microspheres". *Langmuir*, 25(17), 9759-9766, (2009).
- [46] Kaur, G., He, J., Xu, J., Pingali, S., Jutz, G. N., Bo-ker, A., Niu, Z., Li, T., Rawlinson, D., Emrick, T., "Interfacial assembly of turnip yellow mosaic virus nanoparticles". *Langmuir*, 25(9), 5168-5176, (2009).
- [47] Fujii, S., Aichi, A., Muraoka, M., Kishimoto, N., Iwahori, K., Nakamura, Y., Yamashita, I., "Ferritin as a bionano-particulate emulsifier". *Journal of colloid and interface science*, 338(1), 222-228, (2009).
- [48] van Rijn, P., Mougín, N. C., Franke, D., Park, H., Böker, A., "Pickering emulsion templated soft capsules by self-assembling cross-linkable ferritin-polymer conjugates". *Chemical Communications*, 47(29), 8376-8378, (2011).
- [49] Schulz, A., Liebeck, B. M., John, D., Heiss, A., Subkowski, T., Böker, A., "Protein-mineral hybrid capsules from emulsions stabilized with an amphiphilic protein". *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9731-9736, (2011).
- [50] Velev, O., Furusawa, K., Nagayama, K., "Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 1. Microstructured hollow spheres". *Langmuir*, 12(10), 2374-2384, (1996).
- [51] Cayre, O. J., Noble, P. F., Paunov, V. N., "Fabrication of novel colloidosome microcapsules with gelled aqueous cores". *Journal of Materials Chemistry*, 14(22), 3351-3355, (2004).
- [52] Binks, B. P., Rodrigues, J. A., "Inversion of emulsions stabilized solely by ionizable nanoparticles". *Angewandte Chemie*, 117(3), 445-448, (2005).
- [53] Dinsmore, A., Hsu, M. F., Nikolaidis, M., Marquez,

- M., Bausch, A., Weitz, D., "Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles". *Science*, 298(5595), 1006-1009, (2002).
- [54] Amalvy, J., Armes, S., Binks, B., Rodrigues, J., Unali, G., "Use of sterically-stabilised polystyrene latex particles as a pH-responsive particulate emulsifier to prepare surfactant-free oil-in-water emulsions". *Chemical Communications*, (15), 1826-1827, (2003).
- [55] Binks, B. P., Murakami, R., Armes, S. P., Fujii, S., "Temperature-Induced Inversion of Nanoparticle-Stabilized Emulsions". *Angewandte Chemie International Edition*, 44(30), 4795-4798, (2005).
- [56] Fujii, S., Randall, D., Armes, S., "Synthesis of Polystyrene/Poly [2-(Dimethylamino) ethyl Methacrylate-s tat-Ethylene Glycol Dimethacrylate] Core- Shell Latex Particles by Seeded Emulsion Polymerization and Their Application as Stimulus-Responsive Particulate Emulsifiers for Oil-in-Water Emulsions". *Langmuir*, 20(26), 11329-11335, (2004).
- [57] Fujii, S., Aichi, A., Akamatsu K., Nawafune H., Nakamura Y., "One-step synthesis of polypyrrole-coated silver nanocomposite particles and their application as a coloured particulate emulsifier". *Journal of Materials Chemistry*, 17(36), 3777-3779, (2007).
- [58] Fujii, S., Read, E. S., Binks, B. P., Armes, S. P., "Stimulus- Responsive Emulsifiers Based on Nanocomposite Microgel Particles". *Advanced Materials*, 17(8), 1014-1018, (2005).
- [59] Binks, B. P., Murakami, R., Armes, S. P., Fujii, S., "Effects of pH and salt concentration on oil-in-water emulsions stabilized solely by nanocomposite microgel particles". *Langmuir*, 22(5), 2050-2057, (2006).
- [60] Fujii, S., Armes, S. P., Binks, B. P., Murakami, R., "Stimulus-Responsive Particulate Emulsifiers Based on Lightly Cross-Linked Poly (4-vinylpyridine)-Silica Nanocomposite Microgels". *Langmuir*, 22(16), 6818-6825, (2006).
- [61] Ngai, T., Behrens, S. H., Auweter, H., "Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels". *Chemical Communications*, (3), 331-333, (2005).
- [62] Fujii, S., Cai, Y., Weaver, J. V., Armes, S. P., "Syntheses of shell cross-linked micelles using acidic ABC triblock copolymers and their application as pH-responsive particulate emulsifiers". *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), 7304-7305, (2005).
- [63] Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M., Messersmith, P. B., "Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings". *Science*, 318(5849), 426-430, (2007).
- [64] Ramsden, W., "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*, 72 156-164, (1903).
- [65] Binks, B. P., "Particles as surfactants—similarities and differences". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1), 21-41, (2002).
- [66] Yang, Y., Liu, Z., Wu, D., Wu, M., Tian, Y., Niu, Z., Huang, Y., "Edge-modified amphiphilic Laponite nano-discs for stabilizing Pickering emulsions". *Journal of colloid and interface science*, 410 27-32, (2013).
- [67] Simovic, S., Prestidge, C. A., "Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet- water interface". *Langmuir*, 19(9), 3785-3792, (2003).
- [68] Binks, B., Kirkland, M., "Interfacial structure of solid-stabilised emulsions studied by scanning electron microscopy". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(15), 3727-3733, (2002).
- [69] Lin, Z., Yu, D., Li, Y., "Study on the magnetic ODSA-in-water Pickering emulsion stabilized by Fe₃O₄ nanoparticle". *Colloid and Polymer Science*, 293(1), 125-134, (2015).
- [70] Kim, Y. J., Liu, Y. D., Seo, Y., Choi, H. J., "Pickering-emulsion-polymerized polystyrene/Fe₂O₃ composite particles and their magnetoresponsive characteristics". *Langmuir*, 29(16), 4959-4965, (2013).
- [71] Lam, S., Blanco, E., Smoukov, S. K., Velikov, K. P., Velev, O. D., "Magnetically responsive Pickering foams". *Journal of the American Chemical Society*, 133(35), 13856-13859, (2011).
- [72] Zeltner, M., Toedtli, L. M., Hild, N., Fuhrer, R., Rossier, M. L., Gerber, L. C., Raso, R. A., Grass, R. N., Stark, W. J., "Ferromagnetic inks facilitate large scale paper recycling and reduce bleach chemical consumption". *Langmuir*, 29(16), 5093-5098, (2013).
- [73] Lin, Z., Zhang Z., Li, Y., Deng, Y., "Magnetic nano-Fe₃O₄ stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation". *Chemical engineering journal*, 288 305-311, (2016).
- [74] Tian, J., Jin, J., Zheng, F., Zhao, H., "Self-assembly of gold nanoparticles and polystyrene: a highly versatile approach to the preparation of colloidal particles with polystyrene cores and gold nanoparticle coronae". *Langmuir*, 26(11), 8762-8768, (2010).
- [75] Jiang, S., Tripathy, Q. C. M., "E. Luitjen, KS Schweizer, and S. Granick". *Adv. Mater.(Weinheim, Ger.)*, 22 1060, (2010).
- [76] Binks, B., Fletcher, P., "Particles adsorbed at the oil- water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus"

- particles". *Langmuir*, 17(16), 4708-4710, (2001).
- [77] Nawaz, M., Miran, W., Jang, J., Lee, D. S., "Stabilization of Pickering emulsion with surface-modified titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of Direct Red 80". *Catalysis Today*, 282 38-47, (2017).
- [78] Saari, H., Fuentes, C., Sjöo, M., Rayner, M., Wahlgren, M., "Production of starch nanoparticles by dissolution and non-solvent precipitation for use in food-grade Pickering emulsions". *Carbohydrate Polymers*, 157 558-566, (2017).
- [79] Aditya, N., Hamilton, I. E., Norton, I. T., "Amorphous nano-curcumin stabilized oil in water emulsion: Physico chemical characterization". *Food Chemistry*, 224 191-200, (2017).
- [80] Fernandez-Rodriguez, M. A., Rodriguez-Valverde, M. A., Cabrerizo-Vilchez, M. A., Hidalgo-Alvarez, R., "Surface activity of Janus particles adsorbed at fluid-fluid interfaces: Theoretical and experimental aspects". *Advances in colloid and interface science*, 233 240-254, (2016).
- [81] De Gennes, P. -G., "Soft matter". *Reviews of modern physics*, 64(3), 645, (1992).
- [82] Yan, J., Bae, S. C., Granick, S., "Rotating crystals of magnetic Janus colloids". *Soft Matter*, 11(1), 147-153, (2015).
- [83] Bradley, M., Rowe, J., "Cluster formation of Janus polymer microgels". *Soft Matter*, 5(16), 3114-3119, (2009).
- [84] Onishi, S., Tokuda, M., Suzuki, T., Minami, H., "Preparation of Janus particles with different stabilizers and formation of one-dimensional particle arrays". *Langmuir*, 31(2), 674-678, (2015).
- [85] Kaewsaneha, C., Tangboriboonrat, P., Polpanich, D., Eissa, M., Elaissari, A., "Janus colloidal particles: preparation, properties, and biomedical applications". *ACS applied materials & interfaces*, 5(6), 1857-1869, (2013).
- [86] Gao, Y., Yu, Y., "Macrophage uptake of Janus particles depends upon Janus balance". *Langmuir*, 31(9), 2833-2838, (2015).
- [87] Tu, F., Lee, D., "Shape-changing and amphiphilicity-reversing Janus particles with pH-responsive surfactant properties". *Journal of the American Chemical Society*, 136(28), 9999-10006, (2014).
- [88] Cui, F., Lin, J., Li, Y., Li, Y., Wu, H., Yu, F., Jia, M., Yang, X., Wu, S., Xie, L., "Bacillus-shape design of polymer based drug delivery systems with Janus-faced function for synergistic targeted drug delivery and more effective cancer therapy". *Molecular pharmaceutics*, 12(4), 1318-1327, (2015).
- [89] Mammen, L., Bley, K., Papadopoulos, P., Schellenberger, F., Encinas, N., Butt, H. -J., Weiss, C. K., Vollmer D., "Functional superhydrophobic surfaces made of Janus micropillars". *Soft Matter*, 11(3), 506-515, (2015).
- [90] Nedev, S., Carretero-Palacios, S., Kühler, P., Lohmüller, T., Urban, A. S., Anderson, L. J., Feldmann, J., "An optically controlled microscale elevator using plasmonic Janus particles". *ACS photonics*, 2(4), 491-496, (2015).
- [91] Bormashenko, E., Bormashenko, Y., Pogreb, R., Gendelman, O., "Janus droplets: liquid marbles coated with dielectric/semiconductor particles". *Langmuir*, 27(1), 7-10, (2010).
- [92] Teo, B. M., Suh, S. K., Hatton, T. A., Ashokkumar, M., Grieser, F., "Sonochemical synthesis of magnetic Janus nanoparticles". *Langmuir*, 27(1), 30-33, (2010).
- [93] Yuet, K. P., Hwang, D. K., Haghgooei, R., Doyle, P. S., "Multifunctional superparamagnetic Janus particles". *Langmuir*, 26(6) 4281-4287, (2009).
- [94] Ren, B., Ruditskiy, A., Song, J. H., Kretschmar, I., "Assembly behavior of iron oxide-capped Janus particles in a magnetic field". *Langmuir*, 28(2), 1149-1156, (2011).
- [95] Bharti, B., Velev, O. D., "Assembly of reconfigurable colloidal structures by multidirectional field-induced interactions". *Langmuir*, 31(29), 7897-7908, (2015).
- [96] Smoukov, S. K., Gangwal, S., Marquez, M., Velev, O. D., "Reconfigurable responsive structures assembled from magnetic Janus particles". *Soft Matter*, 5(6), 1285-1292, (2009).
- [97] Gangwal, S., Cayre, O. J., Velev, O. D., "Dielectrophoretic assembly of metalodielectric Janus particles in AC electric fields". *Langmuir*, 24(23), 13312-13320, (2008).
- [98] Komazaki, Y., Hirama, H., Torii, T., "Electrically and magnetically dual-driven Janus particles for handwriting-enabled electronic paper". *Journal of Applied Physics*, 117(15), 154506, (2015).
- [99] Hu, J., Zhou, S., Sun, Y., Fang, X., Wu, L., "Fabrication, properties and applications of Janus particles". *Chemical Society Reviews*, 41(11), 4356-4378, (2012).
- [100] Perro, A., Reculosa, S., Ravaine, S., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E., "Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles". *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3745-3760, (2005).
- [101] Suzuki, D., Tsuji, S., Kawaguchi, H., "Janus microgels prepared by surfactant-free pickering emulsion-based modification and their self-assembly". *Journal of the American Chemical Society*, 129(26), 8088-8089, (2007).
- [102] Lattuada, M., Hatton, T. A., "Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles". *Nano Today*, 6(3), 286-308, (2011).
- [103] Casagrande, C., Fabre, P., Raphael, E., Veyssié, M., "Janus Beads": realization and behaviour at water/oil

- interfaces". *EPL (Europhysics Letters)*, 9(3), 251, (1989).
- [104] Kumar, A., Park, B. J., Tu, F., Lee, D., "Amphiphilic Janus particles at fluid interfaces". *Soft Matter*, 9(29), 6604-6617, (2013).
- [105] Pradhan, S., Xu, L., Chen, S., "Janus nanoparticles by interfacial engineering". *Advanced functional materials*, 17(14), 2385-2392, (2007).
- [106] Glaser, N., Adams, D. J., Böker, A., Krausch, G., "Janus particles at liquid-liquid interfaces". *Langmuir*, 22(12), 5227-5229, (2006).
- [107] Hirose, Y., Komura, S., Nonomura, Y., "Adsorption of Janus particles to curved interfaces". *The Journal of chemical physics*, 127(5), 054707, (2007).
- [108] Jiang, S., Granick, S., Janus balance of amphiphilic colloidal particles. 2007, AIP.
- [109] Ruhland, T. M., Gröschel, A. H., Walther A., Müller A. H., "Janus cylinders at liquid-liquid interfaces". *Langmuir*, 27(16), 9807-9814, (2011).
- [110] Ruhland, T. M., Gröschel, A. H., Ballard, N., Skelton, T. S., Walther, A., Müller, A. H., Bon, S. A., "Influence of Janus particle shape on their interfacial behavior at liquid-liquid interfaces". *Langmuir*, 29(5), 1388-1394, (2013).
- [111] Wang, C., Fu, X., Tang C. -H., Huang, Q., Zhang, B., "Octenylsuccinate starch spherulites as a stabilizer for Pickering emulsions". *Food Chemistry*, 227 298-304, (2017).
- [112] Eslami, P., Davarpanah, L., Vahabzadeh, F., "Encapsulating role of β -cyclodextrin in formation of pickering water-in-oil-in-water (W 1/O/W 2) double emulsions containing *Lactobacillus dellbrueckii*". *Food Hydrocolloids*, 64 133-148, (2017).
- [113] Liu, F., Ou, S. -Y., Tang, C. -H., "Ca²⁺-induced soy protein nanoparticles as pickering stabilizers: Fabrication and characterization". *Food Hydrocolloids*, 65 175-186, (2017).
- [114] Zhu, X. -F., Zhang, N., Lin, W. -F., Tang, C. -H., "Freeze-thaw stability of pickering emulsions stabilized by soy and whey protein particles". *Food Hydrocolloids*, 69 173-184, (2017).
- [115] Tyowua, A. T., Yiase, S. G., Binks, B. P., "Double oil-in-oil-in-oil emulsions stabilised solely by particles". *Journal of colloid and interface science*, 488 127-134, (2017).
- [116] Binks, B. P., Tyowua, A. T., "Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles". *Soft Matter*, 12(3), 876-887, (2016).
- [117] Dyab, A. K., Al-Haque, H. N., "Particle-stabilised non-aqueous systems". *RSC Advances*, 3(32), 13101-13105, (2013).
- [118] Amro, K., "Microgel-stabilised non-aqueous emulsions". *RSC Advances*, 3(48), 25662-25665, (2013).