

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Maiara Zotelli

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS JANUS
(Si-Au)

SÃO CARLOS
2021

Maiara Zotelli

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS JANUS
(Si-Au)

**Trabalho de Conclusão de Curso
submetido à Universidade Federal de
São Carlos, como requisito necessário
para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química**

**Orientação Prof. Dr. André Bernardo
Coorientação Msc. Karine Machry**

São Carlos, junho de 2021



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA - CCEQ/CCET
 Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
 Telefone: (16) 33518268 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 6/2021/CCEQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso
Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MAIARA ZOTELLI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS JANUS (SI-AU)

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 30 de junho de 2021

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	André Bernardo
Coorientadora	Karine Machry <i>Karine Machry</i>
Membro da Banca 1	Paulo Waldir Tardioli
Membro da Banca 2	Thiago Faggion de Pádua



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Waldir Tardioli, Professor do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 16:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Bernardo, Professor do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 16:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Faggion de Padua, Professor do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 21:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0432123** e o código CRC **60392181**.



Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº
23112.011968/2021-32

SEI nº 0432123

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

Este trabalho é dedicado à minha família, por todo o apoio e suporte durante essa jornada.

Agradecimentos

Gostaria de registrar aqui os meus sinceros agradecimentos ao meu pai Eduardo e minha mãe Alessandra. Obrigada por todo o suporte, companheirismo e pela confiança em mim depositada. Posso afirmar, com toda certeza, que sem o apoio da minha família, não teria sido possível a realização deste sonho de me tornar Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Não poderia deixar de mencionar também o meu melhor amigo, Gustavo (Líbia), que esteve comigo em todos os momentos desta longa, porém prazerosa, trajetória. Amigo este que a UFSCar me presenteou, assim como muitos outros, e que vou levar para o resto da vida, juntamente com o aprendizado acadêmico e crescimento pessoal.

À Karine, que me acolheu e se tornou uma grande amiga e confidente ao longo do caminho. Meus sinceros agradecimentos, este trabalho com certeza não seria possível sem você.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os professores que tive o prazer de ser aluna ao longo destes anos. Muito obrigada por todo o conhecimento compartilhado e todas as lições de vida. E, em especial, ao Professor André Bernardo, que concedeu parte do seu tempo para me orientar na última etapa dessa jornada.

“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe.”

(Aldous Huxley)

Resumo

Janus são partículas coloidais com mais de um único tipo de química ou composição de superfície, e podem ser de diversos tamanhos e formatos. A sua estrutura anisotrópica (características distintas em diferentes direções) permite que elas apresentem propriedades multifuncionais em uma mesma partícula, como propriedades ópticas, químicas e magnéticas, trazendo diversas oportunidades de aplicações, como na indústria e na biomedicina. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma revisão bibliográfica sobre as principais metodologias utilizadas para sintetizar partículas Janus, e também suas principais propriedades de agrupamento em estruturas nanométricas. Além disso, teve como objetivo desenvolver uma metodologia para a síntese de partículas Janus sílica e ouro (Si-Au), por meio de emulsão Pickering com parafina e partículas de sílica, seguida de um processo de funcionalização da superfície exposta destas partículas. Tanto as partículas de sílica quanto de ouro foram obtidas por meio de reação química. As partículas de sílica foram caracterizadas no equipamento *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) e apresentaram diâmetro aerodinâmico médio de $25,85 \pm 1,57$ nm, enquanto que as partículas de ouro foram caracterizadas por espectrofotometria e apresentaram diâmetro médio de $16,61 \pm 0,33$ nm. A solução de parafina com partículas de sílica foi observada no microscópio óptico e foi possível visualizar as gotículas micrométricas da solução Pickering e, posteriormente, observou-se a solução sem a parafina e com a adição de ouro após a funcionalização parcial da superfície das partículas de sílica. As caracterizações não foram realizadas por MEV por conta do contexto atual de pandemia, no entanto, tais partículas serão caracterizadas futuramente, e os resultados obtidos evidenciam a obtenção de partículas Janus Si-Au. Apesar de a aplicação destas partículas estar fora do escopo do presente trabalho, a metodologia apresentada permite sintetizar tais partículas em grandes quantidades laboratoriais, na escala de gramas, e pode ser facilmente replicada, podendo também vir a ser ampliada para escalas industriais. Partículas Janus Si-Au possuem diversos potenciais de aplicação, tais como surfactantes em emulsões óleo-água, e diversas outras na biomedicina e agricultura.

Palavras-chave: partícula janus, nanopartículas, síntese, sílica, ouro

Abstract

Janus are colloidal particles with more than a single type of chemistry or surface composition, and can be of different sizes and shapes. Their anisotropic structure (different characteristics in different directions) allows them to present multifunctional properties in the same particle, such as optical, chemical and magnetic properties, leading to several application opportunities, such as in industry and biomedicine. The purpose of this work was to develop a literature review on the main methodologies used to synthesize Janus particles, and also their main assembly properties in nanometric structures. In addition, it aimed to develop a methodology for the synthesis of Janus silica and gold (Si-Au) particles, using a Pickering emulsion with paraffin and silica particles, followed by a process of functionalization of these particles exposed surfaces. Both silica and gold particles were obtained by chemical reaction. The silica particles were characterized in the equipment Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) and was obtained an average aerodynamic diameter of 25.85 ± 1.57 nm, while the gold particles were characterized by spectrophotometry and was obtained an average diameter of 16.61 ± 0.33 nm. The paraffin solution with silica particles was observed under an optical microscope and it was possible to visualize micrometric droplets of the Pickering solution and, subsequently, the solution without the paraffin and with the addition of gold after the functionalization of the silica particles was observed. The characterizations were not performed by SEM due to the current pandemic situation, however, such particles will be characterized in the future, and the results showed the attainment of Janus Si-Au particles. Although the application of Janus particles is not within the scope of this work, the methodology presented allows synthesizing such particles in large laboratory quantities, in the gram scale, and can be easily replicated and could also come to be scaled-up at an industrial level. Janus Si-Au particles have several application potentials, such as surfactants in oil-water emulsions, and many others in biomedicine and agriculture.

Key-words: janus particle, nanoparticles, synthesis, silica, gold

Lista de ilustrações

Figura 1 –	Imagens MET de uma variedade de partículas Janus. (A) Heterodímeros sílica-poliestireno (Si-PS). (B) Nanopartículas ouro-sílica Au-SiO ₂ . (C) Nanopartículas SiO ₂ -Fe ₂ O ₃ . (D) Nanopartículas PS-b-PAAI-Magnetita. (E) Nanopartículas TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ em formato de bastão. (F) Nanopartículas Au-Poliestireno (PS) em formato de nanocorais.	4
Figura 2 –	Esquema emulsão Pickering para síntese de partículas Janus Si-Au. . .	7
Figura 3 –	Diagrama esquemático de uma partícula Janus e imagem em MEV de uma eletrodeposição bipolar para a síntese de partículas Janus.	9
Figura 4 –	Esquema da síntese de partículas Janus com reator microfluídico. . . .	10
Figura 5 –	(A) Esquema da síntese de partículas Janus por jato elétrico bifásico. (B) Imagem digital de um cone de Taylor durante o processo de <i>Jetting</i> eletrohidrodinâmico. (C) Exemplos de partículas e fibras sintetizadas por processo de jato elétrico bifásico.	12
Figura 6 –	Comparação entre o experimento com imagem epifluorescente e simulação computacional para Janus dipolares.	14
Figura 7 –	<i>Clusters</i> formados por partículas Janus anfífilas esféricas e formação de isômeros. (A) Possíveis caminhos de auto-agrupamento. (B) Representação geométrica e imagens fluorescentes das estruturas helicoidais formadas para Janus anfífilas.	15
Figura 8 –	Nanopartículas Janus DVB-PS-Si em formato <i>snowman</i> ou boneco de neve.	19
Figura 9 –	Imagens em microscópio óptico da suspensão de nanopartículas de sílica sintetizadas. (A) Imagem com 20x de aumento. (B) e (C) Imagens com 100x de aumento.	24
Figura 10 –	Curva distribuição de tamanhos partículas de sílica - SMPS.	25
Figura 11 –	Suspensão de nanopartículas de ouro obtida pelo processo de síntese por reação química.	26
Figura 12 –	Curvas de absorvância da solução de partículas de ouro.	26
Figura 13 –	Esquema do processo de síntese de partículas Janus Si-Au. (A) Suspensão de partículas de sílica. (B) Nanopartículas de sílica hidrofobizadas. (C) Nanopartículas de sílica presas na superfície da parafina solidificada. (D) Nanopartículas de sílica parcialmente funcionalizadas e mobilizadas na parafina. (E) Dispersão de nanopartículas de sílica com parte da superfície funcionalizada. (F) Dispersão de nanopartículas Janus Si-Au.	27

Figura 14 – (A) Imagem em microscópio óptico (100x) da solução pickering com parafina estabilizada por nanopartículas de sílica funcionalizadas. (B) Imagem em microscópio óptico (100x) da suspensão de nanopartículas Janus Si-Au.	28
Figura 15 – Suspensão de nanopartículas Janus Si-Au.	28

Lista de tabelas

Tabela 1 – Dados obtidos para a determinação do diâmetro médio das partículas de ouro.	27
--	----

Lista de abreviaturas e siglas

APTES: (3-aminopropil)trietoxissilano

CTAB: Brometo de cetiltrimetilamônio

DVB: divinilbenzeno

EtOH: Etanol

h: Hora

JPs: Partículas Janus

kb: Constante de Boltzmann

min: Minuto

mL: Mililitro

MPAA: Ácido metilfenilarsínico

nm: Nanômetro

PAA: Ácido fenilarsônico

PVA: Álcool polivinílico

RPLS: Ressonância de Plásmon localizado de superfície

rpm: Rotações por minuto

SDS: Dodecil sulfato de sódio

T: Temperatura

TEOS: Tetraetoxissilano

TMPTA: Etoxilado triacrilato detrimetilopropano

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	2
2.1	Motivação	2
2.2	Objetivos	2
2.2.1	Objetivo Geral	2
2.2.2	Objetivos Específicos	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	Partículas Janus	3
3.2	Síntese	4
3.2.1	Modificação de Superfície	5
3.2.1.1	Modificação Controlada em Interfaces	5
3.2.1.2	Deposição Física	7
3.2.1.3	Deposição Eletroquímica	8
3.2.2	Compartimentação	9
3.2.2.1	Fluxo Conjunto de Microfluidos	9
3.2.2.2	<i>Jetting</i> Eletrohidrodinâmico	11
3.2.3	Síntese em Massa	11
3.3	Agrupamento	12
3.3.1	Auto-agrupamento	12
3.3.1.1	Agrupamento de Janus Dipolares	13
3.3.1.2	Agrupamento de Janus Anfífilas	14
3.3.2	Agrupamento em Campos Externos	15
3.3.2.1	Agrupamento em Campo Elétrico	15
3.3.2.2	Agrupamento em Campo Magnético	16
3.4	Aplicações	17
3.4.1	Microsonda para Microrreologia	17
3.4.2	Biomedicina	17
3.4.3	Material Reconfigurável	18
3.4.4	Catalisador	18
3.4.5	Emulsificante Sólido	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Materiais	21
4.2	Métodos	21

4.2.1	Partículas de Sílica	21
4.2.2	Partículas de Ouro	21
4.2.3	Partículas Janus Si-Au	22
4.2.4	Caracterização	22
4.2.4.1	Distribuição de tamanho das partícula de sílica	23
4.2.4.2	Tamanho das partículas de ouro	23
5	RESULTADOS	24
5.1	Partículas de Sílica	24
5.2	Partículas de Ouro	25
5.3	Partículas Janus Si-Au	26
6	CONCLUSÃO	29
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	30
	REFERÊNCIAS	31

1 Introdução

Partículas Janus (JPs) são partículas coloidais anisotrópicas com composições diferentes em lados opostos, variando em tamanho, propriedades e formatos. O termo “Janus” foi inspirado no Deus Romano Janus, uma divindade representada por duas faces opostas, uma olhando para o futuro e outra para o passado.

O primeiro relato de partículas Janus foi em 1985, quando Lee e colaboradores apresentaram redes assimétricas de poliestireno/polimetacrilato de metila (PMMA) sintetizadas por meio da polimerização em emulsão semeada (CHO; LEE, 1985). No entanto, Pierre-Gilles de Gennes foi o primeiro a abordar essa classe de partículas em sua palestra no Nobel, o que fez com que estas partículas se tornassem mais popularmente conhecidas (GENNES, 1992). Desde então, houve várias revisões sobre as diversas formas de síntese de partículas Janus, que abordaram metodologias como encobrimento e separação de fases (WANRONG; WEI; PINGHUI, 2018; WALTHER; MULLER, 2013), sua montagem e aplicações em biomedicina (LI et al., 2015), como catalisadores (SEO et al., 2016), emulsificantes (JIA et al., 2021), micromotores (PANWAR; JASSAL; AGRAWAL, 2017), entre outros. Além disso, por se tratar de uma linha de estudo relativamente recente, a cada dia são descobertas novas aplicabilidades.

Partículas coloidais são um tipo único de classe de material comumente utilizado na vida cotidiana desde a antiguidade. Essas partículas são definidas pelo seu tamanho, geralmente centenas de nanômetros a alguns micrômetros de diâmetro e, por isso, são suficientemente pequenas para serem agitadas pela energia térmica. Por outro lado, também são suficientemente grandes e lentas, na sua difusão Browniana, para serem observadas por microscopia óptica em tempo real (HU et al., 2012).

Os sistemas coloidais obedecem às mesmas regras termodinâmicas que os sistemas atômicos e moleculares, ou seja, seu comportamento é governado por interações eletrostáticas, de Van der Waals e dipolares, porém, estas interações ocorrem em um tempo e escala de comprimento mais longa, o que facilita sua observação (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017).

As partículas Janus podem ser anfífilas (hidrofilas de um lado e hidrofóbicas do outro), dipolares (aniônicas de um lado e catiônicas do outro), ou podem possuir outras propriedades assimétricas de acordo com a aplicação desejada. Por possuírem estrutura assimétrica, sua química de superfície e capacidade de auto-organização podem ser controladas com precisão e, por conta disso, atraíram grande atenção para uma extensa gama de aplicações, que serão elucidadas posteriormente, dentre elas ópticas, magnéticas, coloidais e biomédicas.

2 Motivação e Objetivos

2.1 Motivação

O presente trabalho faz parte do desenvolvimento de um estudo maior que trata da aplicação de partículas Janus em meios filtrantes ou na estabilização de emulsões para fins biocidas. Dentro deste grande estudo, se objetiva desenvolver uma emulsão utilizando Partículas Janus, e a síntese destas partículas será o foco do presente trabalho.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo Geral

Como parte do estudo supracitado, o trabalho atual trata de realizar uma revisão bibliográfica sobre partículas Janus e as principais linhas desenvolvidas para sua sintetização, além de desenvolver uma metodologia para a síntese destas partículas em laboratório, de forma que seja possível a realização de ensaios e testes para o desenvolvimento de soluções com partículas Janus em trabalhos futuros.

2.2.2 Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

1. Sintetizar e caracterizar nanopartículas de sílica;
2. Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro;
3. Sintetizar nanopartículas Janus Si-Au.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Partículas Janus

O termo Janus é empregado para partículas dentro da micro ou nanoescala, que possuem estruturas assimétricas química ou fisicamente. Em geral, as partículas Janus podem ser divididas em três grupos principais: polimérica, inorgânica e polimérica-inorgânica, e podem ter forma esférica ou não esférica com várias morfologias (KAEWSANEHA et al., 2013).

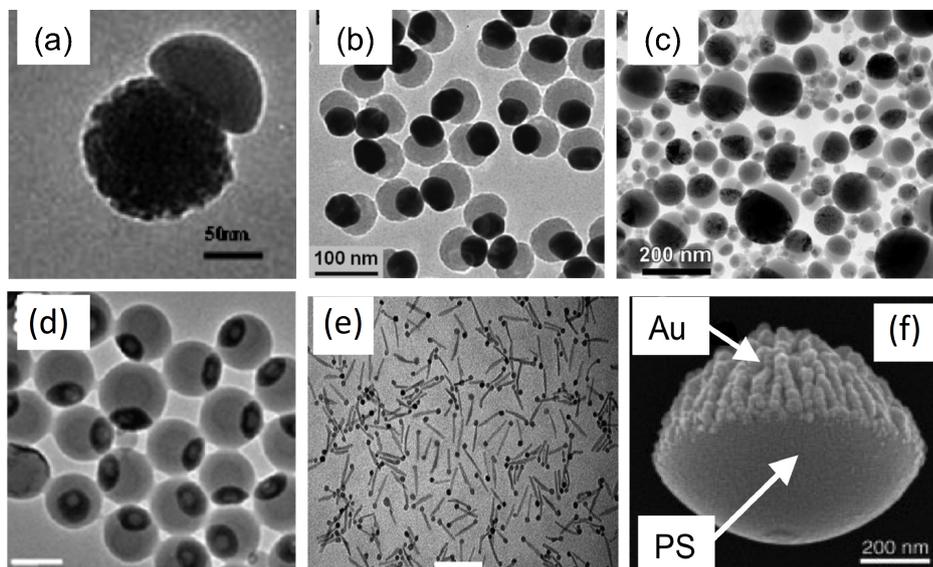
As JPs possuem propriedades únicas que as distinguem das partículas comumente utilizadas. O tipo mais usado, por exemplo, são partículas Janus com estrutura anfifílica, ou seja, um lado polar e outro apolar, que permite a sua utilização como surfactantes em emulsões à base de água. Essa estabilização ocorre por conta da sua localização na interface óleo-água, com seus hemisférios hidrofóbicos imersos na fase oleosa, e hemisférios hidrofílicos na fase aquosa (TAKAHARA et al., 2005). Elas também podem ser utilizadas como blocos para a construção de estruturas supramoleculares (GLOTZER; SOLOMON, 2007), entre outras.

Partículas Janus fazem referência à partículas com duas ou mais faces com propriedades distintas. As características de cada uma destas partículas dependem muito da sua composição, da metodologia de síntese, do tamanho, agrupamento, entre outros, tendo muitas vezes poucas ou nenhuma propriedade que podemos afirmar serem específicas para partículas Janus de forma geral.

É possível citar alguns estudos relevantes quanto à síntese de JPs de diversas características, como por exemplo, partículas de Sílica-Poliestireno (Si-PS) (QIANG et al., 2008) (a) e Au-SiO₂ para fins biomédicos (CHEN et al., 2010) (b), nanopartículas de SiO₂-Fe₂O₃ como estabilizantes de plásticos em filme (ZHAO; GAO, 2009) (c), nanopartículas de PS-b-PAAI-Magnetita para Diagnóstico de Imagem e terapia magnetolítica (HU; GAO, 2010) (d), que será aprofundada mais adiante no tópico de aplicações. Além disso, sintetizaram também partículas TiO₂-Fe₂O₃ em forma de bastão (BUONSANTI et al., 2010) (e) e Au-Poliestireno (PS) em formato de nanocorais para diagnóstico de células cancerígenas por meio da adsorção de anticorpos (WU et al., 2010) (f). Na Figura 1 é possível observar as diferentes estruturas de algumas Janus desenvolvidas até o momento, as quais podem apresentar diferentes tamanhos e morfologias.

Observa-se também que as diferentes tonalidades representam diferentes materiais que compõem a partícula Janus. Em alguns casos, elas são esféricas com metade de um material e metade de outro, mas na maioria das vezes trata-se de uma cobertura ou “protuberância” sobre apenas uma porção da partícula maior, como mostrado nas Figuras

Figura 1 – Imagens MET de uma variedade de partículas Janus. (A) Heterodímeros sílica-poliestreño (Si-PS). (B) Nanopartículas ouro-sílica Au-SiO₂. (C) Nanopartículas SiO₂-Fe₂O₃. (D) Nanopartículas PS-b-PAAI-Magnetita. (E) Nanopartículas TiO₂-Fe₂O₃ em formato de bastão. (F) Nanopartículas Au-Poliestireno (PS) em formato de nanocorais.



Fonte: Adaptado com permissão de Lattuada e Hatton (2011)

1B e D, por exemplo.

3.2 Síntese

Desde a primeira síntese de partículas Janus em 1988, foi desenvolvida uma grande variedade de métodos para a síntese destas partículas de forma a contribuir com o desenvolvimento desta linha de pesquisa.

Quando se trata da síntese de JPs, duas questões importantes precisam ser levadas em conta. Uma delas é a capacidade de controlar a geometria das partículas, ou seja, as áreas relativas de ambas as suas faces. A outra é a capacidade de produzir estas partículas em grandes quantidades, para que possam ser utilizadas em aplicações tecnológicas (JIANG et al., 2010).

Independentemente dos vários materiais e técnicas empregados, a síntese destas partículas pode ser classificada em duas categorias: modificação da superfície e compartimentação. Os métodos de modificação de superfície tornam partículas isotrópicas em anisotrópicas apenas em sua superfície, enquanto os métodos de compartimentação geram partículas estruturalmente anisotrópicas, uma vez que sintetiza as partículas desde o princípio.

Isotropia é a propriedade que caracteriza substâncias que possuem as mesmas propriedades físicas independente da direção. Anisotropia, por outro lado, caracteriza substâncias cujas propriedades dependem da direção em que são medidas.

3.2.1 Modificação de Superfície

Visto que muito já se conhece à respeito da síntese de partículas com superfícies quimicamente isotrópicas, faz sentido pensar na síntese de partículas Janus à partir da modificação da superfície destas partículas.

A ideia principal deste método é proteger parte da superfície da partícula, inicialmente homogênea, e modificar superficialmente a parte desprotegida. Isto é geralmente realizado através da utilização de máscaras, modelos e restrições geométricas impostas pelas partículas vizinhas, por vezes combinadas com o processos de deposição de vapor físico e técnicas litográficas (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017).

Máscaras para nano ou micropartículas são uma espécie de molde que permite que apenas uma porção da partícula seja exposta para sofrer algum tipo de modificação superficial, enquanto a outra é protegida. As possíveis máscaras utilizadas são, por exemplo, a interface entre duas fases, que acabam aprisionando as partículas, ou uma superfície sólida onde as partículas possam ser depositadas ou adsorvidas (LATTUADA; HATTON, 2011).

A Modificação de Superfície pode ser de três tipos: Modificação Controlada em Interfaces, Deposição Física e Deposição Eletroquímica.

3.2.1.1 Modificação Controlada em Interfaces

As interfaces bifásicas, incluindo ar-líquido, líquido-líquido e sólido-líquido são a primeira geração de encobrimento que permitem o tratamento seletivo de partículas isotrópicas. Desta forma, é possível se obter partículas Janus em interfaces ar-líquido pela técnica de Langmuir (PRADHAN et al., 2009), ou em interfaces líquido-líquido (BOOTH; DRYFE, 2015). No entanto, as interfaces bifásicas podem apenas proteger e expor uma camada de partículas para modificação, o que limita significativamente a quantidade de partículas sintetizadas, até a recente utilização de emulsões como método de encobrimento.

As emulsões de dois líquidos imiscíveis aumentam substancialmente a área da interface, possibilitando a síntese de Janus em grandes quantidades. Isto foi feito, por exemplo, por Takahara *et al.* para uma interface líquido-líquido, onde partículas esféricas de sílica são dispersas em uma mistura de água e solvente orgânico imiscíveis e são parcialmente modificadas pela reação entre seus grupos hidroxila de superfície com um agente sililante (TAKAHARA et al., 2005). A fração da área modificada pode ser ajustada adicionando surfactantes à emulsão, de forma que o ângulo de contato entre as três fases (água/óleo/partícula) seja controlado.

O agente sililante é um intermediário com capacidade de promover a ligação covalente de um material orgânico ou inorgânico à uma superfície mineral. O processo chamado de sililação é o deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo hidroxila, por um grupo organosilil, obtendo-se assim, as vantagens da presença de grupos reativos

em um substrato insolúvel (FARIAS; AIROLDI, 2000).

Dentre as principais restrições destes métodos de Modificação Controlada em Interfaces, é possível citar o número limitado de reações disponíveis para modificação e a falta de controle preciso da área de modificação por conta das flutuações das interfaces e da difusão de reagentes modificadores, especialmente para partículas de menor tamanho. Além disso, a forma da partícula é geralmente limitada à esférica, uma vez que é difícil definir a orientação das partículas de outras formas nas interfaces.

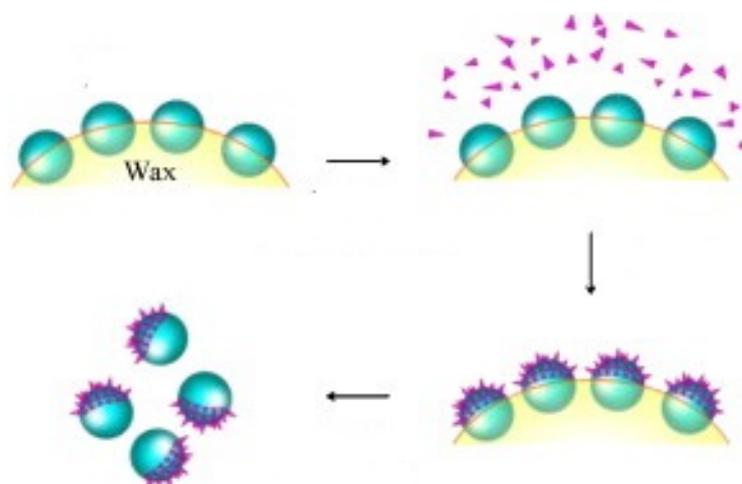
Dentre as metodologias estudadas nessa revisão, a desenvolvida por Jiang e colaboradores se apresentou atrativa por ser uma metodologia versátil na produção de Janus pela técnica de emulsões Pickering (JIANG et al., 2010). Esta metodologia de interface sólido-líquido será explorada no presente trabalho, a fim de obter partículas Janus Si-Au, principalmente por conta da sua baixa complexidade de equipamentos e disponibilidade dos reagentes.

Emulsões Pickering, diferentemente das emulsões convencionais, são estabilizadas por partículas sólidas adsorvidas, em vez de um surfactante. Se o óleo e a água são misturados e pequenas gotas de óleo são formadas e dispersas no volume de água as gotículas tendem a se unir para diminuir a quantidade de energia no sistema. No entanto, se partículas sólidas forem adicionadas à mistura, elas vão conduzir-se à superfície da interface e evitarão que as gotículas se unam, fazendo com que a emulsão seja mais estável.

Neste processo, as partículas de sílica são posicionadas na interface da emulsão parafina/água. Após a adsorção total destas partículas em uma temperatura elevada, na qual a parafina esteja no estado líquido, o sistema é arrefecido para temperatura ambiente, com o intuito de fixar as partículas junto à parafina solidificada, de forma a impedir sua rotação, permitindo a realização subsequente da funcionalização química da superfície desprotegida da partícula, voltada para a solução aquosa. As gotículas sólidas de parafina estabilizadas pelas partículas de sílica podem ser facilmente manipuladas devido à sua elevada estabilidade mecânica e química. Posteriormente, essas gotículas são lavadas para retirada do excesso de solução funcionalizante que não reagiu, e são colocadas em solução aquosa com as nanopartículas de ouro, para que estas possam se agregar à superfície funcionalizada, por conta da sua afinidade com grupos aminas (PERRO et al., 2009). O esquema desta metodologia está representado na Figura 2.

Seguindo a mesma ideia anterior, Ho *et al.* desenvolveram uma técnica para fabricação de JPs baseada na imobilização de partículas de sílica na superfície de fibras de polímero gerada por *electrospinning* de uma mistura de poli(metacrilato de metila) e poli(4-vinil piridina) com elevada área superficial, seguida pela modificação da superfície dos hemisférios expostos da sílica. A incorporação das partículas na fibra foi controlada pela temperatura, e o tratamento superficial das regiões expostas foi feito por meio de uma silanização que, posteriormente, foram recobertas com ouro. Após o tratamento superficial, as partículas podem ser liberadas das fibras por um processo de lavagem simples. A técnica garantiu

Figura 2 – Esquema emulsão Pickering para síntese de partículas Janus Si-Au.



Fonte: Adaptado com permissão de Perro et al. (2009)

a fabricação de bilhões de partículas Janus com diâmetro médio de 500 nm, com uma metade coberta de nanopartículas de ouro, a cada mg de manta de polímero (HO et al., 2008).

3.2.1.2 Deposição Física

Outro método alternativo de Modificação de Superfície é a Deposição Física utilizando a evaporação de feixe de elétrons ou o revestimento por pulverização catódica, permitindo maior liberdade geométrica para síntese de partículas Janus.

O processo de evaporação de feixe de elétrons consiste na passagem da corrente por um filamento de tungstênio que leva ao aquecimento por Joule e à emissão de elétrons. Esse feixe de elétrons com alta energia é direcionado pelo campo magnético de alta voltagem gerado entre o filamento e a superfície que se deseja depositar, bombardeando o material a ser depositado (NOBRE; OLIVEIRA; FREITAS, 2013). Este processo, utilizado como revestimento direcional de uma monocamada de partículas coloidais, permite que as JPs sejam revestidas com metais ou outros materiais numa geometria precisa de uma semiesfera.

A geometria da modificação é controlada pela natureza da técnica de deposição e da utilização de máscaras de diversos tipos, incluindo os efeitos mútuos de sombreamento de partículas próximas. Neste último caso, como detalhado no estudo de Pawar e Ilona, é possível controlar a forma e a área revestida controlando o ângulo incidente da deposição (PAWAR; KRETZSCHMAR, 2008). Zhang e colaboradores utilizaram modelos de camadas simples e duplas de cristais coloidais como máscaras durante a deposição de partículas de ouro (ZHANG; WANG; MÖHWALD, 2005).

Nomoev *et al.* desenvolveram um estudo sobre o mecanismo de formação de Janus TaSi₂-Si por meio deste técnica de evaporação de feixe de elétrons e, realizaram previsões, utilizando argumentos termodinâmicos, para nanopartículas de outras composições sendo

produzidas por feixe de elétrons ou outras técnicas de deposições de gás a altas temperaturas (NOMOEV et al., 2015).

A técnica de deposição física pode ser aplicada a partículas de outras formas, como elipsóides ou bastões, por exemplo, e também oferece a possibilidade de sintetizar partículas com mais do que uma face, utilizando deposição sequencial e/ou encobrimento com formato mais elaborado (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017). Além disso permite que a fronteira entre os dois hemisférios seja muito bem definida, comparada a outras metodologias de modificação que acabam gerando interfaces com grandes flutuações, como por exemplo ar-líquido. No entanto, o principal inconveniente deste método continua a ser as quantidades limitadas de partículas produzidas, já que a deposição funciona apenas em monocamadas de partículas.

3.2.1.3 Deposição Eletroquímica

Recentemente, Kuhn e colaboradores desenvolveram uma técnica de revestimento de superfície utilizando deposição eletroquímica bipolar para produção de partículas Janus em grandes quantidades (LOGET; ROCHE; KUHN, 2012). Em contraste com as técnicas explicitadas anteriormente, nas quais o revestimento da superfície só poderia ser realizado para uma única camada, neste caso, a síntese pode ser feita em grandes quantidades sem a necessidade de encobrimento ou uso de máscaras. Neste caso, a assimetria gerada, que permite o encobrimento de apenas uma interface, é introduzida pela polarização das partículas condutoras, geradas pelo campo elétrico aplicado. Com sais metálicos apropriados em solução aquosa, uma diferença de potencial suficiente impulsiona a electrodeposição do metal sobre os polos catódicos das partículas (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017).

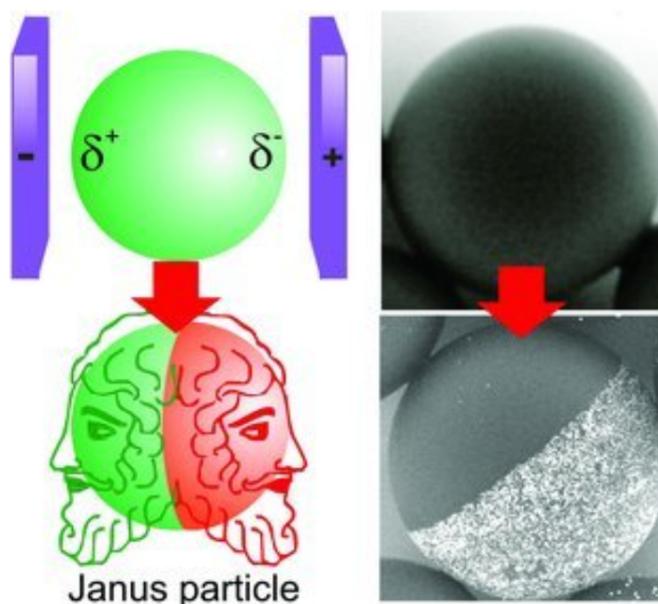
Para que as partículas, principalmente esféricas, sejam impedidas de rotacionar durante o período de deposição, são adicionados gelificantes para aumentar a viscosidade da solução. Desta forma, as partículas são mantidas em uma posição fixa para que a eletrodeposição ocorra apenas no lado catódico. No caso de partículas de outros formatos, a imobilização não é um requisito tão forte, uma vez que estas geralmente já adotam uma orientação preferencial (geralmente no eixo principal) quando polarizadas em um campo elétrico.

Este método pode ser utilizado para a aplicação de diferentes materiais como ouro, platina, níquel e até mesmo polímeros orgânicos e inorgânicos em uma ampla gama de partículas de diferentes tamanhos e formatos. Loget *et al.* desenvolveram uma metodologia para a deposição de polímero orgânicos e inorgânicos por meio de mecanismos de precipitação por gradientes de pH (LOGET et al., 2012).

A principal limitação do método é que as partículas devem ser feitas de materiais condutores e, por ser baseado no efeito da polarização, possui um limite de apenas duas faces. Além disso, as camadas do metal quimicamente depositado não são tão lisas e possuem

algumas regiões descobertas, diferentemente de filmes de metais fisicamente depositados, como pode ser visto na imagem no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para partículas de carbono antes e depois da eletrodeposição na Figura 3 (LOGET; ROCHE; KUHN, 2012).

Figura 3 – Diagrama esquemático de uma partícula Janus e imagem em MEV de uma eletrodeposição bipolar para a síntese de partículas Janus.



Fonte: Adaptado com permissão de Loget, Roche e Kuhn (2012)

3.2.2 Compartimentação

Esta metodologia, diferentemente da de Modificação de Superfície, sintetiza partículas com dois ou mais compartimentos, tornando-as partículas Janus não apenas na superfície mas também no interior. Dependendo da técnica de síntese utilizada, é possível produzir uma ampla gama de combinações de diferentes compartimentos, ampliando os potenciais de aplicação destas partículas.

Por conta da propriedade assimétrica em toda a sua extensão e interior, as partículas preparadas por esse tipo de metodologia podem sofrer mudança de forma em resposta a estímulos externos. Foram desenvolvidos vários métodos de Compartimentação, dentre eles serão mencionados no presente trabalho o de Fluxo Conjunto de Microfluidos, *Jetting* Eletrohidrodinâmico e a Síntese Direta em Massa.

3.2.2.1 Fluxo Conjunto de Microfluidos

Outra maneira de sintetizar partículas Janus inteiramente anisotrópicas foi apresentado por Nisisako e colaboradores através do uso de um sistema de fluxo conjunto de microfluidos. No caso do sistema realizado por eles, dois líquidos imiscíveis (M1 e M2),

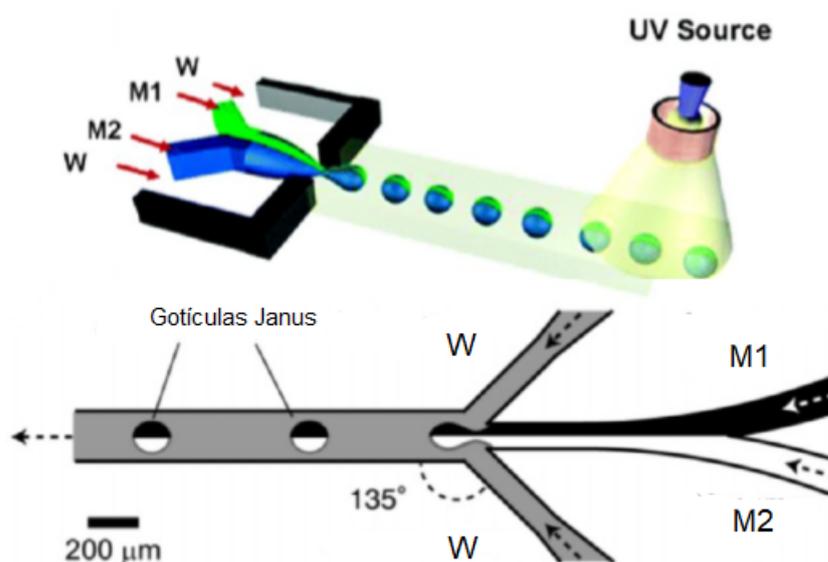
são emulsificados em uma solução aquosa (W) de dodecil sulfato de sódio (SDS) ou álcool polivinílico (PVA), dependendo do monômero (NISISAKO et al., 2006). Estes líquidos são forçados a fluir lado a lado sem se misturarem e, posteriormente, este capilar bifásico é estrangulado através de dois jatos da substância aquosa, um de cada lado, para formar gotículas contendo duas seções distintas, como esquematizado na Figura 4.

Martin e Hudson estudaram as propriedades interfaciais e taxas de transferência de massa do surfactante em sistemas microfluídicos, e concluíram que a intensidade do fluxo conjunto depende fortemente da concentração desse surfactante utilizado (MARTIN; HUDSON, 2009).

As gotículas de duas fases formadas após o estrangulamento devem ser polimerizadas ou reticuladas em partículas sólidas de forma rápida para evitar a mistura das duas fases por difusão. Nisisako e colaboradores realizaram a polimerização inserindo as gotículas em banho aquecido, permitindo que elas solidificassem em 20 segundos (NISISAKO et al., 2006).

Outra maneira, demonstrada por Nie *et al.* e exemplificada na Figura 4, é previamente carregar os monômeros (M1 e M2), que foram utilizados para a síntese das partículas, com um fotoiniciador, de forma que as gotículas foram rapidamente reticuladas pela exposição à radiação UV (NIE et al., 2006).

Figura 4 – Esquema da síntese de partículas Janus com reator microfluídico.



Fonte: Adaptado com permissão de Nie et al. (2006)

Para esse sistema de microfluidos, é importante manter as duas fases separadas para se obter as partículas Janus. Isto é feito normalmente através do controle do fluxo de fluido dentro do regime laminar, de modo que fluam em paralelo e mantenham um limite de separação definido (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017).

Serra e Chang fizeram uma revisão dos principais dispositivos microfluídicos utilizados para síntese de partículas poliméricas, incluindo as melhores geometrias e métodos de

emulsificação para cada aplicação (SERRA; CHANG, 2008).

Estes dispositivos apresentam uma boa alternativa para sintetizar uma variedade de partículas Janus com diversos potenciais de aplicação. No entanto, até o momento, as JPs preparadas por meio deste método são relativamente grandes comparadas com outras metodologias, com cerca de $100\ \mu\text{m}$, e possuem baixo rendimento, uma vez que a taxa de vazão deve ser baixa para evitar a mistura das fases. Além disso, por se tratar de uma metodologia apenas para fabricação de Janus poliméricas, não poderia ser utilizada na síntese das partículas Si-Au proposta neste trabalho.

3.2.2.2 *Jetting* Eletrohidrodinâmico

Similar ao reator microfluídico, gotículas com duas ou mais composições também podem ser obtidas por um processo chamado *Jetting* Eletrohidrodinâmico, ou, também conhecido pelo termo em inglês *E-jet*.

Este processo é uma abordagem à fabricação de micro/nano-estruturas através da utilização de forças elétricas. Nele, o líquido é submetido a forças elétricas e mecânicas para formar um microcapilar (jato) de líquido, que posteriormente é desintegrado em gotículas (KIM et al., 2009).

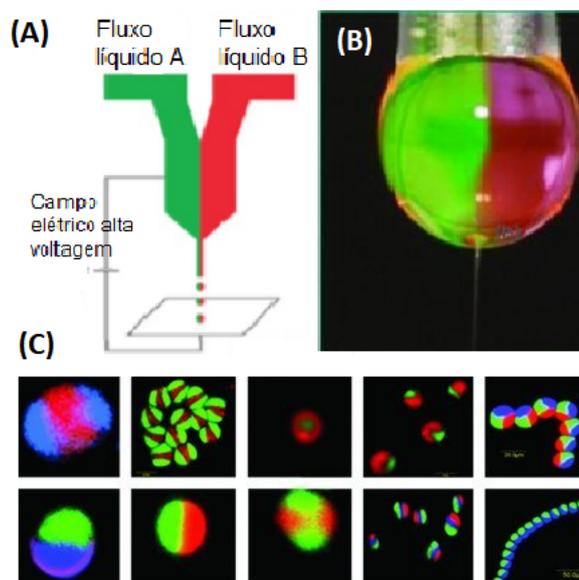
Quando exposto a um forte campo elétrico, o formato de um capilar de líquido condutor de eletricidade começa a desviar-se da sua forma natural determinada apenas pela tensão superficial, e passa a se transformar em um cone com uma ponta arredondada, também conhecido como cone de Taylor (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017). Quando o campo elétrico aumenta e atinge determinado patamar, o cone é ainda mais deformado, e emite um jato delgado de fluido. Se a tensão aumentar ainda mais, é possível observar a desintegração deste jato em gotículas (Figura 5). As JPs podem ser sintetizadas quando esta configuração experimental é adaptada para dois ou mais capilares imiscíveis (líquido A e líquido B) em paralelo em um fluxo laminar.

Roh *et al.* mostraram detalhes da síntese de partículas Janus poliméricas por meio desta metodologia de *Jetting* Eletrohidrodinâmico. Parâmetros importantes deste processo de *E-jet* incluem o campo elétrico aplicado, peso molecular dos polímeros, concentração dos polímeros, taxa de fluxo, viscosidades e condutividades. Manipulando estes parâmetros, e com a possibilidade de adição de outras moléculas na solução líquida inicial, é possível obter, de acordo com a necessidade, uma grande variedade de formas, tamanhos, grupos funcionais e propriedades destas partículas (ROH; MARTIN; LAHANN, 2005).

3.2.3 Síntese em Massa

Muitos métodos, como os explicados anteriormente, foram propostos para a síntese de partículas Janus. No entanto, embora sejam metodologias bem conhecidas e capazes de

Figura 5 – (A) Esquema da síntese de partículas Janus por jato elétrico bifásico. (B) Imagem digital de um cone de Taylor durante o processo de *Jetting* eletrohidrodinâmico. (C) Exemplos de partículas e fibras sintetizadas por processo de jato elétrico bifásico.



Fonte: Adaptado com permissão de Lahann (2011)

sintetizar partículas na escala nano, elas ainda são pouco eficientes quando se trata da quantidade de partículas produzidas, principalmente para aplicações industriais.

A fim de contornar esta situação, alguns estudos propuseram diferentes formas de síntese de JPs que permitisse uma produção eficiente, de partículas submicrométricas e com alto controle de tamanho a características, como por exemplo a polimerização em emulsão (TANG et al., 2010) ou nucleação seletiva (ERHARDT et al., 2001; GROSCHEL et al., 2012), que não serão abordadas aqui, uma vez que são mais aplicadas para Janus poliméricas, que não fazem parte do escopo deste trabalho.

3.3 Agrupamento

3.3.1 Auto-agrupamento

A automontagem ou agrupamento planejado de partículas pode ser descrito como uma agregação planejada, controlada e organizada destes elementos, de forma a obter um arranjo ou dispositivo (MENEGETTI, 2020).

A compreensão dos processos de automontagem de partículas é de fundamental interesse para a fabricação de materiais complexos, posto que, em muitos casos, é possível desenvolver novas funcionalidades para os arranjos estruturais que não estão presentes nos blocos de estrutura individuais. O controle e direcionamento do agrupamento de partículas garante um melhor aproveitamento das suas funcionalidades intrínsecas e per-

mite o alcance de propriedades químicas e físicas singulares no material que se manifestam apenas devido ao arranjo e a interação entre seus componentes (WALTHER; MULLER, 2013).

O processo de automontagem das JPs é ainda mais complicado que de partículas isotrópicas, uma vez que apresentam interações mais complexas entre si, que dependem não apenas da distância, mas também da orientação mútua entre elas.

Nesta seção, será feita uma breve descrição de como as partículas Janus coloidais se organizam em superestruturas, conduzidas por interações ou influências de campos externos.

3.3.1.1 Agrupamento de Janus Dipolares

Uma partícula Janus dipolar, com hemisférios com cargas elétricas opostas, é a versão coloidal análoga a um dipolo.

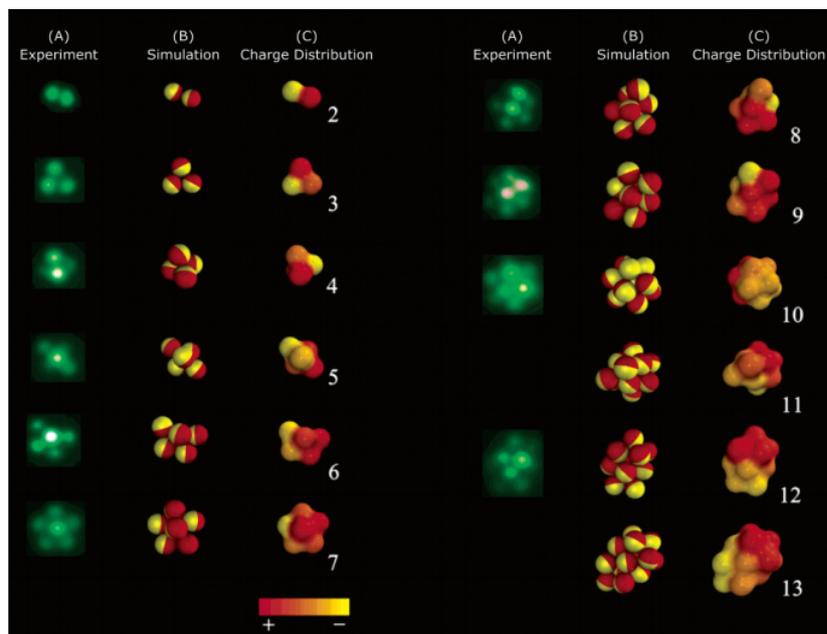
Para o estudo do agrupamento destas partículas, Hong e colaboradores contribuíram com o desenvolvimento de uma ferramenta computacional para a realização de simulações que apresenta, sistematicamente, todas as possíveis orientações relativas entre um par de JPs. Com estas informações, foram feitas validações dos agrupamentos preferenciais através de experimentos (HONG et al., 2006).

O uso de simulação computacional permitiu a montagem de um diagrama 3D que descreve, em termos de energia, a orientação de uma partícula em relação à outra para uma orientação e distância fixa de segunda partícula. Este tipo de diagrama mostra que existem múltiplos pontos mínimos de energia, ou seja, que há orientações preferenciais entre essas partículas. Experimentos realizados com imagem epifluorescentes confirmaram que as partículas Janus sempre se agrupam em estruturas específicas de acordo com o número de partículas, como mostra as colunas B da Figura 6.

Como demonstrado na Figura 6 - coluna C, é possível observar que os *clusters* ou aglomerados formados por partículas dipolos também são dipolos, o que significa que a carga é distribuída assimetricamente: uma metade (não esférica) de cada tende a ser predominantemente positiva e, a outra metade, predominantemente negativa (JIANG et al., 2010).

O modelo computacional demonstrou que, quanto maior o aglomerado, maior a sua estabilidade energética, o que implica que o tamanho dessas estruturas é limitada apenas pela concentração de partículas. Isto é, elas tendem a se agrupar em um único grande agregado, uma vez que a característica dipolar dos aglomerados faz com que se atraiam entre si. Todo esse processo de formação de aglomerados, a coalescência entre eles e o preenchimento de defeitos estruturais ocorre na escala de segundos a minutos e este sistema apresenta forças de interações relativamente fracas, na escala de 5-10 kb T.

Figura 6 – Comparação entre o experimento com imagem epifluorescente e simulação computacional para Janus dipolares.



Fonte: Adaptado com permissão de Hong et al. (2006)

3.3.1.2 Agrupamento de Janus Anfífilicas

As janus também podem ser anfífilicas, ou seja, hidrofóbica (apolar) em uma face e hidrofílica (polar) em outra. O comportamento cinético durante o agrupamento de partículas Janus anfífilicas apresenta várias diferenças quando comparado ao de partículas moleculares com estas propriedades (CHEN et al., 2011).

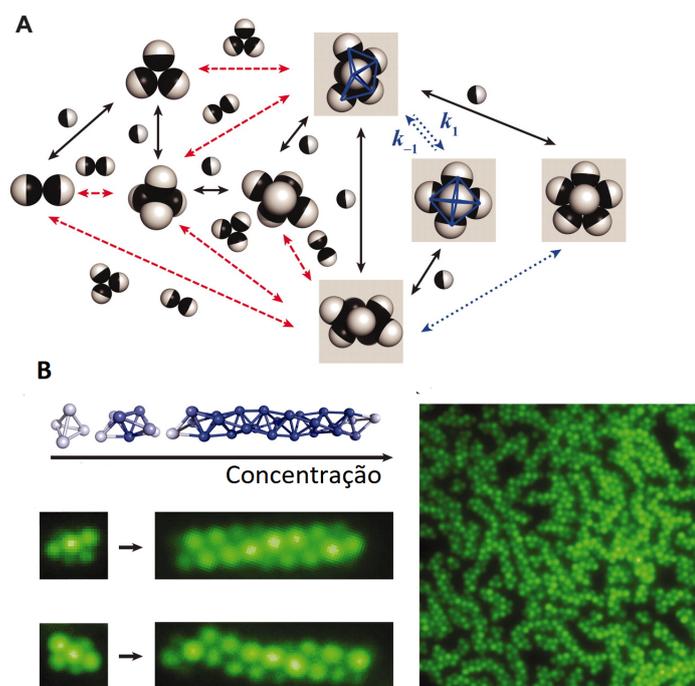
A geometria anisotrópica das partículas anfífilicas de Janus é semelhante ao de partículas dipolares, com diferentes interações que levam a distintas automontagens. Em água, as interações entre as partículas são dominadas pela atração entre as faces hidrofóbicas e repulsão eletrostática entre dois hemisférios carregados (hidrofílicos). O que significa que a região hidrofóbica da partícula é responsável pelo seu agrupamento em *clusters*, uma vez que representa a força de atração entre elas. No entanto, as partículas precisam estar próximas o suficiente para que a atração hidrofóbica supere a repulsão eletrostática.

Quanto maior o ângulo ou tamanho da região hidrofóbica, maior o número de vizinhos e, conseqüentemente, de partículas interligadas entre si de forma estável. De acordo com o estudo de Chen *et al.*, para partículas esféricas com apenas um hemisfério hidrofóbico, o número de partículas vizinhas estáveis é de no máximo 6, por conta da simetria reduzida de atração em apenas um hemisfério. A Figura 7A representa os diferentes caminhos para o auto-agrupamento destas partículas, mostrando os diferentes mecanismos de reação: adição de monômero, fusão de *clusters* e isomerização, em preto, vermelho e azul, respectivamente. Os isômeros com $N=6$ e $N=7$ estão em destaque (CHEN et al., 2011).

Quanto maior a concentração de partículas na solução, menor a repulsão eletrostática,

permitindo o crescimento dos aglomerados em estruturas helicoidais, como as mostradas na Figura 7B.

Figura 7 – *Clusters* formados por partículas Janus anfífilas esféricas e formação de isômeros. (A) Possíveis caminhos de auto-agrupamento. (B) Representação geométrica e imagens fluorescentes das estruturas helicoidais formadas para Janus anfífilas.



Fonte: Adaptado com permissão de Chen et al. (2011)

3.3.2 Agrupamento em Campos Externos

Partículas Janus com dois hemisférios com cargas ou capacidade de polarização diferentes demonstram inúmeros efeitos interessantes sob a influência de campos externos, como magnéticos e elétricos. Por estes motivos, estes campos são ferramentas amplamente utilizadas para auxiliar e controlar o agrupamento dessas partículas em estruturas “sob medida” de acordo com as características necessárias para cada aplicação no agrupamento de partículas Janus com diferentes respostas nas duas faces (BHARTI; VELEV, 2015).

3.3.2.1 Agrupamento em Campo Elétrico

Aqui será discutido o comportamento, sob campos elétricos, de JPs revestidas em um hemisfério de metal via deposição física, uma vez que esta metodologia garante uma fronteira melhor definida entre as duas faces. Este comportamento é influenciado por diversas variáveis que muitas vezes são difíceis de controlar, como por exemplo a configuração do eletrodo, carga da superfície, condutividade e capacidade dieletrorética da partícula,

condutividade do solvente e campos gerados pela migração dos íons sob campo elétrico (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017).

O fenômeno de dieletroforese ou a força dieletroforética é exercida sobre uma partícula dielétrica quando submetida a um campo elétrico não uniforme. Esta força não requer que a partícula esteja carregada, uma vez que todas as partículas apresentam atividade dieletroforética na presença de campos elétricos. A intensidade dessa força depende fortemente do solvente, da forma e tamanho das partículas e da intensidade do campo (MORGAN; GREEN, 2003).

Gangwal e colaboradores demonstraram o agrupamento de Janus com um hemisfério metálico e outro carregado eletricamente, em campos elétricos com correntes alternada (AC) de alta frequência (acima de 10kHz). Também investigaram a relação entre a força dieletroforética, a distribuição do campo e a estrutura dos conjuntos de agrupamentos e concluíram que partículas Janus de poliestireno revestidas em um hemisfério com ouro formam cadeias em zigue-zague em baixa concentração e cristais 2D em altas concentrações quando submetidas a campos elétricos AC de alta frequência. Em frequências baixas (abaixo de 10kHz), dependendo da força do campo quase não se nota agrupamento, ou as partículas formam cadeias quase retas (GANGWAL; CAYRE; VELEV, 2008).

As cadeias em zigue-zague permitem a maximização do alinhamento entre os dipolos induzidos, e o ângulo está relacionado à frequência do campo e da geometria e espessura do revestimento. Outro estudo de Gangwal e colaboradores mostrou a relação entre a posição, a quantidade e o tamanho das faces revestidas com a formação das cadeias sob campo elétrico AC de alta frequência (GANGWAL et al., 2010).

3.3.2.2 Agrupamento em Campo Magnético

O estudo da resposta de coloides sob campo magnético pode ser feito de duas maneiras principais. A primeira seria depositar um revestimento magnético em uma parte de sua área superficial. A segunda seria incorporar nanopartículas magnéticas em uma partícula grande que não responda a campos magnéticos.

Partículas Janus recobertas de material magnético se agrupam em zigue-zague, da mesma forma observada para partículas metal-dielétrica sob campos elétricos, porém, neste caso, campos magnéticos suficientemente altos fazem com que as estruturas permaneçam intactas mesmo após a retirada do campo, por conta da magnetização das partículas (GANGWAL et al., 2010).

Smoukov *et al.* compararam o comportamento de partículas Janus de 4 μm com recobrimentos de ferro de 8 e 34 nm, e concluíram que, para uma mesma intensidade de campo, partículas com cobertura mais grossa formaram zigue-zague com ângulos maiores que se mantiveram após a retirada do campo, enquanto para cobertura mais fina, o ângulo dos zigue-zague foram menores e não se mantiveram após o desligamento do campo

magnético. Essas observações parecem se aplicar a quaisquer partículas Janus magnéticas (SMOUKOV et al., 2009).

Seguindo esta mesma linha, Ren e colaboradores fabricaram três tipos de partículas Janus de óxido de ferro, variando a taxa de encobrimento do óxido durante a síntese por deposição física de vapor. Posteriormente, estudaram a resposta à campos magnéticos externos destas partículas, e montaram um diagrama detalhado sobre a relação entre a taxa de deposição e o comportamento de agrupamento, que podem ser a formação de cadeias escalonadas, cadeias duplas ou até mesmo nenhum agrupamento (REN et al., 2012).

3.4 Aplicações

Diversas aplicações decorrem da existência de duas faces distintas para uma única partícula. No presente trabalho serão citadas algumas das principais aplicações, dentre as inúmeras que foram descobertas até hoje ou que ainda estão em processo de estudo e desenvolvimento.

3.4.1 Microsonda para Microrreologia

Partículas Janus com propriedades ópticas distintas em cada hemisfério podem ser utilizadas como traçadores em sondas reológicas. Com esta característica é possível obter informações, não apenas de posição, como nos traçadores convencionais, mas também de difusão rotacional (ZHANG; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017). Dessa forma, é possível obter mais informações úteis em ambientes mais complexos onde a difusão translacional e rotacional não são proporcionais, tais como em materiais vítreos ou sob tensão de cisalhamento.

3.4.2 Biomedicina

Uma das aplicações mais estudadas atualmente para partículas Janus é na biomedicina. Partículas Janus feitas com componentes magnéticos também podem ser utilizadas para exames de imagem e terapia magnetolítica. Kaewsaneha e colaboradores estudaram a aplicação de nanopartículas de ferro platina-ouro (FePt-Au) como sondas para imagem por ressonância magnética com alvo em células tumorais, uma vez que estas partículas, obtidas pelo método de nucleação controlada, foram conjugadas com anticorpos que reconhecem especificamente o ácido polissialílico, um importante carboidrato associado ao crescimento e metástase de células tumorais (KAEWSANEHA et al., 2013). Esses anticorpos se ligam às células cancerígenas e, o outro hemisfério coberto com ouro, facilita a visualização por ressonância.

Para o tratamento magnetolítico, essas partículas, que respondem bem a estímulos magnéticos externos, foram anexadas às superfícies das células tumorais usando um campo magnético e, em seguida, foi aplicado um campo magnético giratório, que criou uma força mecânica na membrana celular, levando ao seu rompimento (KAEWSANEHA et al., 2013).

As nanopartículas metálicas mais historicamente utilizadas para diagnósticos de imagem são as de ouro, devido à sua forte ressonância plasmônica de superfície. Além disso, as nanopartículas de ouro possuem uma forte absorção de raios-X, que pode ser usada para aumentar o contraste em tomografias.

Ressonância plasmônica (ou de Plasmon) de superfície, consiste na oscilação coletiva dos elétrons livres do metal, criando uma densidade de carga em sua superfície. Este fenômeno provoca uma alta absorção de luz na região visível, o que faz com que soluções contendo nanopartículas de metais nobres como ouro, prata e cobre apresentem coloração característica e também permitam maior contraste em tomografias (PEREIRA, 2009).

3.4.3 Material Reconfigurável

Partículas Janus com um hemisfério branco e outro preto, podem ser utilizadas como um pixel em uma tela comutável. Ao mudar o campo elétrico aplicado, as partículas orientam seus lados pretos para o ânodo e seus lados brancos para o cátodo, dessa forma, a cor do display pode ser controlada e alterada de acordo com a inversão do campo elétrico aplicado. Nam et al. desenvolveram partículas Janus com o compartimento fotônico composto de partículas de sílica tratada com um fotoindicador em etoxilado triacrilato de trimetilopropano (TMPTA) e o compartimento preto de uma mistura de partículas de *carbon black* e ferrita de bário em um precursor de silicone. As partículas foram geradas por meio da metodologia de reator microfluídico, na qual um dos líquidos imiscíveis era a solução de TMPTA, partículas de sílica e fotoindicador, e o outro era a solução do precursor de silicone com partículas de *carbon black* e ferrita de bário (NAM et al., 2020).

3.4.4 Catalisador

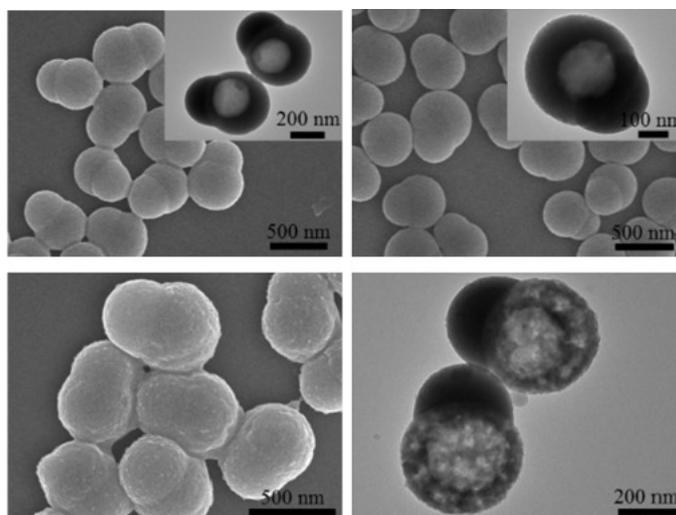
Outra potencial aplicação de partículas de Janus é seu uso como catalisadores heterogêneos, que é capaz de realizar reações na interface de duas fases por meio da formação de Emulsão Pickering e, diferentemente dos catalisadores heterogêneos tradicionais, também permite a catálise de duas reações distintas, uma em cada interface da partícula, por conta de sua característica assimétrica.

Diversas nanopartículas Janus foram desenvolvidas para aplicações em catálises, como por exemplo a aplicação de nanopartículas ouro-óxido de ferro (AuFe_3O_4) para a catálise na redução de peróxido de hidrogênio H_2O_2 (LEE et al., 2010). Para esta mesma aplicação, Stern et al. desenvolveram uma JP de fosfeto de níquel-óxido de níquel ($\text{Ni}_2\text{P-NiO}$),

com apenas um hemisfério coberto por nanopartículas de óxido de níquel, responsável pela redução dos íons H^+ em H_2 , enquanto que na região não recoberta de Ni_2P ocorre a oxidação do OH^- em H_2 . Outra aplicação catalítica para JPs foi desenvolvida por Pradhan e colaboradores, que prepararam heterodímeros com formato chamado de *snowman* de ouro-dióxido de titânio ($Au-TiO_2$), e os utilizaram como catalisador na oxidação de metanol a formaldeído na presença de luz (PRADHAN et al., 2009). Estas partículas apresentaram melhor desempenho fotocatalítico quando comparados às nanopartículas puramente de TiO_2 . Seh *et al.* demonstraram que a geometria das partículas Janus $Au-TiO_2$ permite maior atividade catalítica, uma vez que garante maior acessibilidade aos reagentes (SEH et al., 2011).

Partículas Janus em formato *snowman*, tradução para o português como boneco de neve, são partículas compostas por duas esferas de tamanhos distintos, e são as mais utilizadas para aplicações catalíticas. Geralmente elas são sintetizadas pelo processo de polimerização em emulsão semeada. Neste exemplo da Figura 8, trata-se de partículas com um hemisfério de divinilbenzeno (DVB) com poliestireno (PS) de aproximadamente 400 nm e outro de sílica de 300 nm, utilizadas como catalisador da redução de nitrocompostos em emulsões (LIU et al., 2017).

Figura 8 – Nanopartículas Janus DVB-PS-Si em formato *snowman* ou boneco de neve.



Fonte: Adaptado com permissão de Liu et al. (2017)

3.4.5 Emulsificante Sólido

Emulsificantes particulados oferecem formulações mais robustas e toxicidade mais baixa em comparação com os surfactantes convencionais de nível molecular. Estruturas montadas à partir de partículas Janus anfífilas se assemelham a micelas formadas por moléculas surfactantes e podem também ser utilizadas como estabilizadoras de emulsões.

Glaser e colaboradores estudaram o desempenho de JPs em interfaces líquido-líquido e mostraram que o caráter anfifílico destas partículas leva a uma atividade interfacial significativamente maior em comparação com as respectivas partículas homogêneas de mesmo tamanho (GLASER et al., 2006), indicando que partículas homogêneas em um meio tendem a formar emulsões menos estáveis quando comparadas à partículas heterogêneas, como as Janus.

Acredita-se que, no futuro, esta seja a maior aplicação para JPs, uma vez que estas partículas possuem um grande potencial para diversas aplicações devido a grande importância das emulsões para várias etapas industriais, como na indústria de alimentos e cosméticos (FUJII et al., 2013).

Nesse contexto, apresentado o estado da arte sobre o assunto, o presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar partículas de sílica (Si) e de ouro (Au), para posteriormente sintetizar partículas Janus (Si-Au). A metodologia utilizada para se atingir tais objetivos e resultados preliminares alcançados no presente trabalho seguem apresentados nos próximos tópicos.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram tetraetoxissilano (TEOS) (Neon), (3-aminopropil) trieto- xissilano (APTES) (SIGMA-ALDRICH), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (EXODO), parafina (n-docosano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$), álcool isopropílico, etanol (EtOH), hidróxido de amônio (NH_4OH), diclorometano (CH_2Cl_2) ácido cloroáurico tetra hidratado e citrato de sódio tribásico di hidratado (PA ACS) (Quemis).

4.2 Métodos

4.2.1 Partículas de Sílica

A síntese das nanopartículas de sílica foi realizada por meio do método de Stöber, que já é consolidado e conhecido na síntese de nanopartículas desta substância. Tal método consiste na condensação de partículas monodispersas de sílica geradas pela hidrólise do Tetraetoxissilano (TEOS), utilizando amônia como catalisador (CIUFFI, 2014).

Em um béquer, foi adicionado uma mistura de 5,40 mL de água destilada, 30,50 mL de álcool isopropílico e 15,70 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), à temperatura ambiente, sob agitação mecânica por 3 minutos em uma velocidade de 60 rpm. Em seguida, adicionou-se 2,28 mL de TEOS e a mistura permaneceu 1h sob agitação a 60 rpm.

A amostra foi centrifugada por 10 minutos (4000 rpm), e lavada com etanol 4 vezes, gerando um precipitado branco, indicando a presença de partículas de sílica aglomeradas. Depois de lavadas, as partículas foram ressuspensas em uma solução de etanol.

4.2.2 Partículas de Ouro

A síntese das nanopartículas de ouro foi realizada por meio de uma adaptação da proposta de Bastus *et al.*, na qual o ácido cloroáurico (HAuCl_4) foi utilizado como fonte de íons Au^{3+} , que foram reduzidos a ouro metálico com a adição de citrato de sódio (BASTÚS; COMENGE; PUNTES, 2011).

Em um béquer, adicionou-se 1 mL de solução de ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 25,5 mmol/L) a 150 mL de citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,50 mmol/L), deixando sob agitação até atingir a temperatura de 100°C. Em seguida, o fornecimento de calor para a solução foi interrompido até atingir a temperatura de 90°C. Ainda sob agitação magnética, foi adicionado 1 mL de citrato de sódio (68,5 mmol/L) e, após 2 min, foi

acrescentado 1 mL de ácido cloroáurico (25,5 mmol/L). Repetiu-se o procedimento de adição de 1 mL de citrato de sódio seguido de 1 mL de ácido cloroáurico duas vezes, em intervalos de 30 min. O intervalo de tempo foi necessário para que ocorresse o crescimento da partícula.

4.2.3 Partículas Janus Si-Au

Esta metodologia de síntese das JPs de sílica e ouro consiste no método citado anteriormente no tópico 3.2.1.1, desenvolvido por Jiang *et al.*, mediante a formação de uma emulsão Pickering parafina/água, juntamente com um método de Modificação de Superfície, por meio da funcionalização parcial por grupos de aminas (organosilanos) (JIANG *et al.*, 2010).

Em um béquer, adicionou-se 15 mL da suspensão de partículas de sílica em etanol com concentração de 37,90 g/L, a qual foi aquecida até 65°C. Como a sílica é naturalmente hidrofílica, foi adicionado 0,5 mg de CTAB, um surfactante catiônico que hidrofobiza a superfície da partícula para que ela se adsorva à parafina. O cálculo da massa de CTAB foi feito por meio de uma aproximação de $C_{CTAB}/S_{sílica} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (PERRO *et al.*, 2009), para uma área superficial das partículas de cerca de 10 m²/g, de acordo com Kurdyukov *et al.* (2018). Posteriormente, foi depositado 1 g de parafina na superfície da solução e colocada sob agitação de 100 rpm por 2 min. Esperou-se a solução resfriar até temperatura ambiente para a formação de gotículas sólidas de parafina. Adicionou-se 15 mL de uma solução de APTES em hidróxido de amônio/água (7% v/v) para a funcionalização da superfície desprotegida, a solução foi agitada por 2 minutos a 60 rpm para homogeneização. Após 12h, os sólidos foram lavados e centrifugados com etanol 4 vezes e adicionou-se aproximadamente 13 mL de diclorometano para a dissolução da parafina. As partículas de sílica resultantes foram coletadas por centrifugação por 20 minutos e posteriormente lavadas e dispersas em água deionizada.

Por fim, para recobrir a face funcionalizada das partículas de sílica, adicionou-se 2 mL da suspensão de partículas de ouro. A solução resultante foi agitada a 80 rpm por 2 minutos.

4.2.4 Caracterização

A proposta inicial do presente trabalho era realizar a caracterização das partículas Janus por meio de um Microscópio de Varredura Eletrônica (MEV). No entanto, por conta da situação atual do Brasil frente à pandemia de COVID-19, o laboratório da UFSCar que realiza tais análises está com restrições de funcionamento por tempo indeterminado, e não foi possível agendar a análise das partículas dentro do prazo previamente estipulado. Outras universidades foram consultadas, porém também não estão recebendo amostras externas para análise. Sendo assim, as amostras obtidas serão utilizadas e caracterizadas

posteriormente no trabalho desenvolvido por uma aluna de doutorado em um projeto voltado para o combate de epidemias, endemias e pandemias.

A determinação da concentração da solução de sílica obtida foi feita por gravimetria.

Como forma de contornar esta situação, foi realizada uma análise das partículas de sílica para uma solução de 1 g/L no equipamento de *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS), presente no laboratório de Controle Ambiental da UFSCar.

4.2.4.1 Distribuição de tamanho das partícula de sílica

Utilizou-se o módulo experimental do SMPS com as condições de velocidade do ar de 3 L/min e com uma solução de sílica atomizada de 1 g/L. O intervalo de varredura do tamanho das partículas foi de 7,77 a 350,05 nm. Primeiramente foram testados intervalos maiores de 10 a 800 nm, e percebeu-se que os tamanhos estavam concentrados na região entre 10 e 100. Desta forma, foi possível obter uma distribuição de diâmetro aerodinâmico destas partículas.

Como não é recomendado o uso de partículas metálicas no SMPS por conta de possíveis contaminações, optou-se por fazer uma análise óptica das nanopartículas de ouro sintetizadas.

4.2.4.2 Tamanho das partículas de ouro

Como mencionado anteriormente, as nanopartículas de ouro apresentam o fenômeno de ressonância plasmônica de superfície, que está relacionado às oscilações dos elétrons livres, em ressonância com a luz incidente. Por conta desta propriedade óptica, a cor da solução varia de acordo com o tamanho da nanopartícula. Para fazer uso desta propriedade, a solução de nanopartículas de ouro foi analisada em um espectrofotômetro.

Para calcular o diâmetro médio destas partículas baseado no valor da absorbância, foi empregado o método desenvolvido por Haiss *et al.*, no qual utiliza-se a absorbância da ressonância de plásmom localizado de superfície (RPLS) e a absorbância no comprimento de onda 450nm ($\lambda = 450$ nm), de acordo com a Equação 4.1 (HAISS *et al.*, 2007). A curva de absorbância foi desenvolvida para 3 diluições da solução: 2, 5 e 10 vezes.

$$d = \exp \left[B1 \frac{Abs_{RPLS}}{Abs_{450}} - B2 \right] \quad (4.1)$$

Onde: d = diâmetro da partícula (nm); B1 = 3,00; B2 = 2,20.

B1 e B2 representam contantes obtidas pelo ajuste linear da curva, para pontos experimentais, que relaciona Abs_{RPLS}/Abs_{450} com o logaritmo do diâmetro de nanopartícula esféricas de ouro. B1 é o inverso da inclinação (m) e tem valor de 3,00 e B2 = B₀/m, onde B₀ é a interceptação em x, e tem valor de 2,20.

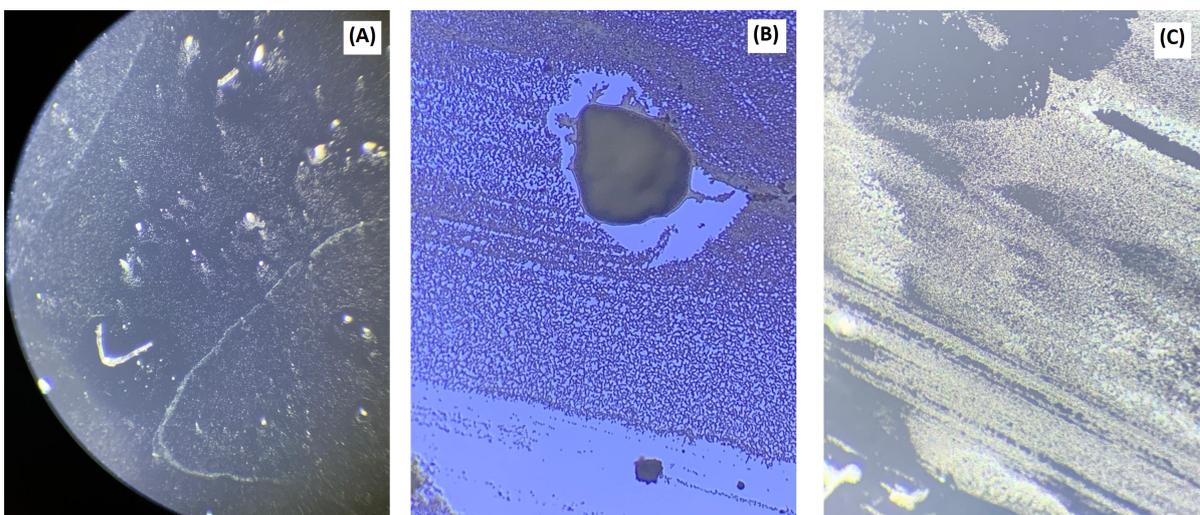
5 Resultados

5.1 Partículas de Sílica

Para a suspensão de partículas de sílica, após decorrido aproximadamente 1/5 do tempo esperado de reação, foi possível visualizar uma mudança na cor de transparente para uma coloração branca turva, que indica a obtenção de partículas de sílica por meio de reação química. Após a centrifugação, as partículas precipitaram e foi possível observar a formação de um corpo de fundo sólido branco, que representa o aglomerado das nanopartículas de sílica, cuja concentração obtida por gravimetria foi de 37,90 g/L.

Estas partículas foram colocadas no microscópio óptico com aumento de 100 vezes, e obteve-se as imagens apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Imagens em microscópio óptico da suspensão de nanopartículas de sílica sintetizadas. (A) Imagem com 20x de aumento. (B) e (C) Imagens com 100x de aumento.



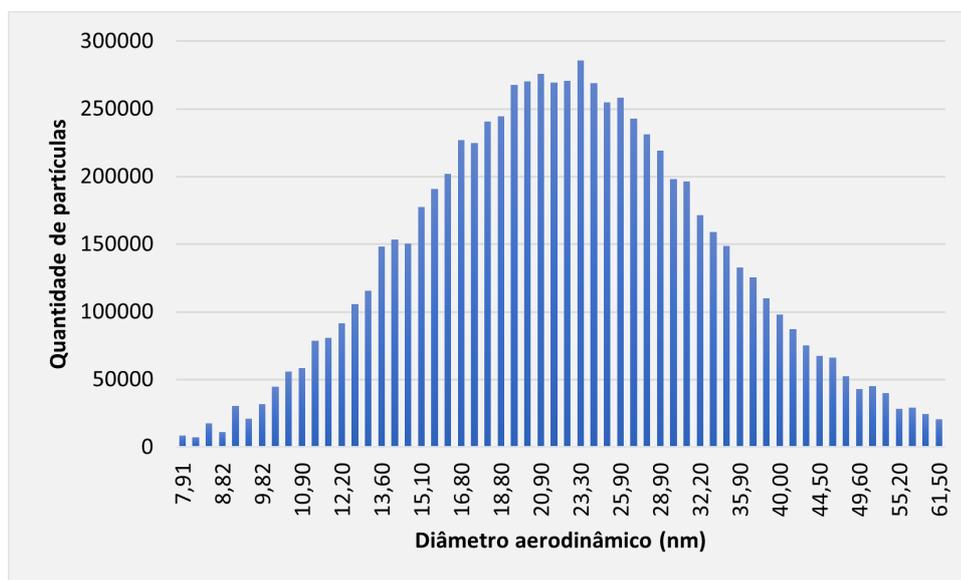
Fonte: Acervo Pessoal

Na Figura 9A e B, é possível observar a presença de alguns aglomerados, indicando que as nanopartículas de sílica possuem a tendência de se aglomerar, formando grandes grânulos. Já na Figura 9C, os grânulos foram “quebrados” por meio de um cisalhamento entre as duas lâminas sobrepostas que sustentavam a amostra visualizada, e assim foi possível observar que as partículas de sílica são menores do que o limite de detecção do microscópio óptico, confirmando que estão na escala nanométrica. Tais resultados estão de acordo com o tamanho esperado, obtido pela metodologia que foi seguida no presente trabalho (CIUFFI, 2014), que foi de aproximadamente 500 nm.

Conforme mencionado anteriormente, foi realizado a análise de distribuição de tamanho no SMPS, por meio de análise em triplicata. A curva obtida neste experimento está

representada na Figura 10.

Figura 10 – Curva distribuição de tamanhos partículas de sílica - SMPS.



Fonte: Acervo Pessoal

De acordo com a Figura 10, a suspensão de sílica apresentou um diâmetro aerodinâmico médio de $25,85 \pm 1,57$ nm, sendo que é possível encontrar partículas maiores e menores que esse diâmetro na amostra.

5.2 Partículas de Ouro

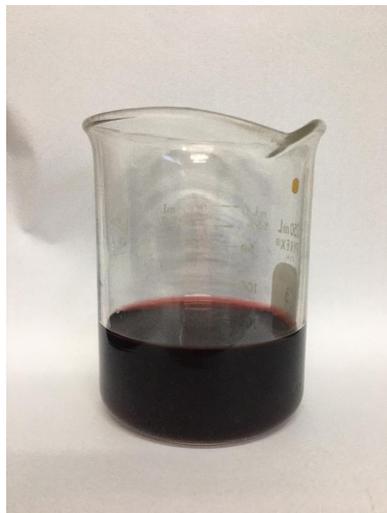
A solução de partículas de ouro mudou de uma coloração amarela clara inicial para um roxo escuro uniforme, sem precipitado, como mostrado na Figura 11. Esse comportamento corrobora com a metodologia utilizada, onde a mudança de coloração também foi observada (BASTÚS; COMENGE; PUNTES, 2011).

Para a caracterização do tamanho destas partículas, foram obtidas curvas no espectrofotômetro para as 3 diluições (2, 5 e 10 vezes), as quais estão representadas na Figura 12.

Por meio da análise do gráfico observou-se que o máximo de absorvância da solução foi em um comprimento de onda 520 nm, que representa a absorvância de RPLS. Com os dados do gráfico e o auxílio da Equação 4.1 de Heiss, obtiveram-se os valores representados na Tabela 1. Desta forma, foi possível concluir que, por espectrofotometria, as partículas de ouro apresentam um diâmetro médio de $16,62 \pm 0,33$ nm, que corrobora com o valor esperado de cerca de 40 nm (BASTÚS; COMENGE; PUNTES, 2011).

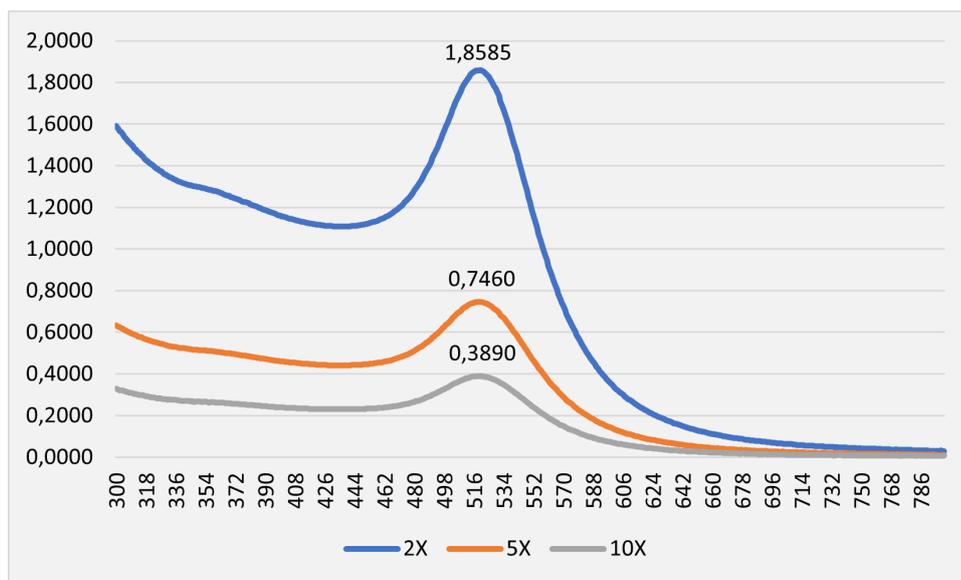
Pode-se concluir que o valor obtido é uma boa aproximação do valor real. Esta metodologia pode ser encontrada na literatura e é considerada consolidada e precisa para a determinação de tamanho de partículas esféricas de ouro, por conta da existência do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície para este material. O estudo utilizado

Figura 11 – Suspensão de nanopartículas de ouro obtida pelo processo de síntese por reação química.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 12 – Curvas de absorbância da solução de partículas de ouro.



Fonte: Acervo Pessoal

como base para a síntese destas nanopartículas de ouro faz uso desta metodologia para a caracterização por tamanho (BASTÚS; COMENGE; PUNTES, 2011).

5.3 Partículas Janus Si-Au

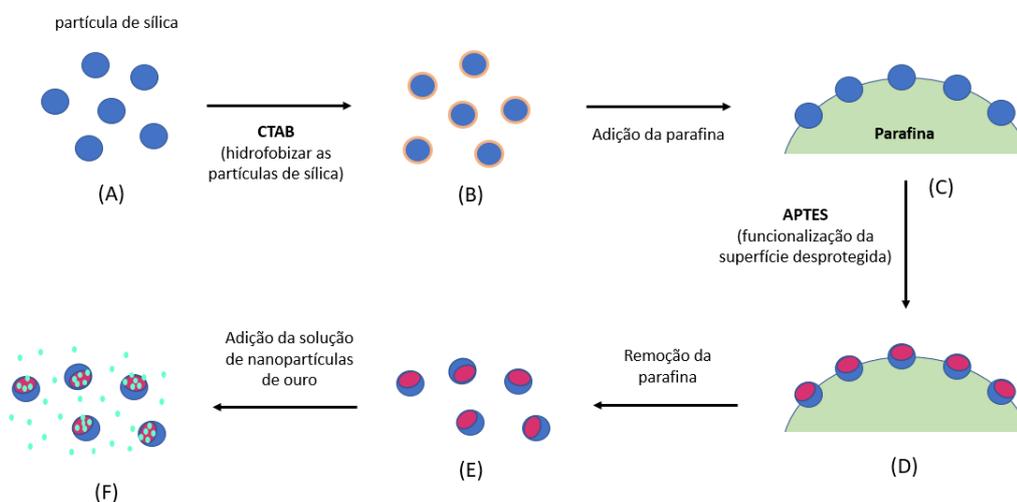
O esquema da Figura 13 representa a metodologia utilizada para a síntese das partículas Janus Si-Au, já apresentada anteriormente.

A emulsão Pickering obtida com parafina e partículas de sílica foram observadas em microscópio óptico com aumento de 100x e obteve-se as imagens apresentadas na Figura 14. A primeira imagem, Figura 14A mostra a sílica, após a funcionalização com APTES,

Tabela 1 – Dados obtidos para a determinação do diâmetro médio das partículas de ouro.

Diluição	Abs _{RPLS}	Abs ₄₅₀	d médio (nm)
2x	1,8585	1,1190	16,1606
5x	0,7460	0,4460	16,7423
10x	0,3890	0,2320	16,9484

Figura 13 – Esquema do processo de síntese de partículas Janus Si-Au. (A) Suspensão de partículas de sílica. (B) Nanopartículas de sílica hidrofobizadas. (C) Nanopartículas de sílica presas na superfície da parafina solidificada. (D) Nanopartículas de sílica parcialmente funcionalizadas e mobilizadas na parafina. (E) Dispersão de nanopartículas de sílica com parte da superfície funcionalizada. (F) Dispersão de nanopartículas Janus Si-Au.



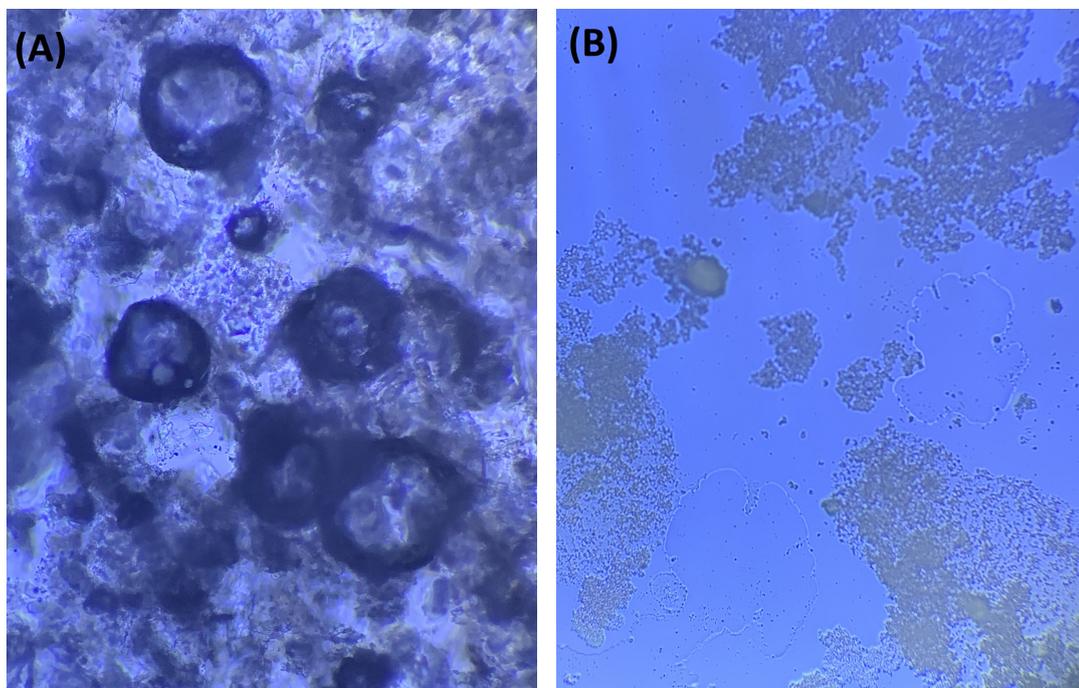
Fonte: Acervo Pessoal

em solução com parafina (fase D), na qual é possível observar as gotículas sólidas de parafina em uma solução com partículas de sílica dispersas. A Figura 14B mostra a solução das partículas de sílica após a retirada da parafina e adição da solução de nanopartículas de ouro (fase F). Portanto, é possível observar que as partículas de sílica, mesmo funcionalizadas, não deixaram de apresentar sua forma de nanopartículas após a remoção da parafina.

Após a adição das nanopartículas de ouro na solução de partículas de sílica funcionalizadas, foi possível observar uma mudança na coloração de um branco turvo para um roxo claro, e rapidamente houve a separação da mistura em duas fases e a formação de um precipitado homogêneo, como mostra a Figura 15.

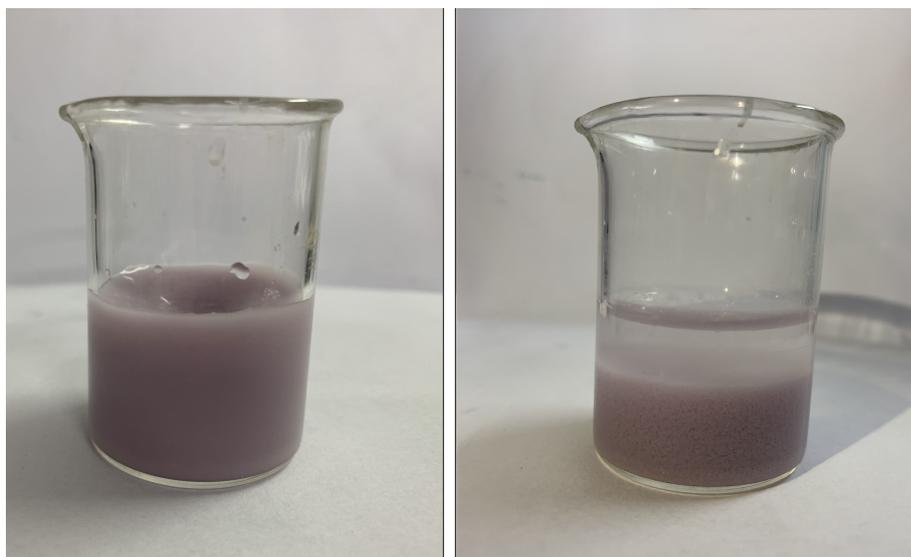
Como a solução de partículas de ouro possui coloração roxa escura, sem precipitado, pela separação de fases observada (água na parte de cima e partículas sólidas como corpo de fundo), foi possível concluir que houve uma reação entre as partículas de sílica e as de ouro, uma vez que, caso não houvesse ocorrido, haveria um precipitado branco (sílica) em uma solução roxa clara (ouro).

Figura 14 – (A) Imagem em microscópio óptico (100x) da solução pickering com parafina estabilizada por nanopartículas de sílica funcionalizadas. (B) Imagem em microscópio óptico (100x) da suspensão de nanopartículas Janus Si-Au.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 15 – Suspensão de nanopartículas Janus Si-Au.



Fonte: Acervo Pessoal

6 Conclusão

Por meio da metodologia de Stöber, foi possível sintetizar nanopartículas de sílica, que foram caracterizadas por tamanho no SMPS e apresentaram diâmetro aerodinâmico médio de $25,85 \pm 1,57$ nm. Também foram sintetizadas nanopartículas de ouro em solução aquosa, que foram caracterizadas por tamanho no espectrofotômetro e apresentaram diâmetro médio de $16,62 \pm 0,33$ nm. Por fim, por meio da metodologia testada, utilizando emulsão Pickering, foi possível sintetizar partículas Janus Si-Au.

O trabalho contribuiu para um maior entendimento sobre as partículas Janus, como elas estão sendo aplicadas atualmente e as principais metodologias para sua síntese. Além disso, o trabalho apresentou uma metodologia completa de síntese de partículas Janus Si-Au em laboratório, permitindo que este procedimento seja replicado para a fabricação de Janus, de forma a serem utilizadas em estudos futuros.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, recomenda-se:

1. Variar a agitação da mistura durante o processo de síntese das partículas Janus;
2. Variar concentração de CTAB;
3. Variar quantidade de parafina;
4. Variar concentração de APTES;
5. Realizar a caracterização de todas as partículas em MEV.

Referências

- BASTÚS, N. G.; COMENGE, J.; PUNTES, V. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus ostwald ripening. *Langmuir*, ACS Publications, v. 27, n. 17, p. 11098–11105, 2011.
- BHARTI, B.; VELEV, O. D. Assembly of reconfigurable colloidal structures by multidirectional field-induced interactions. *Langmuir*, ACS Publications, v. 31, n. 29, p. 7897–7908, 2015.
- BOOTH, S. G.; DRYFE, R. A. Assembly of nanoscale objects at the liquid/liquid interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 41, p. 23295–23309, 2015.
- BUONSANTI, R. et al. Architectural control of seeded-grown magnetic- semiconductor iron oxide- tio₂ nanorod heterostructures: The role of seeds in topology selection. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 7, p. 2437–2464, 2010.
- CHEN, Q. et al. Supracolloidal reaction kinetics of janus spheres. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 331, n. 6014, p. 199–202, 2011.
- CHEN, T. et al. Scalable routes to janus au- sio₂ and ternary ag- au- sio₂ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 22, n. 13, p. 3826–3828, 2010.
- CHO, I.; LEE, K.-W. Morphology of latex particles formed by poly (methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 30, n. 5, p. 1903–1926, 1985.
- CIUFFI, L. A. R. *Síntese e caracterização de nanopartículas de sílica esféricas*. Tese (Doutorado), 2014.
- ERHARDT, R. et al. Janus micelles. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 34, n. 4, p. 1069–1075, 2001.
- FARIAS, R. F. d.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 23, n. 1, p. 88–93, 2000.
- FUJII, S. et al. Micrometer-sized gold–silica janus particles as particulate emulsifiers. *Langmuir*, ACS Publications, v. 29, n. 18, p. 5457–5465, 2013.
- GANGWAL, S.; CAYRE, O. J.; VELEV, O. D. Dielectrophoretic assembly of metallodielectric janus particles in ac electric fields. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 23, p. 13312–13320, 2008.
- GANGWAL, S. et al. Programmed assembly of metallodielectric patchy particles in external ac electric fields. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 7, p. 1413–1418, 2010.
- GENNES, P. G. D. Soft matter. *Reviews of modern physics*, APS, v. 64, n. 3, p. 645, 1992.

- GLASER, N. et al. Janus particles at liquid- liquid interfaces. *Langmuir*, ACS Publications, v. 22, n. 12, p. 5227–5229, 2006.
- GLOTZER, S. C.; SOLOMON, M. J. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 8, p. 557–562, 2007.
- GROSCHEL, A. H. et al. Facile, solution-based synthesis of soft, nanoscale janus particles with tunable janus balance. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 33, p. 13850–13860, 2012.
- HAISS, W. et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from uv-vis spectra. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 79, n. 11, p. 4215–4221, 2007.
- HO, C.-C. et al. Novel fabrication of janus particles from the surfaces of electrospun polymer fibers. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 11, p. 5663–5666, 2008.
- HONG, L. et al. Clusters of charged janus spheres. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 11, p. 2510–2514, 2006.
- HU, J. et al. Fabrication, properties and applications of janus particles. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 11, p. 4356–4378, 2012.
- HU, S.-H.; GAO, X. Nanocomposites with spatially separated functionalities for combined imaging and magnetolytic therapy. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 21, p. 7234–7237, 2010.
- JIA, H. et al. Potential application of novel amphiphilic janus-sio₂ nanoparticles stabilized o/w/o emulsion for enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 622, p. 126658, 2021.
- JIANG, S. et al. Janus particle synthesis and assembly. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 10, p. 1060–1071, 2010.
- KAEWSANEHA, C. et al. Janus colloidal particles: preparation, properties, and biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 1857–1869, 2013.
- KIM, Y.-J. et al. On-demand electrohydrodynamic jetting with meniscus control by a piezoelectric actuator for ultra-fine patterns. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 19, p. 107001, 09 2009.
- KURDYUKOV, D. A. et al. Tailoring the size and microporosity of stöber silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 258, p. 205–210, 2018.
- LAHANN, J. Recent progress in nano-biotechnology: compartmentalized micro-and nanoparticles via electrohydrodynamic co-jetting. *Small*, Wiley Online Library, v. 7, n. 9, p. 1149–1156, 2011.
- LATTUADA, M.; HATTON, T. A. Synthesis, properties and applications of janus nanoparticles. *Nano Today*, Elsevier, v. 6, n. 3, p. 286–308, 2011.
- LEE, Y. et al. Synthetic tuning of the catalytic properties of au-fe₃o₄ nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 49, n. 7, p. 1271–1274, 2010.

- LI, W. et al. Controllable microfluidic fabrication of janus and microcapsule particles for drug delivery applications. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 30, p. 23181–23188, 2015.
- LIU, Y. et al. Preparation of janus-type catalysts and their catalytic performance at emulsion interface. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 490, p. 357–364, 2017.
- LOGET, G. et al. Indirect bipolar electrodeposition. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 49, p. 20033–20036, 2012.
- LOGET, G.; ROCHE, J.; KUHN, A. True bulk synthesis of janus objects by bipolar electrochemistry. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 37, p. 5111–5116, 2012.
- MARTIN, J. D.; HUDSON, S. D. Mass transfer and interfacial properties in two-phase microchannel flows. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 11, n. 11, p. 115005, 2009.
- MENEGHETTI, M. R. Automontagem de nanopartículas metálicas, um importante processo para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos nanoestruturados. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 1, 2020.
- MORGAN, H.; GREEN, N. G. *AC electrokinetics: colloids and nanoparticles*. [S.l.]: Research Studies Press, 2003.
- NAM, S. K. et al. Photonic janus balls with controlled magnetic moment and density asymmetry. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 11, p. 15714–15722, 2020.
- NIE, Z. et al. Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: design, synthesis, and self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 128, n. 29, p. 9408–9412, 2006.
- NISISAKO, T. et al. Synthesis of monodisperse bicolored janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 18, n. 9, p. 1152–1156, 2006.
- NOBRE, S.; OLIVEIRA, C. de; FREITAS, G. d. O. Utilização de filmes finos obtidos por evaporação a feixe de elétrons como guia de ondas óptico. 2013.
- NOMOEV, A. V. et al. Thermodynamic considerations in the formation of janus-like TiO_2/Si nanoparticles by electron-beam evaporation. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 637, p. 94–96, 2015.
- PANWAR, K.; JASSAL, M.; AGRAWAL, A. K. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ janus particles treated cotton fabric for thermal regulation. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 309, p. 897–903, 2017.
- PAWAR, A. B.; KRETZSCHMAR, I. Patchy particles by glancing angle deposition. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 2, p. 355–358, 2008.
- PEREIRA, M. K. Ressonância de plásmom de superfície localizado e espalhamento raman em soluções coloidais de ouro. 2009.

- PERRO, A. et al. Production of large quantities of “janus” nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 332, n. 1, p. 57–62, 2009.
- PRADHAN, S. et al. Janus nanoparticles: reaction dynamics and noesy characterization. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 11, n. 8, p. 1895–1903, 2009.
- QIANG, W. et al. Synthesis of asymmetric inorganic/polymer nanocomposite particles via localized substrate surface modification and miniemulsion polymerization. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 3, p. 606–608, 2008.
- REN, B. et al. Assembly behavior of iron oxide-capped janus particles in a magnetic field. *Langmuir*, ACS Publications, v. 28, n. 2, p. 1149–1156, 2012.
- ROH, K.-H.; MARTIN, D. C.; LAHANN, J. Biphasic janus particles with nanoscale anisotropy. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 10, p. 759–763, 2005.
- SEH, Z. W. et al. Anisotropic growth of titania onto various gold nanostructures: synthesis, theoretical understanding, and optimization for catalysis. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 123, n. 43, p. 10322–10325, 2011.
- SEO, Y. D. et al. Fabrication of silica nanotubes with an anisotropic functionality as a smart catalyst supporter. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 52, n. 63, p. 9825–9828, 2016.
- SERRA, C. A.; CHANG, Z. Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, Wiley Online Library, v. 31, n. 8, p. 1099–1115, 2008.
- SMOUKOV, S. K. et al. Reconfigurable responsive structures assembled from magnetic janus particles. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 6, p. 1285–1292, 2009.
- TAKAHARA, Y. K. et al. Asymmetrically modified silica particles: a simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 17, p. 6271–6275, 2005.
- TANG, C. et al. Large scale synthesis of janus submicrometer sized colloids by seeded emulsion polymerization. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 43, n. 11, p. 5114–5120, 2010.
- WALTHER, A.; MULLER, A. H. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 7, p. 5194–5261, 2013.
- WANRONG, Z.; WEI, S.; PINGHUI, Y. Preparation and functional application of janus particles. *Progress in Chemistry*, v. 30, n. 11, p. 1601, 2018.
- WU, L. Y. et al. Bioinspired nanocorals with decoupled cellular targeting and sensing functionality. *Small*, Wiley Online Library, v. 6, n. 4, p. 503–507, 2010.
- ZHANG, G.; WANG, D.; MÖHWALD, H. Patterning microsphere surfaces by templating colloidal crystals. *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 143–146, 2005.

ZHANG, J.; GRZYBOWSKI, B. A.; GRANICK, S. Janus particle synthesis, assembly, and application. *Langmuir*, ACS Publications, v. 33, n. 28, p. 6964–6977, 2017.

ZHAO, N.; GAO, M. Magnetic janus particles prepared by a flame synthetic approach: synthesis, characterizations and properties. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 2, p. 184–187, 2009.