

ESPUMAS LÍQUIDO-GÁS ESTABILIZADAS POR NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA PRESENÇA DE SURFACTANTE ANIÔNICO

Priscila da C. Rodrigues¹; Guilherme A. Ferreira¹

¹*Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia – Rua Barão de Jeremoabo s/n, 40170-115, Salvador - Bahia*

Palavras-Chave: Nanomaterial; Estabilidade coloidal; Surfactante

Introdução

Espumas líquido-gás são dispersões coloidais formadas por bolhas de ar separadas por filmes líquidos finos. Atualmente, produtos comercializados na forma dessas espumas têm sido amplamente utilizados no nosso dia-a-dia, principalmente no ramo cosmético, alimentício e farmacêutico. Devido à grande área interfacial e à alta energia livre das bolhas dispersas, os sistemas espumantes são termodinamicamente instáveis, tendendo com o tempo à drenagem dos líquidos que compõem os filmes, resultando conseqüentemente na coalescência das bolhas e quebra das espumas¹. A fim de garantir uma boa estabilidade coloidal e retardar o processo de coalescência característico de produtos que contém espumas, os quais permanecem expostos por longos períodos em prateleiras de farmácias e supermercados, têm-se feito o uso de surfactantes. Também conhecidos como agentes tensoativos, os surfactantes são substâncias que possuem uma estrutura molecular com uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, e se acumulam na interface líquido-gás, líquido-líquido ou líquido-sólido, reduzindo a tensão superficial². Os surfactantes convencionais que vêm sendo utilizados para garantir a estabilidade de espumas são, em sua maioria, derivados do petróleo, os quais podem ser potencialmente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, além de apresentarem dificuldade de degradabilidade, fato que contribui para o aumento da poluição. Como alternativa à essa problemática, trabalhos existentes na literatura têm dado ênfase no uso de nanomateriais para estabilização de espumas^{3,4,5}. Contudo, por serem principalmente de origem sintética, esses nanomateriais, como por exemplo os nanotubos de carbono, não são economicamente viáveis e de difícil obtenção, não sendo atrativos e capazes de suprir as atuais demandas do mercado. Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo investigar o uso de nanocristais de celulose (CNC), que são nanomateriais à base de celulose, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, juntamente com um surfactante do tipo lauriléter carboxilato, derivado do óleo de coco, para estabilizar espumas aquosas, a fim de contribuir no desenvolvimento de produtos mais ambientalmente amigáveis e econômicos, sem comprometimento da eficácia destes.

Material e Métodos

Os nanocristais de celulose empregados nesse trabalho foram fornecidos pela CelluForce. De acordo com o fabricante, a CNC foi obtida por hidrólise ácida de polpa de eucalipto. Para dispersão dos nanocristais de celulose, num béquer foram adicionados gradualmente 1,5 g de CNC a 250 mL de água destilada sob agitação magnética, até que a suspensão atingisse a homogeneidade. Esse processo foi repetido até toda massa de CNC ser incorporada à fase aquosa. O béquer foi vedado com papel filme e deixado sob agitação magnética por 24 horas. Posteriormente, a suspensão foi dividida em 5 porções de 50 mL, e cada uma foi homogeneizada utilizando um ultrassom de ponta, com duas etapas de sonicações de 30

segundo cada, a uma amplitude de 60% com pulso contínuo, aguardando-se 1 minuto entre cada sonicação. Por fim, todas as porções sonicadas foram combinadas em um único recipiente.

O preparo da solução do surfactante lauriléter carboxilato, de nome comercial Akypo Foam RL 40, fornecido pela empresa KAO, na concentração de 10 mM foi feito pela adição de 200 mL a 1,473 g de surfactante sob agitação magnética por 5 minutos. Para a solução do surfactante, a concentração micelar crítica (CMC) foi determinada através de medidas de condutividade de soluções nas concentrações de 0,001; 0,002; 0,005; 0,008; 0,01; 0,02; 0,05; 0,08; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 5; 8; e 10 mM, obtidas por diluição da solução inicial.

Todas as soluções preparadas foram armazenadas em frascos plástico à temperatura ambiente.

Para a formação e medição da estabilidade das espumas, tanto do surfactante quanto da CNC combinada com soluções do surfactante, foi utilizado um método sob condições estáticas, denominado método da espumação mecânica. Neste, a mistura ou solução é inserida num recipiente cilíndrico, onde em seguida há a introdução de um mixer culinário (XDX Mini Mixer) numa velocidade de rotação de 10000 RPM por 30 segundos. Imediatamente após a espumação, a altura da espuma formada é medida. Para informações sobre estabilidade, foi feito o monitoramento da altura da espuma ao longo do tempo. Para as amostras em questão, o tempo utilizado para monitoramento do tempo envolvido na quebra das espumas foi de 4h a partir do preparo.

O procedimento para a obtenção dos dados de viscosidade para os sistemas inicialmente envolveu o preparo das amostras compostas pela suspensão aquosa de CNC combinada com soluções aquosas do surfactante, além de soluções e suspensões do surfactante e da CNC individuais. Em seguida, verificou-se a calibração do viscosímetro (Anton Paar, modelo SVM300), efetuou-se o ajuste de temperatura para aproximadamente 25°C, e em seguida, foram inseridas as amostras no equipamento, uma de cada vez. Esperou-se até que a leitura no display do viscosímetro se mantivesse estável, e os valores de temperatura e viscosidade dinâmica foram registrados.

Por fim, as medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) para sistemas análogos aos utilizados para medidas de viscosidade foi realizada utilizando um equipamento ZetaSizer Nano, da Malvern, a temperatura ambiente. As amostras utilizadas foram diluídas a fim de obter-se o máximo de transparência destas. Ambas as medidas foram realizadas em triplicata, a fim de garantir reprodutibilidade dos resultados. Para o tratamento de dados obtidos à respeito do DLS utilizou-se o software Zetasizer.

Resultados e Discussão

Os dados de condutividade para as soluções aquosas contendo diferentes concentrações do surfactante estudado indicaram que concentração a micelar crítica (CMC) para o surfactante é de 1,5 mM.

Para as suspensões aquosas contendo os nanocristais de celulose (CNC) foi avaliada a espumabilidade e estabilidade das espumas na presença do surfactante Akypo Foam RL 40. Os resultados são mostrados na Figura 1.

Apenas surfactante

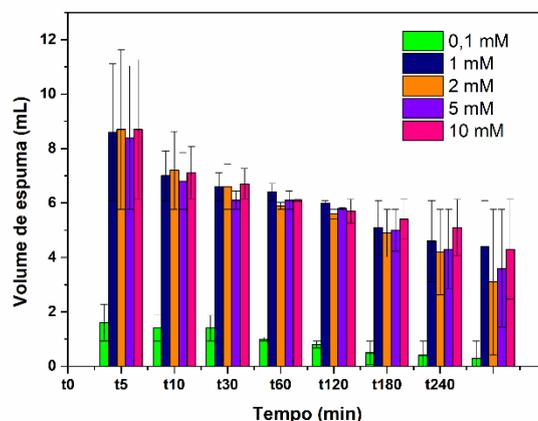


Figura 1. Espumabilidade e estabilidade das espumas formadas pelas soluções aquosas contendo o surfactante AKYPO FOAM RL 40 em diferentes concentrações.

No caso das soluções do surfactante, observou-se que maiores volumes de espuma foram obtidos para os sistemas com concentrações equivalentes a 2 mM, concentração baixa do surfactante e 10 mM, concentração alta do surfactante. O surfactante aniônico utilizado reduz a tensão superficial da solução, facilitando a formação de bolhas de ar quando as mesmas são agitadas. Assim, mesmo em concentrações pequenas, a redução da tensão superficial é suficiente para permitir a entrada de ar e estabilização das bolhas, resultando em um grande volume de espuma. Diferentemente do sistema com baixa concentração do surfactante, em concentrações mais elevadas deste, há maior redução da tensão superficial, ou seja, a superfície se torna menos resistente à formação de bolhas de ar. Assim, maior facilidade de incorporar ar nas bolhas, justificando o maior volume de espuma observado.

Ainda para as amostras composta apenas por surfactantes, foi possível observar maior estabilidade das espumas formadas para as soluções contendo 1 mM do ativo. A maior estabilidade das espumas nessa concentração, ligeiramente abaixo da CMC do surfactante, equivalente a 1,5 mM, pode ser explicada considerando-se que as moléculas de surfactante em excesso (não associadas em micelas) se adsorvem mais eficientemente na interface ar-água, reduzindo a tensão superficial e facilitando a formação de espuma. Isso significa que a maioria das moléculas de surfactante preferencialmente se adsorverão na interface ar-líquido, em vez de se agrupar em micelas na solução. Considerando essa adsorção eficiente na interface, há a formação de uma espuma mais estável.

Já para as espumas formadas por soluções do surfactante combinadas com a suspensão aquosa de CNC a 0,3%, um maior valor de espumabilidade foi obtido para misturas onde a concentração do surfactante era equivalente a 2 mM, como mostra a Figura 2. Pode-se explicar o maior volume de espuma formado para o sistema onde a concentração do surfactante era baixa ao considerar que o efeito de adição da CNC no meio não é capaz de promover variação significativa no volume das espumas formadas e na estabilidade, resultando assim, no resultado análogo ao observado para as espumas formadas apenas pelo surfactante.

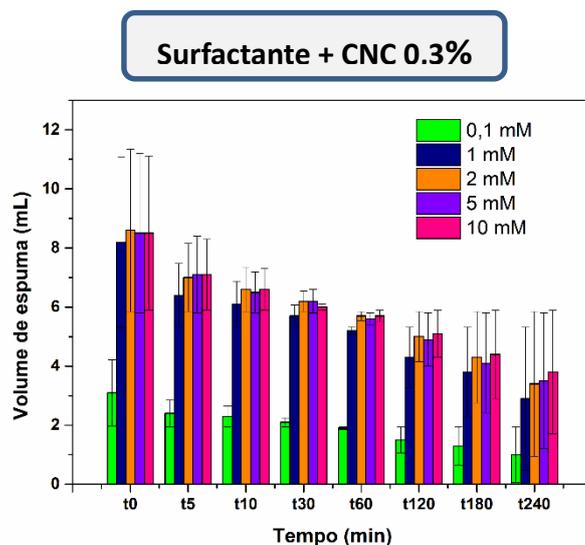


Figura 2. Efeito da adição de CNC 0,3% à soluções do surfactante AKYPO FOAM RL 40 em concentrações variadas, no volume de espuma formado e estabilidade.

Maior estabilidade para amostras resultantes da combinação de nanocristais de celulose com o surfactante aniônico foi observada para o sistema onde a concentração era 10 mM, conforme mostra a Figura 2. Esse comportamento pode ser explicado uma vez que em concentrações elevadas, o surfactante iônico forma uma camada densa e coesa ao redor das bolhas de ar. Essa camada ajuda a estabilizar as bolhas, evitando que elas se coalesçam, o que é essencial para a manutenção da estabilidade da espuma. Também pode-se considerar que em concentrações altas, o surfactante não só se acumula na interface, mas também forma micelas e outras estruturas auto-associadas na fase líquida. Essas micelas podem aumentar a viscosidade da solução e criar um ambiente que retarda a drenagem do líquido entre as bolhas, contribuindo para uma maior estabilidade da espuma. Além disso, com relação a interação CNC-surfactante, pode-se considerar que as mesmas não são favoráveis, uma vez que o surfactante é aniônico, sendo, portanto, incapaz de interagir eletrostaticamente com a CNC, que também possui carga superficial negativa, devido a presença de grupos sulfato provenientes da hidrólise com ácido sulfúrico realizada na polpa de eucalipto para obtenção dos nanocristais. A predominância de forças intermoleculares de caráter repulsivo, a princípio, não deveria contribuir para uma maior estabilidade da espuma, uma vez que ambas as espécies aniônicas, surfactante e CNC, teriam dificuldade em formar e estabilizar um filme coeso ao redor das bolhas. Com relação à viscosidade, tem-se que os valores obtidos para sistemas de surfactante combinados com solução de CNC não variaram significativamente, quando comparado a soluções apenas do surfactante, conforme a Figura 3.

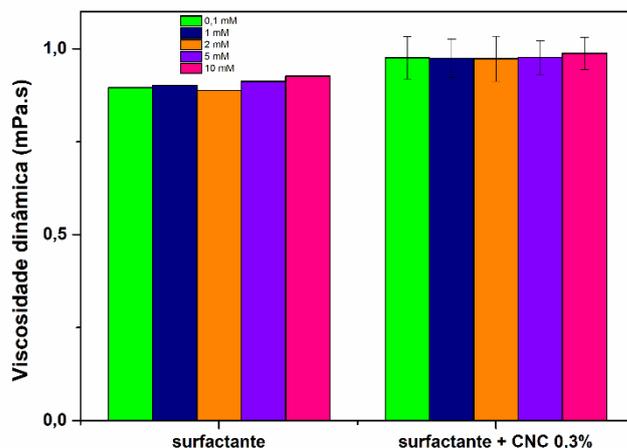


Figura 3. Efeito da adição de CNC 0,3% à soluções do surfactante AKYPO FOAM RL 40 em concentrações variadas na viscosidade.

Pode-se justificar este resultado considerando-se que as interações do CNC com o surfactante não foram suficientemente intensas para formar, por exemplo, agregados maiores em suspensão, ao ponto de promover uma variação significativa na viscosidade.

Por fim, de acordo com a Figura 4, os resultados obtidos pelas medidas de espalhamento de luz, constataram que não houve variação significativa na distribuição de tamanho dos nanocristais, ao comparar os dados com as suspensões contendo apenas CNC. Esse é mais um indicativo de que a adição de surfactante, ainda que em diferentes concentrações, não foi capaz de promover alteração no tamanho dos nanocristais de celulose suspensos no meio.

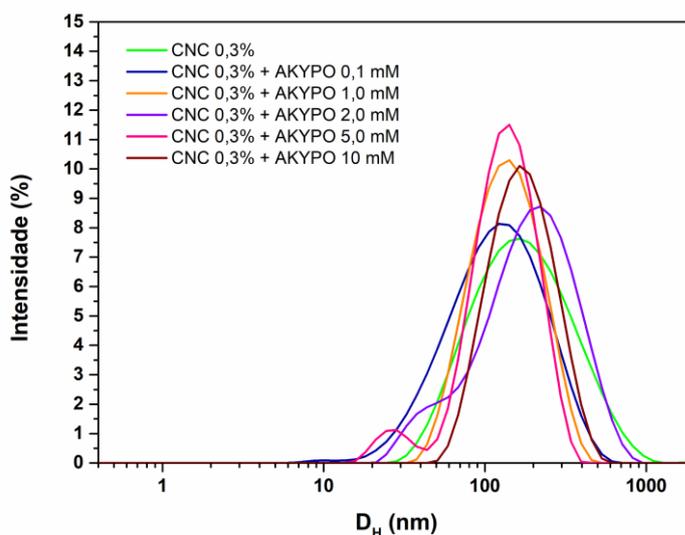


Figura 4. Influência da adição de nanopartículas de CNC 0,3% às soluções do surfactante AKYPO FOAM RL 40 em concentrações variadas, no diâmetro hidrodinâmico.

Conclusões

Os resultados do presente trabalho demonstram que a combinação de CNC com o surfactante derivado do óleo de coco testado oferece uma alternativa promissora para a estabilização de espumas líquido-gás. Uma vez que a eficácia das combinações realizadas foi avaliada com base em suas propriedades de estabilidade coloidal, tem-se que o CNC é capaz de conferir uma melhora significativa na estabilidade das espumas, e conseqüentemente garantir maior durabilidade de produtos comerciais formados por espumas. Além disso, o surfactante utilizado contribuiu para redução da tensão superficial, potencializando o efeito estabilizador da CNC.

Ademais, os resultados apresentados se alinham com o objetivo proposto inicialmente pelo trabalho, ao propor uma alternativa mais sustentável e econômica no que diz respeito à estabilidade das espumas, atendendo às exigências do mercado por produtos mais ambientalmente amigáveis; além não oferecer riscos associados à toxicidade dos surfactantes convencionais. Dessa forma, esse trabalho se mostra relevante, tornando promissora discussões e investigações para posterior elucidação de mecanismos por trás da espumabilidade e estabilidade das espumas utilizando nanocristais de celulose.

Agradecimentos

Ao CNPq e PIBIC UFBA pelo fomento à bolsa e incentivo a pesquisa; À CelluForce, e a KAO pelo nanomaterial e surfactante, respectivamente; Ao CIENAM pelas análises.

Referências

1. F. Cílurzo, C.D. Critello, D. Paolino, A.S. Fiorillo, M. Fresta, S. De Franciscis, et al. (2019). Polydocanol foam stabilized by liposomes: Supramolecular nanoconstructs for sclerotherapy.
2. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 175 (2019), pp. 469-476. Sharma, M.M., & Puri, M. (2020). "Surfactants: Types, Applications, and Environmental Impacts". Journal of Surfactants and Detergents, 23(2), 337-355. Acesso em: 29 de agosto de 2024.
3. Parajuli, Sanjiv, and Esteban E. Ureña-Benavides. "Fundamental aspects of nanocellulose stabilized Pickering emulsions and foams." *Advances in Colloid and Interface Science* 299 (2022): 102530.
4. Binks, B. P., & Vishal, B. (2021). Particle-stabilized oil foams. *Advances in Colloid and Interface Science*, 291, 102404. doi:10.1016/j.cis.2021.102404
5. Amani, Pouria, et al. "Pickering foams and parameters influencing their characteristics." *Advances in Colloid and Interface Science* 301 (2022): 102606.