

PROJETO DE PESQUISA

SÍNTESE DE PARTÍCULAS JANUS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NA INTERFACE ÁGUA/ÓLEO EM EMULSÃO PICKERING

Orientadora: Juliana da Silva Bernardes

Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

1. Introdução

Partículas coloidais com propriedades de superfície anisotrópicas têm atraído cada vez mais a atenção da comunidade acadêmica devido ao seu enorme potencial de aplicação em diversas áreas do conhecimento.^{1,2} Essas partículas são chamadas de partículas Janus em alusão ao deus romano que possuía duas faces viradas em direções opostas e que por isso podia enxergar ao mesmo tempo o passado e o presente. Diferente do deus romano, as partículas Janus possuem dois lados com diferentes funções químicas ou polaridades.³ Devido essa fascinante assimetria, sua química de superfície e capacidade de auto-organização podem ser controladas com precisão. Como consequência, partículas Janus podem ser manipuladas para responder a mais de um estímulo externo, como por exemplo, temperatura, pH, luz, eletricidade, humidade, biomoléculas etc., em lados opostos da partícula. Esta característica tem sido exploradas no desenvolvimento de novos catalisadores, biossensores e sistemas de liberação controlada.³

Nas últimas duas décadas, a preparação de partículas Janus passou por um período de intenso amadurecimento, resultando no desenvolvimento de diferentes métodos de síntese dessas partículas.⁴ Os principais métodos de produção de partículas Janus são: particle masking⁵, microfluídica⁶, separação de fases⁷, polimerização em emulsão⁸ e auto-organização⁹. O método particle masking usando como template emulsões Pickering se destaca dos demais métodos por possibilitar a adição de uma variedade de grupos funcionais na superfície de nanopartículas com diferentes geometrias.¹⁰ Outra vantagem é o seu elevado rendimento, uma vez que, uma única gota de emulsão pode imobilizar várias nanopartículas ao mesmo tempo.¹¹

As emulsões de Pickering se diferenciam das emulsões convencionais por serem estabilizadas por partículas sólidas, ao invés de surfactantes, adsorvidas na interface óleo/água. O método particle masking por emulsão Pickering (Figura 1) consiste em proteger parte da superfície da nanopartícula com uma das fases da emulsão, enquanto a outra parte da superfície da nanopartícula é submetida à modificação química. A partícula Janus é então obtida pela remoção da fase oleosa da emulsão Pickering.^{5,10} A extensão da força de indentação entre a superfície da nanopartícula e a gota da emulsão pode ser ajustada pela polaridade da gota e pela anfifilicidade da partícula.

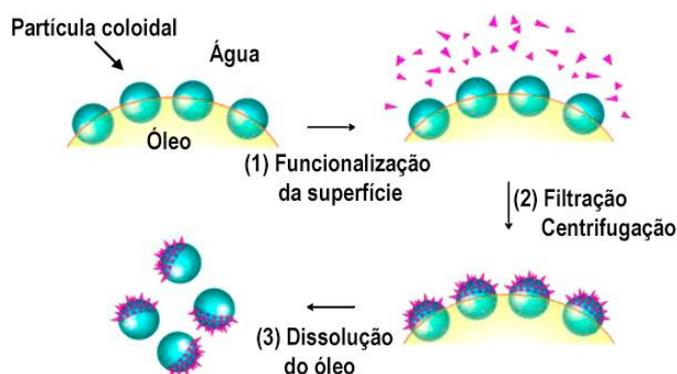


Figura 1. Representação esquemática da preparação de partículas coloidais de Janus através do processo de emulsão de Pickering.¹²

Apesar do enorme potencial do processo de emulsão Pickering, apenas partículas esféricas ou em forma de discos são efetivamente usadas para obtenção de partículas Janus^{4,10}. As nanofibras de celulose (CNF) são nanopartículas obtidas através da desfibrilação contínua de (macro)fibras de celulose até a formação de partículas coloidais na forma de fibras alongadas com diâmetros na escala nanométrica. A CNF tem chamado a atenção no campo da Físico-Química de emulsões devido sua elevada razão de aspecto, estrutura anisotrópica, anfifilicidade, estabilidade coloidal e alta energia livre de desorção na interface água/óleo.^{13,14} Sheikhi e Van de Ven¹⁵ reportaram a síntese de partículas Janus de nanocristais de celulose através da oxidação controlada de parte amorfa das microfibras de celulose. As partículas obtidas pelos autores possuem uma estrutura cristalina agulhada sandwichada entre duas regiões ricas em feixes alongados de celulose amorfa. Em geral, a celulose vegetal possui dois domínios cristalinos característicos, celulose I α (triclínico) e celulose I β (monoclínico), sendo o alomorfo I β majoritário.¹⁶ Cada plano cristalográfico da celulose se diferencia do outro pela disposição espacial dos grupos hidroxila das cadeias de celulose. Como consequência, a CNF pode possuir planos mais hidrofílicos e mais hidrofóbicos.¹⁷ Esse comportamento das faces hidrofílicas (010 e 0-10) e hidrofóbicas (100 e -100) da celulose pode ser explorado na estabilização de emulsões Pickering e, conseqüentemente, preparação de partículas Janus usando o método *particle masking* por emulsão Pickering (Figura 2). A CNF simetricamente funcionalizada pode ser usada como blocos de construção em nanoescala altamente sofisticados para a preparação de filmes, esponjas e aerogéis com propriedades inovadoras.

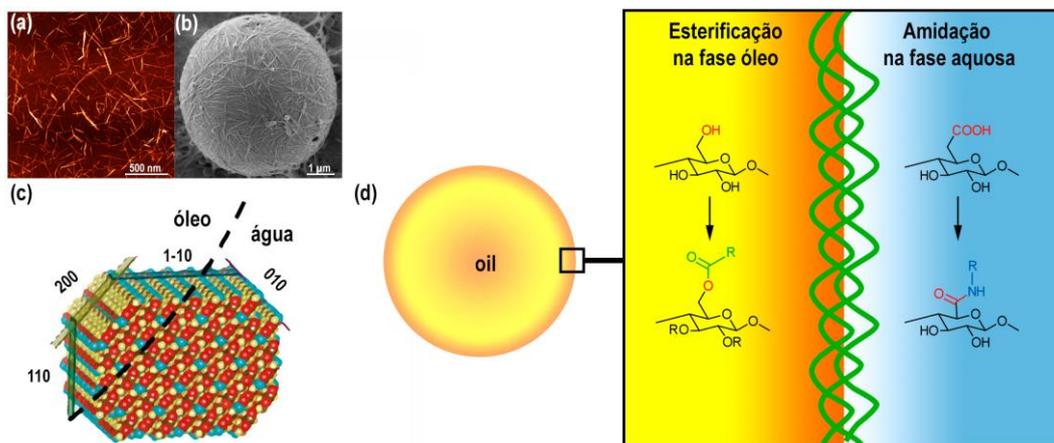


Figura 2. (a) Imagem de microscopia de força atômica de nanofibras de celulose do bagaço de cana de açúcar, (b) emulsão pickering estabilizada com nanocristais de celulose bacteriana¹⁸, (c) representação esquemática da estabilização da celulose Iβ na interface óleo/água¹⁸ e (d) representação esquemática do processo de síntese de nanofibras de celulose simetricamente funcionalizadas.

Neste trabalho será utilizado uma emulsão estabilizada por CNF para amidação da superfície em contato com a fase aquosa e esterificação da outra superfície na fase óleo. A morfologia e o comportamento reológico das nanofibras simetricamente funcionalizadas serão comparados com a das nanofibras não-simetricamente funcionalizadas.

2. Objetivo

Este projeto tem como objetivo obter nanofibras de celulose assimetricamente funcionalizadas usando o processo de emulsão Pickering.

2.1. Objetivos específicos

- Obter nanofibras de celulose oxidadas com radical TEMPO a partir do bagaço de cana-de-açúcar;
- Investigar o efeito da concentração das nanofibras de celulose e força iônica na estabilização de emulsões Pickering;
- Preparar partículas Janus de nanofibras de celulose usando o método *particle masking* por emulsão Pickering;
- Caracterizar as nanofibras de celulose assimetricamente funcionalizadas usando técnicas avançadas de microscopia, XPS e FTIR.

5. Cronograma de atividades

Atividades	Trimestre			
1. Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar;				
2. Obtenção e caracterização das nanofibras de celulose (CNF);				
4. Obtenção e caracterização das emulsões Pickering;				
5. Síntese das partículas Janus				
6. Caracterização física e química das partículas Janus;				
7. Preparo dos relatórios				

6. Referências

- (1) Marschelke, C.; Fery, A.; Synytska, A. Janus Particles: From Concepts to Environmentally Friendly Materials and Sustainable Applications. *Colloid Polym Sci* **2020**. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04601-y>.
- (2) Kaewsaneha, C.; Tangboriboonrat, P.; Polpanich, D.; Eissa, M.; Elaissari, A. Janus Colloidal Particles: Preparation, Properties, and Biomedical Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (6), 1857–1869. <https://doi.org/10.1021/am302528g>.
- (3) Hu, J.; Zhou, S.; Sun, Y.; Fang, X.; Wu, L. Fabrication, Properties and Applications of Janus Particles. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (11), 4356–4378.
- (4) Su, H.; Price, C.-A. H.; Jing, L.; Tian, Q.; Liu, J.; Qian, K. Janus Particles: Design, Preparation, and Biomedical Applications. *Materials Today Bio* **2019**, 100033.
- (5) Huang, C.; Shen, X. Janus Molecularly Imprinted Polymer Particles. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (20), 2646–2649. <https://doi.org/10.1039/C3CC49586H>.
- (6) Sun, X.-T.; Guo, R.; Wang, D.-N.; Wei, Y.-Y.; Yang, C.-G.; Xu, Z.-R. Microfluidic Preparation of Polymer-Lipid Janus Microparticles with Staged Drug Release Property. *Journal of colloid and interface science* **2019**, *553*, 631–638.
- (7) Ku, K. H.; Lee, Y. J.; Yi, G.-R.; Jang, S. G.; Schmidt, B. V. K. J.; Liao, K.; Klinger, D.; Hawker, C. J.; Kim, B. J. Shape-Tunable Biphasic Janus Particles as PH-Responsive Switchable Surfactants. *Macromolecules* **2017**, *50* (23), 9276–9285. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02365>.
- (8) Wei, D.; Ge, L.; Lu, S.; Li, J.; Guo, R. Janus Particles Templated by Janus Emulsions and Application as a Pickering Emulsifier. *Langmuir* **2017**, *33* (23), 5819–5828. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00939>.
- (9) Schröder, J. H.; Doroshenko, M.; Pirner, D.; Mauer, M. E.; Förster, B.; Boyko, V.; Reck, B.; Roschmann, K. J.; Müller, A. H.; Förster, S. Interfacial Stabilization by Soft Janus Nanoparticles. *Polymer* **2016**, *106*, 208–217.
- (10) Kaewsaneha, C.; Tangboriboonrat, P.; Polpanich, D.; Eissa, M.; Elaissari, A. Preparation of Janus Colloidal Particles via Pickering Emulsion: An Overview. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *439*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.004>.
- (11) Hong, L.; Jiang, S.; Granick, S. Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity. *Langmuir* **2006**, *22* (23), 9495–9499. <https://doi.org/10.1021/la062716z>.

- (12) Perro, A.; Meunier, F.; Schmitt, V.; Ravaine, S. Production of Large Quantities of “Janus” Nanoparticles Using Wax-in-Water Emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *332* (1), 57–62.
- (13) Bai, L.; Huan, S.; Xiang, W.; Rojas, O. J. Pickering Emulsions by Combining Cellulose Nanofibrils and Nanocrystals: Phase Behavior and Depletion Stabilization. *Green chemistry* **2018**, *20* (7), 1571–1582.
- (14) Goi, Y.; Fujisawa, S.; Saito, T.; Yamane, K.; Kuroda, K.; Isogai, A. Dual Functions of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers in Oil-in-Water Emulsions: A Pickering Emulsifier and a Unique Dispersion Stabilizer. *Langmuir* **2019**, *35* (33), 10920–10926.
- (15) Sheikhi, A.; van de Ven, T. G. M. Colloidal Aspects of Janus-like Hairy Cellulose Nanocrystalloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2017**, *29*, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.001>.
- (16) Ding, S.-Y.; Zhao, S.; Zeng, Y. Size, Shape, and Arrangement of Native Cellulose Fibrils in Maize Cell Walls. *Cellulose* **2014**, *21* (2), 863–871.
- (17) Cosgrove, D. J. Re-Constructing Our Models of Cellulose and Primary Cell Wall Assembly. *Current opinion in plant biology* **2014**, *22*, 122–131.
- (18) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (1), 267–275.