

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

## CAROLINE EZEQUIEL DE PAULO DA SILVA

# Modificação superficial de celulose nanofibrilada e sua aplicação em emulsões de Pickering

CAMPINAS 2022

## CAROLINE EZEQUIEL DE PAULO DA SILVA

## Modificação superficial de celulose nanofibrilada e sua aplicação em emulsões de Pickering

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh Coorientadora: Profa. Dra. Juliana da Silva Bernardes

O arquivo digital corresponde à versão final da Tese defendida pela aluna Caroline Ezequiel de Paulo da Silva e orientada pelo Prof. Dr. Watson Loh.

> CAMPINAS 2022

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Química Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

Silva, Caroline Ezequiel de Paulo da, 1992-Modificação superficial de celulose nanofibrilada e sua aplicação em emulsões de Pickering / Caroline Ezequiel de Paulo da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.
Orientador: Watson Loh. Coorientador: Juliana da Silva Bernardes. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
1. Nanocelulose. 2. Emulsões de Pickering. 3. Dióxido de titânio. I. Loh, Watson, 1965- II. Bernardes, Juliana da Silva, III, Universidade Estadual de

Watson, 1965-. II. Bernardes, Juliana da Silva. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Surface modification of nanofibrillated cellulose and its application in Pickering emulsions Palavras-chave em inglês: Nanocellulose Pickering emulsions Titanium dioxide

Área de concentração: Físico-Química Titulação: Doutora em Ciências Banca examinadora: Watson Loh [Orientador] Rilton Alves de Freitas Denise Freitas Siqueira Petri Marcos Akira D'Àvila Camila Alves de Rezende Data de defesa: 24-02-2022 Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0001-7495-9335

- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/9534674773399019

#### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Watson Loh (Orientador)

Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas (Universidade Federal do Paraná)

Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri (Universidade de São Paulo)

Profa. Dra. Camila Alves de Rezende (Universidade Estadual de Campinas)

Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila (Universidade Estadual de Campinas)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **CAROLINE EZEQUIEL DE PAULO DA SILVA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 24 de fevereiro de 2022.

Dedico todo o meu esforço àquela que não mede esforços por mim, minha amada mãe, Fabiane.

#### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela força para superar os obstáculos, pelas oportunidades concedidas e pelas pessoas maravilhosas que colocou em meu caminho.

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe e aos meus avós, pelo seu amor e apoio incondicionais. Também agradeço ao meu marido, Mohammad, que apareceu no meio deste caminho e preencheu a minha vida com amor e companheirismo.

Agradeço aos meus orientadores, os professores Watson Loh e Juliana Bernardes, por confiarem a mim este projeto. Aliás, me faltam palavras que possam expressar com exatidão a minha gratidão e admiração por vocês. Durante todos esses anos de convivência, vocês me inspiraram com a seriedade, ética, comprometimento, trabalho duro e vasto conhecimento na área da química coloidal. Vocês me deram oportunidades de crescer e, com muita paciência e empatia, acreditaram no meu potencial até em momentos em que eu mesma não acreditava.

Agradeço aos professores Camila Rezende e Marcos Akira pelas contribuições dadas no meu exame de qualificação e por toparem participar da defesa. Agradeço também aos professores Denise Petri e Rilton Alves de Freitas por aceitarem participar da banca de defesa. Agradeço a todos os membros da banca por dedicarem um tempo da vida de vocês para lerem e corrigirem o trabalho.

Agradeço aos dois grupos de pesquisa que tive o prazer de ser parte durante este período: o Lab B-135 no IQ-Unicamp e a Divisão de Síntese do LNNano-CNPEM. Obrigada por sempre estarem disponíveis para dar algum tipo de suporte científico e também por serem parceiros de café ou gordices. Agradeço em especial à Suelen, à Aline, ao Guilherme Ferreira e ao Vinícius pela grande amizade construída ao longo do caminho.

Não poderia também deixar de mencionar o time nanocelulose: Lidiane, Caio, Marcos Mariano, Cony, Parinaz, César Brinatti, Sivoney, Ivanei, Rafael Pires, Elisa, Daiane e Diego. Além das grandes contribuições científicas que vocês me deram, a amizade e os bons momentos vividos também marcaram a minha trajetória.

Agradeço aos professores Michael Tam, Emily Cranston, Bjorn Lindman, Maria Miguel (*in memoriam*), Ana Flávia Nogueira, Luís Mattoso, Edvaldo Sabadini, Bel Felisberti, Mateus Borba Cardoso e Rúbia Gouveia pelas discussões e contribuições dadas ao longo do caminho.

Agradeço à UNICAMP e ao LNNano-CNPEM pelos recursos humanos e por toda a infraestrutura fornecida para que esta tese fosse executada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

#### RESUMO

Entre as muitas aplicações que a celulose nanofibrilada (NFCs) vem ganhando nos últimos anos, com certeza, a estabilização de emulsões de Pickering é uma das mais promissoras. Devido à sua estrutura química repleta de grupos -OH, inúmeros grupos funcionais podem ser inseridos na superfície da celulose, permitindo a estabilização de vários tipos de emulsões. Desse modo, este trabalho visa explorar a influência de modificações superficiais na NFC oriunda do bagaço de cana-de-açúcar e sua capacidade de estabilizar emulsões de Pickering. No primeiro estudo, realizou-se a cationização na polpa de celulose, utilizando cloreto de glicidiltrimetrimetilamônio (GTMAC) em dois graus de cationização (GTMAC:glucose = 2:1 e 10:1). O desempenho na estabilização de emulsões foi comparado entre as NFCs catiônicas e suas análogas de carga oposta, as NFCs oxidadas. As emulsões com NFCs catiônicas tiveram uma estabilidade macroscópica de mais de 1 ano, enquanto que aquelas estabilizadas por NFCs oxidadas apresentaram separação de fase em menos de 1 dia. O desempenho das NFCs catiônicas na estabilização dessas emulsões foi explicado por dois mecanismos: complexação eletrostática na interface óleo-água e aumento da viscosidade na fase contínua. No segundo estudo, as NFCs catiônicas e oxidadas foram empregadas na estabilização de suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs) e essas misturas posteriormente foram utilizadas para estabilizar emulsões. Nesse caso, houve apenas uma pequena diferenca de desempenho entre as NFCs, que devido ao grande aumento da viscosidade na fase contínua, puderam fornecer uma estabilidade macroscópica de mais de 2 meses em todos os sistemas estudados. Os estudos realizados nesta tese demonstraram o potencial de aplicação das NFCs tanto na estabilização de emulsões do tipo O/W quanto na estabilização de dispersões de TiO<sub>2</sub>NPs.

#### ABSTRACT

Among all the applications which nanofibrillated cellulose (NFCs) has been gaining in the recent years, the stabilization of Pickering emulsions is certainly one of the most promising. Due to its chemical structure rich in -OH groups, numerous functional groups can be inserted into the cellulose surface, allowing the stabilization of various types of emulsions. Thus, this work aims to explore the influence of surface modifications on NFC from sugarcane bagasse and its ability to stabilize Pickering emulsions. In the first study, the cationization reaction was performed on the cellulose pulp, using glycidyltrimetrimethylammonium chloride (GTMAC) in two degrees of cationization (GTMAC:glucose = 2:1 and 10:1). The performance of emulsion stabilization was compared between cationic NFCs and their oppositely charged analogue, the oxidized NFCs. Emulsions with cationic NFCs had a macroscopic stability of more than 1 year, while those stabilized by oxidized NFCs showed phase separation in less than a day. The performance of cationic NFCs in stabilizing these emulsions was explained by two mechanisms: electrostatic complexation at the oil-water interface and increased viscosity in the continuous phase. In the second study, cationic and oxidized NFCs were used to stabilize titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>NPs) suspensions and these mixtures were used to stabilize emulsions. In this case, there was just a slight difference in the performance between the NFCs, being the large increase in viscosity in the continuous phase the responsible to provide a macroscopic stability of more than 2 months in all the systems studied. The studies carried out in this thesis demonstrated the potential application of NFCs both in the stabilization of O/W emulsions and in the stabilization of dispersions of TiO<sub>2</sub>NPs.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação das fases quem compõem uma emulsão (dispersa e contínua) e
seus diferentes tipos (a) O/W (óleo em água) e (b) W/O (água em óleo)
Figura 1.2. Representação dos tipos de emulsões que são menos comuns (a) W/W, (b)
O/O, (c) W/O/W, (d) O/W/O, (e) W/W/W e (f) O/O/O
Figura 1.3. Representação da origem da instabilidade termodinâmica e metaestabilidade de
emulsões. G <sup>f</sup> e G <sup>i</sup> representam os valores de energia de Gibbs para emulsões (estado final)
e das fases separadas (estado inicial), respectivamente. $\Delta G$ $*$ representam a energia de
ativação entre esses dois estados24
Figura 1.4. Mecanismos físicos de desestabilização de emulsões
Figura 1.5. Ilustração esquemática de moléculas de tensoativos, evidenciando a cabeça
hidrofílica e a cauda hidrofóbica para tensoativos (a) catiônicos, (b) aniônicos, (c) não-
iônicos e (d) zwitteriônicos
Figura 1.6. Representação esquemática do mecanismo de estabilização eletrostática para
emulsões
Figura 1.7. Representação esquemática da estabilização mediada por barreira estérica para
emulsões
Figura 1.8. Emulsões estabilizadas por partículas de diferentes formatos
Figura 1.9. Número de trabalhos publicados em função do ano com o tema (a) Pickering
emulsions e (b) Emulsions stabilized by particles. Pesquisa realizada no Scopus, dia
28/12/2021, às 08h50
Figura 1.10. Esquema ilustrativo sobre a influência do ângulo de contato das partículas no
tipo de emulsão formada. Adaptada da referência 27
Figura 1.11. Variação da energia requerida para remover uma partícula de uma interface
óleo/água em função do raio da partícula, com θ=90° e $\gamma ow$ = 30 mN/m. A linha horizontal
pontilhada vermelha representa ao valor de kT quando T = 293 K. Adaptada da referência
27
Figura 1.12. Imagens (a) de SEM de emulsões de estireno polimerizado em água
estabilizadas por CNC; (b) de Cryo-SEM de gotas de água revestidas por elipsóides de
poliestireno e (c) de Cryo-SEM de gotas de dodecano recobertas por microgéis. Adaptada
da referência 27
Figura 1.13. Estrutura esquemática da celulose, evidenciando sua unidade fundamental de
β-D-glucopiranose e seus 6 carbonos, o seu dímero celobiose e os seus terminais redutor e
não-redutor
Figura 1.14. Modelo de franjas de fibrilas proposto para a celulose por Hearle, com regiões
ordenadas e regiões amorfas. Adaptada da referência 68 40

Figura 1.15. Modelo estrutural da celulose monoclínica $I\beta$ . As linhas sólidas mostram uma
vista em perspectiva da célula unitária periódica. Adaptada da referência 70
Figura 1.16. Representação dos dois principais tipos de nanocelulose, a celulose
nanofibrilada (NFC) e a celulose nanocristalina (CNC), enfatizando a diferença na razão de
aspecto entre essas partículas
Figura 1.18. (a) Representação esquemática do octaedro TiO <sub>6</sub> do dióxido de titânio; (b)
estrutura tetragonal do rutilo e (c) estrutura tetragonal da anatase. Os átomos de titânio
estão representados pelas esferas cinzas e os átomos de oxigênio estão representados
pelas esferas vermelhas. Figura adaptada da referência 133
Figura 1.18. Linhas de fluxo ao redor de uma partícula esférica rígida
Figura 2.1. Reação de cationização da polpa de celulose branqueada usando GTMAC como
agente catiônico em meio alcalino em T = 60-65 °C. <sup>19</sup> 60
Figura 2.2. Esquema ilustrativo do processo de extração de cNFC das emulsões de
Pickering O/W descrito na seção 2.1.4. <sup>19</sup> 63
Figura 2.3. Imagens de topografia obtidas por AFM de nanofibras de celulose catiônicas
preparadas com razão molar de GTMAC:glucose molar (a) 2:1 e (b) 10:1. Barras de escala
de 1 µm. <sup>19</sup> 64
Figura 2.4. Morfologia das gotas de água e das dispersões de cNFC dentro da fase oleosa
(óleo de amêndoas). Água (a) e suspensões de cNFC 2:1 com concentrações crescentes de
cNFC (b-f). <sup>19</sup>
Figura 2.5. Imagens de topografia obtidas por AFM das cNFCs extraídas das emulsões de
Pickering com hexano, em razões molares de GTMAC:glucose (a) 2:1 e (b) 10:1. Barras de
escala de 1 μm. <sup>19</sup>
Figura 2.6. Índices de instabilidade obtidos após 19h de centrifugação no LUMiSizer para as
emulsões O/W de Pickering estabilizada por cNFCs 2:1 e 10:1 e oNFC, em concentrações
de 0,5 % e 1,0 %. <sup>19</sup>
Figura 2.7. Perfis de transmitância (% transmitância vs. posição na cubeta) típicos obtidos
durante os experimentos de LUMiSizer para as emulsões estabilizadas por cNFCs (2:1 e
10:1) nas seguintes concentrações: (a) 0.5% e (b) 1.0%. As linhas vermelhas indicam os
perfis de transmitância tirados no começo do experimento e as linhas verdes indicam os que
foram tirados mais ao fim do experimento. <sup>19</sup> 68
Figura 2.8. Fotografia das emulsões de Pickering estabilizadas por NFCs após
centrifugação convencional. Concentração de nanofibras m/m de 0,5 % para cNFC 2:1 (a),
cNFC10:1 (c) e oNFC (e), e de 1,0 % para cNFC 2:1 (b), cNFC10:1 (d) e oNFC (f). <sup>19</sup> 69
Figura 2.9. Fotografia das emulsões de Pickering preparadas com cNFCs em pHs 2 e 11
nas concentrações de 0,5% e 1,0%, após a centrifugação. <sup>19</sup>

Figura 2.10. Micrografias ópticas e distribuições de tamanho médio das gotas para emulsões preparadas com cNFCs. Concentrações m/m de: 0,5 % para (a) cNFC 2:1 e (c) Figura 2.11. Distribuições de massa molar das cNFCs em diferentes razões molares Figura 2.12. Curvas de fluxo das (a) suspensões aquosas de cNFC e (b) suas respectivas emulsões O/W de Pickering. Varreduras oscilatórias de tensão das (c) suspensões aquosas Figura 2.13. Imagens de Cryo-TEM da camada superior de cremeamento diluída da emulsão O/W (cNFC 10:1 0,5 %) mostrando: regiões nas quais o óleo está aderido às nanofibrilas catiônicas (a) e (b); regiões nas quais as nanofibrilas catiônicas estão isoladas Figura 2.14. Mecanismo duplo de estabilização proposto para as emulsões O/W de Pickering estabilizadas pela celulose nanofibrilada catiônica, que se baseia na formação de redes de nanofibrilas na fase aquosa e na complexação eletrostática entre o ácido oleico Figura 3.1. (a) Variação do potencial zeta em função do pH e (b) curva de titulação ácido-Figura 3.2. Curvas de viscosidade das suspensões de cNFC e oNFC 1% e as (b) Figura 3.3. Variação do potencial zeta aparente nos pares cNFC-TiO<sub>2</sub> e oNFC-TiO<sub>2</sub> na faixa de pH de 2-9. Os quadrados na cor vermelha representam os pares cNFC-TiO<sub>2</sub> e os círculos na cor azul representam os pares oNFC-TiO<sub>2</sub>......81 **Figura 3.4.** Valores de índice de instabilidade obtidos para as misturas NFC-TiO<sub>2</sub> nos pHs 4, Figura 3.5. Imagens das misturas NFC-TiO<sub>2</sub>NPs após centrifugação a 4000 rpm durante um tempo de dez horas (a) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH. 4; (b) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7; (c) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8; (d) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (e) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7 e (f) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8......82 **Figura 3.6.** Imagens de Cryo-TEM das misturas formadas pelos pares (a)  $cNFC-TiO_2NPs$ pH 4, (b) cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 6,7, (c) cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 8 e (d) oNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 4. Barra **Figura 3.7.** Fotografias das emulsões produzidas pelos pares (a) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (b) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7; (c) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8; (d) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (e) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7 e (f) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8 após dois meses......83 Figura 3.8. Valores de índice de instabilidade obtidos para as emulsões controle (somente TiO<sub>2</sub>NPs 1%) e as estabilizadas pelas misturas de NFC-TiO<sub>2</sub> nos pHs 4, 6,7 e 8......84

Figura 3.9. Curvas de viscosidade das (a) misturas NFC-TiO <sub>2</sub> e (c) suas respectivas	
emulsões O/W 30/70. Varreduras oscilatórias de tensão das (b) misturas NFC-TiO <sub>2</sub> e (d)	
suas respectivas emulsões O/W 30/70	85
Figura 3.10. Micrografias ópticas e distribuições de tamanho médio das gotas para	
emulsões estabilizadas pelos pares (a) cNFC-TiO2 pH 4; (b) cNFC-TiO2 pH 6,7; (c) cNFC-	
TiO <sub>2</sub> pH 8; (d) oNFC-TiO <sub>2</sub> pH 4; (e) oNFC-TiO <sub>2</sub> pH 6,7; (f) oNFC-TiO <sub>2</sub> pH 8 (n = 120). As	
micrografias a e c-f possuem barra de escala de 100 $\mu m$ e a micrografia b possui barra de	
escala de 200 μm	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação em relação ao tamanho de gotas para emulsões
Tabela 1.2. Número HLB de acordo com a classificação de Davies
Tabela 1.3. Faixas de HLB e suas respectivas aplicações na ciência das colóides 22
Tabela 1.4. Propriedades físicas das fases cristalinas rutilo e anatase do dióxido de titânio.
Adaptada da referência 13348
Tabela 2.1. Valores de grau de substituição (GS), conteúdo de nitrogênio (N), largura (w) e
comprimento (I) e potencial zeta aparente ( $\zeta$ ) para as celuloses nanofibriladas catiônicas e
oxidada usadas neste trabalho64
Tabela 2.2. Índices de instabilidade medidos para emulsões preparadas com hexano e tolueno
contendo 0,5 ou 1,0 % de cNFC 10:1 dispersa na fase aquosa67
Tabela 2.3. Massas molares médias ponderadas em peso (Mw), massas molares médias
ponderadas em número ( $M_n$ ) e índice de polidispersividade ( $D = M_w M_n^{-1}$ ) das cNFCs em
diferentes razões molares GTMAC:glucose72
Tabela 2.4. Valores de viscosidade extrapolada para taxa de cisalhamento igual a zero $\eta_0$ (Pa
s) e módulo elástico extrapolado para tensão igual a zero $G'_0$ (Pa) para as emulsões de
Pickering e suas respectivas suspensões aquosas de cNFC calculadas a partir das curvas de
fluxo e das varreduras oscilatórias de tensão
Tabela 3.1. Valores de grau de substituição (GS), largura (w) e comprimento (I) das celuloses
nanofibriladas catiônica e oxidada usadas neste trabalho
Tabela 3.2. Valores de viscosidade extrapolada para taxa de cisalhamento igual a zero $\eta_0$ (Pa
s) para as misturas NFC-TiO $_2$ e suas respectivas emulsões O/W 30/7086

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM microscopia de força atômica **CNC** celulose nanocristalina NFC celulose nanofibrilada cNFC celulose nanofibrilada catiônica oNFC celulose nanofibrilada oxidada (aniônica) GPC cromatografia de permeação em gel GS grau de substituição GTMAC cloreto de glicidil trimetilamônio HIPE emulsões de alto volume de fase interna HLB balanço hidrofílico-lipofílico **TEM** microscopia eletrônica de transmissão Cryo-TEM crio-microscopia eletrônica de transmissão pl ponto isoelétrico STEP perfis de extinção resolvidos no espaço e no tempo **TEMPO** n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina TiO<sub>2</sub>NPs nanopartículas de dióxido de titânio

# SUMÁRIO

	SUMARIO	
CAPÍTU	LO 1: INTRODUÇÃO	18
1.1.	Estrutura da tese	18
1.2.	Emulsões	18
1.2.	1. Termodinâmica de emulsificação	22
1.2.	2. Estabilidade cinética de emulsões (metaestabilidade)	23
1.2.	3. Fenômenos de desestabilização de emulsões	25
1.2.	4. Estratégias clássicas para a estabilização de emulsões	28
1.3.	Emulsões de Pickering	31
1.3.	1. Termodinâmica de adsorção de partículas em interfaces líquido-líquido	33
1.3.	2. Tipo de emulsão	34
1.3.	3. Influência da natureza da fase oleosa e da razão óleo:água	34
1.3.4	4. Influência do tamanho da partícula	35
1.3.	5. Influência da concentração de partículas	36
1.3.	6. Influência da forma da partícula	37
1.3.	7. Influência da carga das partículas, da força iônica e do pH do meio	38
1.4.	Celulose e nanoceluloses	39
1.4.	1. Modificação superficial	42
1.4.	2. Nanocelulose em interfaces líquido-líquido	43
1.4.3	3. Propriedades dispersantes da nanocelulose	46
1.5.	Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO2NPs)	47
1.5.	1. Emulsões de Pickering estabilizadas por TiO2NPs	49
1.6.	Técnicas empregadas nesta tese	50
1.6.	1. Reologia de suspensões de partículas	50
1.6.	2. Microscopias	53
1.6.	3. Estabilidade de dispersões - LUMiSizer	55
1.7.	Objetivos	56
CAPÍTU	LO 2: EMULSÕES DE PICKERING DO TIPO O/W ESTABILIZADAS POR	
CELULC	DSE NANOFIBRILADA CATIÔNICA A PARTIR DE UM MECANISMO DUPLO	58

2.1. Ma	ateriais e métodos	. 58
2.1.1.	Obtenção da celulose nanofibrilada catiônica e da oxidada	. 58
2.1.2.	Caracterização da celulose nanofibrilada catiônica	. 60
2.1.3.	Preparo das emulsões	. 61
2.1.4.	Caracterização das emulsões	. 62
2.2. Re	sultados e discussão	. 63
2.2.1.	Caracterização da celulose nanofibrilada catiônica	. 63
2.2.2.	Adsorção das cNFCs na interface óleo-água	. 65
2.2.3.	Morfologia e estabilidade das emulsões	. 66
2.2.4.	Mecanismos de estabilização das emulsões	.71
2.3. Co	nclusões	. 75
CAPÍTULO NANOPAR <sup>-</sup> DE EMULS	3: ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE CELULOSE NANOFIBRILADA E TÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUA APLICAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃ ÕES	0 . 76
3.1. Meto	dologia	. 76
3.1.1. 0	Obtenção e caracterização da celulose nanofibrilada catiônica e da oxidada	. 76
3.1.2. 0	Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> NPs)	. 76
3.1.3. F	Preparo das misturas entre TiO2NPs e NFCs	. 77
3.1.4. F	Preparo das emulsões com as misturas TiO2NPs-NFC	. 77
3.1.5. 0	Caracterização das misturas TiO₂NPs-NFC	. 77
3.1.6. 0	Caracterização das emulsões formadas pelas misturas TiO₂NPs-NFCs	. 78
3.2. Resu	Iltados e discussão	. 78
3.2.1. [	Determinação do ponto isoelétrico (pl) da suspensão de TiO <sub>2</sub> NPs	. 78
3.2.2. E	Estudo da estabilidade das misturas TiO2NPs-NFC	. 80
3.2.3. E	Estudo da estabilidade das emulsões estabilizadas pelos pares TiO <sub>2</sub> NPs-NFC	. 82
3.2.4. (	Comportamento reológico das misturas NFC-TiO2 e de suas emulsões	. 84
3.2.5. N	/lorfologia das emulsões estabilizadas pelos pares NFC-TiO₂NPs	. 86
3.3. Conc	lusões	. 88
CAPÍTULO	4: CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	. 89

REFERÊNCIAS	
APÊNDICES	

#### CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Este capítulo tem o propósito de fornecer aos leitores um embasamento teórico acerca dos principais temas que serão abordados no decorrer desta tese. Parte das informações contidas nesta introdução estão presentes no capítulo "Fundamentals of emulsion formation and stability" do livro "Clay Minerals and Synthetic Analogous as Emulsifiers of Pickering Emulsions" submetido em novembro/2021.

#### 1.1. Estrutura da tese

Esta tese de doutorado é composta por quatro capítulos. No primeiro capítulo serão apresentados o estado da arte e fundamentos importantes, os quais são essenciais para a compreensão dos sistemas estudados nesta tese. Desse modo, serão apresentadas revisões bibliográficas sobre emulsões de um ponto de vista clássico (seção 1.2) e sobre emulsões estabilizadas por partículas, conhecidas como emulsões de Pickering (seção 1.3), com o intuito de evidenciar as diferenças entre elas. As nanopartículas utilizadas na estabilização das emulsões produzidas neste trabalho, a nanocelulose (seção 1.4) e o dióxido de titânio (seção 1.5) também foram abordadas, destacando as suas principais propriedades físico-químicas. Por fim, os fundamentos das principais técnicas de caracterização empregadas nesta tese foram apresentados (seção 1.6).

O segundo capítulo da tese apresentará os resultados do estudo sobre a estabilização de emulsões do tipo óleo em água por celulose nanofibrilada catiônica, elucidando os dois mecanismos responsáveis por tamanha estabilidade macroscópica alcançada. As diferenças no desempenho de estabilização dessas emulsões entre a celulose nanofibrilada catiônica e sua análoga, porém aniônica, também foram discutidas.

O terceiro capítulo apresentará os resultados da investigação sobre a interação entre celulose nanofibrilada (catiônica e aniônica) e nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes pHs. Além disso, essas misturas entre as nanopartículas foram empregadas na estabilização de emulsões do tipo óleo em água. A estabilização macroscópica alcançada, tanto pelas misturas entre as nanopartículas, quanto pelas suas respectivas emulsões, foi discutida.

Por fim, o quarto capítulo abordará as conclusões gerais da tese e perspectivas. Resultados complementares também são apresentados como apêndice.

## 1.2. Emulsões

De acordo com a terminologia da IUPAC, uma emulsão é um sistema coloidal fluido no qual gotas de líquido são dispersas em outro líquido e estes dois líquidos são

imiscíveis (ou pelo menos têm miscibilidade mútua limitada)<sup>1</sup>. As gotas representam a fase dispersa e são circundadas pela fase contínua (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Representação das fases quem compõem uma emulsão (dispersa e contínua) e seus diferentes tipos (a) O/W (óleo em água) e (b) W/O (água em óleo).

As emulsões podem ser classificadas principalmente quanto ao seu tamanho de gota e tipo. Em relação ao tamanho das gotas, existem três tipos principais de emulsões: macroemulsões, miniemulsões e microemulsões (Tabela 1.1)<sup>2</sup>. É importante ter em mente que esta classificação é apenas um guia e não uma regra estrita.

 Tabela 1.1. Classificação em relação ao tamanho de gotas para emulsões

	5
Macroemulsões	> 1 µm
Minimulsões	100 nm - 1 µm
Microemulsões	< 100 nm

Quanto ao tipo tem-se, a princípio, as duas morfologias mais comuns a seguir<sup>2</sup>:

Tamanho médio da gota

- O/W (óleo em água): o óleo é a fase dispersa e a água é a contínua;
- W/O (água em óleo): a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua.

Além disso, existem emulsões em que as duas fases são aquosas (W/W)<sup>3</sup> ou oleosas (O/O)<sup>4</sup>. Também existem tipos de emulsões mais complexos, denominados emulsões múltiplas (Figura 1.2). Nesse tipo de emulsão, gotas menores ficam dentro de gotas maiores, as quais são circundadas pela fase contínua. Essas emulsões podem existir nas formas:

 W/O/W (água em óleo em água): emulsão com fase contínua aquosa contendo gotas de óleo com gotas de água no seu interior<sup>5</sup>;

- O/W/O (óleo em água em óleo): emulsão com fase contínua oleosa contendo gotas de água com gotas de óleo no seu interior<sup>6</sup>;
- W/W/W (água em água em água): emulsão com fase contínua aquosa contendo gotas de água com gotas de água no seu interior<sup>7</sup>;
- O/O/O (óleo em óleo em óleo): emulsão com fase contínua oleosa contendo gotas de óleo com gotas de óleo no seu interior <sup>8</sup>.



**Figura 1.2.** Representação dos tipos de emulsões que são menos comuns (a) W/W, (b) O/O, (c) W/O/W, (d) O/W/O, (e) W/W/W e (f) O/O/O.

Emulsões clássicas são tipicamente estabilizadas por moléculas de tensoativos, as quais são anfifílicas e, por essa razão, adsorvem na interface óleo-água. O tipo de emulsão formada é selecionado qualitativamente pela regra de Bancroft e quantitativamente pelo balanço hidrofílico-lipofílico (HLB). Na regra de Bancroft, a fase em que o emulsificante é mais solúvel constitui a fase contínua, ou seja, se o tensoativo for mais solúvel na fase aquosa, a emulsão preferencial será O/W; por outro lado, se o tensoativo for mais solúvel na fase oleosa, a emulsão preferencial será W/O.<sup>9</sup>

Já o HLB pode ser facilmente calculado de acordo com os grupos funcionais presentes nas moléculas dos tensoativos, conforme proposto por Griffins<sup>9</sup>:

• Para álcoois e alquilfenóis etoxilados (Eq.1.1):

$$HLB = \frac{wt\% \, \delta x i do \, de \, etileno}{5} \, (1.2)$$

• Para polióis etoxilados (Eq.1.2):

$$HLB = \frac{wt\% \, 6xido \, de \, etileno + wt\% \, poliol}{5} \, (1.2)$$

• Para ésteres de ácidos graxos de polióis (Eq.1.3):

$$HLB = 20\left(1 - \frac{n \text{úmero de saponificação}}{n \text{úmero de acidificação}}\right) (1.3)$$

Davies estendeu o número HLB para mais grupos químicos, como podemos ver na Tabela 1.2 a seguir<sup>9</sup>:

Grupo	HLB
Hidrofílico	
-SO4Na	35,7
-CO <sub>2</sub> K	21,1
-CO <sub>2</sub> Na	19,1
-N (amina terciária)	9,4
Ester (anel sorbitano)	6,3
Ester (livre)	2,4
-CO <sub>2</sub> H	2,1
-OH (livre)	1,9
-O-	1,3
-OH (anel sorbitano)	0,5
Hidrofóbico	
-CF <sub>3</sub> -	-0,870
-CF <sub>2</sub> -	-0,870
	-0,475
-CH <sub>2</sub> -	-0,475
-CH-	-0,475

Tabela 1 2 Número HI R de acordo com a classificação de Davies

Então, seguindo a tabela de HLB proposta por Davies, pode-se determinar o HLB de uma molécula de tensoativo por somatórias do HLB dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, conforme<sup>9</sup>

 $HLB = 7 + \sum(grupos \ hidrof(licos)) + \sum(grupos \ hidrof(blicos)) (1.4)$ 

Dependendo da faixa de número de HLB, o tensoativo é considerado formando preferencialmente uma emulsão O/W ou W/O, conforme mostrado na Tabela 1.39.

Faixa de HLB	Aplicação
3-6	Emulsificante W/O
7-9	Agente umectante
8-14	Emulsificante O/W
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

Tabela 1.3. Faixas de HLB e suas respectivas aplicações na ciência de colóides.

#### 1.2.1. Termodinâmica de emulsificação

Pode-se analisar a termodinâmica da formação de emulsões comparando as variações na energia livre de Gibbs de um sistema composto por fases líquidas de óleo e água antes e depois da emulsificação ( $\Delta G_{formacão}$ ):<sup>2,10</sup>

$$\Delta G_{forma c \tilde{a} o} = \Delta A \gamma_{12} - T \Delta S_{config}$$
(1.5)

onde  $\Delta A$  é a variação da área interfacial,  $\gamma_{12}$  é a tensão interfacial entre as duas fases líquidas, T é a temperatura e  $\Delta S_{config}$  é a variação da entropia configuracional.

Para um sistema de emulsão ser termodinamicamente estável,  $\Delta G_{formação}$  deve ser negativo ( $\Delta G_{formação} < 0$ ). Contudo, na prática, isso não ocorre, a não ser para microemulsões. Uma análise de cada termo da equação 1 é conveniente para entender porque essa instabilidade ocorre:<sup>2,10</sup>

- O termo associado à variação da energia livre interfacial (ΔAγ<sub>12</sub>) é sempre positivo, pois a área de contato aumenta após a emulsificação, opondo-se à formação da emulsão;
- O termo relacionado à entropia configuracional (-TΔS<sub>config</sub>) é sempre negativo, pois o número de arranjos disponíveis para as gotas no estado emulsionado é muito maior do que no estado não emulsionado, favorecendo o processo de emulsificação.

Para que o valor de  $\Delta G_{formação}$  seja negativo, o termo relacionado à entropia configuracional deve ser maior em magnitude do que o termo de energia livre interfacial. No entanto, para a maioria das emulsões, isso não acontece porque o ganho entrópico proveniente da formação das gotas costuma ser muito menor do que a contribuição dada pelo ganho de área superficial e tensão interfacial associados à emulsificação. Desse modo, macro- e miniemulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, ou seja, um trabalho

deve ser realizado para que a emulsão seja formada.<sup>2,10</sup>

O processo mecânico que fornece a energia necessária para transformar dois líquidos imiscíveis em uma emulsão é comumente chamado de homogeneização, e o dispositivo mecânico usado para realizar esse processo é conhecido como homogeneizador.<sup>10</sup>

A formação de uma emulsão pode ser realizada em uma única etapa ou uma série de etapas consecutivas. A criação de uma emulsão diretamente de duas fases líquidas separadas é conhecida como homogeneização primária, enquanto a redução no tamanho das gotas em uma emulsão já existente é conhecida como homogeneização secundária. Tamanhos de gotas menores são tipicamente obtidos quando as emulsões foram submetidas a homogeneização secundária, mas esta não é uma regra estrita. Também existem alguns homogeneizadores com alta energia que podem produzir emulsões com pequenos tamanhos de gotas diretamente em uma etapa, como ultrassons de alta intensidade, microfluidizadores ou homogeneizadores de membrana. O tamanho das gotas produzidas por um homogeneizador depende de um equilíbrio entre dois processos físicos opostos: ruptura das gotas *vs.* coalescência.<sup>10</sup>

Os estágios iniciais da ruptura das gotas, especificamente na homogeneização primária, envolvem a separação e a mistura das fases oleosa e aquosa de modo que as gotas de um dos líquidos se dispersem pelo outro líquido. Os últimos estágios da homogeneização primária e todo o processo de homogeneização secundária envolvem a fragmentação de gotas maiores em gotas menores. Se uma gota é reduzida ou não, isso é determinado por um equilíbrio entre as forças interfaciais que tendem a manter as gotas juntas e as forças de ruptura geradas dentro do homogeneizador que tendem a separá-las.<sup>10</sup>

É necessário aplicar uma força externa significativamente maior do que a força interfacial para deformar e romper uma gota durante a homogeneização. Esta força interfacial é devido à pressão de Laplace, responsável por manter uma gota na forma esférica e que atua através da interface óleo-água em direção ao centro da gota para que haja uma pressão maior dentro da gota do que fora dela. A pressão necessária para romper uma gota aumenta à medida que a tensão interfacial aumenta ou à medida que o tamanho da gota diminui.<sup>10</sup>

#### 1.2.2. Estabilidade cinética de emulsões (metaestabilidade)

Como discutido na seção anterior, a variação da energia livre de Gibbs associada à emulsificação é positiva ( $\Delta G_{formação} > 0$ ), indicando que a formação de uma emulsão é um processo termodinamicamente instável. No entanto, essa análise termodinâmica não fornece nenhuma informação sobre a taxa na qual as propriedades de uma emulsão variam ao longo do tempo e nem os mecanismos responsáveis por essas variações.<sup>10</sup>

As informações sobre a dependência do tempo da estabilidade da emulsão são

particularmente importantes para os cientistas de formulação que precisam criar produtos com longos tempos de prateleira. Por este motivo, a estabilidade cinética de emulsões é um tema muito importante nesta área do conhecimento.<sup>10</sup>

Emulsões existem mesmo sendo sistemas termodinamicamente instáveis, pois podem permanecer cineticamente estáveis (metaestáveis) por muito tempo. Essa estabilidade cinética de uma emulsão se origina de uma energia de ativação ( $\Delta G^*$ ) que deve ser superada antes que a emulsão possa atingir seu estado termodinamicamente mais favorável (Figura 1.3).<sup>10</sup>



**Figura 1.3.** Representação da origem da instabilidade termodinâmica e metaestabilidade de emulsões. G<sup>f</sup> e G<sup>i</sup> representam os valores de energia de Gibbs para emulsões (estado final) e das fases separadas (estado inicial), respectivamente.  $\Delta G^*$  representam a energia de ativação entre esses dois estados.

Uma emulsão que é cineticamente estável deve ter um  $\Delta G^*$  que seja significativamente maior do que a energia térmica do sistema (kT). Além disso, as emulsões têm vários estados metaestáveis diferentes e cada um deles tem sua própria energia de ativação. Assim, uma emulsão é um sistema dinâmico, que se move de um estado metaestável para outro antes de finalmente atingir o estado mais estável termodinamicamente. Esta natureza dinâmica pode ser compreendida tendo em mente que as gotas em uma emulsão estão em movimento contínuo e colidem umas com as outras frequentemente devido ao seu movimento Browniano, gravidade ou forças externas aplicadas. Além disso, as interações entre as gotas determinam se essas gotas se separam, permanecem fracamente associadas entre si ou se fundem após uma colisão.<sup>10</sup>

Se o óleo e a água puros são agitados mecanicamente, uma emulsão temporária

é formada e rapidamente revertida para seus componentes individuais. Isso ocorre porque há um valor de  $\Delta G^*$  muito baixo entre os estados emulsificado e fases separadas na ausência de um estabilizante.<sup>10</sup>

Para fazer uma emulsão que é cineticamente estável por um período relativamente longo, é necessário ter um emulsificante e/ou um modificador de reologia presente que forneça um  $\Delta G^*$  suficientemente grande para retardar a separação de fases. Um emulsificante adsorve na superfície das gotículas, formando uma camada protetora que as impede de coalescerem, enquanto um modificador de reologia aumenta a viscosidade da fase contínua, retardando as colisões das gotas. Os emulsificantes podem ser tensoativos, polímeros ou partículas. Já os modificadores de reologia podem ser polímeros ou partículas e estabilizam emulsões pelo aumento da viscosidade na fase contínua, retardando as colisões da sumento da viscosidade na fase contínua, retardando as colisões entre as gotas e consequentemente sua coalescência.<sup>10</sup>

#### 1.2.3. Fenômenos de desestabilização de emulsões

Tanto o setor acadêmico quanto o setor industrial estão interessados em melhorar a capacidade das emulsões de resistirem às mudanças em suas propriedades ao longo do tempo. Por isso, é fundamental compreender os fatores que promovem essa instabilidade para propor ideias sobre como superá-los.<sup>2,10</sup> A instabilidade nas emulsões pode ser induzida por processos físicos ou químicos. Cremeamento, sedimentação, floculação, coalescência e envelhecimento de Ostwald são os exemplos mais comuns de instabilidade física, enquanto a oxidação e hidrólise são exemplos típicos de instabilidade química em emulsões.



Figura 1.4. Mecanismos físicos de desestabilização de emulsões.

#### 1.2.3.1. Sedimentação e cremeamento

Tanto a sedimentação quanto a cremeamento são processos físicos de instabilidade que respondem à gravidade, ou a uma força centrífuga aplicada. Em geral, as duas fases líquidas presentes em uma emulsão têm valores de densidade diferentes, portanto, uma força gravitacional atua sobre elas. A velocidade do estado estacionário ( $v_s$ ) de gotículas isoladas, sofrendo sedimentação ou cremeamento, em uma emulsão diluída, é dada pela seguinte equação<sup>2,10</sup>:

$$v_s = \frac{2\pi\Delta\rho gr^2}{9\eta} (1.6)$$

onde  $\Delta \rho$  é a diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua ( $\Delta \rho > 0$  para sedimentação e  $\Delta \rho < 0$  para cremeamento), *g* é a aceleração da gravidade, *r* é o raio da gota e  $\eta$  é a viscosidade da fase contínua.<sup>2,10</sup>

Se a fase dispersa tiver densidade menor que a fase contínua, elas tendem a se mover para cima, o que é denominado cremeamento. Por outro lado, se as gotas tiverem densidade superior à da fase contínua, elas tendem a se mover para baixo, o que é denominado de sedimentação.<sup>2,10</sup>

Analisando a equação 1.6, pode-se concluir que o único parâmetro que pode ser ajustado para reduzir  $v_s$  é a viscosidade  $\eta$  da fase contínua. Uma estratégia muito comum para conseguir isso é adicionar um polímero para aumentar a viscosidade da fase contínua. Se for adicionado polímero em quantidade suficiente, a fase contínua formará um gel físico, com uma tensão de escoamento maior do que a força de sedimentação que atua nas gotas individuais, então  $v_s$  será efetivamente reduzido a zero.<sup>2,10</sup>

#### 1.2.3.2. Floculação

A floculação é um fenômeno de instabilidade em que duas ou mais gotículas se associam, mas mantêm suas identidades individuais. Geralmente, este processo acelera a velocidade de separação gravitacional em emulsões diluídas e causa um aumento na viscosidade da emulsão.<sup>10</sup>

A formação desses flocos ocorre principalmente devido a dois fatores: as colisões e as interações intermoleculares atrativas entre as gotas. As colisões entre gotas podem ser induzidas por movimento browniano, separação gravitacional ou forças mecânicas aplicadas. Embora as colisões sejam o primeiro fator que possibilita o contato entre as gotas, o que determina se as gotas ficarão juntas ou não é a natureza das interações entre elas. Quando a energia de atração é maior do que a energia térmica, o floco é formado.<sup>10</sup>

## 1.2.3.3. Coalescência

A coalescência ocorre quando o filme fino entre duas gotas se rompe e o limite entre elas desaparece. Este processo começa quando duas gotas de líquido se aproximam a uma certa distância de separação, a energia inercial das duas gotas tende a causar algum achatamento do filme fino de fase líquida contínua entre elas, formando um filme de lados paralelos. O grau de achatamento depende da energia inercial das gotas. Se a energia de interação líquida entre as duas gotas for repulsiva em todas as separações, então o filme entre as duas gotas irá afinar até que as gotas se separem novamente.<sup>10</sup>

Outra situação ocorre quando as gotas são mantidas em contato próximo, e o filme fino achatado entre qualquer par de gotas está em uma espessura de equilíbrio (*h*). Essa situação ocorre em emulsões de fração de alto volume ( $\phi > 0,74$ , valor correspondente ao empacotamento hexagonal de esferas monodispersas). Geralmente esses altos valores de  $\phi$  ocorrem para emulsões que apresentam cremeamento ou sedimentação. Nesse caso, a força repulsiva líquida entre as gotas é equilibrada pela força gravitacional ou centrífuga que atua sobre as gotas.<sup>10</sup>

Em um filme cuja superfície esteja parcialmente recoberta pelo estabilizante, o filme fino será drenado continuamente sob a influência das forças de atração de van der Waals entre gotas e a sua ruptura ocorrerá eventualmente. A coalescência persistirá até que a separação de fases completa entre os dois líquidos tenha ocorrido. No entanto, se a superfície estiver totalmente recoberta pelo estabilizante, a taxa de coalescência é retardada.<sup>10</sup>

Para emulsões estabilizadas por tensoativos é importante ter em mente que este processo de adsorção/dessorção nessa interface é muito dinâmico, ocorrendo variações na área interfacial, o que provoca um esgotamento do tensoativo, e um correspondente aumento local da tensão interfacial. Este comportamento é explicado pelo efeito Gibbs-Marangoni, sendo esta variação interfacial relacionada ao módulo de dilatação (ou elasticidade de Gibbs) ( $\epsilon$ ) da interface (Eq.1.7)<sup>10</sup>:

$$\varepsilon = \frac{d\gamma_{12}}{d\ln A} (1.7)$$

Existe uma concentração de tensoativo onde seu deslocamento na interface é compensado por um outro fluxo de tensoativo na região depletada (efeito Marangoni); essas moléculas de tensoativo se adsorvem para preencher as lacunas deixadas pelas moléculas deslocadas. Em outras palavras, em tal concentração a taxa de deslocamento das moléculas de tensoativo ao longo da interface é balanceada pela taxa de adsorção e  $d\gamma_{12}$  e, consequentemente,  $\varepsilon$  são ambos reduzidos a zero. Assim, conclui-se que existe uma concentração ótima, para cada tensoativo, onde uma emulsão pode apresentar alta resistência à coalescência.<sup>10</sup>

#### 1.2.3.4. Envelhecimento de Ostwald

O tamanho das gotas das emulsões pode aumentar de tamanho com o tempo e não necessariamente ser devido à coalescência. Este outro tipo de fenômeno de aumento no tamanho de gotas é o envelhecimento de Ostwald e seu mecanismo é baseado em uma diferença de pressão ( $\Delta P$ ) através de uma interface curvada líquido/líquido, com raio de curvatura *r* e tensão interfacial  $\gamma$ , conforme dado pela equação de Laplace (Eq.1.8):<sup>10</sup>

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} (1.8)$$

Pela equação 8, nota-se que a diferença de pressão é maior para as gotas menores do que para as maiores. Além disso, infere-se que o potencial químico ( $\mu$ ) das moléculas que compõem as gotas é maior nas gotas menores. É esta diferença no potencial químico ( $\Delta \mu_L$ ), decorrente da diferença de pressão de Laplace entre as gotas de diferentes tamanhos, que leva à migração das gotas menores, através da fase contínua, para as gotículas maiores reduzindo a energia livre total do sistema.<sup>10</sup>

O envelhecimento de Ostwald é favorecido por esses dois fatores:

- Quando a emulsão tem uma distribuição de tamanho de gota mais larga (emulsões monodispersas não exibirão envelhecimento de Ostwald);
- A solubilidade das moléculas presentes nas gotas é maior na fase contínua, aumentando a velocidade de transferência entre as gotas.

#### 1.2.4. Estratégias clássicas para a estabilização de emulsões

Nesta seção, serão discutidas estratégias clássicas de estabilização de emulsões, como o uso de tensoativos, barreiras eletrostáticas e estéricas e modificadores de reologia. É importante ressaltar que essas estratégias fornecem estabilização cinética e o estado das fases líquidas totalmente separadas continua sendo o estado termodinâmico mais favorável.

#### 1.2.4.1. Tensoativos

Por serem anfifílicos, os tensoativos podem se adsorver nas interfaces líquidolíquido, adotando uma orientação em que a parte hidrofílica da molécula se localiza na fase aquosa, enquanto a parte hidrofóbica se localiza na fase oleosa, diminuindo a tensão interfacial do sistema (Figura 1.5).<sup>9,10</sup>

O tensoativo também deve se difundir muito rapidamente para criar novas interfaces, evitando a coalescência das gotas. Além disso, essa camada interfacial formada pelas moléculas do tensoativo adsorvidas deve ser mecanicamente resistente.<sup>9</sup>

Os surfactantes iônicos, sejam eles catiônicos ou aniônicos, aumentam a estabilidade da emulsão por repulsão eletrostática, pois as gotas da emulsão têm a mesma

carga elétrica e se repelem. Por outro lado, os tensoativos não-iônicos proporcionam estabilidade ao gerar forças repulsivas de curto alcance que evitam que as gotas se aproximem, por meio de impedimento estéreo.<sup>9,10</sup>



**Figura 1.5.** Ilustração esquemática de moléculas de tensoativos, evidenciando a cabeça hidrofílica e a cauda hidrofóbica para tensoativos (a) catiônicos, (b) aniônicos, (c) não-iônicos e (d) zwitteriônicos.

#### 1.2.4.2. Barreiras eletrostáticas

Uma maneira de evitar o contato entre as gotas é usar emulsificantes eletricamente carregados, que geram uma repulsão eletrostática no sistema, como por exemplo, surfactantes iônicos, polieletrólitos ou partículas carregadas (Figura 1.6). Os fatores que determinam o comportamento elétrico das gotas de emulsão sob diferentes condições ambientais (pH e força iônica) são a densidade de carga, assim como as constantes de dissociação dos grupos ionizáveis presentes nas moléculas/partículas de emulsificante.<sup>9,10</sup>

Para aumentar a estabilidade de uma emulsão, é necessário garantir que as gotas tenham um potencial zeta suficientemente alto sob as condições ambientais existentes e a concentração de eletrólito deve estar abaixo da concentração crítica de floculação, ou seja, abaixo da concentração mínima de contra íons que induz a floculação de partículas coloidais. Do ponto de vista experimental, a técnica do potencial zeta é uma medida útil do potencial elétrico no plano de cisalhamento, que é próximo ao valor do potencial de Stern, fornecendo informações úteis sobre a estabilidade de sistemas eletricamente carregados.<sup>9,10</sup>



**Figura 1.6.** Representação esquemática do mecanismo de estabilização eletrostática para emulsões.

#### 1.2.4.3. Barreiras estéricas

As gotas em emulsões também podem ser revestidas por polímeros, de modo que, quando duas gotas se aproximam uma da outra, suas camadas interfaciais começam a se sobrepor e interagir uma com a outra. A partir dessa mistura e compressão dessas camadas, surge um impedimento estéreo que atua como um mecanismo de estabilização de emulsões. Em distâncias de separação muito próximas de gotas, as interações estéricas evitam que as gotas coalesçam.<sup>10</sup>

Existem alguns requisitos para que um estabilizante estéreo seja eficaz:10

- O estabilizante deve ter alguns segmentos que se ligam fortemente à superfície da gota e outros segmentos que se projetem a uma distância significativa no líquido circundante (para evitar que as gotas se aproximem). Isso significa que o emulsificante deve ser anfifílico, possuindo alguns segmentos hidrofóbicos que se estendem até a fase oleosa e alguns segmentos hidrofílicos que se estendem até a fase aquosa.
- A fase contínua deve ser um bom solvente para os segmentos das moléculas do estabilizante que se estendem sobre ela.
- A barreira estérica deve atuar sobre uma distância de separação comparável ao intervalo das interações atrativas de van der Waals. Os emulsificantes que formam camadas interfaciais mais espessas são mais eficazes na estabilização de emulsões por meio de repulsão estérica do que os emulsificantes que formam camadas finas.
- A superfície deve estar recoberta por uma concentração suficiente de emulsificante.
   Em uma pequena quantidade de um emulsificante polimérico, uma única molécula de emulsionante pode adsorver na superfície de mais de uma gota de emulsão, formando

uma ponte que faz com que as gotas floculem. Além disso, algumas regiões das gotas serão expostas à fase contínua, levando a uma atração hidrofóbica entre as gotas e uma subsequente coalescência.

As estratégias de barreiras eletrostáticas e estéricas podem ser combinadas ao se utilizar polieletrólitos, como poliácido acrílico, como emulsificantes.



**Figura 1.7.** Representação esquemática da estabilização mediada por barreira estérica para emulsões.

## 1.2.4.4. Modificadores de reologia

Além da estabilização via impedimento estéreo, os polímeros e as partículas de alta razão de aspecto também podem proporcionar estabilização aumentando a viscosidade na fase contínua das emulsões, retardando as colisões entre as gotas e consequentemente sua coalescência.<sup>10</sup>

Os modificadores de reologia podem ser classificados como agentes espessantes e agentes gelificantes, dependendo da origem molecular de suas características funcionais. Os agentes espessantes têm conformação molecular altamente estendida em solução, enquanto os agentes gelificantes se associam entre si por meio de ligações cruzadas intermoleculares.<sup>10</sup>

## 1.3. Emulsões de Pickering

O foco desta seção será dado às emulsões nas quais os emulsificantes são nanopartículas, conhecidas como emulsões de Pickering (Figura 1.8). Esse tipo de emulsão foi reportado primeiramente por Walter Ramsden em 1903<sup>11</sup>, mas acabou sendo denominada como emulsão de Pickering devido ao trabalho de Spencer Pickering, publicado posteriormente em 1907<sup>12</sup>. Contudo, o interesse por esse tema só cresceu de fato a partir dos

anos 2000, como pode ser visto na busca realizada na base de dados Scopus, usando como palavras-chave "Pickering emulsions" e "emulsions stabilized by particles". (Figura 1.9).



Figura 1.8. Emulsões estabilizadas por partículas de diferentes formatos.



**Figura 1.9.** Número de trabalhos publicados em função do ano com o tema (a) Pickering emulsions e (b) Emulsions stabilized by particles. Pesquisa realizada no Scopus, dia 28/12/2021, às 08h50.

Desde então, uma grande variedade de nanopartículas já foi utilizada para estabilizar emulsões, como nanopartículas de sílica<sup>13</sup>, metálicas<sup>14</sup>, de argilas naturais<sup>15</sup>, poliméricas<sup>16</sup>, proteicas<sup>17</sup>, de amido<sup>18</sup> e de celulose<sup>19</sup>, onde esta última será melhor discutida nas próximas seções e é o tema desta tese.

Além dessa ampla variedade de nanopartículas que são capazes de estabilizar sistemas emulsionados, há também a possibilidade da formação de emulsões dos tipos O/W<sup>19,20</sup>, W/O<sup>20</sup>, W/W<sup>21</sup> e O/O<sup>22</sup>, emulsões múltiplas W/O/W<sup>20</sup>, O/W/O<sup>20</sup>, O/O/O<sup>23</sup> e W/W/W<sup>7</sup>, emulsões de alta fase interna (HIPEs)<sup>24</sup> e nanoemulsões<sup>25</sup>.

O aumento no interesse por esse tema também é devido à infinidade de aplicações que vêm sendo encontradas, como nas áreas alimentícia<sup>26</sup>, farmacêutica<sup>27</sup>, de preparo de novos materiais<sup>28</sup>, de recuperação de petróleo bruto<sup>29</sup>, de catálise<sup>30</sup>, na formação

de coloidossomas<sup>31</sup>, na polimerização em emulsão, na impressão molecular<sup>32</sup> e na área de cosméticos<sup>33–35</sup>.

A estabilização de emulsões por partículas sólidas oferece propriedades específicas para essas emulsões, como por exemplo, alta resistência à coalescência em concentrações relativamente baixas de partículas devido à forte adsorção da partícula na interface óleo-água. Além disso, a ausência de tensoativos nessas emulsões torna esses sistemas especialmente atrativos para aplicações nas quais esses tensoativos poderiam causar efeitos adversos (irritação cutânea, comportamento hemolítico, etc.), tais como produtos cosméticos e farmacêuticos<sup>36</sup>.

#### 1.3.1. Termodinâmica de adsorção de partículas em interfaces líquido-líquido

De modo similar às emulsões estabilizadas pelos tensoativos, as gotas nas emulsões de Pickering são estabilizadas pela adsorção de partículas sólidas na interface líquido-líquido. Contudo, o mecanismo pelo qual ocorre essa adsorção é diferenciado, pois não envolve o conceito de HLB aplicados a tensoativos, já discutido anteriormente. O molhamento da nanopartícula, medido pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a nanopartícula e a interface óleo-água, é a propriedade-chave responsável pela estabilização de emulsões de Pickering e pode ser definido pela equação de Young (Eq. 1.9):<sup>27</sup>

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{po} - \gamma_{pw}}{\gamma_{ow}} (1.9)$$

onde  $\gamma_{po}$ ,  $\gamma_{pw}$  e  $\gamma_{ow}$  são respectivamente as tensões interfaciais partícula-óleo, partícula-água e óleo-água.<sup>27</sup>

Para que uma emulsão de Pickering seja formada, é necessário que as partículas utilizadas tenham um molhamento parcial em ambas as fases do sistema. As partículas não podem ser muito hidrofílicas ( $\theta \ll 90^{\circ}$ ), pois desse modo, seriam totalmente dispersas na fase aquosa e não iriam para a interface óleo-água. Seguindo o mesmo raciocínio, as partículas também não podem ser muito hidrofóbicas ( $\theta \gg 90^{\circ}$ ), pois assim seriam totalmente dispersas na fase na fase aquosa e não iriam para a interface óleo-água.

A energia de adsorção de uma partícula em uma interface líquido-líquido se relaciona com o ângulo de contato ( $\theta$ ) e a tensão interfacial entre o líquido 1 e o líquido 2 ( $\gamma_{12}$ ), pela Eq. 1.10<sup>27,37</sup>:

$$\Delta G_{ads} = -\pi r^2 \gamma_{12} (1 - |\cos \theta|)^2 (1.10)$$

onde  $\Delta G_{ads}$  é a energia livre de Gibbs necessária para remover uma partícula esférica da interface e *r* representa o raio dessa partícula.<sup>27,37</sup>

A energia livre de adsorção dessas partículas é muito alta quando comparada com a energia térmica kT, o que indica que sua adsorção é irreversível. Essa é uma diferença muito grande em relação às emulsões estabilizadas por tensoativos, nas quais os tensoativos adsorvem e dessorvem na interface em uma escala de tempo de frações de segundo<sup>27,37</sup>.

## 1.3.2. Tipo de emulsão

Em relação ao tipo de emulsão formada, para emulsões de Pickering, o  $\theta$  é o equivalente ao HLB dos tensoativos. Ambos representam a afinidade relativa do emulsificante por óleo e água. No caso das emulsões de Pickering, o tipo de emulsão segue qualitativamente a regra empírica de Finkle, que equivale à regra de solubilidade de Bancroft para tensoativos. Contudo, do ponto de vista quantitativo, o valor de  $\theta$  é que define o tipo de emulsão formada, como mostrado na Figura 1.10:<sup>27</sup>

- θ < 90°: as partículas são mais hidrofílicas, de modo que o tipo de emulsão formada é O/W;
- $\theta > 90^{\circ}$ : as partículas são mais hidrofóbicas, e o tipo de emulsão formada é W/O;
- θ = 90°: as partículas não têm uma preferência específica por nenhuma das fases, podendo formar emulsões múltiplas. Pela equação 10, nota-se também que neste ângulo, a adsorção alcança seu valor máximo de energia.



**Figura 1.10.** Esquema ilustrativo sobre a influência do ângulo de contato das partículas no tipo de emulsão formada. Adaptada da referência 27.

## 1.3.3. Influência da natureza da fase oleosa e da razão óleo:água

A natureza do óleo escolhido pode influenciar na formação das emulsões, como

mostrado na equação 1.9, pois os valores de  $\gamma_{po}$  e  $\gamma_{ow}$  podem variar para diferentes óleos.<sup>27</sup> A polaridade do óleo pode induzir uma mudança no tipo ou na estabilidade das emulsões obtidas. Binks e Lumsdon<sup>38</sup> mostraram que nanopartículas de sílica com molhabilidade intermediária são capazes de estabilizar emulsões do tipo O/W utilizando óleos apolares (como hidrocarbonetos) e emulsões do tipo W/O utilizando óleos mais polares (como ésteres e álcoois).

Em relação à influência dos óleos na estabilidade, Thickett e Zetterlund<sup>39</sup> descobriram que a energia de estabilização associada à adsorção de partículas de óxido de grafeno era maior para óleos apolares em comparação a óleos menos apolares, ocasionando a formação de emulsões mais estáveis no primeiro caso. Por sua vez, He et al.<sup>40</sup> verificaram que a capacidade de estabilização de partículas de óxido de grafeno é melhorada com fases oleosas aromáticas, como o cloreto de benzila, do que com as não-aromáticas, como o hexano. Eles justificaram esse fenômeno pela ocorrência de interações  $\pi$ - $\pi$  preferenciais entre as partículas e as moléculas de óleo aromático.

Já a proporção entre as fases aquosa e oleosa pode afetar no tamanho da gota e o tipo de emulsão. He et al.<sup>40</sup> também notaram que o tamanho da gota da emulsão aumentou com o aumento da fase dispersa, em uma concentração de partículas de óxido de grafeno constante. Alguns autores observaram que com o aumento da razão de fase dispersa ocorreu uma inversão de fase crítica (de O/W para W/O ou vice-versa)<sup>38</sup> ou uma mudança no tipo de emulsão (de simples para múltipla ou inversa)<sup>40,41</sup>. He et al<sup>40</sup> e Tang et al.<sup>41</sup> ambos notaram a formação de emulsões múltiplas para uma relação óleo/água de 50/50 ou superior.

Além disso, a fase em que as partículas são dispersas antes da emulsificação também desempenha um papel significativo no tipo de emulsão obtida. As partículas previamente dispersas na fase aquosa frequentemente levam a emulsões O/W. Por outro lado, quando as partículas são previamente dispersas na fase oleosa, as emulsões W/O serão formadas preferencialmente<sup>13,38</sup>. Essas observações já eram previstas pela regra de Finkle.<sup>42</sup>

#### 1.3.4. Influência do tamanho da partícula

A influência do tamanho das partículas pode ser compreendida analisando-se a equação 10, a qual mostra que o aumento em *r* leva a um aumento em  $\Delta G_{ads}$ . Para partículas de mesmo  $\theta$ , mas de tamanhos diferentes, a energia de adsorção é maior para as partículas maiores, como mostrado no gráfico de (Figura 1.11), para um exemplo no qual  $\theta = 90^\circ e \gamma_{ow} = 30 \ mN/m.^{27}$ 

Em relação ao tamanho da gota, as partículas usadas para estabilizar as emulsões devem ser substancialmente menores do que o tamanho de gota<sup>16,43</sup>. Levine e col.<sup>44</sup> afirmaram que as partículas estabilizadoras devem ter, pelo menos, uma ordem de grandeza menor em

diâmetro do que as gotas.



**Figura 1.11.** Variação da energia requerida para remover uma partícula de uma interface óleo/água em função do raio da partícula, com  $\theta=90^{\circ}$  e  $\gamma_{ow} = 30$  mN/m. A linha horizontal pontilhada vermelha representa ao valor de kT quando T = 293 K. Adaptada da referência 27.

No entanto, alguns estudos<sup>40,45,46</sup> mostraram que nem sempre essa diferença na ordem de grandeza entre partícula-gota acontece, como por exemplo, partículas de 150 nm que estabilizam gotas de 450 nm<sup>45</sup>. He et al.<sup>40</sup> ligaram isso a uma perda de integridade das partículas durante o processo de emulsificação: as partículas que estabilizam efetivamente a emulsão eram muito menores do que as inicialmente introduzidas.

#### 1.3.5. Influência da concentração de partículas

Vários estudos destacaram uma correlação entre a concentração de partículas e o tamanho das gotas em emulsões de Pickering. Três regimes foram identificados em baixas, intermediárias e altas concentrações de partículas, e relacionados à área interfacial criada durante o processo de emulsificação<sup>47</sup>. Na concentração intermediária, a área interfacial criada durante a emulsificação é ligeiramente maior do que aquela que a quantidade de partículas é capaz de estabilizar. Assim, as gotas coalescem até que todas as gotas estejam suficientemente cobertas. Uma emulsão com tamanho de gota controlado pela quantidade de partículas é frequentemente obtida: o tamanho das gotas diminui quando a concentração de partícula aumenta. Este fenômeno foi denominado "coalescência limitada"<sup>48</sup>. As emulsões resultantes apresentam uma distribuição homogênea do tamanho das gotas diretamente ligada à massa da partícula e à cobertura das gotículas pela seguinte equação 1.11<sup>49</sup>:

$$\frac{1}{D} = \frac{m_p a_p}{6C \rho_p V_d \vartheta_p} (1.11)$$

onde D é o diâmetro final da gota,  $m_p$  é a massa das partículas,  $\rho_p$  é a densidade da partícula,
$V_d$  é o volume da fase dispersa, *C* é a cobertura da superfície (a fração da área interfacial da gota coberta pelas partículas),  $a_p$  é a área da partícula projetada na interface e  $\vartheta_p$  é o volume da partícula. Esta equação pode ser aplicada apenas se as partículas são completamente e irreversivelmente adsorvidas na interface e se o processo de emulsificação produziu mais interface óleo-água do que o que as partículas podem cobrir.

Com baixo teor de partículas, a instabilidade é frequentemente observada devido à falta de partículas para estabilizar as gotas: as gotas coalescem antes que as partículas tenham tempo para estabilizá-las<sup>50</sup>. Em alta concentração de partículas, há muitas partículas em comparação com a área interfacial criada durante o processo de emulsificação. Assim, duas possibilidades são encontradas: as gotas formadas durante o processo de emulsificação são estabilizadas imediatamente independentemente do seu tamanho, o que induz a heterogeneidade de tamanho, ou tamanhos de gotas constantes são obtidos, mas as partículas estão em excesso na fase contínua, possivelmente levando a uma rede na fase contínua. Esta rede pode potencialmente melhorar a estabilidade da emulsão<sup>20</sup>.

# 1.3.6. Influência da forma da partícula

Os primeiros estudos de emulsão de Pickering foram realizados com partículas esféricas. Em seguida, foram obtidas emulsões de Pickering estabilizadas com partículas nãoesféricas, como bastões<sup>24</sup>, elipsoides<sup>51</sup>, fibras<sup>52</sup>, cubos<sup>53</sup>, "amendoim"<sup>53</sup>, "microbowls"<sup>54</sup> e microgéis<sup>55</sup>, onde alguns exemplos estão representados nas micrografias da Figura 1.12.

Emulsões do tipo O/W<sup>52,56</sup> e W/O<sup>51</sup>, bem como emulsões múltiplas<sup>54</sup> estáveis, foram obtidas com partículas não-esféricas. Os mecanismos de estabilização oferecidos por tais partículas não são exatamente os mesmos que as partículas esféricas e ainda não estão totalmente elucidados. Com partículas não-esféricas, a energia de dessorção é mais difícil de determinar, pois a Eq.1.10 não se aplica mais. A orientação da partícula e pelo menos dois tamanhos característicos devem ser levados em consideração.<sup>27</sup>

Madivala et al.<sup>51</sup> prepararam partículas com a mesma composição, mas com diferentes razões de aspecto (de 1 a 9). Eles observaram que as emulsões estabilizadas com partículas de baixa razão de aspecto eram menos estáveis do que aquelas estabilizadas com partículas de alta razão de aspecto. Eles também notaram que a quantidade de fase emulsionada aumentou com a razão de aspecto. Isso pode ser explicado pelo fato de que as partículas anisotrópicas podem recobrir uma maior área interfacial, levando a uma maior viscoelasticidade e, consequentemente, uma maior estabilidade<sup>51,53,57,58</sup>.

A cobertura também pode ser aumentada se as partículas forem deformáveis como nanocristais de celulose<sup>56</sup> ou microgéis<sup>55</sup>. Na verdade, se as partículas são flexíveis o suficiente, elas podem dobrar na superfície da gota, resultando em uma ancoragem interfacial

bastante eficiente<sup>56</sup>. Além disso, os microgéis que são esféricos antes da adsorção podem sofrer achatamento substancial após a adsorção na interface óleo-água. A maneira como as partículas são adsorvidas e organizadas na interface impacta diretamente a estabilidade da emulsão. Li et al.<sup>59</sup> notaram que ao variar a maciez dos microgéis de poli(N-isopropil acrilamida)-estireno, as partículas mais macias levaram a uma melhor emulsificação e maior estabilidade do que as mais rígidas.



**Figura 1.12.** Imagens (a) de SEM de emulsões de estireno polimerizado em água estabilizadas por CNC; (b) de Cryo-SEM de gotas de água revestidas por elipsóides de poliestireno e (c) de Cryo-SEM de gotas de dodecano recobertas por microgéis. Adaptada da referência 27.

## 1.3.7. Influência da carga das partículas, da força iônica e do pH do meio

A carga superficial das partículas é um parâmetro que influencia bastante a estabilidade das emulsões de Pickering<sup>60,61</sup>. De fato, no caso de uma baixa adsorção de partículas na interface, as repulsões eletrostáticas podem desempenhar um papel importante na estabilidade das emulsões, podendo contribuir ou atrapalhar na estabilização desses sistemas<sup>27</sup>. Contudo, Ridel et al.<sup>60</sup> viram essa relação ser invertida, ao diminuírem a carga superficial de partículas de sílica mediante variação de pH, eles observaram uma melhora na estabilidade, pois as repulsões eletrostáticas entre partículas e gotas induziram uma taxa de adsorção lenta de partículas e, subsequentemente, uma baixa estabilidade das emulsões.

A força iônica pode ajudar ou atrapalhar na estabilização de emulsões de Pickering. He et al.<sup>40</sup> notaram uma melhora na eficiência da emulsificação com o aumento da concentração de sal (NaCl ou MgCl<sub>2</sub>). Yang et al.<sup>62</sup> observaram que as emulsões não poderiam ser formadas sem sal (NaCl) e que o tamanho da gota da emulsão poderia ser ajustado variando a concentração de sal. Por sua vez, Binks e Lumsdon<sup>16</sup> mostraram que um aumento da concentração de sal (NaCl) poderia induzir uma inversão de fase da emulsão.

As interações interpartículas podem ser variadas de repulsivas a atrativas, modificando a concentração de sal ou pH.<sup>37,40,63</sup> Isso pode induzir a agregação das partículas

e afetar sua adsorção na interface, o que por sua vez influencia as propriedades e a estabilidade das emulsões.<sup>27</sup> Variações no pH também podem estimular partículas responsivas ao pH e induzir mudanças nas propriedades e estabilidade da emulsão.<sup>64</sup>

#### 1.4. Celulose e nanoceluloses

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra, com uma produção global anual em torno de 10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> toneladas de polpa.<sup>65</sup> As suas fontes naturais são as mais variadas: madeira, plantas (algodão, sisal, palha de trigo, tubérculos de batata, soja, etc.), urocordados (família de animais marítimos principalmente das espécies *Halocynthia roretzi*, *Halocynthia papillosa* e *Metandroxarpa uedai*), algas (verdes, cinzas, vermelhas, etc.) e bactérias (*Acetobacter xylinum*). Materiais baseados em celulose podem, portanto, satisfazer a atual demanda global por produtos que sejam, simultaneamente, ecologicamente corretos com baixa toxicidade e de alto desempenho, uma vez que são derivados de fontes renováveis.<sup>66</sup>

Embora pareça ser uma das estruturas químicas mais simples na área dos polissacarídeos, ela é singular e possui uma grande complexidade. Para explicar a sua estrutura química, é necessário considerar três níveis: (i) nível molecular considerando uma só macromolécula; (ii) nível supramolecular de empacotamento e ordenamento mútuo entre as macromoléculas e (iii) nível morfológico referente à arquitetura dessas entidades estruturais.<sup>65</sup>

Do ponto de vista molecular, a celulose é um homopolissacarídeo sindiotático composto por monômeros de  $\beta$ -D-glucopiranose ligadas entre si por ligações glicosídicas 1 $\rightarrow$ 4 (Figura 1.13). Cada unidade de  $\beta$ -D-glucopiranose possui grupos hidroxila nos carbonos C-2, C-3 e C-6 que são passíveis de sofrer reações típicas de álcoois primários e secundários. Os grupos hidroxila nos finais de cadeia possuem propriedades diferenciadas. O final do lado de C-1 é um terminal redutor, enquanto o do lado de C-4 é um terminal não-redutor. A sua estrutura química peculiar permite que existam ligações de hidrogênio tanto intra- quanto intermoleculares, as quais justificam suas propriedades, como por exemplo rigidez de cadeia.<sup>65</sup>

Do ponto de vista supramolecular, as cadeias de celulose tendem a agregar para estruturas altamente ordenadas devido à sua constituição química e sua conformação espacial. A base molecular dessa tendência são as ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares já citadas. No entanto, em uma fibra de celulose, a ordem das cadeias não é tão uniforme, existindo regiões cristalinas e regiões amorfas (Figura 1.14). Este é o modelo franjas de fibrilas proposto por Hearle em 1958.<sup>65,67</sup>



**Figura 1.13.** Estrutura esquemática da celulose, evidenciando sua unidade fundamental de β-D-glucopiranose e seus 6 carbonos, o seu dímero celobiose e os seus terminais redutor e não-redutor.



**Figura 1.14.** Modelo de franjas de fibrilas proposto para a celulose por Hearle, com regiões ordenadas e regiões amorfas. Adaptada da referência 68.

Posteriormente, Nishiyama e col.<sup>68</sup> determinaram com mais detalhes a estrutura do alomorfo de celulose mais abundante em plantas, que é a celulose monoclínica  $I_{\beta}$  (Figura 1.15). Essa estrutura cristalina consiste em duas cadeias paralelas apresentando conformações ligeiramente diferentes e organizadas em folhas empacotadas. Tanto ligações de hidrogênio dentro de uma única camada de celulose (interações intercadeias) e interações de empilhamento (interações interfolhas), originadas principalmente de forças de van der Waals (vdW), contribuem para estabilizar a estrutura cristalina da celulose.<sup>68,69</sup>

A morfologia da celulose pode ser entendida como uma arquitetura bem organizada de fibrilas elementares, as quais representam as suas menores unidades morfológicas. Em alguns casos, pode-se assumir que essas fibrilas elementares possuem um diâmetro de cerca de 3,5 nm. Contudo dependendo da fonte de celulose, esse diâmetro pode variar de modo não-uniforme na faixa de 3 a 20 nm. Avançando na escala hierárquica da celulose, tem-se as microfibrilas, que podem ter diâmetros na faixa de 10 a 50 nm e comprimento na ordem dos micrômetros. Agregados de microfibrilas formam as macrofibrilas com todas as suas dimensões na escala micrométrica. As micro- e macrofibrilas constituem

as unidades de construção da arquitetura de parede celular das fibras de celulose.

**Figura 1.13.** Modelo estrutural da celulose monoclínica  $I_{\beta}$ . As linhas sólidas mostram uma vista em perspectiva da célula unitária periódica. Adaptada da referência 70.

Uma fonte natural bastante abundante no Brasil, mas ainda não tão aproveitada na produção de celulose é o bagaço de cana-de-açúcar. A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) estimou uma produção bianual de 655 milhões de toneladas de cana-de-açúcar no país, sendo estimado que o bagaço corresponda a 24 -40% da cana-de-açúcar.<sup>70,71</sup> No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar é tipicamente usado em finalidades de menor valor agregado como por exemplo a geração de calor e eletricidade em usinas de cana-de-açúcar e para a produção de etanol de 2<sup>a</sup> geração.<sup>72</sup>

Aproveitando as propriedades únicas que sistemas em escala nanométrica podem proporcionar, é possível obter-se nanopartículas de celulose a partir das diversas fontes naturais anteriormente citadas. A nanocelulose possui propriedades únicas devido à sua escala nanométrica, elevada razão de aspecto, e grande área superficial.

Nanopartículas de celulose são divididas classicamente em dois tipos (Figura 1.16): (i) celulose nanocristalina (CNC): nanopartículas na forma de bastões produzidas por hidrólise ácida, altamente cristalinas, com dimensões típicas de cerca de 3-5 nm em largura e cerca de 50-500 nm; (ii) celulose nanofibrilada (NFC): partículas alongadas produzidas por processos mecânicos, contêm domínios amorfos e cristalinos, possuem alta razão de aspecto, com dimensões típicas de cerca de 4-20 nm de largura e cerca de 500-2000 nm em comprimento.<sup>66</sup>



**Figura 1.14.** Representação dos dois principais tipos de nanocelulose, a celulose nanofibrilada (NFC) e a celulose nanocristalina (CNC), enfatizando a diferença na razão de aspecto entre essas partículas.

#### 1.4.1. Modificação superficial

A grande capacidade de funcionalização das nanoceluloses vem de sua superfície repleta de grupos hidroxila, os quais permitem uma série de reações para inserção de diversos outros grupos funcionais. Isso possibilita a melhoria de suas propriedades intrínsecas ou até mesmo a criação de outras propriedades de interesse<sup>66</sup>. A funcionalização superficial da nanocelulose é especialmente importante para a produção de NFC, pois a desintegração mecânica consome muita energia, de modo que a adição de grupos carregados ajuda a reduzir a energia necessária para a desfibrilação das fibras.<sup>73,74</sup>

A carboxilação via oxidação com o reagente TEMPO (N-oxil-2,2,6,6tetrametilpiperidina) é um exemplo bastante conhecido de introdução de grupos negativamente carregados nas fibras celulósicas a fim de facilitar a delaminação das nanofibrilas. A repulsão eletrostática entre fibras negativamente carregadas é o fator responsável pela facilitação desse processo.74-76 Por outro lado, o mesmo efeito pode ser conseguido pelas reações de cationização/quaternização, onde grupos positivamente carregados são introduzidos nas fibras celulósicas.<sup>77</sup> Assim como a oxidação com o reagente TEMPO, a cationização da celulose também já foi extensivamente relatada na literatura, usando agentes cationizantes, como: mistura de cloreto de colina e ureia<sup>78</sup>; cloreto de (GTMAC)<sup>79–92</sup>, de 3-colina-hidroxipropiltrimetilamônio glicidiltrimetilamônio cloreto (CHTPAC)<sup>93,94</sup>, cloreto de clorocolina<sup>95</sup> ou cloreto (2-hidrazinil-2-oxoetil)-trimetilamônio (reagente T de Girard).96-98

Em relação à cationização com GTMAC, trata-se de uma reação de substituição nucleofílica entre os grupos hidroxila da celulose desprotonados por ação de bases fortes e

do anel epóxido presente no GTMAC. Os grupos hidroxila desprotonados atacam os carbonos eletrofílicos do epóxido e abrem seu anel, promovendo a inserção dos grupos cloreto de hidroxipropiltrimetilamônio na superfície da celulose.<sup>90,91</sup> Além de melhorarem as propriedades já existentes na nanocelulose, como facilitar o isolamento das nanofibrilas por métodos mecânicos, esses grupos catiônicos fornecem uma propriedade antimicrobiana adicional para esses nanomateriais.<sup>83,89,98</sup>

#### 1.4.2. Nanocelulose em interfaces líquido-líquido

Além de todas as vantagens já apresentadas, emulsões desse tipo podem atender a demanda atual por produtos ecologicamente corretos quando partículas derivadas de fontes renováveis e sustentáveis são usadas como estabilizantes. Nanopartículas de celulose são capazes de atender essa demanda e existe um interesse crescente na investigação de sua habilidade de estabilizar interfaces líquido-líquido<sup>99</sup>. Sua propriedade emulsificante se deve a dois principais fatores: (i) sua natureza anfifílica, originada de suas faces hidrofóbicas e bordas hidrofílicas <sup>100–104</sup>; (ii) sua anisotropia, que leva a uma menor fração volumétrica requerida para haver percolação, formando géis e estruturas auto-associadas em baixas concentrações e protegendo as gotas de óleo de entrarem em contato e coalescerem<sup>99</sup>. Sua carga superficial, razão de aspecto e concentração de estabilizantes são outras variáveis que podem ser exploradas a fim de se obter diferentes tipos de emulsões de modo que a estabilidade coloidal desses sistemas depende fortemente desses fatores.

Nanoceluloses formam preferencialmente emulsões do tipo O/W<sup>104</sup>, pois possuem uma grande quantidade de grupos hidroxila, conferindo maior hidrofilicidade. Contudo, mediante a funcionalização de sua superfície e/ou adicionando outros componentes (sais, tensoativos, polímeros ou outros tipos de nanocelulose) é possível a formação de emulsões W/O<sup>105–107</sup>, W/O/W<sup>108</sup> e O/W/O<sup>106</sup>.

A presença de cargas na superfície das nanoceluloses pode aumentar a estabilidade de emulsões. Gestranius e col.<sup>109</sup> prepararam emulsões com NFC e NFC oxidada com TEMPO e mostraram que as últimas formaram emulsões mais estáveis. Essa diferença pode ser explicada pelas forças repulsivas entre as gotas recobertas com as NFCs oxidadas com TEMPO, as quais se originam da pressão osmótica exercida pelos grupos carboxilatos negativamente carregados<sup>104</sup>. Zhang e col.<sup>110</sup> estudaram o efeito da quantidade de grupos - OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> em CNCs utilizadas como estabilizantes em emulsões. Os autores mostraram que CNCs mais curtas e mais carregadas são mais eficientes na estabilização e formaram gotas menores.

Em relação a superfícies de partículas altamente carregadas, também pode ocorrer o efeito contrário, que é a desestabilização de emulsões, como mostrado por

Kalashnikova e col.<sup>103</sup> Nesse trabalho, os autores variaram a densidade de carga superficial de CNCs negativamente carregadas e investigaram a influência dessa variação na estabilização das emulsões O/W (30/70). Os resultados mostraram que CNCs com densidade de carga acima de 0,03 e/nm<sup>2</sup> não são estabilizantes eficientes, sendo necessário processos de dessulfatação ou adição de sais para blindar o excesso de cargas. Os autores relataram que quando cargas não-blindadas estão presentes no sistema, a repulsão eletrostática limita o confinamento das partículas na interface O/W, atrapalhando a estabilização da emulsão. Em um estudo similar, Saidane e col.<sup>105</sup> mostraram a mesma tendência de CNCs com alta densidade carga negativa não conseguirem promover uma estabilização eficiente sem a presença de sais.

Partículas de celulose em diferentes dimensões (micro- e nano-) e diversas razões de aspecto têm demonstrado sua habilidade em estabilizar emulsões<sup>99</sup>. O uso bem-sucedido de celulose microcristalina (MCC) em emulsões foi mostrado pelo trabalho de Oza e Frank<sup>111</sup>, no qual essas partículas formaram uma rede ao redor das gotas de óleo. Contudo, comparando-se com as celuloses nanoestruturadas, a forma mais irregular das MCCs resultou em um menor poder estabilizante<sup>99</sup>.

Kalashnikova e col.<sup>56</sup> demonstraram a influência da razão de aspecto de CNCs no recobrimento das gotas de óleo. Nesse trabalho, os autores obtiveram CNCs com diferentes razões de aspecto (de 13 a 160) de fontes bacteriana, de algodão e de algas e empregaram essas nanopartículas na formação de emulsões O/W. Para blindar o excesso de carga nas CNCs e evitar possíveis separações de fase nas emulsões, foi necessário adicionar NaCl 50 mM. Os autores mostraram que CNCs mais curtas levam a um recobrimento acima de 80% sendo possível visualizar gotas de óleo individuais e bem definidas. Já as CNCs com maior razão de aspecto apresentaram um recobrimento de 40%, formando uma rede com gotas interconectadas.

Mikulcová e col.<sup>112</sup> compararam a influência de razões de aspecto bem contrastantes (celulose nanocristalina CNC e celulose microfibrilada MFC) no tamanho de gotas de óleo. Eles observaram que, para emulsões O/W (10/90) usando limoneno, cinamaldeído ou eugenol como fase oleosa, os sistemas estabilizados por CNC tiveram menores tamanhos de gota (14-34 µm) do que para MFC (27-51 µm).

Nanopartículas com razões de aspecto maiores tendem a formar gotas com maiores diâmetros e podem formar uma rede que impede fisicamente a coalescência das gotas. Por outro lado, elas deixam uma grande porção de interface desprotegida. Já as CNCs não apresentam esse problema, podendo recobrir mais densamente a interface óleo-água<sup>99</sup>.

A concentração de nanocelulose em emulsões influencia a quantidade de estabilizante disponível para recobrir a superfície das gotas. Diversos trabalhos já

demonstraram que aumentando a concentração de nanocelulose, o volume de emulsão produzido aumenta, e o tamanho das gotas diminui, já que há mais nanopartículas disponíveis para estabilizar uma maior área interfacial total<sup>56,112,113</sup>.

Como já mostrado, existem muitos trabalhos focados na estabilização de emulsões por nanoceluloses (CNC e NFC). Entretanto, a maioria deles utiliza NCs negativamente carregadas para esse propósito. Ao nosso conhecimento, somente Kedzior e col<sup>92</sup> relataram o uso bem-sucedido de CNC catiônica, mas em uma mistura com tensoativos para estabilizar reações de polimerização em miniemulsão. Indícios de uma estabilização bastante efetiva de emulsões de Pickering por nanopartículas de quitina, as quais são similares às produzidas neste trabalho em termos de carga superficial e razão de aspecto, foram mostrados por Bai e col.<sup>114</sup>

A hidrofobicidade presente na nanocelulose é algo que também ajuda a explicar sua capacidade estabilizar interfaces óleo-água. Investigações sobre a estrutura cristalina da celulose revelaram quatro planos cristalinos com diferentes propriedades superficiais<sup>99</sup>. Trabalhos experimentais<sup>115,116</sup> e de modelagem<sup>117</sup> sugerem que que há um plano cristalino mais hidrofóbico e menos rugoso, menos sujeito a fixação ou modificação do que as outras superfícies, onde ligações de hidrogênio poderiam ocorrer. Entretanto, uma análise global da celulose mostra que as interações de van der Waals são predominantes, o que concorda com a chamada hipótese de Lindman de que a baixa solubilidade da celulose em água se deve às interações de van der Waals entre as cadeias celulósicas.

Capron et al.<sup>99,103</sup> sugeriram que o plano cristalino (200) da CNC (alomorfo I<sub>β</sub>), com uma superfície coberta por uma rica camada de grupos metinos, induz uma orientação preferencial na interface do CNC ao longo desta face (Figura 1.17). Esse estudo sugere que nanopartículas rígidas como as CNCs podem ser adsorvidas nas interfaces óleo/água, de modo que a CNC é capaz de se acomodar com a curvatura da gota. Esta situação implica um alto grau de cristalinidade; no entanto, como se sabe, a estrutura cristalográfica da celulose é alvo de muitas discussões na comunidade científica. Por exemplo, existem estudos que relatam um grau de cristalinidade na faixa de 70-80% para CNC por difração de raios-X<sup>118</sup> e cerca de 50% quando a determinação é realizada por <sup>13</sup>C RMN de estado sólido.



**Figura 1.17.** Representação esquemática da estabilização dos nanocristais de celulose (alomorfo  $I_{\beta}$ ) na interface óleo/água, expondo a borda com a face hidrofóbica (200) para a fase oleosa. Adaptada da referência 99.

# 1.4.3. Propriedades dispersantes da nanocelulose

A nanocelulose pode ser usada como dispersante para melhorar a compatibilidade interfacial e prevenir a agregação de látex e nanopartículas diversas. Além disso, a estrutura da nanocelulose pode favorecer a nucleação e o crescimento de nanopartículas e inibir a sua agregação e por consequência, reduzir a polidispersão das nanopartículas, além de contribuir para a estabilidade da dispersão. Entre as diversas classes de nanopartículas que podem ser estabilizadas pela nanocelulose, destacam-se as nanopartículas metálicas.<sup>119</sup>

Devido às suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas específicas, as nanopartículas de metal têm extensas aplicações em espalhamento Raman com superfície aumentada (SERS), marcação biológica, nanossensores, biomedicina, catálise e etc.<sup>120</sup> A maioria dessas aplicações requer uma grande estabilidade coloidal e uniformidade das nanopartículas. No entanto, nanopartículas metálicas tendem a formar clusters e agregados durante os processos de síntese e aplicação.<sup>121</sup> Por outro lado, a nanocelulose é capaz de controlar a deposição física, bem como a nucleação e o crescimento in situ de nanopartículas.<sup>122–124</sup> O uso da nanocelulose como um molde para carregar nanopartículas metálicas é uma estratégia eficaz para prevenir sua agregação.<sup>125</sup> A nanocelulose também atua como dispersante de nanopartículas metálicas previamente sintetizadas, garantindo a estabilidade de fluidos magnetorreológicos.<sup>126</sup>

Celulose nanofibrilada oxidada com o reagente TEMPO (oNFCs) foi empregada como matriz para o carreamento de nanopartículas de ouro (AuNPs) por meio de uma rota sintética na qual os grupos carboxilato das oNFCs atuaram como sítios preferenciais para a síntese de AuNPs. AuNPs pequenas (menos de 5 nm) e uniformemente dispersos foram formadas na presença de oNFCs, enquanto a agregação de AuNPs ocorreu no sistema sem oNFCs.<sup>123</sup>

A densidade de carga superficial de celulose nanocristalina oxidada com o reagente TEMPO (oCNCs) desempenhou um papel importante na morfologia e distribuição de nanopartículas de prata (AgNPs).<sup>122</sup> Foram obtidas AgNPs pequenas e uniformes. Tang et al.<sup>127</sup> prepararam AgNPs na superfície de CNCs revestidas com uma camada de polidopamina (PDA@CNC). A PDA@CNC permitiu a obtenção de uma distribuição uniforme de AgNPs, sem agregação, ao contrário das dispersões com apenas AgNPs. Além disso, devido à boa estabilidade dessas AgNPs dispersas em PDA@CNC, o efeito de redução catalítica do 4-nitrofenol foi aumentado seis vezes. A atividade antibacteriana das AgNPs também foi significativamente melhorada quando depositada in-situ em PDA @ CNCs.<sup>128</sup>

A redução do sal de PdCl<sub>2</sub> utilizando CNCs hidrolisadas permitiu a formação de nanopartículas de paládio (PdNPs) pequenas e uniformemente distribuídas (3,6 ± 0,8 nm).<sup>129</sup> O nanocompósito foi considerado um catalisador ativo para o acoplamento de Heck de estireno e iodobenzeno, com uma conversão de 75%. As PdNPs também podem ser depositadas uniformemente em NFCs, que atuam como agentes redutores de PdCl<sub>2</sub> e estabilizantes da dispersão final de nanopartículas.<sup>130</sup>

A nanocelulose também pode atuar como dispersante e estabilizante de nanopartículas de óxidos metálicos. Foi relatado que a presença de CNCs pode promover a dispersão de nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs), e a estabilidade da dispersão tornouse melhor com o aumento da concentração de CNCs.<sup>131</sup> Curiosamente, esses nanocompósitos magnéticos foram usados para estabilizar emulsões de Pickering. NFCs anfifílicas dispersaram uniformemente e estabilizaram nanopartículas de óxido de zinco (ZnONPs) hidrofóbicas em revestimentos sem re-coalescência, possibilitando que uma maior concentração de ZnONPs fosse colocada no revestimento.

# 1.5. Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs)

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs) são nanopartículas cristalinas que podem existir principalmente na forma de rutilo e anatase e em menores quantidades de brookita.<sup>132</sup> Informações sobre as propriedades físicas do rutilo e do anatase encontram-se na Tabela 1.4.

Tanto o rutilo quanto a anatase possuem blocos construtores compostos por um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio, em uma configuração octaédrica mais ou menos distorcida (Figura 1.18a). As duas ligações Ti-O nas pontas do octaedro (ligações apicais) são ligeiramente mais longas do que as quatro ligações no plano (ligações equatoriais). O empilhamento dos octaedros de TiO<sub>6</sub> varia para cada fase cristalina. Na estrutura do rutilo (Figura 1.18b), cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos, enquanto que na estrutura da anatase (Figura 1.18c) cada octaedro está em contato com 8

octaedros vizinhos.<sup>132,133</sup> As faces dominantes na morfologia do rutilo são (1 1 0), (1 0 0) e (1 0 1), e para anatase (0 1 1) e (0 0 1).<sup>134</sup>

**Tabela 1.4.** Propriedades físicas das fases cristalinas rutilo e anatase do dióxido de titânio.Adaptada da referência 132.

	Rutilo	Anatase
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,24	3,83
Índice de refração	2,6506	2,6584
Sistema cristalino	Tetragonal $D_{4h}^{19}$ - $P4_2/mnm$	Tetragonal $D_{4h}^{19}$ - $I4_2/amd$

A estrutura tetragonal do rutilo (grupo espacial:  $D_{4h}^{19} - P4_2/mnm$ ) é ilustrada na Figura 1.17b. Nesta fase, a cela unitária contém duas unidades de TiO<sub>2</sub>, com um total de 6 átomos. Cada átomo de O é coordenado por três átomos de Ti, situados no mesmo plano, por meio de uma ligação apical longa e duas ligações equatoriais curtas.<sup>132,133</sup>

A estrutura tetragonal da anatase (grupo espacial:  $D_{4h}^{19}$  -  $I4_2/amd$ ) está esquematizada na Figura 1.18c. Na fase anatase, a cela unitária contém quatro unidades de TiO<sub>2</sub>, totalizando 12 átomos. Cada átomo de O é coordenado por três átomos de Ti, situados no mesmo plano, por meio de uma ligação apical longa e duas ligações equatoriais curtas.<sup>132,133</sup>



**Figura 1.15.** (a) Representação esquemática do octaedro TiO<sub>6</sub> do dióxido de titânio; (b) estrutura tetragonal do rutilo e (c) estrutura tetragonal da anatase. Os átomos de titânio estão representados pelas esferas cinzas e os átomos de oxigênio estão representados pelas esferas vermelhas. Figura adaptada da referência 133.

Além da influência da elevada área superficial na instabilidade coloidal das dispersões de TiO<sub>2</sub>NPs, também há a questão dos elevados valores de densidade, tanto para o rutilo quanto para a anatase, de modo que superar a sedimentação dessas nanopartículas é um grande desafio. Estratégias clássicas de estabilização de TiO<sub>2</sub>NPs envolvem:

- Revestimento superficial das nanopartículas, com sílica<sup>135</sup> e alumina<sup>136</sup>;
- Dispersão com (ou na presença de, por) polieletrólitos<sup>137</sup>;
- Grafting de polímeros na superfície das nanopartículas.<sup>138</sup>

Recentemente, Shandilya e Capron<sup>139</sup> sintetizaram nanoestruturas híbridas orgânico-inorgânicas compostas por nanopartículas de dióxido de titânio enxertadas em nanocristais de celulose e encontraram rotas sintéticas capazes de produzir nanoestruturas bem dispersas e homogêneas. Já Liu et al.<sup>140</sup> prepararam nanocompósitos formados por celulose nanofibrilada e anatase. O nanocompósito garantiu que as TiO<sub>2</sub>NPs não se aglomerassem e mantivessem sua atividade fotocatalítica. Estes trabalhos são os únicos que utilizaram nanocelulose como estabilizante para dispersões TiO<sub>2</sub>NPs. Contudo, até o momento nunca foi estudada a interação entre celulose nanofibrilada carregada positivamente ou negativamente e TiO<sub>2</sub>NPs quando apenas associados fisicamente. Dentro desse contexto, este trabalho visa trazer esta resposta e posteriormente aplicar essas misturas na estabilização de emulsões de Pickering.

# 1.5.1. Emulsões de Pickering estabilizadas por TiO<sub>2</sub>NPs

Emulsões contendo dióxido de titânio não são uma novidade, estando presentes na maioria das formulações de protetores solares. São sistemas desafiadores em termos de estabilidade coloidal, pois além da instabilidade inata de um sistema emulsionado, também há a instabilidade das nanopartículas em si.

Fessi et al.<sup>141</sup> conseguiram estabilizar emulsões do tipo O/W com TiO<sub>2</sub>NPs sem nenhuma modificação superficial por até 3 meses. A fase oleosa destas emulsões foi 1metilnaftaleno, um modelo de contaminante orgânico utilizado para estudar a capacidade de fotodegradação de contaminantes orgânicos das TiO<sub>2</sub>NPs. A degradação fotocatalítica do 1metilnaftaleno foi 50 vezes mais rápida em emulsões de Pickering do que em sistemas líquidos bifásicos contendo TiO<sub>2</sub>. Essa descoberta propôs uma forma eficaz e inovadora de intensificar a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos insolúveis em água.

Wang et al.<sup>142</sup> mostraram que TiO<sub>2</sub>NPs, com molhabilidade intermediária na interface óleo-água ( $\theta \sim 90^{\circ}$ ), conseguiram estabilizar emulsões do tipo O/W sem adicionar nenhum outro aditivo por até 60 dias. Como exemplo de aplicação, os autores fabricaram microesferas elásticas de silicone revestidas com TiO<sub>2</sub>, a partir da técnica de polimerização em emulsão, que poderiam ser usadas em protetores solares, catalisadores e materiais

antibacterianos.

Wang et al.<sup>143</sup> verificaram que TiO<sub>2</sub>NPs não-modificadas em pHs próximos ao seu ponto isoelétrico são mais eficientes em estabilizar emulsões do tipo O/W, sem qualquer outro aditivo. Como aplicação, os autores propuseram uma cera em que outros fotoprotetores (avobenzona, fotoprotetor orgânico) foram encapsulados e estabilizados por TiO<sub>2</sub>NPs, que também atuou como fotoprotetor.

Assim como a nanocelulose, as TiO<sub>2</sub>NPs possuem sua superfície repleta de hidroxilas que lhe conferem um caráter mais hidrofílico e também é suscetível a uma grande variedade de reações de modificação superficial. As TiO<sub>2</sub>NPs não-modificadas tendem a formar emulsões do tipo O/W, mas reações de silanização, por exemplo, podem tornar essas nanopartículas mais hidrofóbicas e, portanto, capazes de estabilizar emulsões do tipo W/O.<sup>144</sup> Essa foi a estratégia adotada por Bai et al.<sup>144</sup>, os quais prepararam emulsões do tipo W/O fotorresponsivas, capazes de encapsular e liberar ativos a partir de uma demulsificação mediada pela aplicação de luz UV. A luz UV nesse caso muda a molhabilidade da partícula e promove a quebra da emulsão e liberação dos ativos encapsulados.

Shandilya e Capron<sup>139</sup> utilizaram nanoestruturas híbridas orgânico-inorgânicas compostas por nanopartículas de dióxido de titânio enxertadas a nanocristais de celulose para estabilizar emulsões do tipo O/W, as quais não apresentaram separação de fase por várias semanas. Voisin et al.<sup>145</sup> também utilizaram as mesmas nanoestruturas híbridas para estabilizar emulsões com potencial de degradação de poluentes tanto meio aquoso quanto meio orgânico, em que as TiO<sub>2</sub>NPs@CNC atuaram tanto como estabilizante da emulsão como fotocatalisador das reações de degradação dos poluentes. Estes dois trabalhos são os únicos que utilizaram TiO<sub>2</sub>NPs e nanocelulose associados como nanoestruturas híbridas para estabilizar emulsões de Pickering. Contudo, até o momento, emulsões estabilizadas apenas por misturas físicas entre celulose nanofibrilada aniônica ou catiônica e TiO<sub>2</sub>NPs nunca foram investigadas.

#### 1.6. Técnicas empregadas nesta tese

#### 1.6.1. Reologia de suspensões de partículas

A viscosidade de suspensão de partículas foi primeiramente estudada por Einstein, que avaliou como a adição de uma esfera rígida a um líquido altera o seu campo de fluxo (Figura 1.19), gerando uma dissipação extra de energia, que por sua vez gera um aumento de viscosidade.<sup>146,147</sup> Einstein tentou descrever a relação entre a viscosidade relativa  $\eta_r$  (razão entre as viscosidades da suspensão e do meio dispersante  $\eta/\eta_s$ ) e a fração volumétrica das partículas no meio  $\phi$  ( $\phi \leq 0,01$ ). Nesta teoria, assume-se que as partículas se comportam como esferas rígidas, com interações globais iguais a zero. Logo, o campo de fluxo deve se dilatar porque o líquido se moverá ao redor das partículas em fluxo. Quando  $\phi \leq 0,01$ , a perturbação ao redor de uma partícula não influencia na perturbação ao redor de outra partícula. Sendo assim,  $\phi$  relaciona-se com a viscosidade da suspensão através da Eq. 1.12:

 $\eta = \eta_s (1 + 2.5\phi) (1.12)$ 

onde  $\eta_s$  é a viscosidade do meio dispersante.<sup>146,147</sup>



Figura 1.16. Linhas de fluxo ao redor de uma partícula esférica rígida.

Quando  $\phi > 0,01$ , a interação hidrodinâmica entre as partículas torna-se importante. Normalmente, quando as partículas se aproximam umas das outras, as linhas de fluxo em torno de uma partícula interagem com as linhas de outras partículas em movimento.<sup>146</sup>

Quando as suspensões se tornam ainda mais concentradas ( $\phi > 0,2$ ), a equação da viscosidade torna-se uma função complexa de  $\phi$ . Em frações volumétricas maiores, o sistema mostra principalmente fluxo não-newtoniano, variando de resposta viscosa à viscoelástica e até mesmo elástica. Quatro tipos de sistemas podem ser considerados dentro desta categoria:<sup>146</sup>

- Suspensões de esferas duras: sistemas onde tanto as forças repulsivas quanto as atrativas são blindadas.<sup>146</sup>
- Sistemas com interação "suave": estes sistemas contêm duplas camadas elétricas com repulsão de longo alcance. A reologia da suspensão é determinada principalmente pela repulsão da dupla camada.<sup>146</sup>
- Suspensões estabilizadas estericamente: a reologia é determinada pela repulsão estérica produzida por surfactante não-iônico adsorvido ou camadas de polímero. A interação pode ser "dura" ou "mole", dependendo da razão entre a espessura da camada adsorvida e o raio da partícula.<sup>146</sup>
- Sistemas floculados: sistemas onde a interação da rede é atrativa. Uma distinção pode ser feita entre floculação fraca (reversível) e forte (irreversível), dependendo da

#### magnitude da atração.146

Contudo, a nanocelulose, tanto a CNC quanto a NFC, não são partículas esféricas. Portanto, a teoria é alterada para considerar a forma de um bastão cilíndrico rígido das partículas de nanocelulose<sup>148</sup>. O comportamento do fluxo de suspensões contendo essa forma de partícula é geralmente descrito por três regimes: diluído, semidiluído e concentrado, que são caracterizados pelas seguintes relações em termos de fração volumétrica de partículas  $\phi$ , e a razão de aspecto das partículas  $r_p^{149}$ :

- Diluído:  $\phi \ll r_p^{-2}$
- Semi-diluído:  $r_p^{-2} \ll \phi < r_p^{-1}$
- Concentrado:  $\phi > r_p^{-1}$

As medições de viscosidade de suspensões de nanocelulose no regime diluído são normalmente feitas usando um viscosímetro Ubbelohde e são úteis para caracterizar a razão de aspecto (com técnicas de imagem complementares) e para avaliar as interações interpartículas<sup>150–152</sup>. Neste caso, a relação entre a viscosidade intrínseca com a razão de aspecto para suspensões de partículas na forma bastão cilíndrico rígido, que não interagem entre si e com razão de aspecto de partícula <<1 é dada pela Equação 1.13<sup>153</sup>:

$$[\eta] = \frac{8r_p^2}{45\ln r_p}$$
(1.13)

Nas suspensões semi-diluídas e concentradas, experimentos rotacionais e oscilatórios realizados em um reômetro rotacional podem sondar propriedades viscoelásticas que resultam da formação e percolação de rede e subsequente quebra em função da taxa de cisalhamento<sup>150,151,154–157</sup>.

O comportamento reológico da nanocelulose depende de sua microestrutura, do seu grau de dispersão e das interações entre as nanopartículas e o solvente ou material da matriz em um sistema compósito. A viscosidade das suspensões de nanocelulose é muito sensível às mudanças na morfologia e na composição de suas suspensões. Portanto, a reologia é uma técnica útil para avaliar como concentração, tamanho de partícula, morfologia e funcionalidade da superfície influenciam na sua viscosidade e viscoelasticidade<sup>151,155–157</sup>.

A reologia é uma ferramenta frequentemente usada para três propósitos principais relacionados à análise da nanocelulose<sup>148</sup>:

- Avaliação do impacto das propriedades físicas e químicas da nanocelulose na processabilidade;
- Avaliação do impacto do processamento na dispersão ou microestrutura compósita;
- Medida de controle de qualidade para comparação de diferentes suspensões e compósitos de nanocelulose.

Do ponto de vista instrumental, diferentes geometrias de tamanhos diferentes estão disponíveis para o reômetro rotacional, dependendo da amostra e das condições experimentais. As três geometrias principais são: placas paralelas, cone-placa e cilindros concêntricos. As geometrias de cone-placa e de placas paralelas são normalmente usadas para testar amostras de nanocelulose com viscosidade suficiente para que a amostra não flua para fora da placa durante o carregamento e/ou análise<sup>148</sup>. A geometria de cilindros concêntricos é geralmente usada para amostras de baixa viscosidade ou diluídas que não ficariam confinadas nas geometrias da placa. Em geral, as geometrias da placa são mais comumente usadas para suspensões de nanocelulose e compósitos. As medições de viscosidade de suspensões muito diluídas são comumente realizadas usando um viscosímetro Ubbelohde<sup>150,151,158</sup>.

# 1.6.2. Microscopias

# 1.6.2.1. Microscopia ótica

A microscopia ótica se utiliza da radiação de luz visível e um sistema de lentes para obter a magnificação do objeto em análise. Uma imagem ótica é um mapa espacial de uma das seguintes propriedades do objeto observado: transmitância, refletividade ou emissividade. Trata-se de uma projeção de um objeto tridimensional sobre um plano de observação. A imagem é formada quando a luz proveniente da lâmpada do microscópio é condensada e focalizada no objeto de interesse. Em outras palavras, a imagem ampliada de um objeto é criada por uma lente objetiva. Essa imagem é então ampliada por lentes oculares, permitindo assim sua visualização.<sup>159</sup>

A microscopia ótica é empregada principalmente para investigar sistemas microou submicrométricos. Desse modo é útil para fornecer imagens de macrofibrilas de celulose e de emulsões. No caso deste trabalho, essa técnica foi usada para determinar a morfologia de emulsões e para determinar as suas distribuições de tamanho das gotas.

# 1.6.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica usa um feixe focalizado de elétrons acelerados para gerar imagens ampliadas de alta resolução na ordem de nanômetros ou até menos. A interação entre a amostra e o elétron transforma a energia do elétron, e as diferenças na energia do elétron são detectadas e formadas em uma imagem. No caso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), os elétrons passam através da amostra, sendo possível obter uma resolução de imagem de até 0,2 nm.<sup>148,160–162</sup>

A microscopia eletrônica, seja ela de transmissão (TEM) ou de varredura (SEM) é

amplamente utilizada na caracterização de nanocelulose, sendo importante na identificação do tipo de nanocelulose, morfologia, razão de aspecto, comprimento, largura das nanopartículas, comparando mudanças provocadas pelo processamento ou funcionalização química, determinando a pureza, agregação das nanopartículas de celulose e caracterizar a dispersão da nanocelulose em compósitos de polímero.<sup>148,163–168</sup>

Há várias considerações a serem levadas em consideração ao visualizar a nanocelulose usando técnicas de microscopia eletrônica. Primeiro, a celulose possui átomos não-condutores, de baixa densidade de elétrons que podem ser quase invisíveis sem aumentar o contraste e a resolução. Átomos de densidade mais alta, como metais, fornecem mais contraste como resultado do maior potencial de interação com o feixe de elétrons, seja espalhado ou absorvido. Portanto, esses átomos são mais facilmente detectados na TEM do que átomos de baixa densidade.

Outra consideração é o pequeno diâmetro das nanoceluloses, que pode chegar na faixa de unidades de nanômetros. Na TEM, quanto mais fina a amostra, menor é o potencial para o feixe transmitido de elétrons interagir com os elétrons dentro das partículas de nanocelulose. Isso também significa que o contraste, que depende da intensidade de energia de elétrons no detector, pode ser superado por sinais concorrentes de detritos, fundo de substrato ou outros materiais de matriz presentes em amostras de nanocelulose. Com a preparação da amostra e o controle do feixe de elétrons, existem métodos para minimizar os sinais de fundo e aumentar o contraste e a resolução para obter uma imagem melhor.

Uma estratégia clássica para melhorar o contraste de nanopartículas de celulose é o uso de contraste negativo, que possui uma relativa facilidade no preparo de amostras. Acetato de uranila, molibdato de amônio e outras soluções de metais pesados são corantes comumente utilizados para esse fim. O acetato de uranila é o mais comum, embora tenha o problema da radioatividade.<sup>148,169</sup>

Além da metodologia tradicional do contraste negativo, imagens de TEM podem ser obtidas em meio criogênico. A crio-microscopia eletrônica de transmissão (Cryo-TEM) é um método poderoso para descobrir a estrutura de materiais nanoestruturados moles. Este método baseia-se no resfriamento ultrarrápido e na conversão de uma amostra líquida em uma amostra vitrificada que pode ser examinada no TEM. Uma imagem de Cryo-TEM revela a estrutura supramolecular global e detalhes específicos de agregados locais, no estado hidratado e em uma resolução nanométrica. Isso fez com que este método se tornasse uma ferramenta central de caracterização em colóides, materiais, tecnologias relacionadas a bio e nano na academia e na indústria.<sup>170</sup> Nesta tese, o Cryo-TEM foi fundamental para a investigação de sistemas contendo nanocelulose em água e as emulsões estabilizadas por nanocelulose, corroborando com as outras técnicas utilizadas na elucidação de mecanismos

de estabilização dos sistemas aqui estudados.

#### 1.6.2.3. Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) faz parte das técnicas de microscopia de varredura por sonda. A ideia básica do AFM é varrer, utilizando uma ponta afiada, a superfície de uma amostra, enquanto detecta a interação entre a ponta e a amostra. A ponta com um *cantilever* flexível é montada em um *scanner* piezoelétrico que pode se mover com precisão. A movimentação da ponteira do microscópio de força atômica, à medida que varre a superfície, é monitorado através de um feixe de laser refletido no *cantilever*. Este feixe de laser refletido é rastreado por um fotodetector sensível à posição que capta o movimento vertical e lateral da sonda. O sistema AFM detecta essas mudanças de posição e pode mapear a topografia da superfície ou monitorar a força de interação entre a ponta e a amostra.<sup>171</sup>

No caso da nanocelulose, a técnica de AFM é especialmente útil para investigar as dimensões dessas nanopartículas. As medições de tamanho de AFM só podem ser realizadas em imagens de partículas bem dispersas e isoladas, em um mínimo de 100 partículas isoladas para compor a média do diâmetro ou comprimento. Recomenda-se coletar essas imagens no modo de contato intermitente para minimizar o movimento das partículas e os danos na sonda.<sup>148</sup> Nesta tese, o diâmetro médio das NFCs foi calculado pela altura das nanopartículas.

## 1.6.3. Estabilidade de dispersões - LUMiSizer

A centrífuga analítica LUMiSizer permite medir mudanças na transmitância da luz em intervalos de tempo pré-determinados por toda a extensão de uma cubeta (Figura 1.20). O equipamento emprega a tecnologia STEP (*Space and Time resolved Extinction Profiles*), baseada em duas teorias importantes, a lei de Lambert-Beer e a lei de Stokes. A lei de Lambert-Beer relaciona a intensidade da luz transmitida com a concentração de objetos. Já a lei de Stokes associa a taxa de separação (refletida na taxa de alteração dos perfis) com o tamanho dos objetos. Do ponto de vista experimental, a fonte de luz ilumina a amostra paralelamente em toda a extensão da amostra, e a luz transmitida é detectada por múltiplos sensores com resolução micrométrica.<sup>172,173</sup>

A análise da alteração do perfil de luz transmitida ao longo da cubeta pode ser empregada na identificação do tipo de processo de separação de fases que está ocorrendo em determinada amostra, como por exemplo, sedimentação e cremeamento. Por essa razão, o LUMiSizer é uma ferramenta útil na caracterização e no controle de qualidade de dispersões.<sup>172,173</sup>



**Figura 1.20.** Esquema de medição do LUMiSizer. A fonte de luz (a) emite luz NIR paralela (b) que é passada através da amostra na cubeta (c) situadas no rotor (d). A distribuição da transmissão local é registrada ao longo de todo o comprimento da amostra pelo detector CCD-Line (e). Adaptada da referência 172.

O quanto varia o perfil de transmitância pode ser traduzido no quanto uma amostra é estável. Por exemplo, caso o perfil de luz transmitida não varie durante o tempo de análise, a amostra é tida como estável nas condições do experimento. De modo quantitativo, essa variação nos perfis de transmitância é traduzida pelo índice de instabilidade. Esse índice é dado pela clarificação média em um dado intervalo de tempo, dividido pela clarificação máxima. O índice de instabilidade é adimensional e varia de zero a um. Sistemas com índice de instabilidade igual a zero são tidos como estáveis, ou seja, indicando que não houve nenhum evento de separação de fase. Já para sistemas cujo índice se aproxima a um, a separação de fase foi completa. Tal parâmetro permite classificar e ordenar amostras de acordo com a estabilidade de modo fácil e rápido.<sup>174</sup>

# 1.7. Objetivos

O objetivo geral desta tese é investigar o uso de celulose nanofibrilada catiônica (cNFC) na estabilização de emulsões de Pickering e de suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs), sempre comparando o seu desempenho à sua análoga de carga negativa, a celulose nanofibrilada oxidada com o reagente TEMPO (oNFC).

Os objetivos específicos da tese são o preparo e a caracterização de:

- Suspensões aquosas de cNFC oriunda do bagaço da cana-de-açúcar;
- Emulsões estabilizadas por cNFC e oNFC;
- Misturas entre NFC e TiO<sub>2</sub>NPs;
- Emulsões estabilizadas pelos pares NFC- TiO<sub>2</sub>NPs.

# CAPÍTULO 2: EMULSÕES DE PICKERING DO TIPO O/W ESTABILIZADAS POR CELULOSE NANOFIBRILADA CATIÔNICA A PARTIR DE UM MECANISMO DUPLO

A proposta deste trabalho foi estabilizar emulsões do tipo O/W com celulose nanofibrilada catiônica, contendo dois graus de cationização diferentes: 0,14 e 0,51 mmol/g. Além disso, o desempenho de estabilização dessas nanopartículas em emulsões foi comparado à sua análoga com carga negativa na superfície, a celulose nanofibrilada oxidada.

Foram propostos dois mecanismos de estabilização para as emulsões estabilizadas por celulose nanofibrilada catiônica:

- Complexação eletrostática interfacial entre o ácido oleico livre e desprotonado na fase oleosa e os grupos trimetilamônio presentes na celulose nanofibrilada;
- Aumento de viscosidade na fase contínua promovido pela formação de rede pela celulose nanofibrilada catiônica.

Este trabalho foi publicado na forma de artigo científico, com o título "Double stabilization mechanism of O/W Pickering emulsions using cationic nanofibrillated cellulose" no periódico Journal of Colloid and Interface Science (v. 574, p. 207-216, 2020)<sup>19</sup>. Além disso, também foi submetida uma patente referente a este trabalho, cujo título é "Nanofibrillated celulose emulsion, emulsification process, use of cationic nanofibrillated celulose and use of emulsion" (BR2020050249).

# 2.1. Materiais e métodos

# 2.1.1. Obtenção da celulose nanofibrilada catiônica e da oxidada

O processo de extração de celulose do bagaço de cana-de-açúcar é iniciado com a polpação organossolve, seguindo a metodologia proposta por Oliveira e col.<sup>175</sup>. O intuito dessa etapa é isolar as fibras de celulose via desmembramento do complexo lignina-poliose-celulose, removendo de forma seletiva a lignina e as hemiceluloses<sup>176,177</sup>. Uma massa de bagaço contendo 300g de celulose seca e uma mistura etanol/água 1:1 (1,5L:1,5L) foram introduzidas em um reator modelo Alloy C276 com capacidade de 7,5L da marca Parr, em pressão de 20 bar e temperatura de 190°C durante 2h. Posteriormente, a polpa resultante é tratada com NaOH. Ao fim deste processo, tem-se uma polpa marrom.

Uma vez que, de forma geral, as polpas celulósicas provenientes de polpação possuem coloração marrom, processos de branqueamento são necessários para que níveis maiores de alvura sejam alcançados<sup>178</sup>. Sendo assim, dois ciclos de branqueamento, seguindo o protocolo de Teixeira e col.<sup>179</sup>, foram realizados nas polpas provenientes da polpação organossolve. Uma massa de 25 g de polpa marrom foi dissolvida em 500 mL de

NaOH (aq) 5% mediante agitação mecânica lenta. Um volume de 500 mL de  $H_2O_2$  24% foi adicionado gota-a-gota, e o sistema foi agitado lentamente e aquecido a 70°C durante 40 minutos. Após esse período de tempo, a polpa foi lavada abundantemente com água destilada até que a neutralidade do pH fosse atingida. Após 2 ciclos de branqueamento, obtém-se uma polpa branca.

A polpa branqueada foi cationizada seguindo o protocolo de Zaman e col.<sup>91</sup>, o qual usa cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTMAC) como agente cationizante (Figura 2.1). Uma massa seca de 10g de celulose foi colocada dentro de um saco plástico de polietileno juntamente com 25 mL de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>). O banho ultrassônico foi preparado e esperouse até que atingisse a temperatura de 65° C para colocar o saco contendo celulose + NaOH. Quando se coloca esse sistema no banho, a temperatura tem uma queda de aproximadamente 10°C, espera-se novamente o sistema chegar à temperatura correta e então se coloca a quantidade de GTMAC correspondente à proporção molar que se deseja aplicar. Após 4 h, a reação foi encerrada. Dentro desse período de 4h, de 30 min em 30 min foram realizadas agitações manuais para complementar a agitação que já é feita pelo ultrassom. A temperatura da reação foi controlada pelo termômetro do banho. Então a mistura reacional foi purificada primeiramente por 4 lavagens com etanol aguoso 95% e depois 3 lavagens com HCI 0,02 mol L<sup>-1</sup> e 1 lavagem com água destilada. Após essas etapas de lavagem, a polpa de celulose catiônica (PC) foi dialisada contra água ultrapura por um período de 10 dias e então tem-se o material pronto para nanofibrilação. Duas proporções molares GTMAC: glucose: foram utilizadas: 2:1 e 10:1. O método mecânico utilizado para a nanofibrilação das polpas catiônicas foi a microfluidização. O equipamento utilizado foi o Microfluidizer® M-110P da marca Microfluidics Corp., com câmara de cerâmica com diâmetro de 200 µm do tipo Auxillary Processing Mode (APM) e modelo H30Z. A polpa em concentração de 1,0% foi passada pelo microfluidizador por três vezes, em pressão de 600 bar, em temperatura ambiente.

A polpa branqueada foi oxidada de acordo com o protocolo de Isogai<sup>75,76</sup>. Em torno de 5g da polpa foram hidratadas em água ultrapura (500 mL) e, após 24h, os reagentes TEMPO (0,08 g, 0,5 mmol) e brometo de sódio (0,5 g, 5 mmol) foram adicionados ao sistema. A oxidação foi iniciada pela adição de NaCIO 12% (m/v). O pH inicial da solução de NaCIO foi ajustado para 10 pela adição de HCI 0,1M antes de sua adição à suspensão de fibras. A polpa foi dispersa a temperatura ambiente, com o pH mantido em 10 pela adição de NaOH 0,5M até que não ocorresse mais consumo de NaOH. A polpa oxidada foi lavada abundantemente lavada em água ultrapura via centrifugação até que a condutividade alcançasse valores constantes. A polpa oxidada lavada foi nanofibrilada usando ultrassonicação (Vibra-Cell VCX130), em uma amplitude de oscilação de 40% por 30 min em um banho de gelo, gerando

a nanocelulose oxidada (oNFC). Essas nanopartículas foram caracterizadas previamente no trabalho de Pinto e col.<sup>180</sup>.



**Figura 2.1.** Reação de cationização da polpa de celulose branqueada usando GTMAC como agente catiônico em meio alcalino em T = 60-65 °C.<sup>19</sup>

#### 2.1.2. Caracterização da celulose nanofibrilada catiônica

Titulações condutimétricas foram realizadas a fim de se determinar o grau de cationização (GC) na nanocelulose catiônica. O titulante utilizado foi nitrato de prata 0,0010 mol L<sup>-1</sup>. O condutívimetro utilizado é da marca AJMicronal AJX-515. As titulações foram feitas em triplicata para cada amostra. A estimativa do volume do ponto de equivalência foi feita pela igualando-se o eixo y das duas retas obtidas experimentalmente através do *software* Origin Pro 8.5.

As dispersões de nanocelulose (cNFC e oNFC) foram preparadas em uma concentração de 0,05% e dispersas em NaCl 10 mmol/L<sup>92</sup>. O potencial zeta dessas dispersões foi medido em um equipamento NanoZS90 Zetasizer (Malvern Instruments), usando o modelo de Smoluchowski para tratamento dos dados. Tanto a mobilidade eletroforética quanto o potencial zeta foram adquiridos, mas como o potencial zeta é mais comumente utilizado na literatura, escolheu-se relatar os resultados usando o potencial zeta <sup>92</sup>.

A composição elementar superficial da cNFC foi medida por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) usando um equipamento Thermo K-Alpha (Thermo Scientific), com fonte monocromática de raios-X Al Kα (1486,7 eV).

A morfologia das cNFCs (2:1 e 10:1) foi analisada por microscopia de força atômica (AFM). Um volume de cerca de 10 µL de cada dispersão (em concentração de 5 mg/L) foi depositado sob um substrato de silício. As amostras foram secas em temperatura ambiente em um dessecador. As imagens foram adquiridas em um microscópio Park NX10 AFM, em modo intermitente, usando uma ponteira *Nanoworld* com rigidez de 42 N m<sup>-1</sup> e frequência de ressonância na faixa de 260-320 kHz. As imagens obtidas foram processadas

e analisadas usando o *software Gwyddion 2.5.* A largura das nanofibrilas foi estimada por medidas de altura por pelo menos 100 objetos diferentes. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em contrastação negativa foram feitas num microscópio eletrônico JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> TEM, operando em potencial de 200V, com o porta-amostra *Single-tilt.* As grades *Ultrathin Holey Carbon Copper 400 mesh* foram eletrizadas com carga negativa antes de serem recobertas com as dispersões aquosas de cNFC 0,1 mg/mL, as quais foram previamente dispersas em banho ultrassônico durante 30 min. Além disso, as grades com as dispersões de cNFC foram coradas com acetato de uranila para melhorar o contraste das imagens. O comprimento médio das nanofibrilas foi calculado a partir de uma contagem de 30-100 objetos, utilizando o *software* ImageJ.

Os experimentos reológicos rotacionais e oscilatórios foram executados num reômetro Haake Mars III, utilizando-se a geometria placa-placa PP35TiL (1 mL de amostra, gap de 1mm). As varreduras de amplitude foram feitas na faixa de 0,1-10 Pa, frequência fixa em 1 Hz. As curvas de viscosidade foram feitas na faixa de taxa de cisalhamento 10<sup>-5</sup>-10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

A massa molar das moléculas de celulose constituintes das cNFCs foi avaliada por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) em um módulo de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) Dionex Ultimate 3000 acoplada a detectores de índice de refração Shodex (DRI; RI-101) e de espalhamento de luz multi-ângulos Viscotek/Malvern SEC/MALS 20 (MALS). A coluna Agilent PLgel MIXED-A foi usada e amostras previamente dissolvidas no eluente (0,9% LiCl em DMAc; após troca de solvente de água para acetona e depois para DMAc) em fluxo de 0,75 mL min<sup>-1</sup>. O volume injetado de amostra foi de 100 µL. As constantes dos detectores (MALS e DRI) foram determinadas usando uma amostra de poliestireno (PS) ( $M_w = 96.000$  g mol<sup>-1</sup>; D = 1,04) dissolvido no mesmo eluente, e uma outra amostra de PS ( $M_w$ = 248.000 g mol<sup>-1</sup>; D = 1,73) foi usada para verificar a calibração. O  $\partial n/\partial c$  de 0,136 mL g<sup>-1</sup> foi usado para essas misturas de celulose/solução de eluente.

#### 2.1.3. Preparo das emulsões

As emulsões de Pickering estabilizadas por nanocelulose derivada do bagaço de cana-de-açúcar foram preparadas numa razão O:W de 30:70, usando óleo de amêndoas da Sigma-Aldrich (com 0,03% de ácido oleico livre em sua composição) como fase oleosa. Nanocelulose catiônica (cNFCs 2:1 e 10:1) e oxidada com o reagente TEMPO (oNFC), foram usadas como estabilizantes em concentrações de 0,5 e 1,0% (m/m). A fase oleosa foi misturada às suspensões aquosas de nanocelulose, usando agitação mecânica (UltraTurrax T10 basic IKA e dispersor S10N-5G) durante 5 min a 20000 rpm. Todas as emulsões foram preparadas em pH ~ 6,8-7,0.

#### 2.1.4. Caracterização das emulsões

Para avaliar a adsorção da cNFC na interface óleo-água, a tensão interfacial foi medida em um tensiômetro óptico (Attension Biolin Scientific), com a injeção feita por uma seringa de uma gota de água ou de suspensão aquosa de cNFC (em concentrações de 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1,0% m/m) dentro de uma cubeta de vidro contendo óleo de amêndoas. As gotas foram equilibradas por no mínimo 30 minutos dentro da cubeta. O equipamento adquiriu pelo menos 100 perfis de gota e a tensão interfacial foi determinada pela análise da forma da gota.

A análise de estabilidade e o perfil de transmitância em função do tempo das emulsões foram realizados num equipamento LUMiSizer LUM GmbH. Em torno de 200 µL de cada emulsão foram adicionados às cubetas de polipropileno. As amostras foram centrifugadas numa velocidade de rotação de 134 g e seus perfis foram gravados em intervalos de 1, 3, 10, 30, 60, 90 e 120 segundos, de modo que cada análise teve uma duração de cerca de 19 horas, a 25° C. Os dados obtidos foram tratados pelo *software* do próprio equipamento, o *SEPView 6*.

Para determinar o perfil de separação de fase, as emulsões foram centrifugadas por 10 minutos a 5590 g numa centrífuga MiniSpin Eppendorf. Imagens de microscopia ótica das emulsões foram realizadas em um microscópio ótico Zeiss Axiocam ICc5 em magnificação de 200 x. As imagens foram processadas no *software* AxioVision SE64 Rel. 4.9.1. Os experimentos reológicos rotacionais e oscilatórios para as emulsões foram realizados seguindo o mesmo protocolo das suspensões aquosas de NFCs, conforme explicado na seção 2.1.2.

Aproximadamente 0,2 g de emulsão concentrada (camada superior de cremeamento), produzida pela centrifugação das emulsões O/W(cNFC 2:1 1,0%) e O/W(cNFC 10:1 1,0%), foi diluída 1500 x em água e passou por quatro extrações líquido-líquido com hexano (em razão volumétrica de 1:1) para remover o máximo possível de óleo de amêndoas das fibras. A fase aquosa produzida por esse método, para cada emulsão, foi diluída em água (1:1) e depositada sob um substrato de mica (10 µL). A amostra foi seca em temperatura ambiente e analisada num microscópio de força atômica MultiMode VIII NanoScope V (Bruker) em modo intermitente (Figura 2.2).

As amostras para criomicroscopia eletrônica de transmissão (Cryo-TEM) foram preparadas em um sistema de vitrificação em ambiente controlado (Vitrobot Mark IV, Thermo Fischer Scientific-formerly FEI, USA). As grades revestidas com cobre e carbono 300 mesh (Ted Pella, USA) foram eletrizadas com carga negativa antes de serem recobertas com 3  $\mu$ L de amostra (emulsão concentrada por centrifugação O/W(cNFC 10:1 0,5% ou 1,0%) diluída 10x). A amostra foi depositada na grade e preparada com um tempo de *blot* de 3s, força 0 e

10s de tempo de espera antes do *blotting*. As amostras foram analisadas em condição de baixa dosagem usando um microscópio eletrônico JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> operando em potencial de 200V, com o porta-amostra *Single-tilt*.



**Figura 2.2.** Esquema ilustrativo do processo de extração de cNFC das emulsões de Pickering O/W descrito na seção 2.1.4.<sup>19</sup>

# 2.2. Resultados e discussão

#### 2.2.1. Caracterização da celulose nanofibrilada catiônica

As partículas de nanocelulose catiônica, preparadas com duas razões molares GTMAC:glucose, foram caracterizadas primeiramente por titulação condutimétrica a fim de determinar seus graus de cationização (Tabela 2.1). Como esperado, aumentando a quantidade de agente cationizante, aumenta-se o grau de substituição, já que há mais reagente disponível para realizar a funcionalização<sup>91</sup>. Os resultados de potencial zeta (Tabela 2.1) mostram que essas nanopartículas são carregadas positivamente, com valores na faixa de +24 a +37 mV. A nanocelulose oxidada apresentou um valor de potencial zeta de -37 mV. A presença dos grupos catiônicos também foi confirmada por análises de composição elementar de XPS, a porcentagem atômica de nitrogênio foi de 0,7% para a cNFC 2:1 e 1,3% para a cNFC 10:1

A Figura 2.3 mostra a morfologia todas das amostras de cNFC através de imagens de topografia obtidas por AFM. Pode-se ver claramente a morfologia de nanobastões alongados para todas as amostras, com um diâmetro aproximadamente constante de 3 nm, correspondente a dimensões de fibrilas elementares<sup>181</sup>. O aumento da razão molar entre glucose e GTMAC promoveu uma redução na razão de aspecto, que variou de ~200 para ~170 com o grau de cationização, indicando que a reação de cationização também provocou uma quebra longitudinal nas nanofibrilas.

**Tabela 2.1.** Valores de grau de substituição (GS), conteúdo de nitrogênio (N), largura (w) e comprimento (I) e potencial zeta aparente ( $\zeta$ ) para as celuloses nanofibriladas catiônicas e oxidada usadas neste trabalho.

Amostra	GS (mmol g <sup>-1</sup> )	N (%)	w (nm)	l (nm)	ζ (mV)
cNFC 2:1	0,14	0.7	3 <u>+</u> 1	700 ± 400	+24 ± 2
cNFC 10:1	0,51	1.3	3 ± 1	400 ± 400	+37 ± 3
oNFC*	0,40	-	4 <u>+</u> 2	600 <u>+</u> 200	-37 <u>+</u> 1

\*Grau de substituição, diâmetro e comprimento da oNFC foi previamente caracterizado no trabalho de Pinto e col.<sup>180</sup>.



**Figura 2.3.** Imagens de topografia obtidas por AFM de nanofibras de celulose catiônicas preparadas com razão molar de GTMAC:glucose molar (a) 2:1 e (b) 10:1. Barras de escala de 1 µm.<sup>19</sup>

É possível visualizar que as nanopartículas mais funcionalizadas estão menos agregadas e sem pontos de junção, perfil este que se difere bastante das nanopartículas menos cationizadas, as quais apresentam fibras parcialmente desagregadas, como indicado pelas flechas vermelhas. Os altos valores de desvio padrão evidenciaram a alta polidispersidade na distribuição de tamanho dessas nanopartículas. Comparando as propriedades morfológicas das cNFCs com as da oNFC, pode-se ver que são partículas com

morfologia e razões de aspecto bem semelhantes (oNFC tem razão de aspecto de 126), diferindo apenas no sinal da carga superficial.

# 2.2.2. Adsorção das cNFCs na interface óleo-água

Para investigar o comportamento interfacial da celulose nanofibrilada, medidas de tensão interfacial ( $\gamma$ ) entre óleo e água com e sem cNFCs foram realizadas (Figura 2.4). Para concentrações na faixa entre 0 a 0,1% m/m de cNFCs, os valores de  $\gamma$  foram de 22-24 mN/m. A partir de 0,5% de nanofibras na fase aquosa, as gotas se deformam e a tensão não pode mais ser calculada pelo *software* do tensiômetro. O aumento na área superficial de contato entre as fases é um indicativo de que há uma redução de tensão interfacial, indicando que a cNFC tem capacidade de estabilizar interfaces óleo-água.



**Figura 2.4.** Morfologia das gotas de água e das dispersões de cNFC dentro da fase oleosa (óleo de amêndoas). Água (a) e suspensões de cNFC 2:1 com concentrações crescentes de cNFC (b-f).<sup>19</sup>

Uma outra estratégia para avaliar a adsorção das cNFCs na interface óleo-água foi a extração das nanofibrilas, com o intuito de remover totalmente o óleo de amêndoas das emulsões utilizando hexano. Como é possível ver nas imagens, mesmo com todas as etapas

de lavagem empregadas, gotas de óleo permanecem ligadas às nanofibrilas catiônicas, como indicado pelas flechas verdes na Figura 2.5. A partir de tal comportamento, infere-se que há uma interação forte entre o óleo e as cNFCs, que pode ser do tipo eletrostática. O óleo de amêndoas utilizado neste trabalho contém 0,03% de ácido oleico (pKa = 5,0) livre, que nas condições experimentais de pH de preparo das emulsões, está desprotonado, gerando, portanto, sítios de carga negativa que podem interagir eletrostaticamente com os grupos trimetilamônio presentes nas cNFCs.



**Figura 2.5.** Imagens de topografia obtidas por AFM das cNFCs extraídas das emulsões de Pickering com hexano, em razões molares de GTMAC:glucose (a) 2:1 e (b) 10:1. Barras de escala de 1 µm.<sup>19</sup>

# 2.2.3. Morfologia e estabilidade das emulsões

A estabilidade macroscópica das emulsões preparadas com cNFC (2:1 e 10:1) e oNFC, nas concentrações de 0,5% e 1,0% m/m foi acompanhada durante seis meses. Não foi observada separação de fases nas emulsões preparadas com cNFC nesse período, independente da concentração e grau de cationização. Por outro lado, emulsões preparadas com oNFC sofreram desestabilização em menos de 24h. Essa diferença no desempenho de estabilização entre as nanofibrilas catiônicas e aniônicas é um indicativo de que o sinal da carga dessas nanopartículas tem um papel fundamental no mecanismo de estabilização. Essa maior instabilidade nas emulsões com oNFC possivelmente ocorre devido à repulsão eletrostática interfibrilar e entre as nanofibrilas e o óleo de amêndoas. Outra constatação importante nas emulsões com cNFC é que não foi preciso usar nenhum tipo de ajuste na sua força iônica. Esse comportamento se diferencia bastante das emulsões estabilizadas pelas partículas rígidas de CNC, que geralmente requerem a adição de sais ou tensoativos para uma estabilização mais efetiva<sup>56,103,182</sup>. Uma vez que as nanofibras de celulose são mais

flexíveis que os nanocristais, elas conseguem adsorver na superfície das gotas, e adotar configurações que minimizam a repulsão eletrostática entre os grupos positivamente carregados.

Para um estudo comparativo mais aprofundado na estabilidade coloidal, as emulsões estabilizadas por cNFCs foram analisadas sob força centrífuga devido à sua excelente estabilidade em bancada. O equipamento para medida de estabilidade acelerada LUMiSizer foi utilizado nesses experimentos e seu software calculou índices de instabilidade baseados nos perfis de transmitância adquiridos durante a centrifugação sob velocidade rotacional de 134g. Para as emulsões preparadas com cNFCs, o índice de instabilidade aumentou ligeiramente durante as 19h de experimento (Figura 2.6), revelando uma estabilidade coloidal satisfatória, com pouca variação na transmitância das amostras (Figura 2.7). Além disso, a concentração de nanofibrilas (0,5-1,0%) foi o parâmetro que teve um maior efeito na estabilidade das emulsões, sendo o grau de cationização (2:1 ou 10:1) não tão relevante nesse aspecto.



**Figura 2.6.** Índices de instabilidade obtidos após 19h de centrifugação no LUMiSizer para as emulsões O/W de Pickering estabilizada por cNFCs 2:1 e 10:1 e oNFC, em concentrações de 0,5 % e 1,0 %.<sup>19</sup>

Outras fases oleosas (hexano e tolueno) foram testadas no lugar do óleo de amêndoas nas emulsões com cNFC (Tabela 2.2). Os resultados revelaram que esses sistemas apresentaram uma estabilidade coloidal semelhante àquela observada para emulsões compostas por óleo de amêndoas. A presença de cargas negativas em interfaces hidrocarboneto-água<sup>183</sup> é provavelmente a razão pela qual esse comportamento se repetiu para todas as fases oleosas utilizadas nesse trabalho.

O uso de complexação eletrostática em interfaces óleo-água foi recentemente reportada por Calabrese e col.<sup>184</sup>. Nesse trabalho, os autores adsorveram NFCs

negativamente carregadas em interface óleo-água, onde adicionou-se oleilamina (carga positiva) à fase oleosa, o que levou a uma melhor estabilização coloidal. Bai e col.<sup>114</sup> estabilizaram emulsões O/W com nanopartículas de quitina positivamente carregadas ( $\zeta$  = +105 mV) de várias razões de aspecto (5-60) com grande estabilidade coloidal, também sem ser necessária a adição de sais e/ou tensoativos. Os argumentos utilizados pelos autores para tal estabilização foram focados mais na molhabilidade das partículas, repulsão eletrostática e formação de rede. Contudo, pela fase oleosa ser composta por óleo de girassol (63,1% ácido linoleico e 25,2% ácido oleico), a interação eletrostática entre os ácidos graxos e os grupos positivamente carregados também poderia ter sido considerada.

**Tabela 2.2.** Índices de instabilidade medidos para emulsões preparadas com hexano e tolueno contendo 0,5 ou 1,0 % de cNFC 10:1 dispersa na fase aquosa.

Fase oleosa	0,5 % cNFC	1,0 % cNFC
Hexano	0,17	0,026
Tolueno	0,15	0,001
Óleo de amêndoas	0,09	0,020



**Figura 2.7.** Perfis de transmitância (% transmitância vs. posição na cubeta) típicos obtidos durante os experimentos de LUMiSizer para as emulsões estabilizadas por cNFCs (2:1 e 10:1) nas seguintes concentrações: (a) 0.5% e (b) 1.0%. As linhas vermelhas indicam os perfis de transmitância tirados no começo do experimento e as linhas verdes indicam os que foram tirados mais ao fim do experimento.<sup>19</sup>

Outra análise de estabilidade realizada neste trabalho consistiu na centrifugação das emulsões contendo cNFC e oNFC em centrífuga convencional por 10 min a 5560g. Como mostrado na Figura 2.8, dois perfis de separação de fase distintos foram obtidos: (i) fase superior de cremeamento e fase inferior aquosa para as cNFCs e (ii) fase superior puramente oleosa e fase inferior aquosa contendo oNFC. Esse resultado também sugere que a oNFC possui uma adsorção bastante limitada na interface óleo-água devido à repulsão eletrostática entre as fibras e o óleo de amêndoas.





A hipótese da complexação eletrostática na interface líquido-líquido foi testada em função do pH das emulsões. Emulsões foram preparadas em pHs 2 e 11 (respectivamente inferior e superior ao pKa 5,0 do ácido oleico) e centrifugadas nas mesmas condições dos experimentos de LUMiSizer. A diferença na estabilidade desses sistemas é bastante evidente, como mostra a Figura 2.9, onde é possível enxergar à olho nu as gotas de óleo nas emulsões em pH 2, situação em que os grupos carboxílicos dos ácidos graxos no óleo de amêndoas estão protonados, portanto não há complexação entre o ácido oleico e a cNFC.

O tamanho das gotas de óleo nas emulsões foi monitorado a partir das medidas de diâmetro, obtidas por imagens de microscopia óptica (Figura 2.10). Aumentando o grau de cationização e a concentração de cNFC, o diâmetro médio das gotas é ligeiramente reduzido, considerando-se os elevados valores de desvio padrão obtidos. Novas imagens das mesmas amostras foram obtidas novamente após três meses e não foram observadas mudanças significativas na morfologia esférica e no diâmetro médio das gotas.



**Figura 2.9.** Fotografia das emulsões de Pickering preparadas com cNFCs em pHs 2 e 11 nas concentrações de 0,5% e 1,0%, após a centrifugação.<sup>19</sup>



**Figura 2.10**. Micrografias ópticas e distribuições de tamanho médio das gotas para emulsões preparadas com cNFCs. Concentrações m/m de: 0,5 % para (a) cNFC 2:1 e (c) cNFC10:1, e de 1,0 % para (b) cNFC 2:1 e (d) cNFC10:1 (n = 400).<sup>19</sup>

### 2.2.4. Mecanismos de estabilização das emulsões

O primeiro mecanismo de estabilização das emulsões investigado foi o aumento de viscosidade na fase contínua das emulsões propiciado pela formação de redes de entrelaçamento físico nas suspensões de cNFCs. Experimentos reológicos rotacionais e oscilatórios foram realizados tanto nas suspensões aquosas de cNFC quanto para as emulsões estabilizadas por essas suspensões a fim de demonstrar esse mecanismo. Em relação às suspensões, os valores de viscosidade  $\eta_0$  medidos foram bastante elevados, chegando a ordens de grandeza de até 10<sup>3</sup> Pa s para concentrações de 1,0% m/m de nanofibras. Esses altos valores de  $\eta_0$  das suspensões podem ser explicados pelo mecanismo de desintegração usado para produzir as nanofibras, o qual reduz as interações interfibrilares e proporciona uma viscosidade elevada mesmo em baixas concentrações mássicas<sup>74,185</sup>. As NFCs formam redes fortes devido ao seu caráter hidrofílico, suas elevadas razão de aspecto e área superficial específica<sup>185</sup>.

Outra razão que poderia justificar a viscosidade dessas suspensões seria a liberação de macromoléculas, devido aos tratamentos químicos e mecânicos empregados durante o preparo dessas nanofibras que poderiam degradar a celulose. Entretanto, essa hipótese foi descartada pelas análises de GPC (Figura 2.11 e Tabela 2.3) dessas suspensões, pois só apareceu um pico de massa molar para os dois graus de cationização, cujos valores de M<sub>w</sub> são compatíveis com a celulose molecular, não aparecendo outros picos de M<sub>w</sub> menor.



**Figura 2.11.** Distribuições de massa molar das cNFCs em diferentes razões molares GTMAC:glucose (2:1 em vermelho) e (10:1 em preto). Eixo Y: WF/dLog M<sub>w</sub>.<sup>19</sup>

**Tabela 2.3.** Massas molares médias ponderadas em peso ( $M_w$ ), massas molares médias ponderadas em número ( $M_n$ ) e índice de polidispersividade ( $D = M_w M_n^{-1}$ ) das cNFCs em diferentes razões molares GTMAC:glucose

Amostra	<b>M</b> <sub>w</sub> (Da)	<b>M</b> <sub>n</sub> (Da)	Ð
cNFC2:1	125362	100665	1,245
cNFC10:1	90986	34981	2,601

As curvas de fluxo das suspensões de cNFC (0,5% e 1,0% m/m) (Figura 2.12) mostraram um comportamento tipicamente pseudoplástico, resultante da quebra progressiva das redes de nanofibrilas sob ação da força cisalhante. As nanofibrilas se alinham com o campo de cisalhamento, levando a um queda gradual na viscosidade<sup>186</sup>. Para todas as amostras, aumentando a concentração, os valores  $\eta_0$  aumentaram substancialmente devido ao maior número de pontos de entrelaçamento.

O aumento no grau de cationização levou a uma redução discreta nos valores de  $\eta_0$ . Esse comportamento pode ser justificado pela redução no comprimento e na massa molar que acontecem com o aumento no grau de cationização das nanofibras. Existem relatos parecidos na literatura sobre esse comportamento, tanto para oNFC quanto para cNFC, e a redução na  $\eta_0$  foi atribuída ao aumento da repulsão eletrostática entre as nanofibras, que prejudicou as interações interfibrilares <sup>186,187</sup>.

As varreduras oscilatórias de tensão das suspensões de cNFCs exibiram um perfil de gel (G' > G'') (Figura 2.12). Já é sabido na literatura que o ponto de gelificação das NFCs ocorre em torno da concentração de 0,1% m/m, ponto no qual a rede interconectada de nanofibras é formada<sup>188</sup>. O módulo de armazenamento extrapolado para a tensão zero ( $G'_0$ ) aumentou com a concentração, porque uma rede mais forte foi formada, concordando com relatos anteriores. Além disso, os valores de  $G'_0$  foram reduzidos com o aumento do grau de cationização, devido às mesmas razões que foram citadas nos experimentos rotacionais.

As suspensões de NFCs pré-tratadas quimicamente formam redes mais fortes do que as suspensões hidrolisadas enzimaticamente ou que foram apenas fibriladas mecanicamente <sup>189,190</sup>. As NFCs modificadas superficialmente possuem uma maior área superficial específica e consequentemente podem formar mais entrelaçamentos, apesar da repulsão eletrostática ao longo das nanofibrilas <sup>185</sup>.

O comportamento reológico observado para as emulsões estabilizadas pelas cNFCs, tanto nos experimentos rotacionais quanto nos oscilatórios, foi muito parecido ao que foi encontrado para suas respectivas suspensões aquosas. Essa semelhança é um indicativo que a reologia das emulsões é controlada pela fase contínua, demonstrando assim que a viscosidade elevada das cNFCs é um fator estabilizante para essas emulsões.


**Figura 2.12.** Curvas de fluxo das (a) suspensões aquosas de cNFC e (b) suas respectivas emulsões O/W de Pickering. Varreduras oscilatórias de tensão das (c) suspensões aquosas de cNFC e (d) suas respectivas emulsões O/W de Pickering.<sup>19</sup>

**Tabela 2.4.** Valores de viscosidade extrapolada para taxa de cisalhamento igual a zero  $\eta_0$  (Pa s) e módulo elástico extrapolado para tensão igual a zero  $G'_0$  (Pa) para as emulsões de Pickering e suas respectivas suspensões aquosas de cNFC calculadas a partir das curvas de fluxo e das varreduras oscilatórias de tensão.

Amostra	$oldsymbol{\eta}_{0}$ (Pa s)	<b>G′</b> <sub>0</sub> (Pa)
O/W(cNFC 2:1 0,5 %)	1 x 10²	5
cNFC 2:1 0,5 %	5 x 10²	2 x 10
O/W(cNFC 2:1 1,0 %)	6 x 10 <sup>3</sup>	2 x 10²
cNFC 2:1 1,0 %)	6 x 10 <sup>3</sup>	1 x 10²
O/W(cNFC 10:1 0,5 %)	2 x 10	4
cNFC 10:1 0,5 %	4 x 10	3
O/W(cNFC 10:1 1,0 %)	3 x 10 <sup>3</sup>	9 x 10
cNFC 10:1 1,0 %	1 x 10 <sup>3</sup>	4 x 10

O segundo mecanismo de estabilização das emulsões preparadas neste trabalho é atribuído às interações eletrostáticas entre as cNFCs e as gotas de óleo, representada pelos ácidos graxos livres e desprotonados oriundos do óleo de amêndoas com os grupos trimetilamônio nas cNFCs. Como já mencionado anteriormente, as emulsões preparadas com as nanofibrilas catiônicas dispensam o uso de qualquer ajuste de força iônica no sistema. Inclusive, a adição de pequenas quantidades sais, como por exemplo, 20 μL de sulfato de sódio (50 mmol/L) em 2 mL de qualquer emulsão com cNFC promoveu a floculação instantânea deses sistemas. Além disso, as imagens de AFM das nanofibras após extração com hexano e as grandes diferenças no desempenho das cNFCs e oNFCs na estabilização das emulsões também reforçam essa ideia.

Imagens das emulsões estabilizadas por cNFCs diluídas em água foram adquiridas por Cryo-TEM (Figura 2.13), com o intuito de elucidar como as nanofibras estão distribuídas ao longo do sistema e o seu papel na estabilização das emulsões. As imagens confirmam os dois mecanismos de estabilização propostos. As flechas azuis nas imagens indicam que as cNFCs estão adsorvidas no óleo, mesmo após a diluição, reforçando o mecanismo de interações eletrostáticas. Além disso, imagens adquiridas ao redor das gotas mostram que as cNFCs formaram uma rede que forneceu uma elevada viscosidade ao sistema, impedindo que a colisão entre as gotas de óleo promovesse a desestabilização das emulsões.



**Figura 2.13**. Imagens de Cryo-TEM da camada superior de cremeamento diluída da emulsão O/W (cNFC 10:1 0,5 %) mostrando: regiões nas quais o óleo está aderido às nanofibrilas catiônicas (a) e (b); regiões nas quais as nanofibrilas catiônicas estão isoladas (c) e (d).<sup>19</sup>

Desse modo, propõe-se que o excelente desempenho das cNFCs na estabilização de emulsões de Pickering O/W se deve à ação conjunta dos dois mecanismos supracitados: aumento de viscosidade na fase contínua e atração eletrostática entre as nanofibrilas e a fase oleosa, como ilustrado na Figura 2.14. As nanofibrilas catiônicas flexíveis se entrelaçam, formando fortes redes interconectadas e adsorvem nas gotas de óleo via interações eletrostáticas atrativas.



**Figura 2.14.** Mecanismo duplo de estabilização proposto para as emulsões O/W de Pickering estabilizadas pela cNFC.<sup>19</sup>

# 2.3. Conclusões

Celulose nanofibrilada catiônica com diferentes graus de cationização e razões de aspecto foram obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e caracterizadas. Além disso, foram utilizadas com sucesso no preparo de emulsões O/W de Pickering que permaneceram estáveis por pelo menos 1 ano. Quando comparadas às emulsões preparadas com celulose nanofibrilada oxidada, as cNFCs ofereceram uma estabilidade coloidal bastante superior às suas análogas carregadas negativamente. Esse excelente desempenho na estabilização da interface óleo-água foi atribuído a dois mecanismos: (i) aumento da viscosidade na fase contínua e (ii) interações eletrostáticas atrativas entre o óleo e as cNFCs. Os resultados produzidos neste trabalho mostram um protocolo simples de produzir emulsões O/W de Pickering sem ser necessário o uso de co-estabilizantes, como sal, polímeros e/ou tensoativos. O uso das cNFCs com estabilizantes pode ser estendido para emulsões preparadas com outros tipos de óleo. Adicionalmente, materiais multifuncionais podem ser gerados a partir desses sistemas, explorando, por exemplo, a atividade antimicrobiana fornecida pelos grupos trimetilamônio presentes na nanocelulose catiônica.

# CAPÍTULO 3: ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE CELULOSE NANOFIBRILADA E NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUA APLICAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

Devido à sua alta densidade, as TiO<sub>2</sub>NPs costumam sedimentar, sendo necessárias modificações superficiais ou o uso de estabilizantes para reduzir essa instabilidade coloidal. Por essa razão, os objetivos deste estudo foram utilizar celulose nanofibrilada aniônica ou catiônica como dispersantes para suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio e, posteriormente, empregar essas misturas na estabilização de emulsões do tipo O/W.

Tanto a nanocelulose catiônica quanto a oxidada se mostraram excelentes dispersantes para as suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio em ampla faixa de pH, devido ao aumento de viscosidade promovida pelas NFCs e ao aprisionamento das TiO2NPs nas redes de nanocelulose

As emulsões estabilizadas pelos pares NFC-TiO<sub>2</sub>NPs se mostraram macroscopicamente estáveis por dois meses. As emulsões estabilizadas pelos pares cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs apresentam menor separação de fase do que aquelas estabilizadas pelos pares oNFC-TiO<sub>2</sub>NPs. O aumento da viscosidade na fase contínua das emulsões foi o grande responsável pela estabilização observada e, no caso das emulsões estabilizadas pelos pares cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs, possivelmente a complexação interfacial também ofereceu a sua contribuição.

Este trabalho foi submetido como um aditivo da patente "Nanofibrillated celulose emulsion, emulsification process, use of cationic nanofibrillated celulose and use of emulsion" (BR2020050249).

# 3.1. Metodologia

## 3.1.1. Obtenção e caracterização da celulose nanofibrilada catiônica e da oxidada

As amostras de celulose nanofibrilada catiônica (cNFC) e da oxidada (oNFC) foram obtidas e caracterizadas de acordo com o que foi descrito nas seções 2.1.1. e 2.1.2. desta tese.

# 3.1.2. Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs)

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs) foram gentilmente cedidas pela Prof. Dra. Ana Flávia Nogueira (LNES-IQ-Unicamp), que as adquiriu da empresa Evonik. A composição dessas TiO<sub>2</sub>NPs é de 70% da fase cristalina anatase e 30% da fase cristalina

rutilo. O ponto isoelétrico (pl) dessas nanopartículas foi determinado por medidas de potencial zeta de dispersões aquosas de TiO<sub>2</sub>NPs em concentração de 0,002% em uma faixa de pH de 2,5-9,0, utilizando um equipamento NanoZS90 Zetasizer (Malvern Instruments). A quantidade de carga por massa das TiO<sub>2</sub>NPs (mmol/g) foi obtida por uma titulação ácido-base, utilizando NaOH padronizado  $c = 9,621 \cdot 10^{-4}$  mol/L como titulante e um pHmetro da Metrohm. As titulações foram feitas em duplicata para cada amostra. A estimativa do volume do ponto de equivalência foi feita pela 1<sup>a</sup> derivada da curva através do *software* Origin Pro 8.5. As propriedades reológicas das dispersões de TiO<sub>2</sub> foram determinadas em um reômetro Haake Mars III, utilizando geometria de cilindros concêntricos, com a base Z43 e rotor Z41 e volume de 11,7 mL de amostra.

#### 3.1.3. Preparo das misturas entre TiO<sub>2</sub>NPs e NFCs

As misturas entre as dispersões de TiO<sub>2</sub>NPs e cNFC ou oNFC foram feitas em uma proporção mássica 1:1, de modo que a concentração final de TiO<sub>2</sub>NPs foi de 1% e a concentração final de NFC foi de 1%. Essas misturas foram homogeneizadas por agitação mecânica em um ultraturrax da marca IKA modelo T10 basic e dispersor S10N-5G, durante 5 minutos, a 22000 rpm. As misturas foram preparadas com as dispersões de TiO<sub>2</sub>NPs ajustadas em 3 pHs diferentes: 4, 6,7 e 8.

## 3.1.4. Preparo das emulsões com as misturas TiO<sub>2</sub>NPs-NFC

As emulsões foram preparadas em proporção mássica óleo:água de 30:70. A fase oleosa foi óleo de amêndoas da Sigma-Aldrich (0,03% ácido oleico livre) e a fase aquosa foram as misturas entre as dispersões de TiO<sub>2</sub>NPs e cNFC ou oNFC preparadas em 3 pHs diferentes: 4, 6,7 e 8. A emulsificação foi feita por agitação no mesmo ultraturrax citado na seção 3.1.3., durante 5 minutos, a 22000 rpm.

#### 3.1.5. Caracterização das misturas TiO<sub>2</sub>NPs-NFC

A análise de estabilidade e o perfil de transmitância em função do tempo das misturas TiO<sub>2</sub>NPs-NFC foram realizados em um equipamento LUMiSizer LUM GmbH, seguindo o mesmo protocolo descrito na seção 2.1.2.

Os experimentos reológicos rotacionais (curvas de viscosidade) e oscilatórios (varreduras de amplitude e de frequência) foram realizados seguindo o mesmo protocolo abordado na seção 2.1.2., exceto pela geometria utilizada, que foi a placa-placa PP20Ti (0,4 mL, gap de 1 mm).

As amostras para criomicroscopia eletrônica de transmissão (Cryo-TEM) foram

preparadas em um sistema de vitrificação em ambiente controlado (Vitrobot Mark IV, Thermo Fischer Scientific-formerly FEI, USA). As grades revestidas com cobre e carbono 300 mesh (Ted Pella, USA) foram eletrizadas com carga negativa antes de serem recobertas com 3 µL de amostra diluída. A amostra foi depositada na grade e preparada com um tempo de *blot* de 3s, força 0 e 10s de tempo de espera antes do *blotting*. As amostras foram analisadas em condição de baixa dosagem usando um microscópio eletrônico JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> operando em potencial de 200V, com o porta-amostra *Single-tilt*.

## 3.1.6. Caracterização das emulsões formadas pelas misturas TiO<sub>2</sub>NPs-NFCs

A análise de estabilidade coloidal e o perfil de transmitância em função do tempo das emulsões estabilizadas pelas misturas TiO<sub>2</sub>NPs-NFC foram realizados em um equipamento LUMiSizer LUM GmbH, seguindo o mesmo protocolo descrito na seção 2.1.2. Imagens de microscopia ótica das emulsões foram obtidas em um microscópio ótico Zeiss Axiocam ICc5 em magnificação de 200 x. As imagens foram processadas no *software* AxioVision SE64 Rel. 4.9.1. Foram medidas cerca de 120 gotas para cada emulsão. Os experimentos reológicos rotacionais (curvas de viscosidade) e oscilatórios (varreduras de amplitude e de frequência) foram realizados seguindo o mesmo protocolo abordado na seção 3.1.5.

## 3.2. Resultados e discussão

#### 3.2.1. Determinação do ponto isoelétrico (pl) da suspensão de TiO<sub>2</sub>NPs

O pl das TiO<sub>2</sub>NPs foi estimado por medidas de potencial zeta em dispersões variando-se o pH de 2 a 9, como mostrado na Figura 3.1a. Os resultados mostraram que o pl está na faixa de pH de 6-7. Kosmulski<sup>134</sup> realizou um extensivo estudo sobre os pls encontrados na literatura para o rutilo, anatase ou misturas entre as duas fases, reunindo dados obtidos por métodos eletrocinéticos e eletroacústicos. Ele encontrou que a diferença no pls entre os polimorfos é aproximadamente 0,5 unidade de pH, sendo o pl da anatase ligeiramente maior do que o pl do rutilo. De acordo com o autor, não é possível apoiar a alegação de que a anatase tenha um pl substancialmente superior ao rutilo, pois de fato, essa diferença é muito pequena. A faixa de pH na qual ocorre o pl das TiO<sub>2</sub>NPs é de 5-7, sendo recomendado o uso do pH 5,9 como um valor padrão para ambos os polimorfos ou suas misturas. Sendo assim, a faixa de pl encontrada nesta amostra está dentro do que é esperado. Com base nestes resultados, optou-se por trabalhar com suspensões aquosas de TiO<sub>2</sub>NPs em três pHs: 4, 6,7 e 8, nos quais, respectivamente, essas nanopartículas possuem cargas superficiais positiva, zero e negativa.

A quantidade de carga por grama de material foi determinada pela curva de titulação ácido-base para as suspensões de TiO<sub>2</sub>NPs no ponto de equivalência, que foi estimado ser em torno do pH = 5,7. Sendo assim, as suspensões de TiO<sub>2</sub>NPs utilizadas neste trabalho possuem uma quantidade de carga por grama de material de 0,076 mmol/g.



**Figura 3.1.** (a) Variação do potencial zeta em função do pH e (b) curva de titulação ácidobase para suspensões aquosas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

As partículas de nanocelulose catiônica, preparadas em razão molar GTMAC:glucose 5:1, foram caracterizadas em relação ao seu grau de substituição (GS), largura (w) e comprimento (I) conforme mostrado na Tabela 3.1. As NFCs utilizadas neste trabalho possuem aproximadamente 10x mais carga por grama de material do que as TiO<sub>2</sub>NPs.

**Tabela 3.1.** Valores de grau de substituição (GS), largura (w) e comprimento (I) das celuloses nanofibriladas catiônica e oxidada usadas neste trabalho.

Amostra	GS (mmol g <sup>-1</sup> )	w (nm)	l (nm)
cNFC 5:1	0,35	8 ± 4	518 ± 264
oNFC*	0,40	4 <u>+</u> 2	600 ± 200

\*Grau de substituição, diâmetro e comprimento da oNFC foi previamente caracterizado pelo trabalho de Pinto e col.<sup>180</sup>.

Como é possível ver nas curvas de viscosidade (Figura 3.2), todas as amostras de NFC e TiO<sub>2</sub>NPs nos pHs 4, 6,7 e 8 apresentam um perfil não-Newtoniano, pois a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento aplicada. Contudo, a diferença de viscosidade entre as suspensões de TiO<sub>2</sub>NPs e NFCs é bem acentuada, variando de 3 a 4 ordens de grandeza dependendo da amostra, independentemente do pH das suspensões de TiO<sub>2</sub>NPs.



**Figura 3.2**. Curvas de viscosidade das suspensões de cNFC e oNFC 1% e as (b) suspensões de Ti $O_2$ NPs nos pHs 4, 6,7 e 8.

### 3.2.2. Estudo da estabilidade das misturas TiO<sub>2</sub>NPs-NFC

Para avaliar a carga superficial dos complexos, foram medidas as mobilidades eletroforéticas dos pares NFC-TiO<sub>2</sub>NPs em concentrações mais diluídas (0,002%), porém respeitando a proporção mássica 1:1 (Figura 3.3). Com base nesses resultados mostrados na Figura 3.3 e das diferenças de quantidade de carga por grama de material apresentados pelas NFCs e TiO<sub>2</sub>NPs (as NFCs são 10x mais carregadas do que as TiO<sub>2</sub>NPs) inferiu-se que a carga superficial dos pares é devido às nanofibras de celulose.

As misturas NFC-TiO<sub>2</sub> permaneceram estáveis macroscopicamente por mais de dois meses. Entretanto, para se obter uma informação mais quantitativa sobre a estabilidade das misturas recém-preparadas, foram realizados experimentos no LUMiSizer, o qual forneceu valores de índice de instabilidade, conforme ilustrado no gráfico da Figura 3.4. É possível ver que, em todas as misturas, os valores de índice de instabilidade foram muito pequenos (< 0,02), confirmando a elevada estabilidade dessas amostras. Também não foi possível identificar diferenças significativas em relação à estabilidade das amostras, considerando os valores de desvio padrão obtidos. O tipo de separação de fase observada para todas as amostras foi uma pequena sedimentação, onde se formaram uma camada delgada superior de água (alta transmitância) e uma camada inferior que ocupou a maior parte da cubeta (baixa transmitância).



**Figura 3.3.** Variação do potencial zeta aparente nos pares  $cNFC-TiO_2$  e  $oNFC-TiO_2$  na faixa de pH de 2-9. Os quadrados na cor vermelha representam os pares  $cNFC-TiO_2$  e os círculos na cor azul representam os pares  $oNFC-TiO_2$ .



**Figura 3.4.** Valores de índice de instabilidade obtidos para as misturas NFC-TiO<sub>2</sub> nos pHs 4, 6,7 e 8.

Um resultado que se mostrou surpreendente foi a centrifugação das misturas em uma velocidade de rotação maior no LUMiSizer (4000 rpm) durante dez horas. Como é possível ver nas imagens da Figura 3.5, ocorreu uma sedimentação em todas as amostras, contudo pela transparência e baixa viscosidade aparente, o sobrenadante parece ser água, enquanto que o precipitado branco é de alta viscosidade, indicando ser a mistura NFC-TiO<sub>2</sub>. Ao que tudo indica, as TiO<sub>2</sub>NPs, que são bem mais densas, foram capazes de arrastar junto a si as NFCs.



**Figura 3.5.** Imagens das misturas NFC-TiO<sub>2</sub>NPs após centrifugação a 4000 rpm durante um tempo de dez horas (a) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH. 4; (b) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7; (c) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8; (d) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (e) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7 e (f) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8.

Para investigar como as nanofibrilas de celulose e as nanopartículas de dióxido de titânio estão distribuídas em nível microscópico, foram adquiridas imagens de Cryo-TEM de algumas das misturas (pares cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 4, 6,7 e 8 e oNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 4) (Figura 3.6). Devido à complexidade do preparo das amostras e da disponibilidade do equipamento, não foi possível imagear todos os pares. Embora não tenha sido possível concluir as imagens para todas as amostras, nessas quatro imagens é possível observar que há aglomerados de TiO<sub>2</sub>NPs circundados pelas redes de nanocelulose, as quais seriam as responsáveis pela estabilização dessas misturas.

## 3.2.3. Estudo da estabilidade das emulsões estabilizadas pelos pares TiO<sub>2</sub>NPs-NFC

Em relação às emulsões estabilizadas pelas misturas NFC-TiO<sub>2</sub>, as amostras só foram apresentar separação de fase após dois meses, como mostrado na Figura 3.7. sendo que neste caso, foi possível notar que as emulsões estabilizadas com nanocelulose oxidada tiveram uma quebra mais pronunciada do que aquelas estabilizadas pela nanocelulose catiônica. Esse resultado reforça o que foi observado no capítulo 2, de que uma complexação interfacial entre as fases óleo e água pode contribuir na estabilização de tais emulsões.



**Figura 3.6.** Imagens de Cryo-TEM das misturas formadas pelos pares (a) cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 4, (b) cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 6,7, (c) cNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 8 e (d) oNFC-TiO<sub>2</sub>NPs pH 4. Barra de escala de 200 nm.



**Figura 3.7.** Fotografias das emulsões produzidas pelos pares (a) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (b) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7; (c) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8; (d) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (e) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7 e (f) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8 após dois meses.

Os resultados de índice de instabilidade das emulsões-controle (estabilizadas somente pelas suspensões de TiO<sub>2</sub> 1% nos diferentes pHs) e das emulsões estabilizadas pelos pares NFC-TiO<sub>2</sub> estão ilustrados na Figura 3.8. Comparando-se as emulsões estabilizadas pelos pares NFC-TiO<sub>2</sub> com as emulsões estabilizadas somente pelas suspensões de TiO<sub>2</sub> 1% nos diferentes pHs, pode-se ver claramente que a adição de NFC reduz o índice de instabilidade das emulsões. Esse resultado justifica o uso de NFC nesses sistemas, visto que houve um aumento na estabilidade das emulsões em todos os casos. Além disso, a técnica de LUMiSizer não demonstrou diferenças na estabilização entre as emulsões com os pares NFC-TiO<sub>2</sub> nos diferentes pHs, independentemente do sinal da carga da nanocelulose. O único fenômeno de separação de fase observado em todas as amostras foi o cremeamento.



**Figura 3.8.** Valores de índice de instabilidade obtidos para as emulsões controle (somente TiO<sub>2</sub>NPs 1%) e as estabilizadas pelas misturas de NFC-TiO<sub>2</sub> nos pHs 4, 6,7 e 8.

### 3.2.4. Comportamento reológico das misturas NFC-TiO<sub>2</sub> e de suas emulsões

Além da estabilidade macroscópica relativamente elevada, também foi possível notar visualmente uma viscosidade bastante elevada em todas as amostras, tanto as misturas NFC-TiO<sub>2</sub> quanto as suas emulsões, onde ao se virar os frascos, as misturas não fluíam. Desse modo, foram feitos experimentos reológicos que permitiram uma avaliação mais precisa sobre as propriedades reológicas dessas amostras.

Como é possível ver nas curvas de viscosidade (Figura 3.9a e c), todas as amostras analisadas apresentam o perfil pseudoplástico. Pela extrapolação dos valores de viscosidade do primeiro platô Newtoniano, foram obtidos valores de viscosidade em taxa de cisalhamento igual a zero ( $\eta_0$ ) (Tabela 3.2).

É possível observar que, de modo geral, os valores de  $\eta_0$  das emulsões são

similares e em mesma ordem de grandeza dos valores de suas misturas NFC-TiO<sub>2</sub>NPs, as quais são, por sua vez, similares aos valores das suspensões de nanocelulose puras. Isso indica que a viscosidade observada em todos os sistemas, sejam eles as misturas NFC-TiO<sub>2</sub>NPs ou as suas respectivas emulsões, é devida à nanocelulose.



**Figura 3.9.** Curvas de viscosidade das **(a)** misturas NFC-TiO<sub>2</sub> e **(c)** suas respectivas emulsões O/W 30/70. Varreduras oscilatórias de tensão das **(b)** misturas NFC-TiO<sub>2</sub> e **(d)** suas respectivas emulsões O/W 30/70.

Desse modo, propõe-se que o aumento da viscosidade promovido pelas nanofibrilas de celulose é um mecanismo de estabilização tanto para as suspensões de TiO<sub>2</sub>NPs quanto para as suas emulsões. Todas as amostras analisadas apresentaram um perfil viscoelástico de gel (Figuras 3.9b e d), em que G' > G", ou seja, as contribuições elásticas foram superiores às contribuições viscosas. Assim como nas curvas de viscosidades, os perfis das emulsões foram bastante parecidos com os de seus pares, evidenciando como a reologia das emulsões é ditada pela reologia da nanocelulose.

Os resultados obtidos pelos experimentos reológicos confirmam o que foi observado nas imagens de Cryo-TEM (Figura 3.8) apresentadas na seção anterior, nas quais

foram observadas redes de nanocelulose ao redor de aglomerados de TiO<sub>2</sub>NPs.

**Tabela 3.2**. Valores de viscosidade extrapolada para taxa de cisalhamento igual a zero  $\eta_0$  (Pa s) para as misturas NFC-TiO<sub>2</sub> e suas respectivas emulsões O/W 30/70.

Amostra	$\eta_0$ (Pa s)
cNFC	5 x 10 <sup>3</sup>
cNFC-TIO₂ pH 4	4 x 10³
O/W(cNFC-TiO <sub>2</sub> pH 4)	4 x 10³
cNFC-TIO₂ pH 6,7	4 x 10³
O/W(cNFC-TIO <sub>2</sub> pH 6,7)	4 x 10³
cNFC-TIO₂ pH 8	4 x 10³
O/W(cNFC-TIO <sub>2</sub> pH 8)	3 x 10³
oNFC	7 x 10³
oNFC-TIO <sub>2</sub> pH 4	6 x 10³
O/W(oNFC-TIO <sub>2</sub> pH 4)	2 x 10³
oNFC-TIO <sub>2</sub> pH 6,7	7 x 10³
O/W(oNFC-TIO <sub>2</sub> pH 6.7)	2 x 10³
oNFC-TIO <sub>2</sub> pH 8	4 x 10 <sup>4</sup>
O/W(oNFC-TIO <sub>2</sub> pH 8)	6 x 10³

# 3.2.5. Morfologia das emulsões estabilizadas pelos pares NFC-TiO2NPs

O tamanho das gotas de óleo nas emulsões estabilizadas pelos pares NFC-TiO<sub>2</sub>NPs foi obtido pelo tratamento das imagens de microscopia óptica (Figura 3.10). O tamanho das gotas ficou na faixa de 14-39 µm, bastante semelhante com a faixa obtida pelas emulsões contendo somente cNFC apresentadas no capítulo 2 (16-30 µm). Considerando os desvios padrão obtidos, não se pode afirmar que exista uma diferença significativa entre as diferentes formulações em termos do tamanho das gotas. A distribuição de tamanhos também se mostrou bastante polidispersa. Após 1 mês, as imagens foram repetidas e não houve diferenças significativas no perfil das gotas.



**Figura 3.10.** Micrografias ópticas e distribuições de tamanho médio das gotas para emulsões estabilizadas pelos pares (a) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (b) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7; (c) cNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8; (d) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 4; (e) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 6,7; (f) oNFC-TiO<sub>2</sub> pH 8 (n = 120). As micrografias a e c-f possuem barra de escala de 100  $\mu$ m e a micrografia b possui barra de escala de 200  $\mu$ m.

#### 3.3. Conclusões

A celulose nanofibrilada catiônica (cNFC) e a oxidada com o reagente TEMPO (oNFC) conseguiram estabilizar suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio em ampla faixa de pH com sucesso por mais de dois meses. Neste caso não houve diferenças no desempenho de estabilização entre as duas NFCs, independente da carga sobre as TiO<sub>2</sub>NPs. Além disso, os pares NFC-TiO<sub>2</sub>NPs foram empregados com sucesso no preparo de emulsões O/W de Pickering que permaneceram estáveis por dois meses. No caso das emulsões, houve uma leve tendência da cNFC ser superior à oNFC na estabilização desses sistemas. As NFCs utilizadas neste trabalho se mostraram capazes de estabilizar simultaneamente tanto as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> quanto as gotas de óleo. Esse comportamento se deve à formação de uma rede pelas nanoceluloses, capaz de evitar a coagulação das nanopartículas e gotas, associada a um comportamento reológico das NFCs que predominou tanto nas misturas quanto nas emulsões. Estes resultados demostraram que as NFCs são capazes de estabilizar dispersões complexas, sem ser necessário o uso de co-estabilizantes, polímeros, tensoativos ou grafting de TiO<sub>2</sub> na nanocelulose. Os sistemas preparados neste trabalho podem ser aperfeiçoados de modo a produzir, por exemplo, formulações de protetores solares, espumas fotocatalíticas e tintas fotoprotetoras, entre outras.

# CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

A celulose nanofibrilada catiônica (cNFC) se mostrou bastante eficiente na estabilização de emulsões do tipo O/W, inclusive, sendo superior à sua análoga de carga negativa, a celulose nanofibrilada oxidada com o reagente TEMPO (oNFC), no caso de emulsões cuja fase aquosa é somente a suspensão de nanocelulose. Além da estratégia clássica de estabilização de emulsões que é o aumento da viscosidade na fase contínua, a complexação interfacial também pode ser explorada para este fim. O uso de outras nanopartículas de carga positiva pode ser testado nesse sentido, como já foi feito para a nanoquitina.<sup>114,191</sup> O raciocínio inverso também pode ser utilizado, como feito por Calabrese e col, onde a fase oleosa foi dopada com moléculas positivamente carregadas e a oNFC foi utilizada na fase aquosa.<sup>184</sup>

Tanto a cNFC quanto a oNFC se mostraram dispersantes e estabilizantes eficientes para suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs), em uma faixa de pH de 4 a 8. Além disso, os pares formados entre as NFCs e as TiO<sub>2</sub>NPs se mostraram capazes de estabilizar emulsões do tipo O/W por dois meses. Ficou evidenciada a grande capacidade estabilizante das NFCs, que conseguiram estabilizar simultaneamente as gotas da emulsão e as TiO<sub>2</sub>NPs. Também seria importante investigar mais a fundo as interações entre a nanocelulose e as TiO<sub>2</sub>NPs e como essas nanopartículas se arranjam ao redor das gotas de óleo. Além das TiO<sub>2</sub>NPs, outros tipos de nanopartículas poderiam ser testados futuramente.

Além de serem muito interessantes do ponto de vista coloidal, os sistemas estudados nesta tese possuem potencial de serem aplicados nas indústrias de cosméticos e de alimentos, em materiais bactericidas, em *templates* para espumas fotocatalíticas e tintas fotoprotetoras. Conforme os estudos toxicológicos de NFCs funcionalizadas com diferentes grupos funcionais avançarem, as aplicações em cosméticos e alimentos também avançarão. Para que essas aplicações industriais se tornem mais viáveis futuramente, também são necessários estudos para expandir os processos realizados em laboratório de pesquisa para a escala industrial. A crescente preocupação com o meio ambiente também pode acelerar a aplicação de sistemas como os que foram estudados nesta tese, visto que são derivados de fontes renováveis e suas preparações evitam ao máximo o uso de solventes que não respeitem os princípios da química verde.

# REFERÊNCIAS

- 1 T. I. U. of P. and A. Chemistry (IUPAC), IUPAC emulsion (E02065), https://goldbook.iupac.org/terms/view/E02065, (accessed June 24, 2021).
- 2 B. Vincent, in *Colloid Science Principles, methods and applications*, Terence Cosgrove, 2nd edn.
- 3 J. Esquena, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2016, 25, 109–119.
- 4 A. Zia, E. Pentzer, S. Thickett and K. Kempe, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, **12**, 38845–38861.
- 5 T. Schmidts, D. Dobler, A.-C. Guldan, N. Paulus and F. Runkel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **372**, 48–54.
- 6 M.-H. Lee, S.-G. Oh, S.-K. Moon and S.-Y. Bae, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **240**, 83–89.
- 7 Y. Beldengrün, V. Dallaris, C. Jaén, R. Protat, J. Miras, M. Calvo, M. J. García-Celma and J. Esquena, *Food Hydrocolloids*, 2020, **102**, 105588.
- 8 L. A. Mohamed, A. K. F. Dyab and F. Taha, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, **41**, 102–116.
- 9 K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg and B. Lindman, in *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, 2002.
- 10 D. J. McClements, *Food emulsions Principles, practices and techniques*, CRC Press, 3rd edn., 2016.
- 11 W. Ramsden and F. Gotch, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1904, **72**, 156–164.
- 12 S. U. Pickering, J. Chem. Soc., Trans., 1907, 91, 2001–2021.
- 13 N. Yan, M. R. Gray and J. H. Masliyah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **193**, 97–107.
- 14 S. Melle, M. Lask and G. G. Fuller, *Langmuir*, 2005, **21**, 2158–2162.
- 15 W. J. Ganley and J. S. van Duijneveldt, *Soft Matter*, 2016, **12**, 6481–6489.
- 16 B. P. Binks and S. O. Lumsdon, *Langmuir*, 2001, **17**, 4540–4547.
- 17 Z. Gao, J. Zhao, Y. Huang, X. Yao, K. Zhang, Y. Fang, K. Nishinari, G. O. Phillips, F. Jiang and H. Yang, *LWT Food Science and Technology*, 2017, **76**, 1–8.
- 18 J. Marto, L. F. Gouveia, L. Gonçalves, B. G. Chiari-Andréo, V. Isaac, P. Pinto, E. Oliveira, A. J. Almeida and H. M. Ribeiro, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, **162**, 56–64.
- 19 C. E. P. Silva, K. C. Tam, J. S. Bernardes and W. Loh, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **574**, 207–216.
- 20 R. Aveyard, B. P. Binks and J. H. Clint, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, **100–102**, 503–546.
- 21 T. Nicolai and B. Murray, *Food Hydrocolloids*, 2017, **68**, 157–163.
- 22 B. P. Binks and A. T. Tyowua, Soft Matter, 2016, **12**, 876–887.
- 23 A. T. Tyowua, S. G. Yiase and B. P. Binks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **488**, 127–134.
- 24 I. Capron and B. Cathala, *Biomacromolecules*, 2013, **14**, 291–296.
- 25 K. H. Persson, I. A. Blute, I. C. Mira and J. Gustafsson, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **459**, 48–57.
- 26 C. C. Berton-Carabin and K. Schroën, Annu. Rev. Food Sci. Technol., 2015, 6, 263–297.
- 27 C. Albert, M. Beladjine, N. Tsapis, E. Fattal, F. Agnely and N. Huang, *Journal of Controlled Release*, 2019, **309**, 302–332.
- 28 S. Fujii, Y. Eguchi and Y. Nakamura, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 32534–32537.
- 29 V. Alvarado, X. Wang and M. Moradi, *Energies*, 2011, 4, 1058–1086.
- 30 M. Pera-Titus, L. Leclercq, J.-M. Clacens, F. De Campo and V. Nardello-Rataj, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 2006–2021.

- 31 C. Wang, C. Zhang, Y. Li, Y. Chen and Z. Tong, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, **69**, 750–754.
- 32 L. Ye, in *Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology*, eds. B. Mattiasson and L. Ye, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 1–24.
- 33 Y. Wei, Z. Niu, F. Wang, K. Feng, M. Zong and H. Wu, *Materials Science and Engineering: C*, 2020, **109**, 110503.
- 34 J. Marto, A. Nunes, A. M. Martins, J. Carvalheira, P. Prazeres, L. Gonçalves, A. Marques, A. Lucas and H. M. Ribeiro, *Cosmetics*, 2020, **7**, 62.
- 35 F. Wu, J. Deng, L. Hu, Z. Zhang, H. Jiang, Y. Li, Z. Yi and T. Ngai, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **602**, 125082.
- 36 Y. Chevalier and M.-A. Bolzinger, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, **439**, 23–34.
- 37 B. P. Binks, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7, 21–41.
- 38 B. P. Binks and S. O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 2959–2967.
- 39 S. C. Thickett and P. B. Zetterlund, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **442**, 67–74.
- 40 Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang and J. Gao, ACS *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 4843–4855.
- 41 M. Tang, T. Wu, X. Xu, L. Zhang and F. Wu, *Materials Research Bulletin*, 2014, **60**, 118–129.
- 42 P. Finkle, H. D. Draper and J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 2780–2788.
- 43 E. Dickinson, Trends in Food Science & Technology, 2012, 24, 4–12.
- 44 S. Levine, B. D. Bowen and S. J. Partridge, *Colloids and Surfaces*, 1989, **38**, 325–343.
- 45 R. Gupta and D. Rousseau, *Food Funct.*, 2012, **3**, 302–311.
- 46 A. Cossu, M. S. Wang, A. Chaudhari and N. Nitin, *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, **493**, 233–242.
- 47 J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger and Y. Chevalier, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **351**, 348–356.
- 48 S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt and F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E*, 2003, **11**, 273–281.
- 49 V. Schmitt, M. Destribats and R. Backov, Comptes Rendus Physique, 2014, 15, 761–774.
- 50 J. A. Juárez and C. P. Whitby, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **368**, 319–325.
- 51 B. Madivala, S. Vandebril, J. Fransaer and J. Vermant, Soft Matter, 2009, 5, 1717–1727.
- 52 S. Fujii, M. Okada and T. Furuzono, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **315**, 287–296.
- 53 J. W. J. de Folter, E. M. Hutter, S. I. R. Castillo, K. E. Klop, A. P. Philipse and W. K. Kegel, *Langmuir*, 2014, **30**, 955–964.
- 54 Y. Nonomura, N. Kobayashi and N. Nakagawa, *Langmuir*, 2011, 27, 4557–4562.
- 55 M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine and V. Schmitt, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7689–7698.
- 56 I. Kalashnikova, H. Bizot, P. Bertoncini, B. Cathala and I. Capron, *Soft Matter*, 2012, **9**, 952–959.
- 57 V. R. Dugyala, S. V. Daware and M. G. Basavaraj, Soft Matter, 2013, 9, 6711–6725.
- 58 F. Günther, S. Frijters and J. Harting, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4977–4989.
- 59 Z. Li, D. Harbottle, E. Pensini, T. Ngai, W. Richtering and Z. Xu, *Langmuir*, 2015, **31**, 6282–6288.
- 60 L. Ridel, M.-A. Bolzinger, N. Gilon-Delepine, P.-Y. Dugas and Y. Chevalier, *Soft Matter*, 2016, **12**, 7564–7576.
- 61 S. D. Christdoss Pushpam, M. G. Basavaraj and E. Mani, *Phys. Rev. E*, 2015, **92**, 052314.
- 62 F. Yang, S. Liu, J. Xu, Q. Lan, F. Wei and D. Sun, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **302**, 159–169.
- 63 H. Katepalli, V. T. John, A. Tripathi and A. Bose, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **485**, 11–17.

- 64 J. Tang, P. James Quinlan and K. Chiu Tam, Soft Matter, 2015, 11, 3512–3529.
- 65 D. Klemm, B. Phillips, T. Heinze, U. Heinze and W. Wagenknecht, in *Comprehensive Cellulose Chemistry*, vol. 1.
- 66 R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3941–3994.
- 67 J. W. S. Hearle, *Journal of Polymer Science*, 1958, **28**, 432–435.
- 68 Y. Nishiyama, P. Langan and H. Chanzy, J. Am. Chem. Soc., 2002, **124**, 9074–9082.
- 69 G. H. Silvestre, L. O. Pinto, J. S. Bernardes, R. H. Miwa and A. Fazzio, *J. Phys. Chem. B*, 2021, **125**, 3717–3724.
- 70 Companhia Nacional de Abastecimento, *Acompanhamento da Safra Brasileira Cana-de-açúcar*, Companhia Nacional de Abastecimento, 2021.
- 71 E. Hugot, Manual da Engenharia Açucareira, Mestre Jou, 1977.
- 72 F. A. F. Antunes, A. K. Chandel, L. P. Brumano, R. Terán Hilares, G. F. D. Peres, L. E. S. Ayabe, V. S. Sorato, J. R. Santos, J. C. Santos and S. S. Da Silva, *Renewable Energy*, 2018, **124**, 189–196.
- 73 A. Tejado, Md. N. Alam, M. Antal, H. Yang and T. G. M. van de Ven, *Cellulose*, 2012, **19**, 831–842.
- 74 O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem and J. Bras, *Industrial Crops and Products*, 2016, **93**, 2–25.
- 75 T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama and A. Isogai, *Biomacromolecules*, 2007, 8, 2485–2491.
- 76 A. Isogai, T. Saito and H. Fukuzumi, Nanoscale, 2011, 3, 71–85.
- 77 F. Rol, S. Saini, V. Meyer, M. Petit-Conil and J. Bras, *Industrial Crops and Products*, 2019, **137**, 81–88.
- 78 A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa and B. Stoddart, *Green Chem.*, 2006, **8**, 784–786.
- 79 F. Rol, S. Saini, V. Meyer, M. Petit-Conil and J. Bras, *Industrial Crops and Products*, 2019, **137**, 81–88.
- 80 C. Aulin, E. Johansson, L. Wågberg and T. Lindström, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 872–882.
- 81 X. Cai, B. Riedl and A. Ait-Kadi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**, 2022–2032.
- 82 L. Yan, H. Tao and P. R. Bangal, CLEAN Soil, Air, Water, 2009, 37, 39–44.
- 83 K. Littunen, J. Snoei de Castro, A. Samoylenko, Q. Xu, S. Quaggin, S. Vainio and J. Seppälä, *European Polymer Journal*, 2016, **75**, 116–124.
- 84 N. Odabas, H. Amer, M. Bacher, U. Henniges, A. Potthast and T. Rosenau, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, 2295–2301.
- 85 A. Pei, N. Butchosa, L. A. Berglund and Q. Zhou, Soft Matter, 2013, 9, 2047–2055.
- 86 H. Sehaqui, A. Mautner, U. Perez de Larraya, N. Pfenninger, P. Tingaut and T. Zimmermann, *Carbohydrate Polymers*, 2016, **135**, 334–340.
- 87 A. Olszewska, P. Eronen, L.-S. Johansson, J.-M. Malho, M. Ankerfors, T. Lindström, J. Ruokolainen, J. Laine and M. Österberg, *Cellulose*, 2011, **18**, 1213.
- 88 A. Chaker and S. Boufi, Carbohydrate Polymers, 2015, 131, 224–232.
- 89 S. Saini, Ç. Yücel Falco, M. N. Belgacem and J. Bras, *Carbohydrate Polymers*, 2016, **135**, 239–247.
- 90 M. Hasani, E. D. Cranston, G. Westman and D. G. Gray, Soft Matter, 2008, 4, 2238–2244.
- 91 M. Zaman, H. Xiao, F. Chibante and Y. Ni, Carbohydrate Polymers, 2012, 89, 163–170.
- 92 S. A. Kedzior, H. S. Marway and E. D. Cranston, Macromolecules, 2017, 50, 2645–2655.
- 93 Y. Song, Y. Sun, X. Zhang, J. Zhou and L. Zhang, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 2259–2264.
- 94 Y. Song, J. Zhang, W. Gan, J. Zhou and L. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 1242–1246.
- 95 T. T. T. Ho, T. Zimmermann, R. Hauert and W. Caseri, *Cellulose*, 2011, **18**, 1391–1406.
- 96 H. Liimatainen, T. Suopajärvi, J. Sirviö, O. Hormi and J. Niinimäki, *Carbohydrate Polymers*, 2014, **103**, 187–192.

- 97 H. Yang and T. G. M. van de Ven, *Cellulose*, 2016, **23**, 1791–1801.
- 98 C. G. Otoni, J. S. L. Figueiredo, L. B. Capeletti, M. B. Cardoso, J. S. Bernardes and W. Loh, ACS Appl. Bio Mater., 2019, 2, 1975–1986.
- I. Capron, O. J. Rojas and R. Bordes, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2017, 29, 83–95.
- 1000. Biermann, E. Hädicke, S. Koltzenburg and F. Müller-Plathe, Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40, 3822–3825.
- 101B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, L. Stigsson and B. Lindman, *Cellulose*, 2012, **19**, 581–587.
- 102W. G. Glasser, R. H. Atalla, J. Blackwell, R. Malcolm Brown, W. Burchard, A. D. French, D. O. Klemm and Y. Nishiyama, *Cellulose*, 2012, **19**, 589–598.
- 103I. Kalashnikova, H. Bizot, B. Cathala and I. Capron, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 267–275.
- 104S. Fujisawa, E. Togawa and K. Kuroda, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017, **18**, 959–971.
- 105D. Saidane, E. Perrin, F. Cherhal, F. Guellec and I. Capron, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016, **374**, 20150139.
- 106A. G. Cunha, J.-B. Mougel, B. Cathala, L. A. Berglund and I. Capron, *Langmuir*, 2014, **30**, 9327–9335.
- 107S. Huan, S. Yokota, L. Bai, M. Ago, M. Borghei, T. Kondo and O. J. Rojas, *Biomacromolecules*, 2017, **18**, 4393–4404.
- 108C. A. Carrillo, T. E. Nypelö and O. J. Rojas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **445**, 166–173.
- 109M. Gestranius, P. Stenius, E. Kontturi, J. Sjöblom and T. Tammelin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **519**, 60–70.
- 110H. Zhang, Y. Qian, S. Chen and Y. Zhao, Food Hydrocolloids, 2019, 96, 267–277.
- 111K. P. Oza and S. G. Frank, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1986, **7**, 543–561.
- 112V. Mikulcová, R. Bordes and V. Kašpárková, *Food Hydrocolloids*, 2016, **61**, 780–792.
- 113P. Paximada, E. Tsouko, N. Kopsahelis, A. A. Koutinas and I. Mandala, *Food Hydrocolloids*, 2016, **53**, 225–232.
- 114L. Bai, S. Huan, W. Xiang, L. Liu, Y. Yang, R. W. N. Nugroho, Y. Fan and O. J. Rojas, ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, **7**, 6497–6511.
- 115J. Lehtiö, J. Sugiyama, M. Gustavsson, L. Fransson, M. Linder and T. T. Teeri, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, 100, 484–489.
- 116M. K. Inglesby and S. H. Zeronian, *Cellulose*, 2002, **9**, 19–29.
- 117K. Mazeau, Carbohydrate Polymers, 2011, 84, 524–532.
- 118S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla and D. K. Johnson, *Biotechnology for Biofuels*, 2010, **3**, 10.
- 119Y. Chu, Y. Sun, W. Wu and H. Xiao, Carbohydrate Polymers, 2020, 250, 116892.
- 120S. Guo, J. Li, W. Ren, D. Wen, S. Dong and E. Wang, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2247–2257.
- 121M. Brust and C. J. Kiely, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **202**, 175–186.
- 122F. Hoeng, A. Denneulin, C. Neuman and J. Bras, J Nanopart Res, 2015, 17, 244.
- 123H. Koga, E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai and T. Kitaoka, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8567–8569.
- 124A. R. Lokanathan, K. M. A. Uddin, O. J. Rojas and J. Laine, *Biomacromolecules*, 2014, **15**, 373–379.
- 125A. Toncheva, F. Khelifa, Y. Paint, M. Voué, P. Lambert, P. Dubois and J.-M. Raquez, ACS *Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 29933–29942.

- 126W. Liu, H. Du, M. Zhang, K. Liu, H. Liu, H. Xie, X. Zhang and C. Si, ACS Sustainable Chem. Eng., 2020, **8**, 7536–7562.
- 127 J. Tang, Z. Shi, R. M. Berry and K. C. Tam, Ind. Eng. Chem. Res., 2015, 54, 3299–3308.
- 128Z. Shi, J. Tang, L. Chen, C. Yan, S. Tanvir, W. A. Anderson, R. M. Berry and K. C. Tam, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **3**, 603–611.
- 129C. M. Cirtiu, A. F. Dunlop-Brière and A. Moores, Green Chemistry, 2011, 13, 288–291.
- 130K. Zhang, M. Shen, H. Liu, S. Shang, D. Wang and H. Liimatainen, *Carbohydrate Polymers*, 2018, **186**, 132–139.
- 131 K. Liu, J. Nasrallah, L. Chen, L. Huang and Y. Ni, *Carbohydrate Polymers*, 2015, **126**, 175– 178.
- 132U. Diebold, Surface Science Reports, 2003, 48, 53-229.
- 133K. Bourikas, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, Chem. Rev., 2014, 114, 9754–9823.
- 134M. Kosmulski, Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 99, 255–264.
- 135M. Ali, Q. Husain, N. Alam and M. Ahmad, Water Air Soil Pollut, 2016, 228, 22.
- 136J. Labille, J. Feng, C. Botta, D. Borschneck, M. Sammut, M. Cabie, M. Auffan, J. Rose and J.-Y. Bottero, *Environmental Pollution*, 2010, **158**, 3482–3489.
- 137S. Fazio, J. Guzmán, M. T. Colomer, A. Salomoni and R. Moreno, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**, 2171–2176.
- 138X. Shen, X. Sun, J. Liu, J. Hang, L. Jin and L. Shi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **581**, 586–594.
- 139N. Shandilya and I. Capron, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 20430–20439.
- 140G. Liu, X. Pan, J. Li, C. Li and C. Ji, 2021.
- 141N. Fessi, M. F. Nsib, Y. Chevalier, C. Guillard, F. Dappozze, A. Houas, L. Palmisano and F. Parrino, *Langmuir*, 2019, **35**, 2129–2136.
- 142J. Wang, M. Yu and C. Yang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, **570**, 224–232.
- 143J. Wang, Y. Sun, M. Yu, X. Lu, S. Komarneni and C. Yang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **589**, 378–387.
- 144R.-X. Bai, L.-H. Xue, R.-K. Dou, S.-X. Meng, C.-Y. Xie, Q. Zhang, T. Guo and T. Meng, *Langmuir*, 2016, **32**, 9254–9264.
- 145H. Voisin, X. Falourd, C. Rivard and I. Capron, JCIS Open, 2021, 3, 100014.
- 146T. F. Tadros, in *Rheology of dispersions: principles and applications*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 1st edn., 2010.
- 147J. Mewis and C. K. Macosko, in *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, Inc., 1st edn., 1994.
- 148E. J. Foster, R. J. Moon, U. P. Agarwal, M. J. Bortner, J. Bras, S. Camarero-Espinosa, K. J. Chan, M. J. D. Clift, E. D. Cranston, S. J. Eichhorn, D. M. Fox, W. Y. Hamad, L. Heux, B. Jean, M. Korey, W. Nieh, K. J. Ong, M. S. Reid, S. Renneckar, R. Roberts, J. A. Shatkin, J. Simonsen, K. Stinson-Bagby, N. Wanasekara and J. Youngblood, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 2609–2679.
- 149S. Mueller, E. W. Llewellin and H. M. Mader, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, **466**, 1201–1228.
- 150Y. Boluk, R. Lahiji, L. Zhao and M. T. McDermott, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **377**, 297–303.
- 151 M. Bercea and P. Navard, *Macromolecules*, 2000, **33**, 6011–6016.
- 152L. Jowkarderis and T. G. M. van de Ven, *Cellulose*, 2014, **21**, 2511–2517.
- 153M. L. Mansfield and J. F. Douglas, *Macromolecules*, 2008, **41**, 5422–5432.
- 154M.-C. Li, Q. Wu, K. Song, S. Lee, Y. Qing and Y. Wu, ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, **3**, 821–832.
- 155E. E. Ureña-Benavides, G. Ao, V. A. Davis and C. L. Kitchens, *Macromolecules*, 2011, 44, 8990–8998.
- 156S. Shafiei-Sabet, W. Y. Hamad and S. G. Hatzikiriakos, *Langmuir*, 2012, 28, 17124–17133.
- 157G. Agoda-Tandjawa, S. Durand, S. Berot, C. Blassel, C. Gaillard, C. Garnier and J.-L. Doublier, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **80**, 677–686.

- 158L. Jowkarderis and T. G. M. van de Ven, *Cellulose*, 2014, **21**, 2511–2517.
- 159E. H. Whitby, *Encyclopedia of Imaging Science and Technology*, John Wiley.; Hornak, J. P., Ed., 2002.
- 160M. Kaushik, W. C. Chen, T. G. M. van de Ven and A. Moores, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2014, **29**, 77–84.
- 161 J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret and D. Laub, *Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: techniques*, Springer Science & Business Media, 2010.
- 162P. Bubner, H. Plank and B. Nidetzky, *Biotechnology and Bioengineering*, 2013, **110**, 1529–1549.
- 163S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil and C. Rochas, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 57–65.
- 164P. Lu and Y.-L. Hsieh, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **87**, 564–573.
- 165A. Mandal and D. Chakrabarty, Carbohydrate Polymers, 2011, 86, 1291–1299.
- 166 R. Shinoda, T. Saito, Y. Okita and A. Isogai, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 842–849.
- 167F. Azzam, L. Heux, J.-L. Putaux and B. Jean, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 3652–3659.
- 168J. Han, C. Zhou, Y. Wu, F. Liu and Q. Wu, *Biomacromolecules*, 2013, 14, 1529–1540.
- 169M. Kaushik, C. Fraschini, G. Chauve and J.-L. P. and A. Moores, *Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Cellulose Nanocrystals*, IntechOpen, 2015.
- 170D. Danino, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012, 17, 316–329.
- 171S. Liu and Y. Wang, Scanning, 2010, 32, 61–73.
- 172T. Detloff, T. Sobisch and D. Lerche, *Powder Technology*, 2007, **174**, 50–55.
- 173D. Lerche and T. Sobisch, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2011, **32**, 1799– 1811.
- 174T. Detloff, T. Sobisch and D. Lerche, *Dispersion Letters Technical*, **T4**, 1–4.
- 175F. B. de Oliveira, J. Bras, M. T. B. Pimenta, A. A. da S. Curvelo and M. N. Belgacem, *Industrial Crops and Products*, 2016, **93**, 48–57.
- 176L. B. Brasileiro, J. L. Colodette and D. Piló-Veloso, Química Nova, 2001, 24, 819–829.
- 177R. Silva, S. K. Haraguchi, E. C. Muniz and A. F. Rubira, *Química Nova*, 2009, **32**, 661–671.
- 178C. Baptista, D. Robert and A. P. Duarte, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 2349–2356.
- 179E. de M. Teixeira, T. J. Bondancia, K. B. R. Teodoro, A. C. Corrêa, J. M. Marconcini and L. H. C. Mattoso, *Industrial Crops and Products*, 2011, **33**, 63–66.
- 180L. O. Pinto, J. S. Bernardes and C. A. Rezende, *Carbohydrate Polymers*, 2019, **218**, 145–153.
- 181S.-Y. Ding and M. E. Himmel, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, **54**, 597–606.
- 182C. Jiménez Saelices and I. Capron, *Biomacromolecules*, 2018, **19**, 460–469.
- 183K. Roger and B. Cabane, Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51, 5625–5628.
- 184V. Calabrese, M. A. da Silva, J. Schmitt, K. M. Z. Hossain, J. L. Scott and K. J. Edler, Soft Matter, 2020, 16, 357–365.
- 185O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem and F. Pignon, *Biomacromolecules*, 2016, **17**, 2311–2320.
- 186J. Ru, C. Tong, N. Chen, P. Shan, X. Zhao, X. Liu, J. Chen, Q. Li, X. Liu, H. Liu and Y. Zhao, *Cellulose*, 2019, **26**, 1683–1701.
- 1871. Besbes, S. Alila and S. Boufi, Carbohydrate Polymers, 2011, 84, 975–983.
- 188M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala and T. Lindström, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1934–1941.
- 189O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem and F. Pignon, Cellulose, 2015, 22, 2197–2210.
- 190D. Tatsumi, S. Ishioka and T. Matsumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2002, **30**, 27–32.
- 191S. Huan, Y. Zhu, W. Xu, D. J. McClements, L. Bai and O. J. Rojas, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 12581–12593.

# APÊNDICES

Nesta seção, serão apresentados dados complementares a este trabalho, referentes aos experimentos de reologia.



**Apêndice 1.** Varreduras de frequência das dispersões aquosas de cNFCs 2:1 e 10:1 nas concentrações de 0,5% e 1,0%



**Apêndice 2.** Varreduras de frequência das emulsões do tipo O/W, em razão O:W de 30:70, estabilizadas por cNFCs 2:1 e 10:1 nas concentrações de 0,5% e 1,0%.



Apêndice 3. Varreduras de frequência cNFCs 5:1 e oNFC nas concentração de 1,0%.



**Apêndice 4.** Varreduras de frequência das emulsões do tipo O/W, em razão O:W de 30:70, estabilizadas pelos pares: cNFCs 2:1 e 10:1 nas concentrações de 0,5% e 1,0%.