

ESTABILIDADE DE ESPUMAS LÍQUIDAS DE SOLUÇÕES DE SURFACTANTES: EFEITO DE MISTURAS E ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

STABILITY OF LIQUID FOAMS FROM SURFACTANT SOLUTIONS: EFFECT OF MIXTURES AND ADDITION OF NANOPARTICLES

**Beatriz Ribeiro Souza de Azevedo, beatriz.azevedo@hotmail.com
Aurora Pérez Gramatges**

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

Submetido em 10/10/2016

Revisado em 12/10/2016

Aprovado em 25/11/2016

Resumo: No presente trabalho foi avaliado o uso de misturas de surfactantes e nanopartículas de sílica na formação e estabilidade no tempo de espumas, pelo método de Bikerman. O surfactante aniônico mostrou o melhor desempenho individual, mas as misturas contendo o surfactante catiônico aumentaram significativamente a persistência das espumas formuladas. Isto é devido possivelmente à interação entre as cabeças do surfactante e os grupos silanóis da superfície da sílica, tornando-a mais hidrofóbica e intensificando a sua adsorção irreversível na interface água/ar.

Palavras chave: espumas, nanopartículas, surfactantes, estabilidade

Abstract: In the present work, mixtures of surfactants and nanoparticles were evaluated for producing liquid foams of improved stability with time, using the Bikerman's method. While the anionic surfactant showed the best individual performance, mixtures containing the cationic surfactant increased significantly the foam stability. This result is likely due to the interaction between the cationic surfactant heads and the silanols groups at the silica surface, turning the nanoparticle more hydrophobic and thus, improving its irreversible adsorption at the air/water interface.

Keywords: foams, nanoparticles, surfactants, stability

Introdução

O estudo das espumas gás-líquido tem recebido grande interesse nos últimos anos, uma vez que as mesmas são encontradas extensivamente nas formulações em indústrias de dermatologia e cuidados pessoais, farmacológicas, alimentícias, têxteis, em recuperação de petróleo, entre outras [RODRÍGUEZ PATINO, 2008; JIN, 2016]. Sendo assim, as investigações sobre a estabilidade das espumas, e o seu controle através das interações que ocorrem nestas dispersões, são de grande importância.

As espumas gás-líquido são sistemas coloidais formados por bolhas de gás separadas por filmes líquidos finos [HUNTER, 2008]. Do ponto de vista termodinâmico, as espumas são dispersões metaestáveis de duas fases imiscíveis (gás/água) que se separam com o tempo, e apresentam uma área de interface elevada, que contribui positivamente para o aumento da energia livre do sistema [DRENCKHAN, 2015]. Portanto, os líquidos puros não formam espumas, a menos que alguma substância superficialmente ativa seja adicionada ao sistema para diminuir a tensão interfacial.

Os parâmetros que caracterizam as formulações de espumas são a espumabilidade e a estabilidade. Essas medidas podem ser realizadas sob condições estáticas ou dinâmicas. Na medida sob condições estáticas nenhum processo de regeneração é realizado. No caso da medida sob condições dinâmicas, a velocidade de formação e destruição da espuma se igualam em um equilíbrio dinâmico. No geral, os métodos medem a altura da espuma formada a partir de uma quantidade de solução e o decaimento da mesma no decorrer de certo tempo [KARAKASHEV, 2012]

As propriedades das espumas estão atreladas à composição da solução, tipo de material ativo na superfície, presença de aditivos e as condições de formação da espuma [SCHRAMM, 1994; FAMEAU, 2013]. Devido à lenta dinâmica de adsorção e/ou à presença de barreiras de adsorção, uma boa estabilidade de espuma muitas vezes infere uma baixa capacidade de espumação [BEHERA, 2014]. Portanto é de grande interesse encontrar sistemas cujas sinergias permitam minimizar simultaneamente os mecanismos de desestabilização de espumas.

Para formar e estabilizar as espumas, espécies anfifílicas, tais como os surfactantes ou tensoativos, são adicionadas ao sistema. Os surfactantes são moléculas que apresentam duas regiões em sua estrutura, uma de natureza polar e outra de natureza apolar. Essa característica faz com que as moléculas de surfactante apresentem uma adsorção positiva em interfaces, permitindo assim, mudanças significativas na tensão superficial da água. Existem vários tipos de surfactantes com características distintas. De acordo com a parte polar da molécula de surfactante, podem ser classificados em: catiônicos, aniônicos, zwitteriônicos e não-iônicos. As misturas de surfactantes são muito usadas nas aplicações industriais

Por outro lado, as espumas obtidas em formulações contendo pequenas partículas (ex. nanopartículas) podem ser muito estáveis uma vez que, as nanopartículas possuem uma alta energia de adsorção na interface água/ar, a qual é várias ordens de grandeza maior do que a dos surfactantes, e permite a adsorção irreversível das partículas na interface. Isto aumenta consideravelmente a resistência das interfaces a colapsar, evitando tanto o engrossamento quanto à coalescência das bolhas [EMMANUELLE, 2014].

A sinergia gerada com a combinação de partículas e moléculas de surfactante em interfaces é um fator relevante no estudo, tendo em vista que isto possui um grande potencial para beneficiar muitos sistemas industriais que demandam espumas com alta estabilidade [KARAKASHEV, 2002].

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o impacto do uso de misturas de surfactantes e nanopartículas inorgânicas, com possível efeitos sinérgicos na estabilização de espumas líquidas.

Materiais e Métodos Experimentais

A avaliação da espumabilidade e a estabilidade das espumas geradas foi feita usando soluções aquosas contendo diferentes tipos de surfactantes (catiônicos, aniônicos e não-iônicos), assim como as suas misturas, e o efeito nas mesmas da adição de nanopartículas de sílica (SiO_2).

Os surfactantes avaliados foram o dodecil sulfato de sódio (SDS, aniônico, $\text{CMC} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), brometo de hexadecilamônio (CTAB, catiônico, $\text{CMC} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e o nonilfenoletoxilado (NF, não-iônico, $\text{CMC} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), todos da Sigma-Aldrich, Brasil. As concentrações das soluções formadoras

de espuma utilizadas estavam em torno da (CMC) de cada surfactante. As nanopartículas de sílica foram compradas da Sigma-Aldrich (Brasil), com área superficial e tamanho médio de partícula de 175-225 m²/g e 12 nm, respectivamente. Água destilada e deionizada foi usada em todos os experimentos.

Para a formação e medição da estabilidade das espumas utilizou-se o método dinâmico de Bikerman, onde a formação da espuma é dada por borbulhamento de gás a um fluxo constante em um cilindro contendo 150 mL da solução formadora de espuma (Fig. 1). O cronômetro foi acionado com o término do borbulhamento, e a altura inicial da espuma (h_0) medida paralelamente. Em seguida, as medições da altura da coluna foram feitas a intervalos de tempo de 5 min, até um máximo de 30 min (h_t). A estabilidade das formulações (R_5 e R_{30}), como medida da persistência da coluna de espuma, foi calculada a partir da equação 1.

$$R_i = \frac{h_i}{h_0} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

As medidas foram realizadas em condições estáticas e o resultado foi a média de três repetições. Neste método o tamanho das bolhas e a velocidade de geração podem ser controlados.



Figura 1. Equipamento utilizado para a obtenção de espumas pelo método de Bikerman

As soluções aquosas de surfactantes foram preparadas variando a concentração das soluções formadoras de espuma em torno da concentração micelar crítica (CMC) de cada surfactante, enquanto as misturas foram avaliadas em diferentes proporções.

Para os testes com nanopartículas de sílica, as mesmas foram adicionadas em uma concentração de 50 ppm e 100 ppm às soluções de surfactantes, e dispersas mediante banho ultrassom durante 20 min.

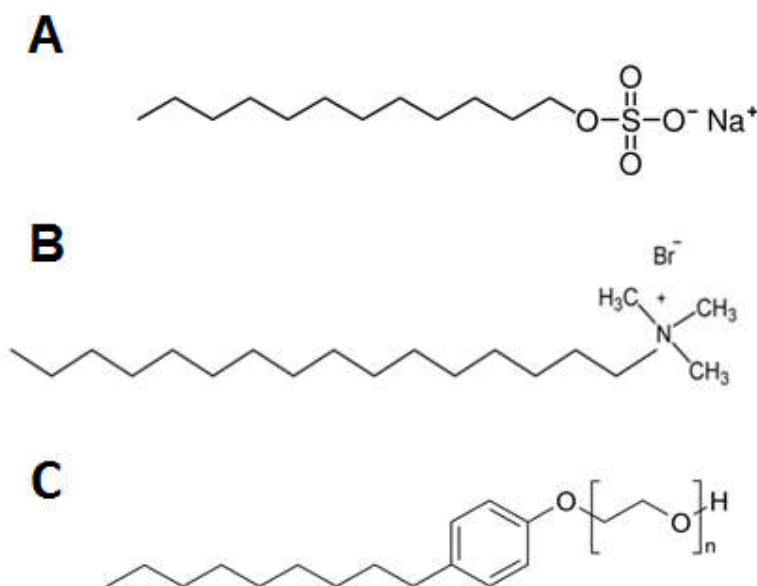


Figura 2. Estrutura química dos surfactantes utilizados: A. dodecil sulfato de sódio, B. brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), C. nonilfeniléterpolietoxilado ($n = 9-10$) (NF)

Resultados

Os parâmetros que caracterizam a espumabilidade foram determinados para as formulações estudadas, seguindo o método de Bikerman (Tabela 1). Os surfactantes iônicos (SDS e CTAB) mostraram uma espumabilidade inicial (h_0) maior nas concentrações correspondentes aos valores de concentração micelar crítica (CMC) de cada surfactante, comparados ao surfactante não-iônico (NF). Isto pode ser explicado considerando a maior estabilização das bolhas de gás

devido à repulsão eletrostática entre as cabeças iônicas destes surfactantes, no filme interfacial.

Tabela 1: Espumabilidade (h) e estabilidade no tempo (R) das espumas líquidas formuladas com surfactantes puros e suas misturas.

| | SDS | CTAB | NF | SDS:CTAB (4:1) | SDS:CTAB (1:4) | NF:CTAB (2:1) |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C_{total} (mol L ⁻¹) | 8×10^{-3} | 1×10^{-3} | 5×10^{-5} | 8×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-4} |
| h_0 (cm) | 6,1 | 6,4 | 2,5 | 5,0 | 6,5 | 5,0 |
| R_5 (%) | 95,1 | 73,4 | 80,0 | 90,0 | 93,8 | 90,0 |
| R_{30} (%) | 86,9 | 39,1 | 40,0 | 66,0 | 89,2 | 70,0 |

Por outro lado, apesar da proximidade entre as espumabilidades dos surfactantes iônicos na CMC, a persistência das espumas diverge consideravelmente. Os resultados das medidas da estabilidade das espumas no tempo (R_5 e R_{30}) mostraram que a altura da coluna de espuma diminuiu significativamente tanto para a formulação com o CTAB quanto com o NF, até valores menores que 50% (Tabela 1). Entretanto a espuma formada pelo SDS é drenada suavemente no tempo, indicando uma estabilidade maior. Os surfactantes iônicos são em geral melhores formadores de espumas, devido à repulsão eletrostática entre as duas interfaces na lamella pela presença dos grupos iônicos das cabeças dos surfactantes. Porém, os surfactantes catiônicos mostram uma espumabilidade menor do que os aniônicos, provavelmente por causa da possibilidade de adsorção dos primeiros nas paredes de vidro do equipamento de Bikerman para formação da espuma, *via* os grupos positivamente carregados nas cabeças polares destes surfactantes [ROSEN, 2000].

Com relação às misturas dos surfactantes, foi possível observar que a maior espumabilidade foi encontrada para a proporção 1:4 na mistura entre

iônicos (SDS:CTAB) (Tabela 1), obtendo-se resultados que combinam àqueles mais significativos para os componentes individuais da mistura. Neste caso, a formação dos pares iônicos (cargas opostas das cabeças dos surfactantes) permite um empacotamento maior na interface água/ar [ROSEN, 2000], e contribui a uma eficiência maior na redução da tensão interfacial, o que leva a um aumento da espumabilidade. Entretanto, o excesso de cargas no filme interfacial, devido a que a mistura não é equimolar, garante a repulsão entre as bolhas formadas, contribuindo também a uma maior estabilidade. Este resultado mostra como é possível obter espumas de alta estabilidade com desempenho adequado através dos efeitos de sinergia entre os componentes da formulação, usando ainda baixas concentrações de agentes espumantes.

No caso dos experimentos para avaliar o efeito de nanopartículas de sílica na formação e persistência das espumas líquidas, foi possível observar que, a baixas concentrações, existe um aumento leve da espumabilidade no caso do surfactante aniônico (SDS), embora não foi constatado uma melhoria significativa na estabilidade da espuma (Figura 3A). O efeito mais pronunciado aparece na mistura de nanopartículas com o CTAB, evidenciando um aumento considerável da estabilidade no tempo, sem afetar o nível de espuma formado inicialmente (Figura 3B).

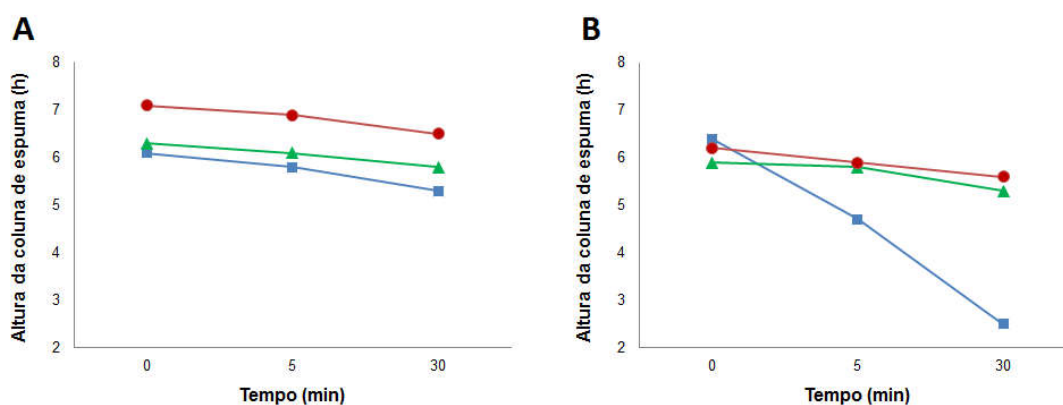


Figura 3 –Espumabilidade (h) em função do tempo de soluções de surfactantes iônicos em ausência (quadrados) e em presença de nanopartículas de sílica (50 ppm: triângulos; 100 ppm: círculos). A: SDS, $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; B: CTAB, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Em geral, espera-se um aumento da estabilidade da espuma devido ao fato das nanopartículas se adsorvem irreversivelmente na superfície das bolhas, especificamente nas bordas de Plateau (região curva formada pela intersecção das três películas líquidas adjacentes), formando uma camada densa e dificultando a difusão do gás. Porém, a diferença observada entre as formulações de espumas com os surfactantes de diferente natureza indica que, nestes casos, a repulsão entre as cargas das cabeças polares dos mesmos não são o único fator responsável pela estabilização das bolhas de ar. Podemos interpretar esse resultado considerando também a carga superficial das nanopartículas de sílica. Ao serem dispersas em água, as SiNPs adquirem uma carga levemente negativa, devido à presença dos grupos hidroxila dos silanóis na superfície. Portanto, não é observado um efeito significativo para a mistura com um surfactante aniônico como o SDS, e a estabilização da espuma ocorre sem sinergia entre os componentes na interface (Fig. 4A). Por outro lado, a carga positiva das cabeças do CTAB interage eletrostaticamente com a superfície da sílica, tornando-a mais hidrofóbica e, portanto, intensificando a adsorção das mesmas na interface água/ar (Fig. 4B).

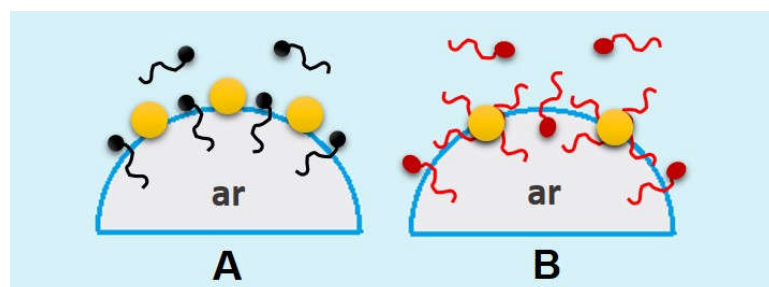


Figura. 4- Esquema mostrando a sinergia na adsorção na interface água/ar de surfactantes e nanopartículas, relevante para a formação de espumas mais estáveis.

A: SDS/SiNPs, **B:** CTAB/SiNPs

As nanopartículas parcialmente hidrofílicas possuem uma alta energia de adsorção na interface água/ar, a qual é várias ordens de grandeza maior do que a dos surfactantes e promove a adsorção irreversível das partículas na interface [HUNTER, 2008]. Isto aumenta consideravelmente a resistência das interfaces a colapsar, evitando tanto o engrossamento quanto a coalescência das bolhas.

Com base nesses resultados, foi realizado um estudo para avaliar o efeito da adição de SiNPs à mistura de surfactante catiônico e não iônico, a diferentes concentrações ao redor das CMC respectivas (Tabela 2). Foi possível observar que embora a espumabilidade destas formulações teve uma diminuição leve, a estabilidade no tempo teve um aumento acentuado, na mistura a baixa concentração (5×10^{-5} mol L⁻¹). Este resultado é muito interessante pois abre a possibilidade de obter formulações contendo surfactantes não iônicos de tipo polietoxilado, geralmente de baixo desempenho como espumantes mas muito usados em alimentos, cosméticos e fluídos para petróleo devido à sua melhor biodegradabilidade e resistência a sais inorgânicos.

Tabela 2: Efeito da adição de nanopartículas de sílica (SiNP, 100 ppm) na espumabilidade inicial (h_0) e a estabilidade no tempo (R) das espumas líquidas formuladas com misturas de surfactantes catiônico e não iônico.

| | NF:CTAB (2:1) | NF:CTAB (2:1) | NF:CTAB (2:1) + SiNP | NF:CTAB (2:1) + SiNP |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| C_{total} (mol L⁻¹) | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} |
| h_0 (cm) | 3,5 | 5,0 | 2,7 | 4,4 |
| R_5 (%) | 51,4 | 90,0 | 92,6 | 84,1 |
| R_{30} (%) | 20,0 | 70,0 | 70,4 | 65,9 |

Conclusões

Mediante o uso de misturas de surfactantes e nanopartículas de sílica foi possível aumentar significativamente a estabilidade das espumas. Em determinadas concentrações, a mistura feita com os surfactantes e as nanopartículas mostrou um resultado superior ao resultado obtido com os componentes individuais, o que indica que a obtenção de uma estabilidade e

uma espumabilidade alta pode não estar atrelada ao efeito individual de um ou outro surfactante, e sim à sinergia deles na formulação. A formação de espumas de alta estabilidade mediante o planejamento racional da mistura de componentes na interface permite expandir o uso das mesmas a aplicações tais como algumas formulações cosméticas, de higiene pessoal e industriais, incluindo fluidos de perfuração e recuperação melhorada de petróleo.

Referências

- BEHERA, M. R.; VARADE, S. R.; GHOSH, P.; **Foaming in Micellar Solutions: Effects of Surfactant, Salt, and Oil Concentrations**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 18497–18507, 2014.
- DRENCKHAN, W.; SAINT-JALMES, A.; **The science of foaming**, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 222, 228–259, 2015.
- EMMANUELLE, R.; WIEBKE, D.; ANNIINA, S.; DOMINIQUE, L.; **Unusually stable Liquid Foams**, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 205, 74-86, 2014.
- FAMEAU, A.; LAMB, S.; VELEV, O. D.; **Multi-stimuli responsive foams combining particles and self-assembling fatty acids**, *Chem. Sci.*, 4, 3874, 2013.
- HUNTER, T. N.; PUGH, R. J.; FRANKS, G. V.; JAMESON G.J.; **The role of particles in stabilising foams and emulsions**. *Colloid. Interface Sci.*, 137, 57–81, 2008.
- JIN, F.; WANG, S.; PU, W.; YUAN, C.; WANG, L.; LI, K.; GONG, C.; **Emulsified oil foam for improving the flowability of heavy oil in wellbore under high salinity environments**, *J. Ind. Eng. Chem.*, 39, 153-161, 2016.
- KARAKASHEV, S.I.; GEORGIEV, P.; BALASHEV, K.; **Foam production – Ratio between foaminess and rate of foam decay**, *J. Colloid. Interface Sci.*, 379, 144–147, 2012.
- RODRÍGUEZ PATINO, J.M.; CARRERA SÁNCHEZ, C.; RODRÍGUEZ NIÑO, M.R.; **Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations**, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140(2), 95-113, 2008.
- ROSEN, M.J.; DAHANAYAKE, M.; **Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice**, AOCS Press, Urbana, IL, 2000.
- SCHRAMM, L. L. (ed.), **Foams, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, ACS Symp. Serie. 242, ACS, Washington DC, USA, 1994.