



Luis Miguel Gutiérrez Beleño

**Nanopartículas de Sílica Híbridas para
Estabilização de Dispersões Bifásicas**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Aurora Pérez Gramatges

Coorientador: Dr. Luis Maqueira Espinosa

Rio de Janeiro
Março de 2017



Luis Miguel Gutiérrez Beleño

Nanopartículas de Sílica Híbridas para Estabilização de Dispersões Bifásicas

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Aurora Pérez Gramatges

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Dr. Luis Maqueira Espinosa

Coorientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Célia Machado Ronconi

UFF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Departamento de Engenharia Mecânica

Prof. Ana Maria Percebom

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro
Março de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Luis Miguel Gutiérrez Beleño

Graduou-se em química na Universidade del Atlántico (Barranquilla Colômbia) em 2010. Trabalho como analista de qualidade em Quintal 2011-2015 (Barranquilla Colômbia). Fez mestrado em Química na PUC-Rio 2017. Atualmente doutorando em Química da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Gutiérrez Beleño, Luis Miguel

Nanopartículas de sílica híbridas para estabilização de dispersões bifásicas / Luis Miguel Gutiérrez Beleño ; orientador: Aurora Pérez Gramatges ; co-orientador: Luis Maqueira Espinosa. – 2017.

101 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2017.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Nanopartículas de sílica. 3. Dispersões bifásicas. 4. Espumas. 5. Emulsões. I. Gramatges, Aurora Pérez. II. Espinosa, Luis Maqueira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

A Deus e Jesus Cristo por estarem sempre me acompanhando em meus projetos de vida e a virgem de Santa Marta por sua intercessão.

À meus pais por terem me dado a vida.

À professora Aurora Perez Gramagtes por seu apoio, confiança, dedicação, conselhos e por ter ajudado na minha formação acadêmica durante o mestrado com suas orientações e ensinamentos para a minha vida, eternamente agradecido.

Ao Luis Maqueira por seu acompanhamento e suporte no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus irmãos Francisco, Roberto, John, Johana, Carmen e especialmente Astrid, Yara, José Ignacio por seu apoio e ajuda em todo momento.

Aos meus amigos da vida toda, Marlin Pedrozo Peñafiel, Carlos Toloza, Carlos Martinez, Juan García, Juan Carlos Locarno, Eduardo Rada, Luis Carlos Pinzón, os ministros Omar e Pedro Rodriguez, meus compadres Edwin Martínez, Juan Andres Santiz e Jayson Fals e Julio Mario Guerrero, por ter torcido por mim neste projeto.

Às minhas cunhadas, Ledys Diaz, Milena Romero, Yasmin Ramos, Greys pelo carinho fornecido e ter-me dado os melhores presentes que eu já recebi: meus sobrinhos.

E quando eu achava que já tinha os melhores amigos, a vida me deu de presente novos amigos: Fatima Almeida, Jarol Miranda, Stephanie Ortiz, Jesica Rada, Wendy Sandoval, Wendy Pantoja, Mauricio Cerón, Maria Fernanda Cáceres, Joseany Almeida, Veronica Diniz, Evelina Estrada, Jefferson de Souza, Leonardo Melo e sua família Melo Montalvão, Druval de Sá, Fabian Martínez, meu primo Kevin Rico e Olena.

Aos laboratórios de Físico-Química de Surfactante, Macromoléculas e Nanopartículas coordenado pela professora Ana Percebom, ao laboratório LEEA coordenado pelo professor Ricardo Queiroz Aucélio, ao laboratório LMMP coordenado pelo professor Marcio de Carvalho e uma menção especial a Maria Moura pelo ajuda e disposição neste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação de Química e PUC-Rio pelo apoio e oportunidade dados a mim.

À República Federativa do Brasil e ao CNPQ, por ter-me concedido a estadia no país e pelo apoio financeiro dado.

Resumo

Gutiérrez Beleño, Luis Miguel; Perez Gramatges Aurora (orientadora). **Nanopartículas de Sílica Híbridas para Estabilização de Dispersões Bifásicas**. Rio de Janeiro, 2017. 101p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As dispersões bifásicas (ex. espumas e emulsões), de grande relevância prática na química e na engenharia, são termodinamicamente instáveis devido à diminuição de energia livre no processo de coalescência. Esta limitação é comumente minimizada a través de mecanismos de estabilização eletrostática e estérica. Recentemente, há um interesse crescente na estabilização de emulsões e espumas usando partículas sólidas (tipo Pickering), devido à forte adsorção das mesmas nas interfaces para formar uma película sólida. Dependendo do tamanho e do ângulo de contato, a adsorção das partículas pode tornar-se irreversível, melhorando a estabilidade em comparação com sistemas estabilizados por surfactante. Como nanopartículas de molhabilidade intermédia são relativamente raras, o ajuste deste parâmetro é o principal desafio para obter dispersões estáveis. No presente estudo, nanopartículas de sílica (SiNPs) foram modificadas superficialmente com 3-aminopropil trimetoxisilano e hexadeciltrimetoxisilano como agentes sililantes, para se obter três tipos diferentes de nanopartículas híbridas de maior hidrofobicidade, visando a formulação de dispersões bifásicas altamente estáveis usando um método de baixa energia (agitação manual). As SiNPs modificadas foram caracterizadas através de testes qualitativos, infravermelho, análise termogravimétrica, análise elementar e ressonância magnética nuclear de carbono treze e de silício vinte nove no estado sólido para confirmar o enxerto dos grupos funcionais. As propriedades das NPs em relação à sua dispersabilidade e comportamento em interfaces foram avaliadas por espalhamento de luz dinâmica e a tensão superficial crítica de molhabilidade. Finalmente, foram preparadas espumas líquidas e emulsões água-em-óleo (A/O) utilizando as partículas híbridas obtidas e pequenas quantidades de surfactantes, para facilitar o processo de dispersão. Os resultados mostraram que as NPs mais hidrofílicas estabilizam melhor a interface ar/água (espumas), enquanto a estabilização máxima em emulsões é obtida com as NPs mais hidrofóbicas, uma vez que a interação com a fase contínua é otimizada. Além disso, a presença de grupos funcionais na superfície das SiNPs oferece a possibilidade de obter efeitos de sinergia com os surfactantes, controlando a adsorção mista na interface. As aplicações potenciais destes resultados podem abranger diversas áreas, tais como biomedicina, ciência dos materiais, recuperação de petróleo, cosméticos e alimentos.

Palavras Chaves

Nanopartículas de sílica; dispersões bifásicas; espumas; emulsões.

Abstract

Gutiérrez Beleño Luis Miguel; Perez Gramatges Aurora (advisor). **Hybrid Silica Nanoparticles for Stabilization of Biphasic Dispersions**. Rio de Janeiro, 2017. 101p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Biphasic dispersions (e.g. foams and emulsions) are of practical relevance to many chemical and engineering fields. These dispersions are thermodynamically unstable, since their decay results in a decrease of the free energy. Different mechanisms can prevent the coalescence of the dispersion, such as electrostatic and steric stabilization. Recently, there has been an increased interest in the study of stabilization of emulsions and foams using solid particles (Pickering type), since particles can strongly adsorb at interfaces to form a solid film, replacing the incompatible water-oil(ar) interface by the more favorable oil(ar)-particle and particle-water interfaces. Depending on their size and contact angle of selective wetting, particle adsorption can become irreversible, with increased stability of particle-stabilized dispersions compared to surfactant-stabilized systems. Since particles of intermediate wettability by nature are relatively rare, tailoring particle wettability is the major challenge to obtain stable dispersions. In the present study, hybrid silica nanoparticles (SiNPs) were prepared by modification of their surface using 3-aminopropyltrimethoxysilane and hexadecyltrimethoxysilane as silanizing agents, to obtain three different nanoparticles with increased hydrophobicity, aiming to achieve highly stable biphasic dispersions using a low-energy method. The modified SiNPs were characterized using qualitative tests, FTIR, TGA, CHN and NMR (^{13}C and ^{29}Si) to confirm grafting of functional groups. In addition, nanoparticle properties regarding aqueous dispersions and behavior at interfaces were evaluated by DLS and critical wetting surface tension. Liquid foams and water-in-oil (W/O) emulsions were prepared using the obtained hybrid particles and small amounts of different surfactants, to facilitate the dispersion process. The results showed that while more hydrophilic NPs stabilize better the air/water interface (foams), maximum stabilization in W/O emulsions is achieved with the most hydrophobic NPs, since interaction with continuous phase is optimized. In addition, the presence of different functional groups at the surface of the SiNPs offers the possibility for increased synergy with surfactants, controlling the mixed adsorption at the interface. The potential applications of these results can cover diverse fields such as biomedicine, materials science, oil recovery, cosmetics and food.

Keywords

Silica nanoparticles; biphasic dispersions; foams; emulsion.

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Objetivo geral	17
1.2. Objetivos específicos	17
2. Revisão bibliográfica	18
2.1. Dispersões coloidais	18
2.1.1. Estabilização eletrostática	20
2.1.2. Estabilização estérica	24
2.1.3. Estabilização com partículas	26
2.2. Espumas	28
2.2.1. Formação da espuma	29
2.2.2. Maduração e estabilidade da espuma	30
2.3. Emulsões	32
2.3.1. Formação de emulsões	33
2.3.2. Estabilidade da emulsão	35
2.4. Sílica	37
2.4.1. Estrutura e propriedades das partículas de sílica	37
2.4.2. Métodos para modificar a superfície	38
2.4.3. Métodos de caracterização	39
2.4.4. Nanopartículas de sílica	40
3. Parte experimental	43
3.1. Reagentes	43
3.2. Procedimento de modificação da superfície das nanopartículas de sílica com agentes sililantes	44
3.3. Caracterização das nanopartículas modificadas	46
3.3.1. Detecção de grupos funcionais contendo grupos aminos	46
3.3.2. Detecção de grupos funcionais contendo carbono orgânico	47
3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)	48
3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	48
3.3.5. Análise Elementar (CHN)	48
3.3.6. Espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido	49
3.3.7. Determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas em dispersões aquosas	50
3.3.8. Microscopia óptica	50

3.3.9. Avaliação do grau de hidrofobicidade das nanopartículas modificadas	51
3.4. Procedimento para a formação das espumas líquidas (Método de Bikerman)	52
3.5. Procedimento para a preparação das emulsões	53
3.5.1. Determinação do HLB ótimo	54
4. Resultados e discussão	56
4.1. Caracterização das nanopartículas de sílica híbridas	56
4.1.1. Teste da Ninidrina	56
4.1.2. Determinação de matéria orgânica	57
4.1.3. Termogravimetria	57
4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho	59
4.1.5. Análise elementar	62
4.1.6. Ressonância magnética nuclear no estado sólido	63
4.1.7. Diâmetro hidrodinâmico de sílica dispersas em água	66
4.1.1. Características hidrofílicas-hidrofóbicas das nanopartículas de sílica modificadas	70
4.2. Espumabilidade e estabilidade	72
4.3. Formação e Estabilidade das Emulsões	77
4.3.1. Tipo de emulsão	77
4.3.2. Formulação de emulsões à base de mistura de surfactantes	78
4.3.3. Formulação de emulsões à base de mistura de surfactantes e nanopartículas de sílica (sem modificar)	80
4.3.4. Formulação de emulsões à base de mistura de surfactantes e nanopartículas de sílica modificadas	85
5. Conclusões e perspectivas.	90
5.1. Conclusões	90
5.2. Perspectivas	92
6. Referências bibliográficas	93

Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismo de estabilização eletrostática.	20
Figura 2. Esquema da dupla camada elétrica em uma gota com carga superficial negativa (adaptado de SHAW, 1992) (SINHA; IL BAE; DAS, 2016).	21
Figura 3. Variação da energia potencial total resultante da soma da energia de repulsão e atração entre duas gotículas da fase dispersa. (FILHO; SERRA, 2015)	22
Figura 4 . Estruturas de agregados de surfactantes em solução.	24
Figura 5. Mecanismo de estabilização estérica	25
Figura 6. Interpenetração de cadeias poliméricas devido à aproximação da fase dispersa.	25
Figura 7. Estabilização com partículas sólidas	27
Figura 8. Posição de uma partícula esférica nas interfaces fluído/água para diferentes ângulos de contato (θ) (adaptado de (BERNARD P. BINKS, 2007)	27
Figura 9. Formação de espuma líquida a partir do borbulhamento de gás em uma solução de surfactante	30
Figura 10. Efeito de Gibbs-Marangoni.	31
Figura 11. Diferentes tipos de emulsões.	33
Figura 12. Processos de desestabilização de emulsões	36
Figura 13 . Representação dos grupos silanóis na superfície da sílica.	38
Figura 14. Esquema mecanístico da reação entre a sílica e um agente sililante (R1: parte orgânica que confere função à molécula, R: metil ou etil) (DOS SANTOS; RONCONI, 2014)	39
Figura 15. Estrutura química dos agentes sililantes utilizados como modificadores da superfície das nanopartículas de sílica.	43
Figura 16. Estrutura química dos surfactantes utilizados.	44
Figura 17. Esquema do procedimento de modificação das nanopartículas de sílica com agentes sililantes (A), montagem básico utilizado para a reação de modificação das nanopartículas de sílica (B)	45
Figura 18. Esquemas de reação para a obtenção das nanopartículas de sílica modificadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano (A, SiNP-NH ₂), hexadeciltrimetoxissilano (B, SiNP-C16) e hexadeciltrimetoxissilano e 3-aminopropiltrimetoxissilano (C, SiNP-C16,NH ₂)	46

Figura 19. Esquema geral de reação da ninidrina com o grupo amino primário de um aminoácido (COX; LEHNINGER, 2002)	47
Figura 20. Esquema geral da reação do ácido sulfúrico para a detecção de matéria orgânica (carboidratos)	47
Figura 21. Grupos silanóis e siloxanos presente na superfície da sílica, identificados com as letras Q e T (SEN; BRUCE, 2012)	50
Figura 22. Equipamento utilizado para a obtenção de espumas pelo método de Bikerman	53
Figura 23. Resultado da identificação de grupos amino primários nas nanopartículas de sílica por reação com ninidrina. A: SiNP, B: SiNP-C16, C: SiNP-NH ₂ e D: SiNP-C16,NH ₂	57
Figura 24. Resultado da identificação de matéria orgânica nas nanopartículas de sílica por reação com ácido sulfúrico. A: SiNP, B: SiNP-C16, C: SiNP-NH ₂ e D: SiNP-C16,NH ₂	57
Figura 25. Termogramas das nanopartículas de sílica.	58
Figura 26. Espectros na região do infravermelho das nanopartículas de sílica. SiNP (A), SiNP-NH ₂ (B), SiNP-C16 (C), SiNP-C16,NH ₂ (D)	60
Figura 27. Espectros de RMN- ²⁹ Si das nanopartículas de sílica modificada com APTMS (A, SiNP-NH ₂) e duplamente modificada com C16 e APTMS (B, SiNP-C16,NH ₂)	64
Figura 28. Espectros de RMN- ¹³ C das nanopartículas de sílica modificada com APTMS (A, SiNP-NH ₂) e duplamente modificada com C16 e APTMS (B, SiNP-C16,NH ₂)	65
Figura 29. Espumabilidade inicial das formulações de surfactante e nanopartículas (0,01% NPs, 1×10^{-3} mol L ⁻¹ CTAB).	73
Figura 30. Variação no tempo da altura da coluna de espuma em formulações de CTAB (1×10^{-3} mol L ⁻¹) e nanopartículas de sílica (0,01%)	74
Figura 31. Teste da gota para determinação do tipo de emulsão (A) água, (B) óleo.	78
Figura 32. Aspecto físico das emulsões a diferentes HLB. (A) inicialmente (B) após 1 mês. 1: HLB = 4,5; 2: HLB = 5; 3: HLB = 6; 4: HLB = 7	79
Figura 33. Aspecto físico das emulsões a diferentes concentrações total de surfactante. (A) inicialmente (B) após 1 mês. 1: C _{surf} = 1%; 2: C _{surf} = 2,5%; 3: C _{surf} = 5%.	80

- Figura 34. Aspecto físico das emulsões a diferentes HLB, em presença de SiNPs (0,01%). (A) inicialmente (B) após centrifugação. 1: HLB = 4,5; 2: HLB = 5; 3: HLB = 6; 4: HLB = 7 82
- Figura 35. Aspecto físico das emulsões a diferentes concentrações total de surfactantes (HLB 7) e em presença de SiNPs (0,01%). (A) inicialmente (B) após 1ª centrifugação (C) após 2ª centrifugação. 1 : $C_{surf} = 1\%$; 2: $C_{surf} = 2,5\%$; 3: $C_{surf} = 5\%$ 83
- Figura 36. Imagens de microscopia óptica de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%, HLB 7) e SiNPs (0,01%). A: sem nanopartículas, B: com SiNP 84
- Figura 37. Aspecto físico das emulsões contendo surfactantes (1%, HLB 7) e 0,01% de nanoaprtículas. (A) inicialmente (B) após 1ª centrifugação (C) após 2ª centrifugação. 1: SiNP; 2: SiNP-NH2; 3: SiNP-C16; 4: SiNP-C16,NH2 86
- Figura 38. Aspecto físico das emulsões contendo surfactantes (1%, HLB 7) e diferentes teores de nanopartículas (0,025% e 0,05%): (A) inicialmente (B) após 1ª centrifugação (C) após 2ª centrifugação. 1: SiNP; 2: SiNP-NH2; 3: SiNP-C16; 4: SiNP-C16,NH2 88
- Figura 39. Imagens de microscopia óptica de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%, HLB 7) e nanopartículas de sílica modificadas (0,01%). A: SiNP-NH2, B: SiNP-C16, C: SiNP-C16,NH2 89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tipos de dispersões coloidais	18
Tabela 2. Escala de HLB e tipo de emulsão.	35
Tabela 3. Porcentuais de emulsificantes utilizados para atingir valores de HLB entre 4 e 7	55
Tabela 4. Perda de massa na análise térmica das nanopartículas de sílica.	59
Tabela 5. Bandas características na região de infravermelho	61
Tabela 6. Análise elementar das nanopartículas de sílica (pela técnica CHN) e resultados do cálculo de grupos funcionais baseados no C e no N (Nf).	62
Tabela 7. Índice de funcionalização das nanopartículas com 3-aminopropiltrimetoxisilano e hexadeciltrimetoxisilano	63
Tabela 8. Raio hidrodinâmico (d_h) das nanopartículas de sílica híbridas em dispersão aquosa (sem ajuste de pH)	67
Tabela 9. Raio hidrodinâmico (d_h) das nanopartículas de sílica híbridas em dispersão aquosa (pH = 3)	69
Tabela 10. Tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c) das nanopartículas de sílica híbridas	70
Tabela 11. Persistência das espumas em formulações de CTAB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e nanopartículas de sílica (0,01%).	75
Tabela 12. Raio hidrodinâmico (d_h) das nanopartículas de sílica híbridas dispersas em CTAB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	76
Tabela 13. Efeito do HLB na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 5% p/v).	79
Tabela 14. Efeito da concentração total de surfactante na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80) correspondente a HLB 7.	80
Tabela 15. Efeito do HLB na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 5% p/v) e SiNPs (0,01%)	81
Tabela 16. Efeito da concentração total de surfactante na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80) correspondente a HLB 7 e SiNPs (0,01%).	83

Tabela 17. Efeito do tipo de funcionalização das nanopartículas na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%, HLB 7) e nanopartículas de sílica modificadas (0,01%). 85

Tabela 18. Efeito do teor de nanopartículas na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%) correspondente a HLB 7, e SiNPs (0,01%). 87

Lista de Abreviaturas

APTMS	3-aminopropiltrimetoxissilano
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de cetil trimetiamônio
d_h	Raio hidrodinâmico
DLVO	Teoria da estabilidade dos colóides em solução baseado na repulsão das dupla camada elétrica
FTIR-ATR	Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier refletância total atenuada
HDMTS	Hexadeciltrimetoxissilano
HLB	Balço lipofílico hidrofílico
K	Kelvin
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de ¹³ carbono
RMN ²⁹ Si	Ressonância magnética nuclear de ²⁹ silício
SiNP	Nanopartículas de sílica
SiNP-C16	Nanopartículas de sílica modificadas com hexadeciltrimetoxissilano
SiNP-C16,NH2	Nanopartículas de sílica modificadas com hexadeciltrimetoxissilano e 3-aminopropiltrimetoxissilano
SiNP-NH2	Nanopartículas de sílica modificadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Span 80®	Monoleato de sorbitano
TGA	Análise termogravimétrica
Tween80®	Monoleato de sorbitan

1. Introdução

Os fenômenos de dispersão de fases são de grande importância durante o processamento de produtos ou como produtos finais em muitas áreas, tais como, a de dermatologia e cuidados pessoais, fármacos, de alimentos, têxteis e em recuperação de petróleo. Uma característica inerente das dispersões bifásicas, sistemas compostos por uma fase interna (dispersa) e uma fase externa (contínua), é a sua natureza instável do ponto de vista termodinâmico. Essa instabilidade surge da diferença de estrutura e propriedades das fases em contato, que produz um excesso de energia interfacial relacionado com a grande variação de área superficial no processo de dispersão. O estado disperso e os fenômenos interfaciais envolvidos nas aplicações destes sistemas não podem ser estudados isoladamente, pois esses fenômenos determinam as propriedades características dos sistemas dispersos, assim como os mecanismos pelos quais é possível controlar tais propriedades.

Para controlar a estabilidade de sistemas dispersos é necessária a utilização de surfactantes, polímeros e/ou partículas sólidas de forma tal que ocorra uma diminuição da energia livre do sistema sem diminuir a área interfacial. Em geral, os principais mecanismos de estabilização são baseados em interações eletrostáticas, efeitos estéricos ou a combinação de ambos, uma vez que as moléculas estabilizantes são adsorvidas preferencial e espontaneamente nas interface gás/líquido (espumas) (STOCCO et al., 2011) e líquido/líquido (emulsões) (LEVINE; BOWEN; PARTRIDGE, 1989).

Quando as emulsões são estabilizadas apenas por partículas sólidas são chamadas de emulsões de Pickering (AVEYARD; BINKS; CLINT, 2003). Os primeiros estudos referentes a estes sistemas foram relatados no início do século XX (PICKERING, 1907), mas essa área de pesquisa tem crescido nos últimos anos devido a maior compreensão dos mecanismos envolvidos e a possibilidade de utilização de nanopartículas com superfícies modificadas (SANNA BJÖRKEGREN, LARS NORDSTIERNA, ANDERS TÖRNCRONA, 2017). Muitas das propriedades das partículas sólidas na estabilização de dispersões podem ser atribuídas à grande energia livre de adsorção das partículas de molhabilidade intermediária (parcialmente

hidrofóbicas). Em contraste com o comportamento das moléculas de surfactantes, as quais se encontram em equilíbrio dinâmico entre a região interfacial e o interior das fases (*bulk*), as partículas sólidas com essas características são capazes de se adsorver irreversivelmente na interface. Em particular, muitos trabalhos têm investigado a influência da molhabilidade de nanopartículas de sílica no tipo e estabilidade de emulsões (RUIZ-RODRIGUEZ; MESHULAM; LESMES, 2014), e mais recentemente, na estabilidade de espumas líquidas (BINKS; HOROZOV, 2005).

As nanopartículas de sílica (SiO_2) são usadas amplamente na estabilização de formulações em produtos farmacêuticos e em alimentos, devido à sua baixa toxicidade, disponibilidade e relativamente baixo custo de produção em larga escala (JAL; PATEL; MISHRA, 2004). Além disso, a superfície da sílica pode ser facilmente modificada mediante adsorção física ou reações químicas com silanóis para introduzir grupos funcionais de natureza variada. Trabalhos anteriores relatam a modificação de nanopartículas de sílica utilizando APTS (VEGA-BAUDRIT et al., 2007) (CHONG; ZHAO, 2003) e metoxisilanos (VENKATATHRI, 2007) com cadeias de até oito átomos de carbono para a formulação de emulsões de Pickering. Porém, o aumento da hidrofobicidade da nanopartículas pela modificação superficial faz necessário o uso de métodos de alto cisalhamento no processo de formulação (ex. Turrax) e teores de nanopartículas maiores que 5% em massa para conseguir obter dispersões estáveis.

Recentemente, há muito interesse em usar surfactantes e partículas coloidais em conjunto para a formação de dispersões bifásicas, pois os surfactantes podem diminuir a tensão interfacial e, portanto, a energia de adsorção das nanopartículas, ou também modificar a molhabilidade das mesmas de forma tal que promovem sua adsorção nas interfaces (PICHOT; SPYROPOULOS; NORTON, 2010). Por exemplo, a sinergia entre partículas e misturas de surfactantes tem sido explorada variando a carga no grupo polar do surfactante, o comprimento da cauda e a concentração do surfactante, com resultados potencialmente úteis no comportamento de emulsões (PICHOT; SPYROPOULOS; NORTON, 2012). Nestes estudos, as concentrações relativas de surfactante e nanopartículas e as interações entre eles desempenham um papel importante na determinação da composição final da interface óleo-água e da natureza da emulsão que está a ser formada.

A proposta do presente trabalho consiste na modificação da superfície de nanopartículas de sílica com diferentes grupos funcionais para obter

nanopartículas híbridas que permitam uma máxima adsorção nas interfaces (hidrofobicidade parcial) e a possibilidade de interações com compostos de interesse e de resposta a condições do meio como estímulos externos exemplo mudanças de pH, temperatura. Visando aplicações de interesse prático na indústria, foram estudadas misturas de nanopartículas com surfactantes, ambos em baixas concentrações, na formulação das dispersões (espumas e emulsões) sem precisar do uso de métodos de alta energia.

1.1. Objetivo Geral

Obtenção de nanopartículas de sílica híbridas para a formulação de dispersões bifásicas (espumas e emulsões) de alta estabilidade, baseado em efeitos sinérgicos interfaciais entre surfactantes e nanopartículas de sílica.

1.2. Objetivos Específicos

- Obtenção de nanopartículas de sílica híbridas mediante reação com agentes sililantes.
- Caracterizar as modificações nas nanopartículas obtidas mediante testes qualitativos (ninidrina, matéria orgânica, TGA e FTIR) e quantitativos (CHN, RMN-¹³C e RMN-²⁹Si);
- Caracterizar as dispersões de nanopartículas híbridas com respeito a propriedades hidrodinâmicas e molhabilidade, como critérios de hidrofobicidade.
- Avaliar o efeito das nanopartículas híbridas na formulação, espumabilidade e estabilidade ao longo do tempo de espumas líquidas de um surfactante catiônico, usando o método de Bikerman.
- Avaliar o efeito das nanopartículas híbridas na formulação, tipo de emulsão e estabilidade no tempo de emulsões água-em-óleo (A/O) usando uma mistura de surfactantes não iônicos como emulsificante.
- Discutir os possíveis mecanismos envolvidos na estabilização das dispersões bifásicas (espumas e emulsões) estudadas, a partir da sinergia entre os componentes da formulação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Dispersões Coloidais

As dispersões coloidais consistem em sistemas heterogêneos (bifásicos) compostos de uma fase contínua e uma fase dispersa, esta última de dimensões entre 1 nm e 1 μm (Tabela 1). Este tipo de dispersões possui muitas aplicações em diversas áreas, incluindo as ciências do solo, hidrologia e catálise, assim como nas indústrias de alimentos, agroquímicos, produtos farmacêuticos, cosméticos, petróleo e tecnologia ambiental (MORRIS et al., 1999) (TAYLOR; MORRIS; SMART, 2003).

Tabela 1. Tipos de dispersões coloidais

Fase contínua	Fase dispersa	Nome	Exemplo
Gás	Líquido	Aerossol líquido	Sprays líquidos
Gás	Sólido	Aerossol sólido	Fumaça
Líquido	Gás	Espuma	Creme de barbear
Líquido	Líquido	Emulsão	Maionese
Líquido	Sólido	Sol	Creme dental
Sólido	Gás	Espuma sólida	Merengue
Sólido	Líquido	Emulsão sólida	Manteiga
Sólido	Sólido	Sol sólido	Rubi

As características físico-químicas das dispersões coloidais são determinadas pela grande relação área/volume das interfaces envolvidas. Contudo, cada tipo de dispersão possui ao menos uma interface entre duas fases de diferente natureza, a qual também pode ser relevante para suas propriedades; por exemplo, as espumas líquidas apresentam interfaces do tipo gás/líquido, enquanto nas emulsões, a interface é do tipo líquido/líquido (VELIKOV; PELAN, 2008) (HUNTER et al., 2009).

As dispersões coloidais que envolvem fases fluídas, tais como as espumas e as emulsões, são sistemas termodinamicamente metaestáveis que passado um tempo tendem a separar-se em suas respectivas fases. Essa instabilidade é devido ao grande aumento da área superficial (ΔA) durante o processo de dispersão, o que está diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs (ΔG) segundo a equação 1 (BINKS, 2002).

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (\text{Eq. 1})$$

Portanto, para estabilizar termodinamicamente este tipo de dispersões é necessário diminuir a tensão superficial ou interfacial (γ) nas interfaces envolvidas. A tensão superficial é uma propriedade termodinâmica, definida á temperatura e pressão constantes, e seu valor representa a quantidade de trabalho mínimo necessário por unidade de área para expandir uma superfície (J m^{-2}), ou a força que atua normal à superfície por unidade de comprimento (mN m^{-1})(ALLOUL et al., 2013) .

Devido a esta força, a superfície do líquido tende a ocupar uma área mínima. Portanto, uma gota de líquido numa fase gasosa ou líquida adota uma forma esférica. A tensão superficial dos líquidos diminui com o aumento da temperatura porque diminui a energia coesiva entre as moléculas. Por outro lado, os eletrólitos inorgânicos incrementam a tensão superficial porque aumentam as interações íon-dipolo com as moléculas de água, enquanto a maioria dos compostos orgânicos, incluindo os surfactantes, provocam uma diminuição da tensão superficial, devido à sua adsorção preferencial nas interfaces (TADROS, 2005) .

Nos sistemas multifásicos, como espumas e emulsões, são comumente usados dispersantes e emulsificantes (ex. surfactantes, polímeros, proteínas e partículas), os quais são materiais capazes de se concentrar nas interfaces e diminuir a tensão interfacial, reduzindo assim a energia livre envolvida no processo de dispersão e gerando uma força repulsiva ou uma barreira física que retarde o processo de coalescência. Os principais mecanismos de estabilização de dispersões bifásicas são a estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização com partículas sólidas (LAM; VELIKOV; VELEV, 2014).

2.1.1. Estabilização Eletrostática

O mecanismo de estabilização eletrostática é baseado na repulsão elétrica devido à adsorção de estruturas iônicas (surfactantes iônicos, polímeros e partículas com superfície que apresente carga) dissociadas nas interfaces das gotículas da fase dispersa (Fig. 1).

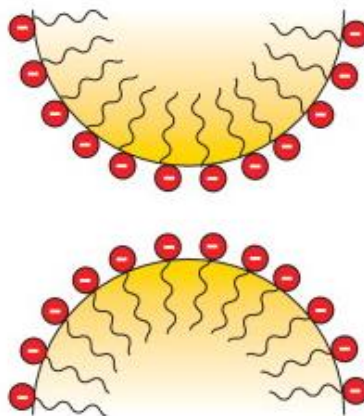


Figura 1. Mecanismo de estabilização eletrostática.

Neste mecanismo, as forças atrativas de Van der Waals são contrabalançadas pelas forças repulsivas de Coulomb que atuam entre as partículas coloidais carregadas, como consequência da presença de uma dupla camada elétrica na interface (MO et al., 2016). Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à superfície da gota (bolha no caso das espumas), também chamada de camada de Stern, e de uma camada móvel de íons (camada difusa), como mostrado na figura 2.

Por outro lado, uma dispersão coloidal é estável termodinamicamente quando o valor da energia potencial total de interação entre as partículas (gotículas) da fase dispersa (V_T), é positivo. Esse potencial é resultante da soma da energia de atração (V_A) relacionada às forças de van der Waals, e da energia de repulsão (V_R), originada pela dupla camada elétrica ao redor da gotícula. As curvas de energia potencial como função da separação entre as partículas (d) são descritas para a repulsão eletrostática pela teoria proposta por Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek, conhecida como teoria DLVO (FRENS; OVERBEEK, 1972). Outras teorias mais recentes também levam em conta as forças de hidratação (repulsivas) e hidrofóbicas (atrativas), assim

como as forças estruturais envolvidas (DALTIM, 2011) (NABWETEME et al., 2015).

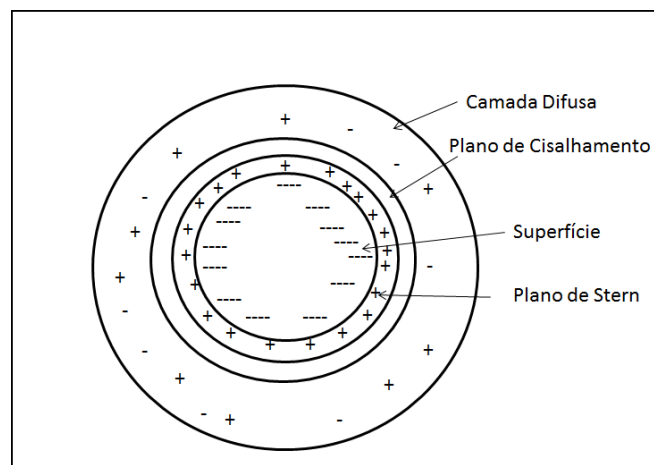


Figura 2. Esquema da dupla camada elétrica em uma gota com carga superficial negativa (adaptado de SHAW, 1992) (SINHA; IL BAE; DAS, 2016).

A Figura 2 mostra a interação de duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática. À medida que as gotículas se aproximam, é atingido um ponto de meta-estabilidade, correspondente a um mínimo secundário. Nesse estado, as gotículas se mantêm juntas criando flocos, ou seja, há um processo de agregação (também chamado de floculação) o qual é reversível com aplicação moderada de energia (MIN, YOUNJIN; AKBULUT, MUSTAFA; KRISTIENSEN, KAI; GOLAN, YUVAL; ISRAELACHVILI, 2008). Desta forma, algumas emulsões floculam rapidamente mas não coalescem com a mesma velocidade (DALTIM, 2011).

As partículas podem, no entanto, vencer a barreira de energia potencial ($V_{m\acute{a}x}$) e atingir um estado termodinamicamente metaestável, correspondente ao mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que significa na prática que ocorre o fenômeno da agregação irreversível (coagulação), e precisa-se de muita energia para poder dispersá-las novamente. A barreira de energia deve, portanto, ser suficientemente alta a fim de manter a dispersão coloidal num estado de relativa estabilidade eletrostática, caracterizada pelo estado de mínimo secundário

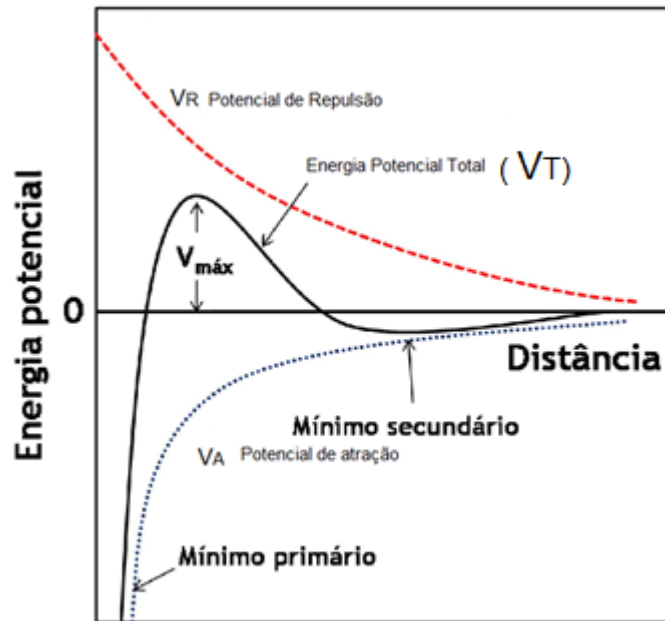


Figura 3 . Variação da energia potencial total resultante da soma da energia de repulsão e atração entre duas gotículas da fase dispersa. (FILHO; SERRA, 2015)

Os fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são o valor da carga superficial, a concentração de íons na solução e o tamanho das partículas dispersas. O método mais comum para atingir a estabilização eletrostática é a adição de surfactantes iônicos no sistema bifásico.

Neste trabalho se utilizará sílica modificada por adsorção física com surfactante catiônico para a estabilização de espumas, e sílica modificada quimicamente com hidrocarboneto de cadeia longa (dezesesseis átomos de carbono) e cadeia curta com terminação em grupo amino. E assim aproveitaremos as cargas dos surfactantes e das nanopartículas para obter um mecanismo de estabilização multiplex que incluía o eletrostático.

2.1.1.1. Surfactantes

Os surfactantes ou tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, que apresentam duas regiões na sua estrutura com comportamento químico diferente: uma parte hidrofóbica (cauda) que tem afinidade por compostos apolares, e outra parte hidrofílica (cabeça) que possui afinidade por água ou moléculas polares (CASANDRA et al., 2016). O termo surfactante vem da

contração da frase em inglês *surface active agent*, que faz referência à atividade destas moléculas em superfícies e interfaces. Devido à natureza anfifílica dos surfactantes, os mesmos tendem a se adsorver nas interfaces e se orientar de acordo com as interações com cada fase. Estas características próprias dos surfactantes os diferenciam dos outros solutos e lhes confere propriedades específicas, como a diminuição na tensão interfacial.

Os surfactantes são usados amplamente em muitas áreas de aplicação, devido a suas diversas propriedades, tais como a umectação, emulsificação, formação de espuma, solubilização, dispersão, lavado de superfícies, entre outras (CASANDRA et al., 2016). Em geral, se classificam em quatro classes principais de acordo à natureza do grupo polar: aniônicos, catiônicos, não iônicos e zwitteriônicos.

As características mais importantes dos surfactantes que determinam seu comportamento e aplicações é a tendência a se adsorver nas interfaces de uma forma orientada devido ao seu caráter anfifílico. A adsorção de moléculas anfifílicas na interface líquido-gás, por exemplo, ajuda na redução da energia livre suprindo suas afinidades hidrofílicas e hidrofóbicas e diminuindo a tensão interfacial.

Em solução, os surfactantes existem geralmente como moléculas em concentrações baixas, formando estruturas auto-organizadas a partir de uma certa concentração, chamada de concentração micelar crítica (CMC). Estas estruturas supramoleculares são conhecidas como micelas, possuem dimensões nanométricas e são consideradas como termodinamicamente estáveis. Dependendo da estrutura química do surfactante e das interações envolvidas no agregado, as micelas podem ter estruturas diferentes, formando micelas esféricas ou cilíndricas, que podem ser de tipo reverso, assim como agregados de maior tamanho em fases tipo hexagonal, cúbica, lamelar, entre outras (Figura 4).

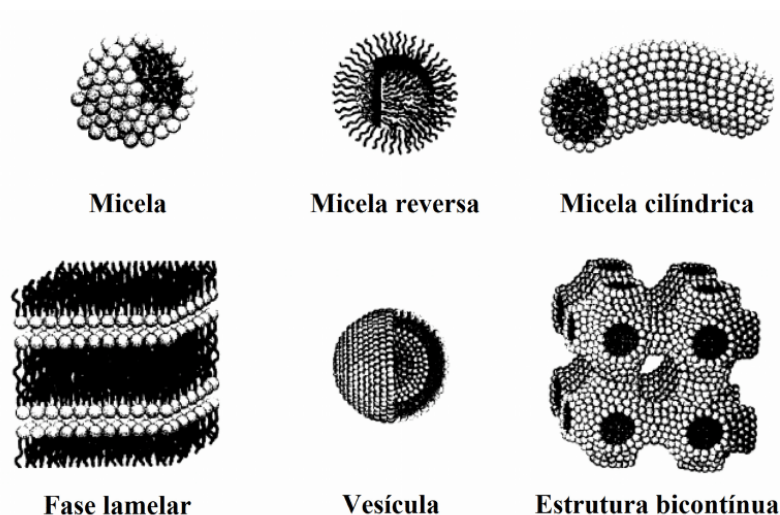


Figura 4 . Estruturas de agregados de surfactantes em solução.
(adaptado de (EVANS, 1998))

A existência de um equilíbrio dinâmico entre os monômeros e as micelas de surfactantes, em concentrações acima da CMC é caracterizada por mudanças bruscas das propriedades físico-químicas da solução em função da concentração. Por tanto, existem diferentes métodos simples e convenientes para a determinação da CMC, entre os que se destacam: medidas de tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, viscosidade, pressão osmótica, capacidade de solubilização de solutos e por sonda de fluorescência (CAI et al., 2015). Os valores de CMC são, portanto, dependentes do método, mas em geral, os parâmetros físico-químicos de maior importância são a estrutura química do surfactante, a temperatura e a adição de outros compostos.

2.1.2. Estabilização Estérica

A estabilização estérica de dispersões coloidais é obtida mediante a adição de polímeros ou de surfactantes com cadeias poliméricas. Este tipo de estabilização acontece através da adsorção dos estabilizantes nas interfaces do meio disperso (bolhas ou gotas) impedindo a aproximação entre as mesmas e estabilizando a dispersão (LOURENCO et al., 1996). A adsorção de polímeros e surfactantes está favorecida pela maior afinidade com a fase dispersa, de forma tal que entre as gotas ou bolhas não predominem as forças atrativas de Van der Waals. Caso contrário, algumas partes da cadeia polimérica podem se estender para o meio contínuo, formando “alças” que

agem como pontes entre as partículas e aglomerando a fase dispersa (CHURAEV, 2003).

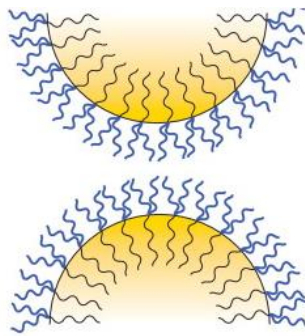


Figura 5 . Mecanismo de estabilização estérica

A estabilidade da dispersão vai depender também das interações do estabilizante com a fase contínua podendo-se considerar duas possibilidades. Por uma parte, se a cadeia polimérica que está direcionada para a fase contínua é fortemente solvatada, aumenta a repulsão estérica e a dispersão é mais estável (DALVIN, 2011). No entanto, se o solvente não é capaz de interagir favoravelmente com o estabilizante, a tendência é de expulsar o solvente do meio e favorecer as interações entre as moléculas adsorvidas na interface das bolhas ou gotas vizinhas, promovendo a aglomeração das mesmas e a sua posterior coalescência (SUN; BERG, 2003). Na figura 6 é mostrado como exemplo um esquema das interações entre as cadeias poliméricas na fase contínua.

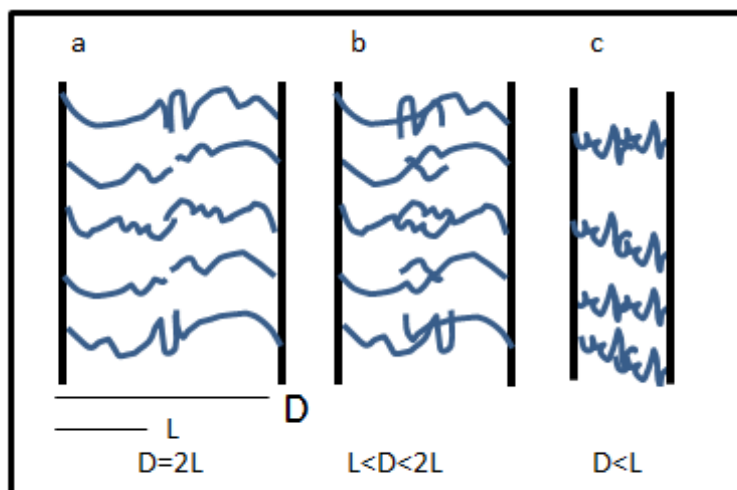


Figura 6 . Interpenetração de cadeias poliméricas devido à aproximação da fase dispersa.

Para que ocorra efetivamente repulsão entre as cadeias, a energia livre envolvida na aproximação das cadeias poliméricas deve ser positiva: $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ ou uma combinação de ambas que resultem em um valor positivo de energia livre.

$$\Delta G_{aprox\ cadeia} = \Delta H_{aprox\ cadeia} - \Delta S_{aprox\ cadeia} \quad (Eq. 2)$$

Para distâncias $D > 2L$ (Fig. 6), a cadeia polimérica adsorvida gera uma barreira estérica cuja espessura é suficiente para minimizar a atuação das forças de van der Waals, evitando a aglomeração das gotículas. Para distâncias $L < D < 2L$, as cadeias se interpenetram, fazendo com que as moléculas do solvente sejam expulsas da região de interação entre as cadeias. Nesta situação, o fator entrálpico aumenta, resultando na estabilização da suspensão (CERRUTTI; FROLLINI, 2005). Para distâncias $D < L$, ocorre redução na entropia do sistema, resultando em forte repulsão entre as gotículas. As cadeias ficam confinadas em uma pequena região, reduzindo a entropia configuracional das mesmas. Esta perda de entropia gera um fator de repulsão no sistema, estabilizando a suspensão (fator entrópico) (KINOSHITA, 2006).

2.1.3. Estabilização com Partículas

Nas duas últimas décadas, tem se incrementado o uso de partículas parcialmente hidrofóbicas para a estabilização de espumas e emulsões devido à sua capacidade de se adsorver fortemente nas interfaces gás-líquido e líquido-líquido impedindo estericamente a coalescência das emulsões, e retardando a drenagem da fase contínua nas espumas (TZOUMAKI et al., 2011).

A explicação convencional para a estabilização das dispersões por partículas sólidas é baseada na sua acumulação na interface gás-líquido ou líquido-líquido, na forma de uma camada compacta, o que pode impedir a floculação das gotículas de emulsões e a coalescência das bolhas das espumas através de um mecanismo estérico (Fig. 7). Neste caso, a força da barreira estérica depende de quão difícil é remover as partículas da interface,

sendo esta força maior quanto maior a porção da superfície das partículas que está em contato com a fase contínua.

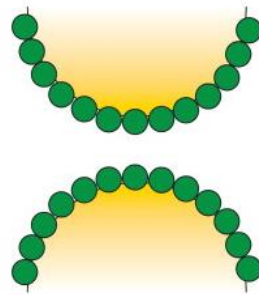


Figura 7. Estabilização com partículas sólidas

O ângulo de contato que apresentam as partículas coloidais na interface determina a localização da partícula (Fig. 8). Por exemplo, partículas sólidas com ângulos de contato menores que 90° são consideradas de natureza predominantemente hidrofílica, dando origem a emulsões O/A, enquanto partículas que apresentem ângulos de contato maiores que 90° são consideradas mais hidrofóbicas e favorecem emulsões A/O (TZOUMAKI et al., 2011).

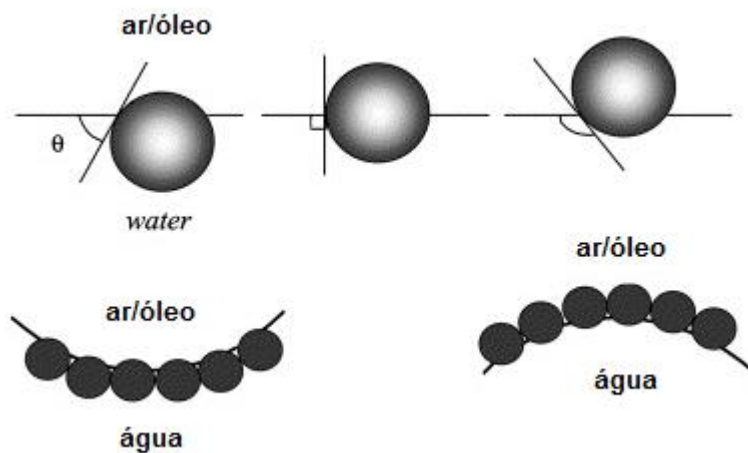


Figura 8. Posição de uma partícula esférica nas interfaces fluido/água para diferentes ângulos de contato (θ) (adaptado de (BERNARD P. BINKS, 2007))

Além disso, a energia de desorção por partícula está relacionada com o ângulo de contato θ , e enquanto θ não está próximo de 0° ou 180° , é previsto que seja da ordem de vários milhares de kJ. Assumindo que uma partícula é pequena (tipicamente menor que alguns microns de diâmetro), de modo que o

efeito da gravidade seja insignificante, a energia E necessária para desorver a partícula da interface é dada pela equação 3.

$$E = \pi r^2 \gamma_{12} (1 \pm \cos \theta_{12})^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde r é o raio da partícula, γ_{12} é a tensão interfacial entre as fases imiscíveis, e θ_{12} é o ângulo de contato (o sinal no parênteses é negativo quando a desorção é para a fase aquosa e positivo para o ar ou óleo). Esta expressão, válida para esferas rígidas, afirma que quanto mais próximo é o ângulo de contato da partícula a 90° , mais energeticamente favorável será a adsorção (BINKS; RODRIGUES, 2007)(BERNARD P. BINKS, 2007).

Isto denota que, uma vez que as partículas atingem a interface, serão eficaz e irreversivelmente adsorvidas. Por isso, uma das características mais notáveis das emulsões estabilizadas por partículas sólidas é que, na maior parte dos casos, eles são extremamente estáveis à coalescência mesmo quando as gotas são de grande tamanho (BERNARD P. BINKS, 2007).

2.2. Espumas

Uma espuma é definida como uma dispersão de um gás em um líquido ou em um sólido, que apresenta maior ou menor estabilidade dependendo dos componentes da formulação (PUGH, 1996). O gás (geralmente ar) está presente nas espumas em forma de bolhas esféricas (espumas líquidas) e/ou poliédricas (espumas líquidas densas e espumas sólidas) (HUNTER et al., 2008). As espumas são termodinamicamente instáveis, mas podem ser cineticamente estabilizadas com surfactantes, partículas sólidas, polímeros e proteínas (SÉGUINEAU DE PRÉVAL EUGÉNIE, DUCEPT FABRICE; SAMIR, 2014).

As espumas são utilizadas numa vasta gama de aplicações, não só na indústria do óleo e gás, por exemplo, mas também no processamento de alimentos, produtos para cuidados pessoais e de combate ao fogo. Por causa da sua ampla aplicabilidade, este estudo é realizado para obter espumas estáveis aproveitando a sinergia das nanopartículas com o surfactante.

Os principais parâmetros avaliados nas soluções formadoras de espumas são a espumabilidade (formação de espuma) e a estabilidade (persistência no tempo) (WORTHEN et al., 2014). A espumabilidade ou poder espumante de uma solução é quantificado pelo volume de espuma gerada em um intervalo de

tempo. Este parâmetro é uma variável dependente do tipo e concentração de surfactante em solução, alcançando um valor máximo em concentrações próximas e acima da concentração micelar crítica (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 2005). A espumabilidade também é afetada por efeitos cinéticos determinados pela velocidade em que se adsorvem os surfactantes na interface gás-líquido. Para diminuir os efeitos adversos, os surfactantes utilizados para geração de espumas são dispersos um tempo antes da geração da espuma.

Por outro lado, admite-se que a persistência das espumas depende da tendência do filme líquido para drenar, tornando-se cada vez mais delgado até a ruptura (ADAMSON; GAST, 1997). A drenagem ocorre em virtude da ação da gravidade e da tensão superficial. Nas regiões onde o filme líquido apresenta curvatura negativa, a pressão é menor do que nas regiões planas (efeito capilar). Em consequência dessa diferença de pressões, ocorre o escoamento do líquido. Portanto, quanto mais lenta for a drenagem, mais estável será o filme e, portanto, a espuma. Nesse caso, a velocidade do processo é determinada pela viscosidade da fase líquida e pelos surfactantes usados na estabilização.

Para obter um melhor controle sobre a espumabilidade e a persistência das espumas é essencial a compreensão dos mecanismos e fenômenos físico-químicos envolvidos nas três etapas principais associadas às espumas: formação da espuma, envelhecimento da espuma e estabilidade da espuma.

2.2.1. Formação da espuma

Para a formação de espumas é estritamente necessária a presença de surfactantes, os quais têm um papel fundamental na formação do filme lamelar. Os outros aditivos utilizados (ex. viscosificantes) apenas aumentam a resistência mecânica do filme, mas não são responsáveis pela formação do mesmo.

O comportamento das espumas, sejam líquidas ou sólidas, depende das propriedades físico-químicas do surfactante e da hidrodinâmica da formação de espuma. Existem vários métodos comuns para a produção de espumas líquidas, tais como: (1) o método de Ross-Miles, que é um teste padrão no qual um volume de solução que contém surfactante é vertido no volume fixo da mesma solução, onde a mistura vigorosa das duas soluções de surfactante e

gás provoca bolhas no líquido, que conduz à formação de espuma (ROSS; MILES, 1941); (2) o método de Bikerman, trata-se de um método dinâmico. (BIKERMAN, 1938) que consiste na formação de espuma por borbulhamento de gás a um fluxo constante (Fig. 9), onde o tamanho das bolhas e a velocidade de geração da espuma pode ser controlada e o volume de espuma é medido em termos do tempo de coalescência da coluna.

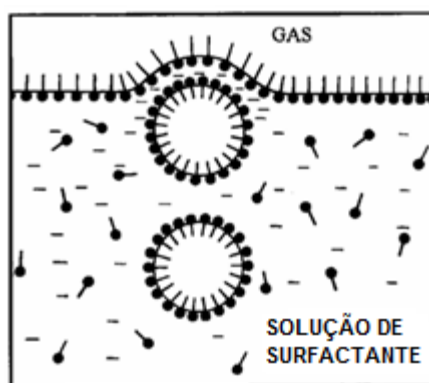


Figura 9. Formação de espuma líquida a partir do borbulhamento de gás em uma solução de surfactante

As bolhas formadas representam um aumento do gás na interface ar/líquido, e a nova superfície criada por o borbulhamento do gás está disponível para a adsorção do surfactante presente no líquido. Uma vez adsorvido, ocorre a formação de um filme líquido muito fino que envolve o gás gerando uma bolha, a qual é separada da fase líquida devido à diferença de densidade entre a bolha e a fase líquida (ALZOBAIDI et al., 2017). A elasticidade destes filmes é muito importante, pois apesar de serem submetidos a altas tensões, é indispensável a existência e manutenção do mesmo para a formação das espumas por acumulação das bolhas (PANIZZOLO; MUSSIO; ANON, 2012).

2.2.2.

Maduração e estabilidade da espuma

Uma vez que a espuma é formada, esta sofre uma degradação que pode ser de minutos a horas, e diversos mecanismos influenciam o processo de: segregação e drenagem gravitacional, sucção capilar e difusão gasosa (PANIZZOLO; MUSSIO; ANON, 2012). Durante os primeiros instantes da formação de espuma, ocorre a separação das bolhas grandes das pequenas

(segregação), enquanto a drenagem gravitacional do líquido que está presente no filme da bolha arrastra consigo surfactantes, produzindo um enfraquecimento do filme e o posterior rompimento da bolha (LIN et al., 2001) (SÉGUINEAU DE PRÉVAL EUGÉNIE, DUCEPT FABRICE; SAMIR, 2014).

Conforme o líquido diminui, a bolha muda de forma esférica para poliédrica devido à formação de uma gradiente de pressão, entre as bordas de Plateau e a parte plana do filme. A força motriz gerada movimenta o líquido presente no centro de filme para as bordas de Plateau em um processo conhecido como sucção capilar (PANIZZOLO; MUSSIO; ANON, 2012).

Por outro lado, a expansão ou contração do filme devido às diferenças de pressão causa diferença na concentração local de surfactante e, portanto, diferenças na tensão interfacial. As consequências deste gradiente de tensão superficial são conhecidas como efeito de Gibbs-Marangoni, o qual descreve a difusão dos surfactantes na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme (Fig. 10), o que estabiliza a interface, mantendo a estabilidade do filme líquido e a consistência da espuma (SEGUINEAU DE PREVAL et al., 2014).

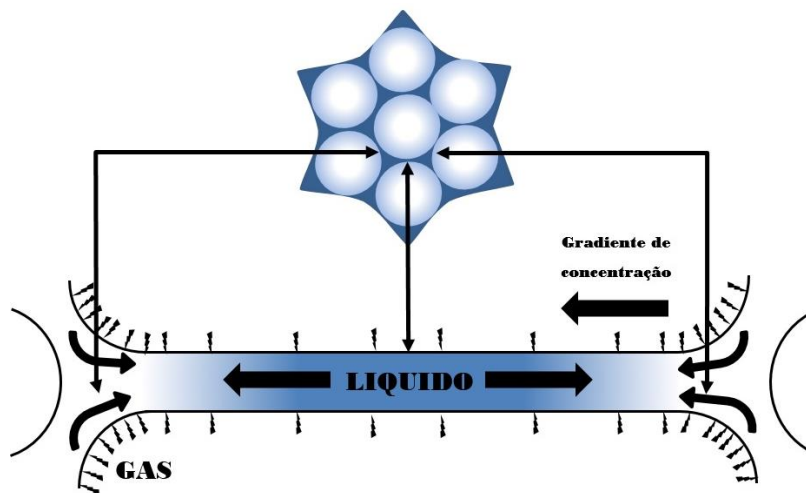


Figura 10. Efeito de Gibbs-Marangoni.

Finalmente, a espuma pode coalescer como decorrência da difusão de gás entre as bolhas adjacentes, por causa da lei de Laplace (Eq. 4), onde as bolhas pequenas têm maior pressão em comparação as bolhas de maior tamanho. Como consequência, é gerada uma gradiente de pressão que faz

com que o gás contido nas bolhas menores difunda para as bolhas maiores, diminuindo seu tamanho até desaparecer (KARAPANTSIOS; PAPOTI; DOXASTAKIS, 2011).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Eq. 4})$$

O processo anterior é chamado de envelhecimento de Ostwald e pode ser interrompido mediante a utilização de nanopartículas as quais criam um filme rígido que impede a difusão de gases entre as bolhas (BRUN et al., 2015).

Existem alguns reportes sobre o uso de nanopartículas de sílica modificada com grupos tripropilamino e com polímeros para a obtenção de espumas estáveis (LIU et al., 2016), assim como estudos para estabilizar as espumas líquidas usando biopolímeros (DICKINSON, 2016). Porém, estudos recentes mostraram as limitações do uso de misturas de nanopartículas de sílica hidrofílicas e surfactantes aniônicos, devido às repulsões eletrostáticas que ocorrem entre a superfície da nanopartícula e o surfactante, ambos de igual carga (VATANPARAST et al., 2017). No presente trabalho, a abordagem para a estabilização de espumas inclui o uso de nanopartículas de sílicas modificadas com grupos funcionais de forma tal que a sua hidrofobicidade seja maior, assim como do uso de um surfactante catiônico que permita obter uma sinergia na atividade no filme interfacial, sem afetar a espumabilidade da mistura.

2.3. Emulsões

Do ponto de vista físico-químico, uma emulsão é um sistema de, no mínimo, dois líquidos imiscíveis, no qual um deles está disperso no outro em forma de glóbulos ou gotas (WEISSENBORN; MOTIEJAUSKAITE, 2000). Apesar de serem termodinamicamente instáveis, as emulsões podem ser cineticamente estáveis por meio da utilização de surfactantes como emulsificantes, contribuindo para que a separação de fases seja retardada. Esta noção de estabilidade está relacionada ao tempo de vida da emulsão e depende da sua aplicação específica. Existem emulsões que podem demorar alguns anos para se separar, enquanto outras demoram apenas alguns minutos (LI et al., 2016). As aplicações são variadas e incluem áreas tais

como, indústria de papel, agricultura, detergentes, cosméticos, setor de alimentos, farmacêutico e medicinal e indústria de óleo e gás (BINKS, 2002).

As emulsões podem ser classificadas como simples ou múltiplas. As emulsões simples são aquelas que são formadas por uma fase dispersa e uma fase contínua. Dependendo de qual é a fase dispersa e qual é a fase contínua no sistema, uma emulsão é classificada como óleo em água (O/A) quando as gotas de óleo estão dispersas na fase oleosa, ou caso ocorra o contrário, a emulsão é nomeada como água em óleo (A/O) (SCHMIDTS et al., 2010). Geralmente, as emulsões do tipo O/A apresentam uma textura cremosa, enquanto que as emulsões A/O se mostram gordurosas.

As emulsões múltiplas são emulsões simples dispersas em sua fase contínua, porém, formadas por três fases, geralmente com diferentes composições, nas quais emulsões O/A e A/O coexistem. Os tipos de emulsão múltipla são A/O/A e O/A/O, sendo as primeiras mais utilizadas em alimentos. Por exemplo, uma emulsão múltipla de tipo A/O/A é, portanto, composta por duas fases aquosas (uma interna e outra externa) e uma fase de óleo, localizada entre as duas fases aquosas (GARCÍA et al., 2014). As fases são separadas por dois tipos de interface: interface A/O e O/A, as quais são estabilizadas por meio de um emulsificante lipofílico e outro hidrofílico, respectivamente. Na figura 11 são apresentados os diferentes tipos de emulsões.

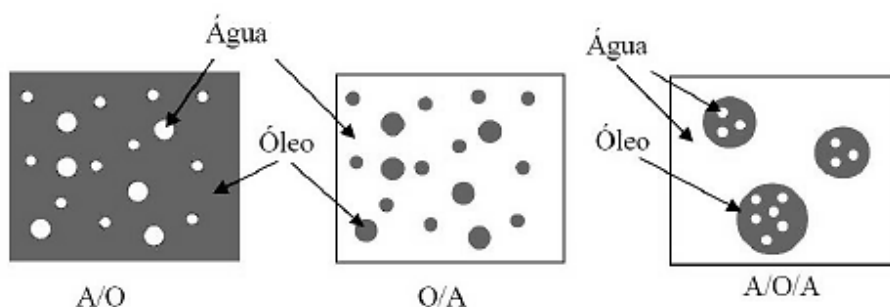


Figura 11. Diferentes tipos de emulsões.

2.3.1. Formação de emulsões

Existem diferentes métodos para formar emulsões, sendo os mais comuns aqueles que envolvem uma dispersão mecânica por cisalhamento dos

dois líquidos. Essa dispersão pode ser feita de forma manual (baixa energia) ou mediante o uso de homogeneizadores de cisalhamento intenso (Turrax). Adicionalmente, podem ser usadas a dispersão com ultrassom, métodos de condensação, elétricos e de inversão das fases, entre outros (BOGUSLAVSKY, 1985).

Geralmente, as emulsões não são formadas sem a presença de um emulsificante. Como emulsificantes são usados geralmente surfactantes, polímeros anfílicos e proteínas. A função essencial deste componente é diminuir a tensão interfacial mediante sua adsorção preferencial na interface óleo/água como uma fina camada de um filme interfacial. Por um lado, essa adsorção ocorre de forma espontânea e, portanto, a remoção do surfactante durante a coalescência requer energia. Por outro lado, a formação do filme evita o contato e a coalescência da fase dispersa; quanto mais resistente e flexível este for, maior a estabilidade da emulsão (BINKS; DONG, 1998). A fase na qual o emulsificante é mais solúvel vai se tornar a fase externa (contínua) da emulsão, ou seja o emulsificante com características mais hidrofílicas promoverá a formação de uma emulsão O/A, pois penetra mais na fase aquosa que se curvará envolvendo a fase oleosa, e vice-versa (NIAOUNAKIS, 2015).

2.3.1.1. Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB)

A seleção de um emulsificante apropriado é um dos aspectos mais importantes na etapa de desenvolvimento da formulação das emulsões. Uma característica essencial é o valor de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) dos emulsificantes utilizados e o valor de HLB requerido (rHLB) pela fase oleosa (ORAFIDIYA; OLADIMEJI, 2002). O uso desses parâmetros reduz o número de experimentos durante a etapa de formulação e ajuda a prever qual tipo de emulsão será formada, A/O ou O/A (GRIFFIN, WILLIAM C.; GRIFFIN, 1954).

O sistema mais utilizado atualmente para selecionar o emulsificante é baseado no sistema de classificação de HLB introduzido por Griffin em 1949 (GRIFFIN, 1949). Nesta escala, valores baixos de HLB se atribuem aos surfactantes lipofílicos, enquanto consideram-se que os surfactantes hidrofílicos possuem altos valores de HLB. Portanto, as emulsões A/O geralmente são obtidas usando surfactantes com valores de HLB que variam entre 3 e 8, e emulsões O/A se formam utilizando surfactantes com valores de HLB entre 11 e 18 (Tabela 2).

Tabela 2 . Escala de HLB e tipo de emulsão.

Dispersibilidade/Solubilidade e em água	Número HLB	Características	Aplicação
Não dispersa na água	0		Emulsificante para A/O
Pobre dispersibilidade	2	Agentes anti-espuma	
	4		
	6		
Dispersão leitosa instável	8		
Dispersão leitosa estável	10	Agentes molhantes	
Solução clara transparente	12		Emulsificante para O/A
Solução clara	14	Detergentes	
	16		
	18	Agentes solubilizantes	

Porém, o HLB é um indicador das características hidrofílicas ou lipofílicas do surfactante, e não da sua eficiência como emulsificante. Surfactantes com o mesmo número de HLB podem variar sua eficiência dependendo do HLB requerido pelo sistema (PASQUALI; TAUROZZI; BREGNI, 2008). Em particular, emulsões estáveis são obtidas com emulsificantes ou combinações de emulsificantes, que apresentem valores de HLB próximos do chamado HLB requerido da fase oleosa.

2.3.2. Estabilidade da emulsão

As emulsões tendem a desestabilizar-se mediante três mecanismos (Fig. 12) (HÅKANSSON, 2015) (LI et al., 2016) (KHAN; REDELIUS; KRINGOS, 2016):

a) Separação das fases por diferença de densidade: As gotas dispersas têm densidade diferente da fase dispersante, e, por isso, pode haver sedimentação ou cremação (*creaming*), seguida de separação das fases devido à força da gravidade. A velocidade com que se produz é diretamente proporcional ao tamanho das gotas da fase dispersa e inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua ou dispersante.

b) Flocculação das gotas devido à supressão das cargas elétricas, com a conseqüente inibição das repulsões eletrostáticas: As gotas se unem umas às outras, ficando separadas apenas por uma camada finíssima da fase contínua. Mediante a flocculação, aumenta-se o tamanho aparente das gotas e, portanto, a velocidade de sedimentação. Os glóbulos se movem como um conjunto, ao invés de individualmente. A flocculação não implica a ruptura da película

interfacial que envolve o glóbulo e, portanto, não se deve esperar mudança no tamanho dos glóbulos originais.

c) Coalescência das gotas: Aumenta-se o tamanho real, podendo-se chegar à separação das duas fases em duas camadas por uma interface de superfície mínima. Implica a ruptura da película interfacial e, portanto, a separação em duas fases.

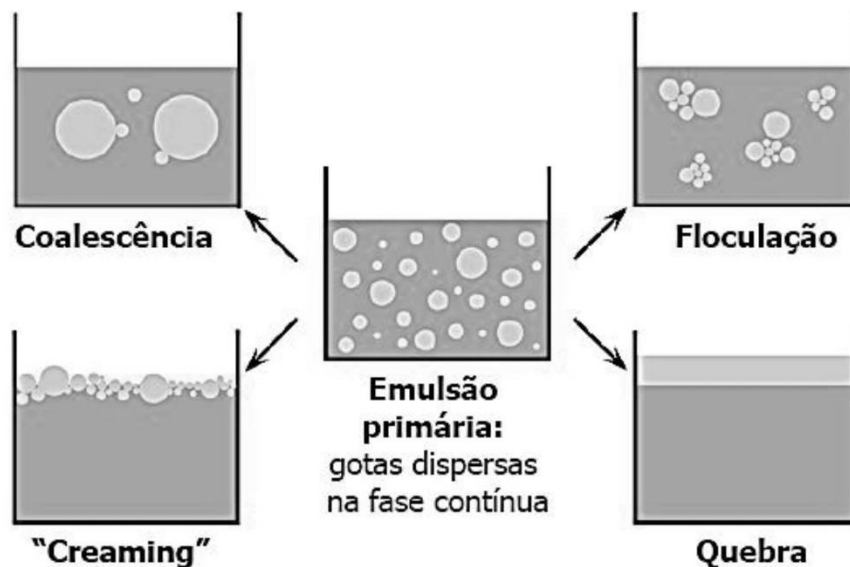


Figura 12. Processos de desestabilização de emulsões

A estabilidade de uma emulsão está muito relacionada com a escolha do emulsificante. Os emulsificantes mais utilizados são os surfactantes devido à sua capacidade de diminuir a tensão superficial e assim evitar a coalescência das gotas, através da estabilização da interface dos dois líquidos (YEGYA RAMAN et al., 2016). Os surfactantes mais utilizados para gerar emulsões são de tipo não iônico por apresentarem melhor difusão nas duas fases em comparação aos surfactantes iônicos (SANATKARAN; MASALOVA; MALKIN, 2014).

Os polímeros também são utilizados na estabilização de emulsões pela capacidade de estabilizá-las estericamente, além de aumentar a viscosidade da fase contínua. Em geral, são usados polímeros biodegradáveis como a quitina, celulose e albumina, assim como polímeros modificados (HU et al., 2017). Nos últimos anos, além destes materiais tradicionalmente usados como emulsificantes, existe um interesse crescente no uso de nanopartículas sólidas para a estabilização das emulsões (SALAMA; PAUL, 2016).

No presente estudo exploramos a estabilização de emulsões tipo Pickering, utilizando uma mistura de surfactantes não iônicos em combinação com nanopartículas de sílica modificadas covalentemente com cadeias de hidrocarbonetos desde três até dezesseis átomos de carbono, com o intuito de promover as interações das nanopartículas com os emulsificantes. Na próxima seção, iremos discutir em maior detalhe o caso particular das nanopartículas de sílica e seu uso como estabilizante de dispersões bifásicas.

2.4. Sílica

A sílica é um polímero inorgânico constituído por dióxido de silício (SiO_2) e pode ser encontrado na natureza ou sintetizado em diferentes formas (cristalina, amorfa, hidratada ou hidroxilada). É um composto químico abundante na crosta terrestre que apresenta densidade entre 2 - 3 g cm^{-3} e tem elevada resistência térmica, com ponto de fusão em 1700°C, o que o torna um material muito utilizado (RODRIGUES; CHAVES, 2008).

As partículas de sílica podem ser classificadas como microporosas, mesoporosas ou macroporosas dependendo dos diâmetros dos poros, as microporosas são menores que de 2 nm e os das macroporosas são maiores que 50 nm (XIA et al., 2003) (DOS SANTOS; RONCONI, 2014) .

2.4.1. Estrutura e propriedades das partículas de sílica

De forma geral, as partículas de sílica são formadas por grupos siloxanos (O-Si-O) no seu interior (*bulk*) e por grupos silanóis (Si-OH) na sua superfície. Os silanóis são classificados como isolados, geminais e vicinais (Fig. 13). Nos silanóis isolados, o átomo de silício encontra-se ligado a três átomos de oxigênio no interior e a um grupo OH na superfície. Os silanóis geminais contêm dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de silício que por sua vez, se encontra ligado ao interior da sílica através de duas ligações de oxigênio, enquanto que os vicinais consistem de dois silanóis isolados ligados a silícios adjacentes. Acredita-se que o mais ácido dos três grupos silanóis é o silanol isolado, devido à ausência de ponte de hidrogênio com um oxigênio vizinho, os silanóis são responsáveis pela polaridade das sílicas e, portanto, pelo seu caráter ácido-base (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

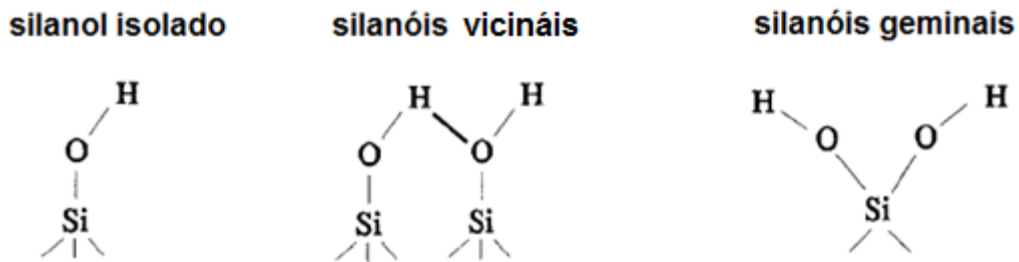


Figura 13 . Representação dos grupos silanóis na superfície da sílica.

Os grupos silanóis da superfície estão, por sua vez, arranjados em diferentes orientações, e estes grupos são os responsáveis pela reatividade e pelo caráter hidrofílico da sílica. O comportamento nucleofílico dos mesmos é devido à deslocalização eletrônica que sofrem os grupos silanóis (OH^-) pela presença da ligação Si-O. Os grupos silanóis isolados são mais reativos do que os geminais e vicinais; isso é explicado pela fácil dissociação do próton pertencente ao silanol isolado, em comparação com os prótons dos silanóis acoplados (JAL; PATEL; MISHRA, 2004).

A superfície da sílica apresenta de 4 a 5 grupos OH/nm^2 . De Boer e Vleeskens determinaram o valor teórico da densidade de silanóis na superfície da sílica como $4,55 \text{ OH}/\text{nm}^2$ (BOER; VLEESKENS, 1958) (ZHURAVLEV, 2000). Esse valor foi depois confirmado experimentalmente e, portanto, valores superiores ao teórico são atribuídos aos grupos silanóis aprisionados na estrutura da sílica (VIAU et al., 2016).

As interações físico-químicas que ocorrem na superfície da sílica são de natureza eletrostática e ocorrem de forma espontânea, devido aos pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio e ao caráter protônico dos átomos de hidrogênio. Adicionalmente, por meio de reações químicas é possível introduzir grupos funcionais através de ligações covalentes.

2.4.2. Métodos para modificar a superfície

A sílica é um material muito versátil e possui um alto grau de reatividade em sua superfície, é por isso, é facilmente modificável. As modificações podem ser feitas por duas vias: fisissorção ou quimissorção.

Fisissorção é um método físico de modificação onde a sílica atua como um adsorvente e o agente modificador (agente sililante) atua como o adsorvato. As forças de atração envolvidas são frágeis (dipolo-dipolo, forças de Van der Wall). O método se denomina “por impregnação”, e tanto o agente sililante

como as partículas de sílica são dispersados em um solvente, o qual é evaporado deixando o agente sililante adsorvido na sílica (DKHISSI et al., 2005).

Na quimissorção, estão envolvidas ligações químicas (covalentes) entre o material de sílica e o agente sililante e, em geral, ocorre de forma irreversível. O agente sililante pode-se ancorar na sílica, dependendo da disponibilidade dos grupos silanóis, e pode ocorrer de forma monodentada, bidentada ou tridentada (AIROLDI, FARIAS, 2000). No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas. A quimissorção pode ser feita por dois métodos: o agente sililante pode ser ancorado na superfície de forma direta, ou pode reagir primeiro com um modificador e depois com a superfície da sílica.

A modificação ocorre por uma substituição nucleofílica (Fig. 14). Em meio anidro o agente sililante se liga covalentemente à sílica formando uma camada monodispersa sobre a superfície da sílica, e em meio aquoso é favorecida a formação de produtos de autocondensação que diminui o rendimento da reação da superfície da sílica com o agente sililante (DE MONREDON-SENANI et al., 2009)(DOS SANTOS; RONCONI, 2014).



Figura 14. Esquema mecanístico da reação entre a sílica e um agente sililante (R1: parte orgânica que confere função à molécula, R: metil ou etil) (DOS SANTOS; RONCONI, 2014)

2.4.3. Métodos de caracterização

Todo material sintetizado ou modificado precisa de métodos analíticos de identificação e de técnicas espectroscópicas para identificar e elucidar as novas estruturas dos materiais obtidos. Dentre as técnicas instrumentais mais utilizadas temos a termogravimetria (TGA), que é uma análise térmica que nos oferece informação sobre a decomposição térmica que sofre o material; a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), que nos ajuda a identificar os grupos funcionais ligados ao substrato; e a análise elementar (CHN), uma técnica pela qual se obtém as porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio na amostra, e que permite estimar o grau de modificação da sílica.

Uma técnica muito importante na caracterização destes materiais é a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{13}C , em estado sólido, que oferece informação estrutural do material sintetizado ou modificado (JACKOWSKA; BOCIAN; BUSZEWSKI, 2012).

2.4.4. Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica têm atraído o interesse dos pesquisadores por suas propriedades físico químicas e inúmeras aplicações nas diferentes áreas de farmácia, tratamento de água, eletrônica e alimentos (QIAO et al., 2015). Durante a última década, devido ao aparecimento de uma nova geração de materiais de alta tecnologia, o número de grupos de pesquisa envolvidos nesta área aumentou exponencialmente e tem havido uma tendência acentuada no uso das nanopartículas de sílica em matrizes sólidas naturais ou sintéticas em muitas aplicações, tais como fase estacionária em cromatografia, extração de cátions de solventes aquosos e não aquosos, reações catalíticas ou de troca iônica, eletrônica, cerâmica e também em bioengenharia (HOZHABR ARAGHI; ENTEZARI; SADEGHI GOOGHERI, 2015) (JIN et al., 2009).

Uma das propriedades importantes exploradas está relacionada à reatividade na superfície sólida tendo em conta sua alta área superficial (SRIRAMULU et al., 2016) (SMITH; WANG; TAN, 2006). A modificação superficial destas nanopartículas lhe conferem propriedades excepcionais que incluem alta resistência mecânica, seletividade e estabilidade química, e alta ou baixa condutividade, dependendo dos modificantes utilizados (QIAO et al., 2015).

Os principais compostos utilizados na funcionalização de nanopartículas de sílica são os organossilanos (CHOI; CHEN, 2003). A modificação é muitas vezes feita num solvente não aquoso, como tolueno ou hexano, para evitar a hidroxilação extensiva e a auto-condensação do silano em solução aquosa. Outros modificadores orgânicos, tais como os ácidos alcanóicos e álcoois de cadeia longa, como octanol e dodecanol, também podem ser utilizados para a modificação da superfície das nanopartículas de sílica (FUJI et al., 1999).

2.4.4.1.

Uso de nanopartículas de sílica modificadas na estabilização de dispersões bifásicas

O grupo de pesquisa do Prof. Binks foi um dos pioneiros no uso de nanopartículas de sílica modificadas covalentemente para estabilizar emulsões de água em tolueno, preparadas por métodos de alto cisalhamento (DING; BINKS; GOEDEL, 2005) (BINKS; RODRIGUES, 2003) (SCHMITT; BINKS, 2002) (BINKS, 2002). Nestes estudos foram introduzidos grupos contendo cadeias de hidrocarboneto curtas (grupos metóxi e etóxi) com o intuito de aumentar a hidrofobicidade da superfície da sílica por reação com os grupos silanóis. As emulsões estabilizadas por nanopartículas hidrofóbicas apresentaram um aumento na estabilidade com o aumento da concentração de nanopartículas, devido ao aumento da viscosidade da fase contínua (óleo) (BINKS; LUMSDON, 2000).

Estudos posteriores utilizaram misturas de nanopartículas de sílica (Aerosil) com hexilamina (surfactante catiônico de cadeia curta) em várias proporções para a estabilização de emulsões 1:1 A/O e O/A, usando decano como a fase óleo (NUSHTAEVA, 2015). Os resultados mostraram que as emulsões de tipo A/O são formadas quando a concentração de surfactante (0,5 - 500 mmol L⁻¹) excede aquela de nanopartículas (1 - 5% p/v), e essas emulsões foram usadas para formar sólidos nano-microporosos após secagem das amostras.

Estudos mais recentes já utilizaram misturas de surfactantes e nanopartículas de sílica modificadas covalentemente com cadeias de hidrocarbonetos maiores (até oito átomos de carbono) para estabilizar espumas e emulsões (VENKATARAMANI; SMAY; AICHELE, 2016) (SANNA BJÖRKEGREN, LARS NORDSTIERNA, ANDERS TÖRNCRONA, 2017) obtendo emulsões tipo Pickering com estabilidade a longo prazo respeito à coalescência (> 1,5 anos).

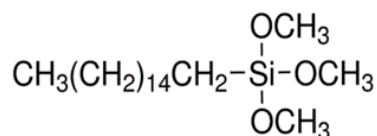
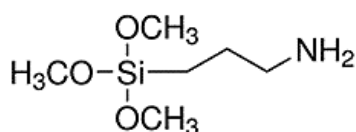
Embora alguns dos trabalhos na literatura reportem a utilização de misturas entre surfactantes e nanopartículas de sílica funcionalizadas como agentes estabilizantes na preparação de espumas e emulsões, são usadas geralmente altas concentrações dos componentes da mistura e/ou métodos de alta energia para obter dispersões estáveis. Uma forma alternativa para aumentar a estabilidade destas formulações seria pelo ajuste da hidrofobicidade das nanopartículas de sílica para obter uma molhabilidade nas fases envolvidas que corresponda a um ângulo de contato perto de 90°.

Neste trabalho foram avaliadas três abordagens para a funcionalização covalente de nanopartículas de sílica utilizando dois tipos de agentes sililantes, um deles de cadeia curta contendo de três átomos de carbono e um grupo amino terminal e outro de cadeia longa contendo dezesseis átomos de carbono. Com o intuito de obter nanopartículas com caráter hidrofóbico parcial que garantam uma maior estabilidade das dispersões bifásicas, foram consideradas tanto a natureza e características do grupo funcional quanto a reatividade destes organossilanos com os grupos silanóis da superfície da sílica.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

As nanopartículas usadas neste trabalho consistiram de nanopartículas sílica (SiO_2 , 99.8%) compradas da Sigma-Aldrich, com uma área superficial de $175\text{-}225\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (BET) e diâmetro de 12 nm. Como agentes modificadores da superfície da sílica (agentes sililantes) foram usados os compostos (3-aminopropil) trimetoxissilano (Sigma-Aldrich, 97%) e hexadeciltrimetoxissilano (Sigma-Aldrich, >85 (Fig. 15)).

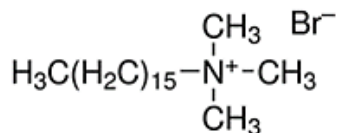


(3-aminopropil)trimetoxissilano (APTMS)

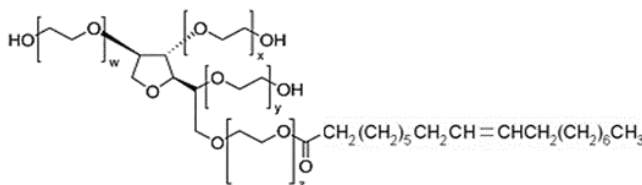
Hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS)

Figura 15. Estrutura química dos agentes sililantes utilizados como modificadores da superfície das nanopartículas de sílica.

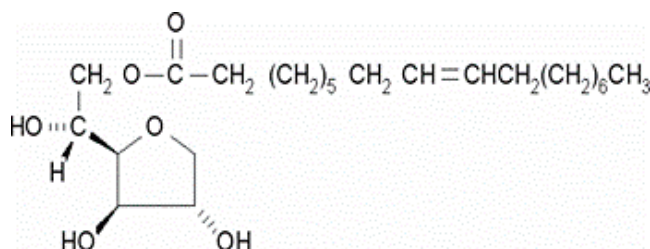
O surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, 99%) e os surfactantes não iônicos monooleato de sorbitano (Span®80) e monooleato de polioxietilensorbitano (Tween®80) foram obtidos da Sigma-Aldrich e usados sem prévia purificação (Fig. 16). No caso dos surfactantes não iônicos (polissorbatos), foram mantidos na geladeira ($2\text{-}5^\circ\text{C}$) em frascos âmbar, para evitar oxidação posterior.



Brometo de
hexadeciltrimetil amonio
(CTAB), HLB = 40



Monoleato de
Polioxietilensorbitano
(Tween®80), HLB = 15



Monoleato de sorbitano
(Span®80), HLB = 4,3

Figura 16. Estrutura química dos surfactantes utilizados.

Cloreto de cálcio, ninidrina (>99%), etanol (absoluto, >99,8%), tolueno (anidro, 99,8%) e óleo mineral (mistura de alcanos e parafinas cíclicas, $\rho = 0,84 \text{ g cm}^{-3}$) foram comprados da Sigma Aldrich. Ácido sulfúrico e ácido clorídrico foram da Vetec (Brasil). Água destilada e deionizada foi usada na preparação das formulações, com uma condutividade elétrica menor que $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.2.

Procedimento de modificação da superfície das nanopartículas de sílica com agentes sililantes

Inicialmente, uma massa de 1 g de nanopartículas de sílica (SiNP) foi colocada na estufa a 150°C por 24 h, com objetivo de retirar a água adsorvida de forma física na superfície das nanopartículas de sílica e ativar os grupos silanóis para posterior modificação química. Para a reação de modificação, as nanopartículas de sílica já secas foram dispersas em 50 mL de tolueno em um balão de reação, seguido da adição do agente modificador (APTMS ou HDTMS) com ajuda de uma seringa. A mistura foi submetida a uma reação em refluxo a 150°C em um banho de glicerina durante 24 h, sob agitação

magnética. A dispersão final das nanopartículas modificadas foi centrifugada a 5000 rpm (3050 g) em uma centrífuga NT812 (Nova Técnica) por 5 min para acelerar a separação de fases. O tolueno residual da síntese foi decantado, permanecendo a sílica no fundo do tubo de centrífuga (precipitado). Seguidamente, foram realizadas várias lavagens com tolueno, etanol e água (nessa ordem) mediante ciclos de centrifugação e decantação. Por último, as amostras sólidas de nanopartículas foram secadas durante 24 h a 150°C. Para a obtenção das nanopartículas contendo os dois organossilanos, foi realizada primeiramente a modificação com HDTMS até obter as nanopartículas modificadas, e as mesmas foram usadas como material de partida para a modificação com APTMS. O procedimento geral de modificação da superfície das nanopartículas de sílica com os agentes sililantes é mostrado na figura 17, e as reações químicas correspondentes aparecem na figura 18.

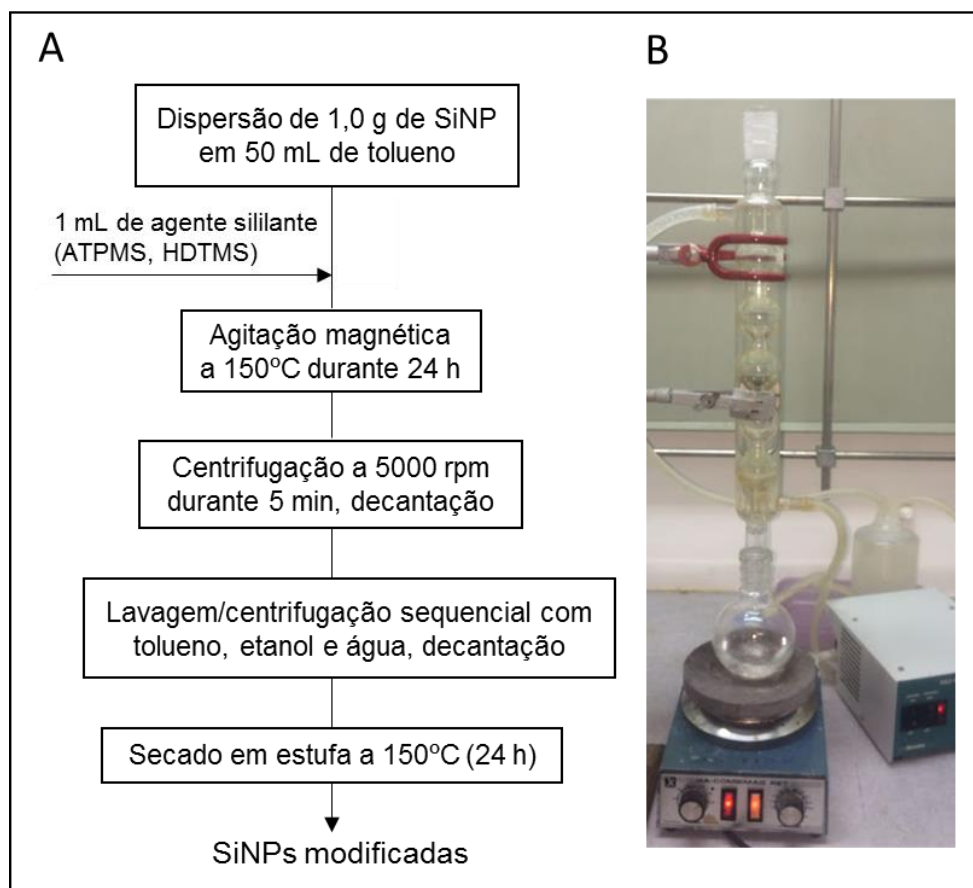


Figura 17 . Esquema do procedimento de modificação das nanopartículas de sílica com agentes sililantes (A), montagem básica utilizada para a reação de modificação das nanopartículas de sílica (B)

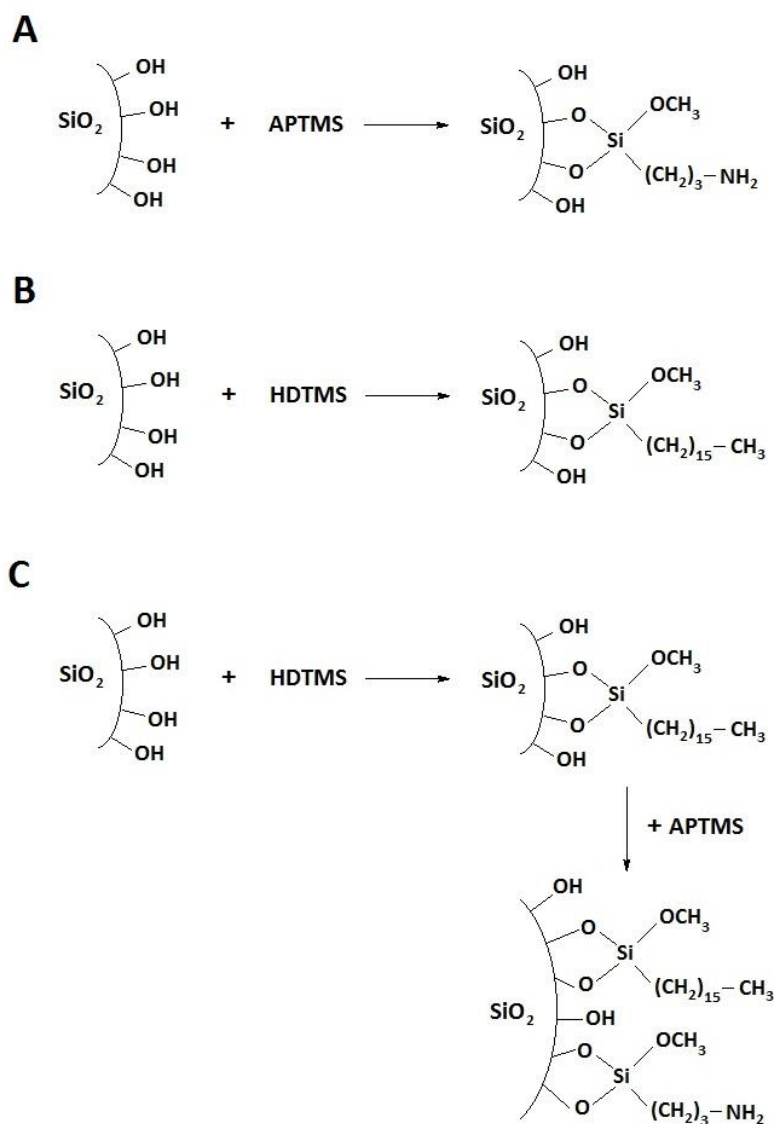


Figura 18. Esquemas de reação para a obtenção das nanopartículas de sílica modificadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano (A, SiNP-NH₂), hexadeciltrimetoxissilano (B, SiNP-C16) e hexadeciltrimetoxissilano e 3-aminopropiltrimetoxissilano (C, SiNP-C16,NH₂)

3.3.

Caracterização das nanopartículas modificadas

3.3.1.

Detecção de grupos funcionais contendo grupos aminos

A ninidrina (2,2-diidroxi-hidrindeno-1,3-diona) é comumente utilizada para a detecção de amins primárias, particularmente de aminoácidos. Ao reagir com os grupos amino livres, uma cor azul escura ou roxa, conhecida como

púrpura de Ruhemann, é produzida (Fig. 19). Essa reação foi utilizada neste trabalho para avaliar qualitativamente a presença de grupos amino nas nanopartículas de sílica modificadas.

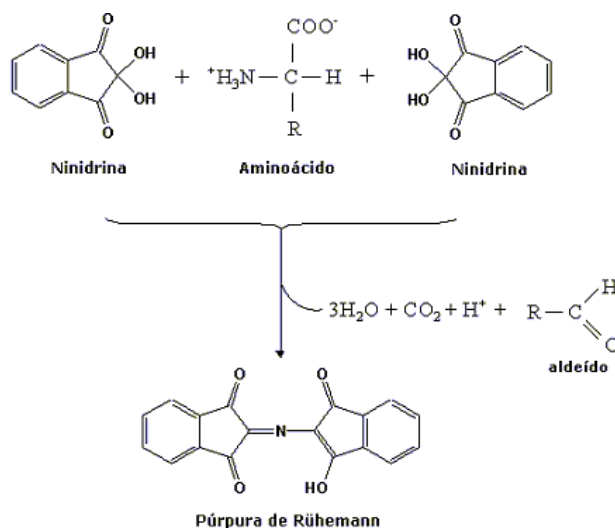


Figura 19. Esquema geral de reação da ninidrina com o grupo amino primário de um aminoácido (COX; LEHNINGER, 2002)

O procedimento consistiu em pingar uma gota da solução de ninidrina (1% em etanol) sobre uma pequena amostra de nanopartículas sólidas. A aparição de uma coloração púrpura na amostra representa um resultado positivo para a identificação do grupo amino primário.

3.3.2. Detecção de grupos funcionais contendo carbono orgânico

O ácido sulfúrico concentrado é um poderoso desidratante, removendo água de outros compostos, incluindo açúcar e outros carboidratos e produzindo carbono, calor e vapor (Fig. 20).

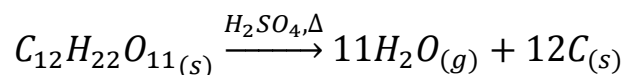


Figura 20. Esquema geral da reação do ácido sulfúrico para a detecção de matéria orgânica (carboidratos)

Este teste qualitativo consistiu em reagir 10 mg do material com 0,5 mL de H_2SO_4 a $60^\circ C$. A aparição de uma cor preta produto da oxidação completa

da matéria orgânica presente representa um resultado positivo da presença de material orgânico, neste caso grupos hidrocarboneto, nas amostras obtidas a partir da modificação das SiNPs.

3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas das nanopartículas de sílica foram realizadas em um aparelho TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio, sendo a massa de amostra de 20 mg, em um cadinho a uma faixa de temperatura de 25°C a 700°C. O gás utilizado foi nitrogênio, na vazão de 30 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Os dados coletados, a partir das curvas termogravimétricas, permitiram seguir as perdas de massa ocorridas nas sílicas sem e modificadas, bem como as faixas de temperatura onde essas perdas aconteceram.

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR. Cada espectro final foi o resultado de 30 acumulações mediante a técnica de refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR), coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.5. Análise Elementar (CHN)

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador elementar Flash EA 1112 Thermo Electron Co. As análises foram feitas em duplicata, para massas entre 1-2 mg, e usando-se como material de referência a metionina.

Para os cálculos das quantidades de grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas (N_f) foi usada a seguinte fórmula (VISINTIN et al., 2005):

$$N_f = \frac{P_i}{M_i \times 100 \times N_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, P_i é a porcentagem do elemento (C, H ou N), M_i é a sua massa atômica e N_i é o número de átomos do elemento presente no grupo funcional incorporado na superfície das nanopartículas de sílica. Para o cálculo dos grupos funcionais na nanopartícula contendo tanto o hexadecil como o tripropilamina (SiNP-C16,NH2), foi assumida uma funcionalização inicial do primeiro grupo com resultado igual do que para a SiNP-C16, e para o segundo grupo funcional (baseado em C), foi subtraído o valor obtido para a SiNP-NH2.

A densidade de recobrimento da superfície das nanopartículas foi estimada usando a equação de Berendsen (JACKOWSKA; BOCIAN; BUSZEWSKI, 2012):

$$\alpha = \frac{P_i \times 10^6}{1200N_i - P_C(M_L - N_R)} \times \frac{1}{S_{BET}} \quad (Eq. 6)$$

onde α representa a densidade de recobrimento em $\mu\text{mol m}^{-2}$, M_L é a massa do grupo funcional, S_{BET} é a área superficial específica das nanopartículas sem modificar ($175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e N_R é o número de grupos reativos da molécula do alcoxissilano (no caso do APTMS e HDTMS o valor é 3).

3.3.6.

Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no Estado Sólido

A técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foi também usada para confirmar a presença dos agentes sililantes ancorados na superfície da nanopartículas de sílica, em particular para identificar as ligações químicas formadas por reação dos grupos funcionais com os grupos silanóis da superfície da nanopartículas de sílica. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos usando um espectrômetro de RMN Bruker 400 MHz, utilizando a técnica de polarização cruzada e rotação de ângulo mágico CP-MAS. As análises foram realizadas empregando uma frequência de 75,47 MHz para carbono e 59,63 MHz para silício.

Para a identificação das espécies presentes na superfície da sílica é usada a terminologia Q^n e T^n , onde Q^n fornece informações sobre a natureza dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica e T^n indica o número de espécies que formam ligações com a sílica por reações entre organossilanos e

silanóis, ou entre organossilanos. O termo sobrescrito n nas espécies Q indica a quantidade de grupos siloxanos ligados ao átomo de silício na sílica, enquanto nas espécies T indica o número de ligações de siloxanos formadas após a reação com alcoxissilanos.

Na figura 21 estão apresentados os tipos de espécies Q e T que podem estar presentes na superfície das nanopartículas de sílica sem modificar (Q) e modificadas com organossilanos (Q e T).

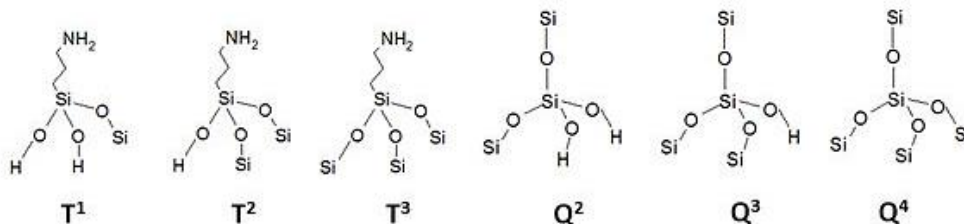


Figura 21 . Grupos silanóis e siloxanos presente na superfície da sílica, identificados com as letras Q e T (SEN; BRUCE, 2012)

3.3.7.

Determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas em dispersões aquosas

As dispersões aquosas de nanopartículas de sílica (antes e depois da modificação) foram analisadas em um sistema Zetasizer Nano ZS fabricado pela Malvern, à temperatura ambiente (23°C). As amostras foram preparadas usando água Milli-Q em todas as etapas, e previamente sonicadas por 1 min a uma amplitude de 70%, usando uma sonda de ultrassom.

3.3.8.

Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica das emulsões foram realizadas em um aparelho Microscópio Nikon Eclipse LV100NPOL com uma ampliação de 50X, localizado no Laboratório de Reologia da PUC-Rio. As primeiras imagens foram realizadas 24 h depois que as emulsões foram preparadas e as segundas imagens após um ciclo de centrifugação de 20 min a 5000 rpm.

Para obter imagens de melhor qualidade, as emulsões foram diluídas na matriz da fase externa (óleo e surfactante) em uma proporção de 20:1. As medidas foram realizadas usando como suporte uma placa Petri de plástico

com polaridade oposta à fase interna da emulsão (água), para evitar a possibilidade de adesão da fase interna à superfície.

3.3.9.

Avaliação do grau de hidrofobicidade das nanopartículas modificadas

A caracterização das nanopartículas de sílica em termos de suas propriedades em interfaces, tais como a molhabilidade, é muito importante para a compreensão do seu comportamento em fenômenos e processos baseados em interações nas interfaces, tais como as dispersões bifásicas.

Neste trabalho utilizamos uma adaptação do método de flotação de filmes para partículas sólidas (FUERSTENAU; WILLIAMS, 1987), para estimar a energia de superfície das nanopartículas, assim como o ângulo de contato e a tensão superficial crítica de molhabilidade. O método é baseado na flotação de partículas usando uma série de misturas água/metanol de diferentes composições.

A tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c , *critical wetting surface tension*) de um sólido é um parâmetro importante que pode ser usado como um índice da molhabilidade do mesmo em uma interface líquida. Como definido por Zisman (ZISMAN, 1964), γ_c é a tensão superficial de um líquido que justamente forma um ângulo de contato zero com o sólido. Para partículas hidrofóbicas, pode ser considerada como a tensão superficial do líquido a partir da qual a partícula apenas afunda no líquido. O ângulo de contato dessas partículas que afundam para uma dada tensão superficial é essencialmente zero, pois o efeito do tamanho da partícula e da densidade é desprezível na faixa prática de trabalho (FUERSTENAU; DIAO; HANSON, 1990).

A partir da equação de estado de Neumann-Good (NEUMANN; GOOD, 1972):

$$\gamma_{SL} = \frac{(\gamma_{SV}^{1/2} - \gamma_{LV}^{1/2})^2}{1 - 0,015(\gamma_{SV}\gamma_{LV})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as energias interfaciais nas interfaces sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, respectivamente. Substituindo esta relação na equação de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Eq. 8})$$

dá como resultado:

$$\cos \theta = \frac{(0,015\gamma_{SV} - 2,00)(\gamma_{SV}\gamma_{LV})^{1/2} + \gamma_{LV}}{\gamma_{LV}(0,015(\gamma_{SV}\gamma_{LV})^{1/2} - 1)} \quad (\text{Eq. 9})$$

O ângulo de contato (θ) de uma partícula para um líquido de uma dada tensão superficial pode ser calculado usando os valores de γ_C medidos nos experimentos de flotação de filmes, e assumindo γ_C como equivalente a γ_{SV} (NEUMANN; GOOD, 1972) (EICK; GOOD; NEUMANN, 1975).

Foram preparadas misturas metanol/água em diferentes frações molares de metanol (X_{MeOH}), para volumes totais de 100 mL. O experimento consistiu em colocar quantidades equivalentes de nanopartículas de sílica na superfície de cada mistura líquida. A tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_C) foi determinada naquelas misturas onde as NPs afundaram, usando um tensiômetro Kruss, pelo método de DuNuoy (anel). Para determinar os valores de γ_C com a maior precisão possível, a faixa de X_{MeOH} foi variada de forma tal que abrangesse os valores mais próximos da mistura na qual as nanopartículas afundaram.

3.4. Procedimento para a formação das espumas líquidas (Método de Bikerman)

As nanopartículas de sílica obtidas foram avaliadas quanto ao seu desempenho na formação de espumas líquidas (base à água) e a sua estabilidade no tempo. A formulação das espumas foi feita dispersando 0,01% m/v das nanopartículas em soluções aquosas de um surfactante catiônico (CTAB) em concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde à CMC do surfactante. A dispersão das nanopartículas de sílica foi realizada utilizando um banho ultrassom, durante 20 min.

Para a formação das espumas utilizou-se o método dinâmico de Bikerman, onde a formação da espuma é dada por borbulhamento de um gás a um fluxo constante, em um cilindro contendo 150 mL da solução formadora de espuma (Fig. 22). Neste método o tamanho das bolhas e a velocidade de geração podem ser controlados. O gás utilizado foi nitrogênio; a vazão foi controlada a $9,5 \text{ L min}^{-1}$, a uma pressão de saída de 20 psi durante 10 s.

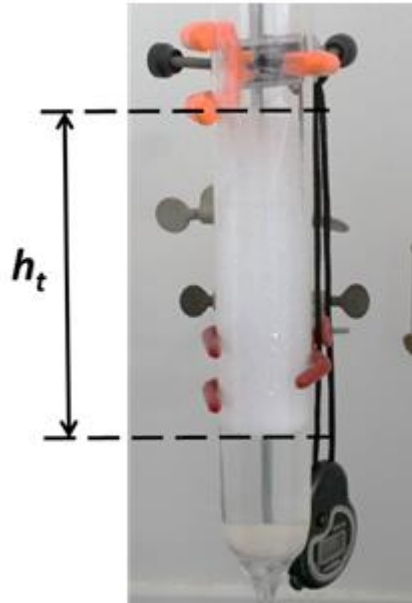


Figura 22 . Equipamento utilizado para a obtenção de espumas pelo método de Bikerman

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 em intervalos de tempo de 5 min, até um máximo de 30 min (h_t). A estabilidade das formulações (R_i), como medida da persistência da coluna de espuma, foi calculada a partir da equação 11. As medidas foram realizadas em condições estáticas e o resultado foi a média de três repetições.

$$R_i = \frac{h_i}{h_0} \times 100\% \quad (\text{Eq. 10})$$

As dispersões foram preparadas à concentração micelar crítica (CMC) do surfactante e contendo 0,01% m/v das nanopartículas de sílica, previamente dispersas mediante banho ultrassom durante 20 min.

3.5. Procedimento para a preparação das emulsões

As emulsões foram preparadas utilizando óleo mineral como fase contínua e água destilada como fase dispersa, em proporção 80/20 (v/v). A formação e a estabilidade das emulsões foram avaliadas quanto às variáveis de composição, ou seja, variando a concentração do emulsificante (1-5% p/v),

o HLB da formulação, o teor de nanopartículas (0,005-0,05% p/v) e o tipo de nanopartículas (funcionalização).

Como emulsificante, foi usada uma mistura de Span®80 e Tween®80, em diferentes proporções, para atingir os valores de HLB desejados. O Span®80 foi dissolvido no óleo e o Tween®80 na água, de acordo com as suas solubilidades em cada líquido, com 24 h de antecedência à formulação das emulsões. As nanopartículas foram dispersas na fase aquosa, mediante banho de ultrassom, durante 20 min.

A formulação da emulsão foi realizada por mistura manual, com agitação vigorosa, com o intuito de utilizar um método de baixo cisalhamento fácil de escalar para maiores volumes. Adicionalmente, este método permite diferenciar melhor a ação estabilizante das NPs, embora seja necessário o uso de um agente emulsificante (surfactante) para produzir a emulsão.

Inicialmente, foi adicionada a metade do volume da fase aquosa (contendo o Tween®80 e as NPs dispersas) à fase oleosa (contendo o Span®80) e se realizou a mistura por agitação (1 min). Em seguida, foi adicionado o volume restante da fase oleosa, e novamente é realizada a agitação manual durante 1 min. As emulsões recém-preparadas foram caracterizadas pelo “teste da gota” (miscibilidade) para determinar o tipo de emulsão. Este teste consiste em colocar uma gota da emulsão sobre uma placa que contem óleo ou água. Observando visualmente em qual meio a gota é solubilizada (no qual é solúvel a fase contínua da emulsão), é possível determinar o tipo de emulsão (A/O ou O/A). A estabilidade no tempo das emulsões foi determinada de forma visual (ausência de floculação ou coalescência), tanto mediante testes de bancada (à temperatura ambiente) como mediante testes acelerados usando centrifugação das amostras.

3.5.1. Determinação do HLB ótimo

Diferentes combinações dos surfactantes não iônicos foram utilizadas para determinar o HLB ótimo para a formação das emulsões. Para emulsões do tipo A/O, o HLB recomendado deve se encontrar na faixa entre 4 e 6, o que corresponde com emulsificantes predominantemente hidrofóbicos (maior interação com a fase óleo) (GRIFFIN, 1949). Portanto, as misturas emulsificantes usadas neste trabalho continha maiores quantidades de Span®80 (HLB 4,3) e menores de Tween®80 (HLB 15). As combinações

testadas foram calculadas mediante a utilização da equação 12 (GRIFFIN, WILLIAM C.; GRIFFIN, 1954).

$$HLB_{mis} = \frac{(HLB_{SP80} \times \%SP80) + (HLB_{TW80} \times \%TW80)}{100} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde HLB_{mis} é o HLB calculado para a mistura de surfactantes, HLB_{SP80} e HLB_{TW80} são os valores tabelados de HLB para os surfactantes individuais, e $\%SP80$ e $\%TW80$ são os teores de surfactante utilizados para a preparação da emulsão. Na tabela 3 são mostradas as porcentagens de emulsificante calculadas para obter os HLB requeridos.

Tabela 3. Porcentuais de emulsificantes utilizados para atingir valores de HLB entre 4 e 7

HLB	Span®80 (%)	Tween®80 (%)
4,5	4,9	0,1
5	4,7	0,3
6	4,2	0,8
7	3,75	0,25

4. Resultados e Discussão

As nanopartículas de sílica modificadas com grupos 3-aminopropil (NH₂) e hexadecil (C16) foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas para confirmar a presença destes grupos na superfície das nanopartículas, assim como para estimar o grau de funcionalização (modificação) das mesmas. Em seguida, foram determinadas as dimensões das nanopartículas em dispersões aquosas e as características hidrofílicas-hidrofóbicas relevantes para o comportamento interfacial. Por último, foi realizada uma avaliação da capacidade destas partículas para estabilizar dispersões bifásicas (espumas e emulsões), em particular a influência da modificação superficial e a possível sinergia com surfactantes de variada natureza.

4.1. Caracterização das nanopartículas de sílica híbridas

4.1.1. Teste da Ninidrina

Os resultados deste teste qualitativo inicial confirmaram a presença de grupos amino primários nas nanopartículas modificadas com o reagente APTMS (Fig. 23). Após reação da solução de ninidrina com as nanopartículas de sílica modificadas é possível visualizar a cor roxa escura nas amostras C (SiNP-NH₂) e D (SiNP-C16,NH₂), enquanto as amostras A (SiNP) e B (SiNP-C16) não apresentaram mudanças na cor. É importante ressaltar a ausência de cor amarela, indicando que não há formação de grupos amino secundários na reação de modificação da superfície da sílica.

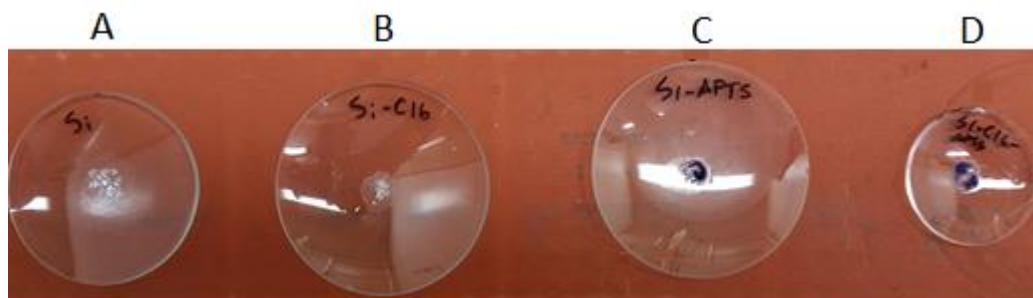


Figura 23. Resultado da identificação de grupos amino primários nas nanopartículas de sílica por reação com ninidrina. A: SiNP, B: SiNP-C16, C: SiNP-NH₂ e D: SiNP-C16,NH₂

4.1.2. Determinação de matéria orgânica

Este teste foi utilizado para a identificação de grupos contendo hidrocarbonetos, como evidência da incorporação dos grupos funcionais 3-aminopropil e hexadecil à superfície das nanopartículas. Depois da adição de ácido sulfúrico concentrado e aquecimento por 10 min, foi possível observar uma cor negra nas amostras das nanopartículas modificadas, sem mudança de cor no caso das SiNP sem modificar (Fig. 24). Este resultado complementa àquele obtido com ninidrina, mas também permite diferenciar a presença de grupos C16 e 3-aminopropil, pois a intensidade da cor negra é maior naquelas nanopartículas contendo cadeia de hidrocarboneto mais longa (C16).

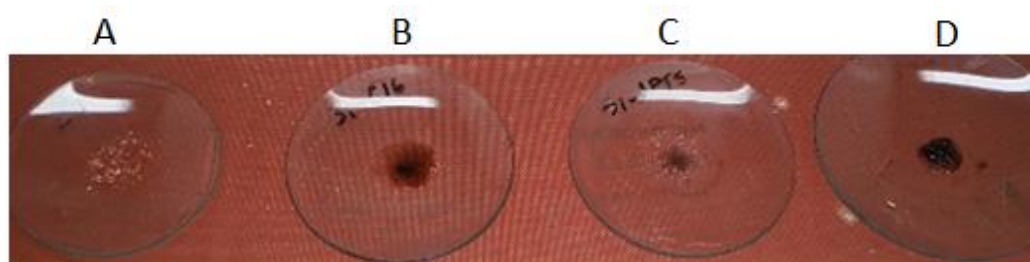


Figura 24. Resultado da identificação de matéria orgânica nas nanopartículas de sílica por reação com ácido sulfúrico. A: SiNP, B: SiNP-C16, C: SiNP-NH₂ e D: SiNP-C16,NH₂

4.1.3. Termogravimetria

As nanopartículas de sílica foram submetidas à análise térmica, como uma medida qualitativa das modificações químicas na superfície (Fig. 25). As curvas

termogravimétricas mostram que ocorre uma perda de água em todas as amostras a partir de 50 °C, devido à água adsorvida nas amostras das nanopartículas de sílica. A temperaturas maiores, é observado o início da degradação térmica típica de grupos funcionais com cadeias alquílicas (>330°C, (GARCÍA et al., 2007)), a qual ocorre aproximadamente na mesma faixa de temperatura para todas as amostras de nanopartículas modificadas.

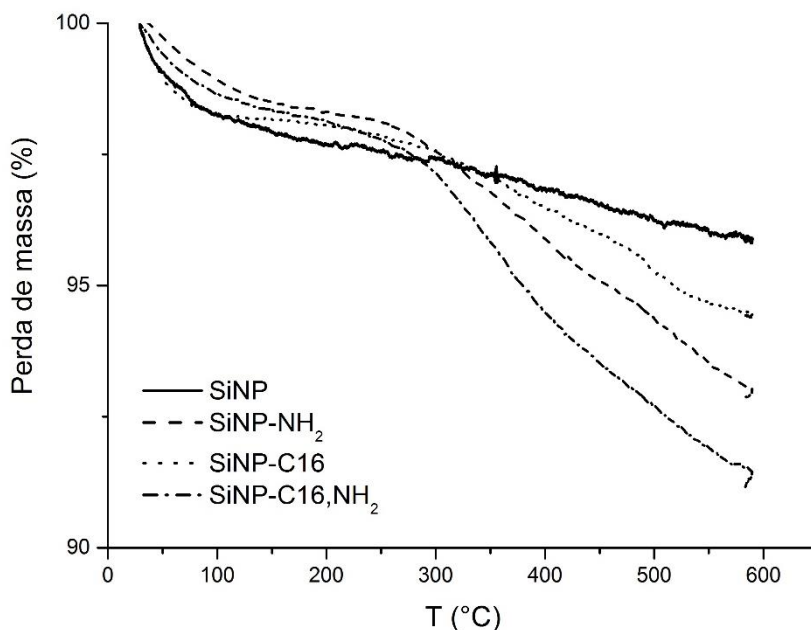


Figura 25. Termogramas das nanopartículas de sílica.

Embora um estimado da massa incorporada na sílica possa ser realizada usando TGA, a mesma pode conter erros devido à condensação dos silanóis da superfície da sílica, a qual é detectada acima de 200 °C na curva da sílica sem modificar (Fig. 25, linha sólida). No entanto, é possível notar que a perda de massa a altas temperaturas é significativamente maior para as nanopartículas modificadas, assim como que a faixa de temperatura se estende a valores maiores nestas amostras (Tabela 4). As maiores perdas correspondem às NPs contendo grupos amino, concordando com o maior rendimento típico da reação com APTMS(VANSANT; VOORT; VRANCKEN, 1995) . Por outro lado, é importante observar que a degradação térmica ocorre até temperaturas perto de 500 °C naquelas nanopartículas contendo grupos alquílicos C16, confirmando a presença de cadeias maiores de hidrocarboneto (maior temperatura de degradação).

Tabela 4 . Perda de massa na análise térmica das nanopartículas de sílica.

Nanopartículas	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
SiNP	50-120 / 161-280	2,3 / 1,5
SiNP-NH ₂	50-150 / 280-410	2,1 / 5,6
SiNP-C16	50-130 / 300-500	2 / 4
SiNP-C16,NH ₂	50-130 / 280-500	2 / 6,5

4.1.4.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho de todas as nanopartículas de sílica apresentam uma banda larga na faixa 3730-3400 cm^{-1} , característica das frequências de estiramento O-H da água (adsorvida na sílica) e dos grupos silanóis da superfície da sílica (Fig. 26, Tabela 5). É interessante observar também a presença de uma banda fina em 3747 cm^{-1} no espectro da SiNP, que corresponde com os grupos silanóis livres, a qual mostra uma diminuição significativa nos espectros das nanopartículas modificadas. Esta diminuição de intensidade, mais intensa nas nanopartículas contendo grupos amino (Fig. 26B e D), é uma evidência da ocorrência da reação de silanização, onde os grupos OH livres da superfície da sílica reagem com os reagentes sililantes, formando ligações Si-O-Si. Este resultado concorda com aqueles obtidos pela termogravimetria, onde o grau de substituição é maior nas nanopartículas contendo grupos amino.

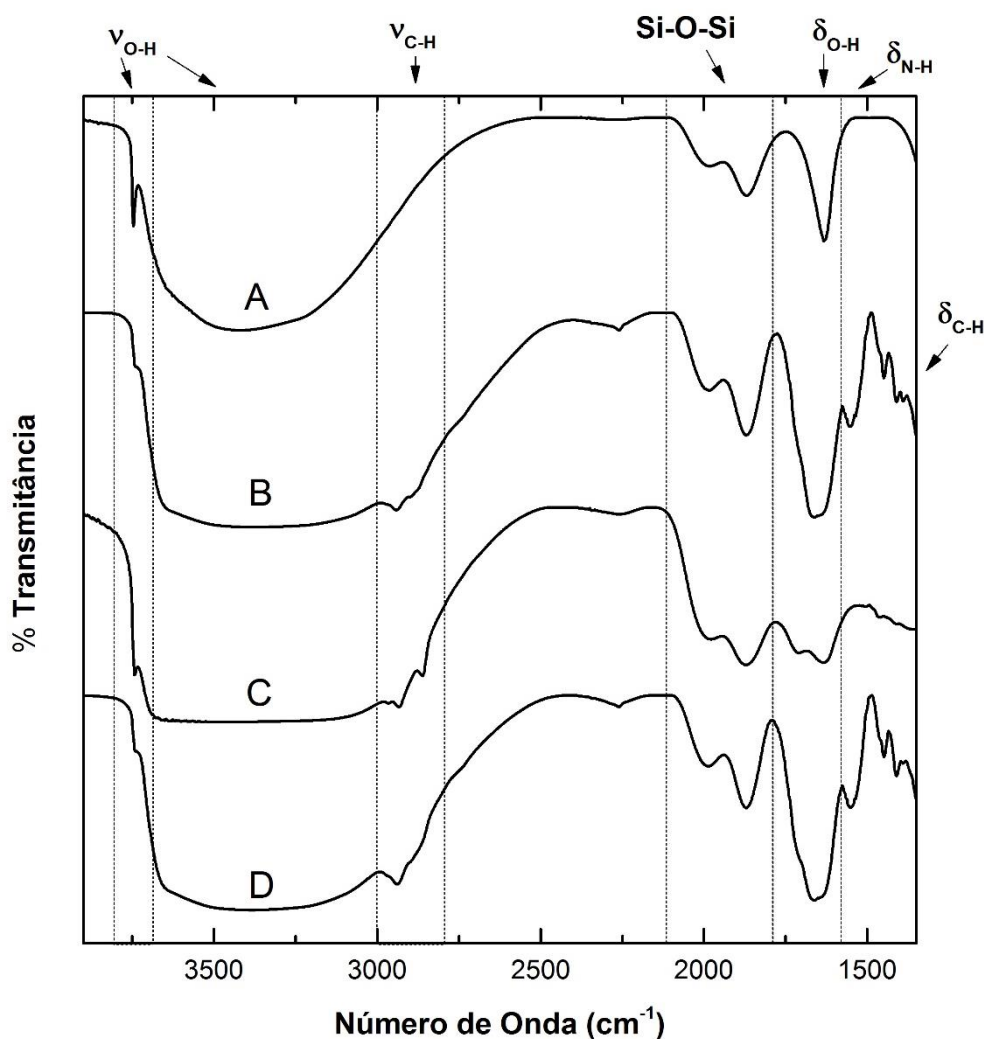


Figura 26. Espectros na região do infravermelho das nanopartículas de sílica. SiNP (A), SiNP-NH₂ (B), SiNP-C16 (C), SiNP-C16,NH₂ (D)

Além disso, é possível observar nos espectros a aparição de pequenas bandas características na região inferior a 3000 cm^{-1} , que podem ser assignadas aos estiramentos simétrico e assimétrico C-H. A presença destas bandas confirmam também a modificação com da sílica com alcóxsilanos, enquanto as bandas mais proeminentes neste caso são aquelas correspondentes às nanopartículas modificadas com grupos C16 (cadeia maior, maior número de grupos alquilo).

Os espectros correspondentes às nanopartículas modificadas com APTMS (Fig. 26B e D) mostram uma banda em 1550 cm^{-1} , atribuída às vibrações de dobramento N-H, confirmando a presença do grupo funcional amino. Esta banda não aparece nos espectros das SiNP e com modificação com grupos C16 apenas. Finalmente, nos espectros das nanopartículas modificadas são observadas também pequenas bandas correspondentes a

vibrações C-H de grupos CH₃ que evidenciam a presença de grupos OCH₃ sem condensar, assim como a vibrações de grupos Si-CH₂, presentes nas cadeias enxertadas.

Outras bandas características do material de partida, tais como os sobretons (*overtone*) correspondentes às vibrações do esqueleto da sílica (Si-O-Si), são observadas em todas as amostras, na região de 2000-1870 cm⁻¹. Também aparece uma banda ao redor de 1630 cm⁻¹, que corresponde à vibração de deformação O-H das moléculas de água fisicamente adsorvidas na sílica, e uma banda muito larga na região de 1300-1000 cm⁻¹, típica das vibrações de estiramento Si-O e Si-O-Si, a qual é característica do esqueleto inorgânico da sílica.

A região de números de onda menores de ~1300 cm⁻¹ não é mostrada nos espectros da figura 26, para facilitar a identificação das vibrações características dos grupos funcionais enxertados na superfície da sílica.

Tabela 5 . Bandas características na região de infravermelho

Nanopartículas	Número de onda (cm ⁻¹)						
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	Si-O-Si (<i>overtone</i>)	$\delta_{\text{O-H}}$	$\delta_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{C-H}}$
SiNP	3747		-	1983, 1869	1632	-	-
SiNP-NH2	3743		2942(s), 2986(as)	1984, 1870	1650	1551	1412 (Si-CH ₂) 1449 (CH ₃)
SiNP-C16	3743	3730- 3400	2966, 2933, 2861	1979, 1870	1637	-	1461 (CH ₂)
SiNP-C16,NH2	3739		2939	1981, 1869	1643	1550	1413 (Si-CH ₂) 1449 (CH ₃)

v: estiramento (*stretching*), δ : dobramento ou deformação angular (*bending*)

4.1.5. Análise elementar

Visando estimar de forma quantitativa o grau de funcionalização superficial das nanopartículas modificadas, foram realizadas análises da composição elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Para os cálculos, considerou-se que todo o nitrogênio e o carbono presentes nas amostras de nanopartículas são devido à presença dos modificadores enxertados após reação com os grupos silanóis. Os resultados da análise elementar (porcentagem de cada elemento) foram usados para estimar as quantidades de grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas (N_f), usando a formula da equação 6 (Secção 3.3.5). Para o cálculo dos grupos funcionais na partícula contendo tanto o hexadecil como o 3-aminopropil, foi assumido uma funcionalização inicial do primeiro de igual resultado do que para a SiNP-C16, e para o segundo grupo funcional (baseado em C), foi subtraído o valor obtido para a SiNP-NH2 (Tabela 6).

Tabela 6 . Análise elementar das nanopartículas de sílica (pela técnica CHN) e resultados do cálculo de grupos funcionais baseados no C e no N (N_f).

Nanopartículas	%C	%N	%H	N_f (C) (mmol g ⁻¹)	N_f (N) (mmol g ⁻¹)
SiNP	0,7*	< 0,3	0,4	-	-
SiNP-NH2	3,5	1,0	0,8	0,73	0,72
SiNP-C16	1,5	< 0,3	0,5	0,073	-
SiNP-C16,NH2	3,8	0,7	0,7	0,073 (C16) 0,48 (NH2)	0,5 (NH2)

*o valor obtido para %C nesta amostra foi atribuído a impurezas presentes no equipamento devido ao seu uso rotineiro para análise de petróleo.

Os resultados obtidos evidenciam a modificação das nanopartículas com os grupos funcionais específicos usados na reação de modificação, confirmando os resultados das outras técnicas enquanto a uma maior modificação da superfície nas amostras contendo o grupo amino (APTMS). Em geral, o grau de funcionalização da superfície das nanopartículas de sílica, realizando a reação sob condições idênticas, segue a ordem SiNP-NH2 > SiNP-C16,NH2 > SiNP-C16.

Adicionalmente, foi possível calcular a densidade de recobrimento (α) da superfície das nanopartículas usando a equação de Berendsen (Secção 3.3.5). A tabela 9 mostram os valores de α obtidos para as diferentes nanopartículas

de sílica modificadas. Os valores de densidade de recobrimento foram usados para estimar o grau de modificação superficial das nanopartículas, usando o valor teórico máximo de recobrimento de $8,3 \mu\text{mol m}^{-2}$, baseado no número de grupos silanóis livres médio na superfície da sílica [ZHURAVLEV, 2000]. Este valor máximo é muito difícil de alcançar na prática devido a impedimentos estéricos durante o processo de funcionalização.

Tabela 7. Índice de funcionalização das nanopartículas com 3-aminopropiltrimetoxissilano e hexadeciltrimetoxissilano

Nanopartículas	α ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	Grau de modificação superficial (%)
SiNP-NH2	3,04	36,6
SiNP-NH2*	4,0	48,5
SiNP-C16	0,38	4,6
SiNP-C16,NH2	2,21	26,6

* (PATRICIO SILVA LEONARDO, 2012)

4.1.6. Ressonância magnética nuclear no estado sólido

A técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foi também usada para confirmar a presença dos agentes sililantes ancorados na superfície da nanopartículas de sílica, em particular para identificar as ligações químicas formadas por reação dos grupos funcionais com os grupos silanóis da superfície da nanopartículas de sílica. Em específico, foram analisados apenas os espectros das nanopartículas de sílica modificadas com o grupo 3-aminopropil e aquelas modificadas duplamente com os dois agentes sililantes (Figs. 27 e 28).

Nos espectros de RMN- ^{29}Si , é possível observar um pequeno sinal em torno de -90 ppm, correspondente aos grupos silanóis geminais (Q^2) da superfície da sílica, assim como sinais bem intensos dos grupos silanóis isolados em -100 ppm (Q^3). Ambos sinais são de menor intensidade no espectro das SiNP-NH2 (Fig. 27A) do que no espectro das SiNP-C16,NH2 (Fig. 27B), confirmando um maior grau de modificação (reação com os grupos silanóis da superfície). Por outro lado, o sinal correspondente aos grupos siloxanos (Q^4) aparece em -110 ppm.

Também é possível observar sinais devido à interação dos grupos funcionais dos alcoxilanos, em torno a -45 ppm (T^1), -55 ppm (T^2) e -66 ppm (T^3). Estes sinais indicam a existência de diferentes tipos de ligações entre os organossilanos e a superfície das nanopartículas de sílica.

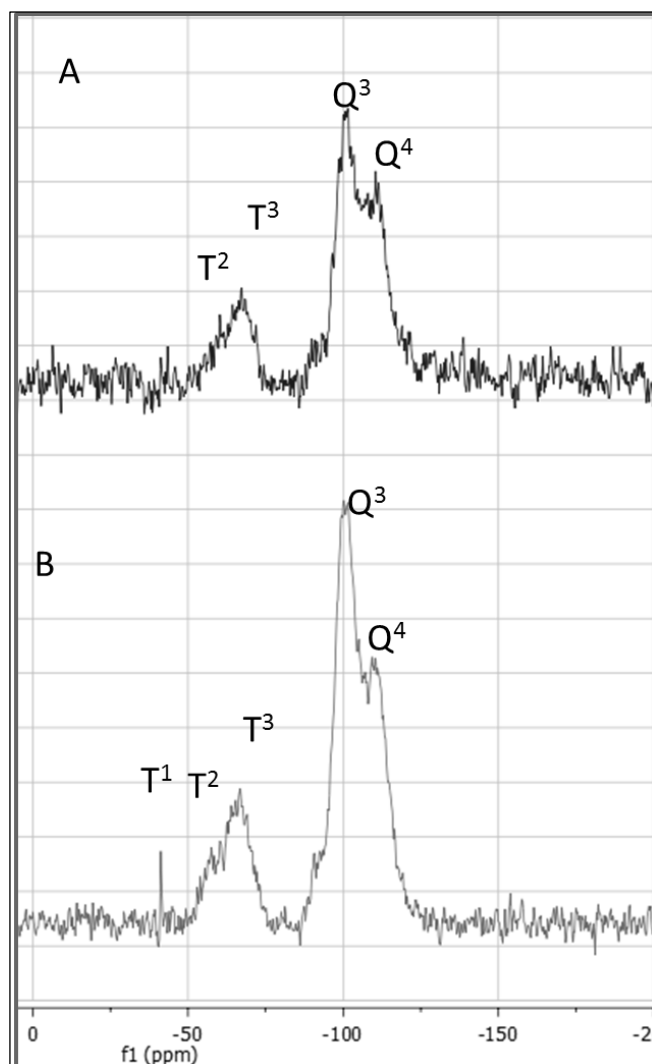


Figura 27 . Espectros de RMN- ^{29}Si das nanopartículas de sílica modificada com APTMS (A, SiNP-NH $_2$) e duplamente modificada com C16 e APTMS (B, SiNP-C16,NH $_2$)

Os espectros de RMN- ^{13}C mostram quatro deslocamentos químicos que correspondem aos quatro carbonos com ambientes químicos diferentes no grupo 3-aminopropil (Fig. 28A). O carbono mais blindado (Si-CH $_2$), aquele ligado covalentemente ao silício, aparece em 5 ppm, enquanto em 18 ppm aparece o sinal correspondente ao carbono interno do grupo propil (Si-CH $_2$ -CH $_2$). O sinal menos intenso (35 ppm) corresponde ao carbono que possui uma ligação covalente com o nitrogênio (CH $_2$ -NH $_2$) e, por último, aparece o

ambiente químico no hexadecil (carbonos A, B, C). Adicionalmente, aparece um sinal adicional em torno a 25 ppm (carbonos D), que pode ser assignado aos carbonos dos grupos CH₂ da cadeia hidrocarbonada do grupo hexadecil. Este sinal não aparece no espectro das SiNP-NH₂ (Fig. 28A), confirmando a dupla modificação das nanopartículas pelo procedimento utilizado.

4.1.7.

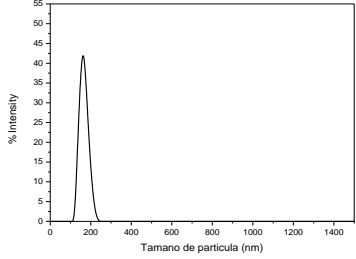
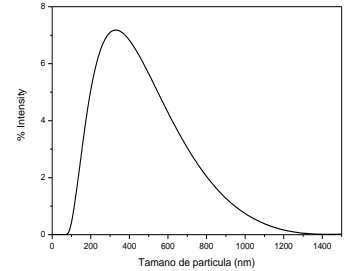
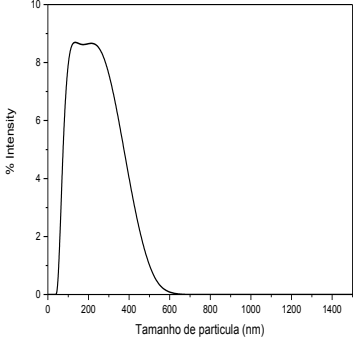
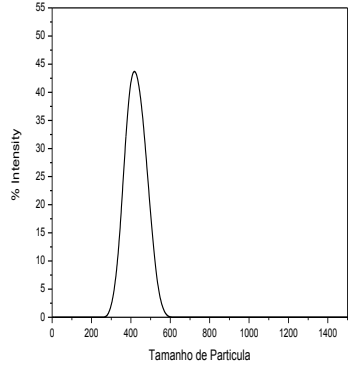
Diâmetro hidrodinâmico de sílica dispersas em água

Uma vez confirmadas as modificações químicas realizadas na superfície das nanopartículas de sílica, foi avaliado o tamanho dos agregados nas dispersões aquosas mediante a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS). O aumento na hidrofobicidade das nanopartículas modificadas foi constatado desde o início do experimento pela dificuldade para obter dispersões de trabalho apropriadas para realizar as medidas hidrodinâmicas.

Os resultados de DLS mostraram que o menor diâmetro corresponde às SiNP sem modificação superficial, possivelmente devido à ionização em água dos grupos hidroxila da superfície (característica de ácido fraco) os quais conferem uma carga superficial que estabiliza os agregados em solução (Tabela 8). Já as nanopartículas modificadas apresentam tamanhos de agregados maiores (300-400 nm), com uma alta polidispersidade.

Considerando a possibilidade das nanopartículas modificadas com o grupo 3-aminopropil apresentarem uma resposta diferente a mudanças de pH, foram realizados experimentos utilizando soluções tampão de pH 3 como meio dispersante. Os resultados obtidos nestas condições evidenciaram que ocorre um aumento da agregação (aglomeração) das nanopartículas de SiNP e SiNP-C16, devido à diminuição da dissociação dos grupos hidroxila e, portanto, da carga superficial. Este efeito é mais pronunciado no caso das nanopartículas modificadas com o grupo alquilo, pois a presença da cadeia longa de hidrocarboneto, ainda quando o grau de funcionalização é baixo (~4%), aumenta a interação entre as nanopartículas e são obtidos agregados na ordem de micrones.

Tabela 8. Raio hidrodinâmico (d_h) das nanopartículas de sílica híbridas em dispersão aquosa (sem ajuste de pH)

Nanopartícula	d_h (nm)	Histograma
SiNP	162 ± 16	
SiNP-NH2	371 ± 190	
SiNP-C16	260 ± 81 114 ± 32	
SiNP-C16,NH2	416 ± 39	

Por outro lado, em pH 3 é esperado que a protonação do grupo amino terminal ($-\text{NH}_3^+$) na superfície da sílica compense o efeito das hidroxilas na diminuição da carga superficial das nanopartículas. Como pode ser observado na tabela 9, o tamanho destas nanopartículas modificadas é menor do que nas dispersões em água (< 200 nm), melhorando também a polidispersidade da suspensão.

Estes resultados são relevantes e promissores para o uso destas nanopartículas em espumas e emulsões que requeiram uma maior resistência a pH ácidos, assim como no desenvolvimento de dispersões bifásicas com resposta a estímulo (ex. para liberação controlada).

Tabela 9. Raio hidrodinâmico (d_h) das nanopartículas de sílica híbridas em dispersão aquosa (pH = 3)

Nanopartícula	d_h (nm)	Histograma
SiNP	594 ± 315	
SiNP-NH2	195 ± 86	
SiNP-C16	2564 ± 321	
SiNP-C16,NH2	167 ± 18	

4.1.1.

Características hidrofílicas-hidrofóbicas das nanopartículas de sílica modificadas

A molhabilidade das nanopartículas sólidas é um fator de grande importância para a compreensão do comportamento ou desempenho das mesmas em dispersões bifásicas, devido à sua localização preferencial nas interfaces envolvidas.

Neste sentido, o ângulo de contato que caracteriza a posição destas partículas coloidais na interface pode favorecer/estabilizar um determinado tipo de dispersão. Por exemplo, é conhecido que partículas sólidas com ângulos de contato menores que 90° são consideradas de natureza predominantemente hidrofílicas, dando origem a emulsões O/A, enquanto partículas que apresentem ângulos de contato maiores que 90° são consideradas mais hidrofóbicas e favorecem emulsões A/O (TZOUMAKI et al., 2011).

Os resultados dos experimentos realizados pela técnica de flotação de filmes usando misturas de metanol/água mostraram que a modificação das nanopartículas de sílica por reação dos agentes sililantes com os grupos silanóis polares da superfície aumentou o caráter hidrofóbico das mesmas (Tabela 10). A tensão superficial crítica de molhabilidade foi usada como critério, sendo que as SiNP sem modificar foram as mais hidrofílicas, afundando em misturas contendo menor teor de metanol, enquanto as nanopartículas duplamente modificadas foram totalmente molháveis em misturas menos polares.

Tabela 10. Tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c) das nanopartículas de sílica híbridas

Nanopartícula	γ_c (mN m ⁻¹)	θ_c (água/ar)
SiNP	41,8	75,5°
SiNP-NH2	34,1	85,0°
SiNP-C16	33,9	85,2°
SiNP-C16,NH2	30,0	90,2°

Estes valores de tensão crítica foram utilizados também para calcular o ângulo de contato das nanopartículas, considerando a equação 10 (Seção

3.3.9) e o valor de tensão interfacial para a interface água/ar ($\gamma = 72,3 \text{ mN m}^{-1}$). Embora a maioria dos pesquisadores meçam este parâmetro diretamente, comprimindo as nanopartículas sobre um suporte sólido e medindo diretamente o ângulo do fluido (CUI; BINKS; CLINT, 2005), este método possui numerosas desvantagens. Em geral, a superfície não é homogênea e o fluido se desloca preferencialmente através dos poros formados, limitando a confiabilidade da medida (COSTANZO et al., 1995), e por isso neste trabalho foi utilizado um método indireto usando os resultados do experimento de flotação de filmes.

Nos valores calculados que aparecem na Tabela 10 pode ser observado que o ângulo de contato aumenta nas partículas modificadas, se aproximando de 90° , valor alcançado na nanopartícula com os dois grupos funcionais (SiNP-C16,NH₂). Como é possível deduzir da equação 3 (Seção 2.1.3, pag 27), a energia de dessorção por partícula está diretamente relacionada com o ângulo de contato, sendo esta energia maior quanto mais próximo de 90° , o que significa que mais energeticamente favorável será a adsorção na interface (BINKS; RODRIGUES, 2007)(BERNARD P. BINKS, 2007). Nesta situação, a partícula é igualmente “molhada” por ambos os fluidos, tendendo a se adsorver de maneira irreversível na região interfacial.

É interessante observar que os valores de θ_c calculados para as nanopartículas modificadas com apenas um grupo funcional são muito semelhantes, apesar de terem graus de modificação muito diferentes. Isto reforça o critério de que a natureza do grupo funcional, e não apenas o grau de recobrimento da superfície da nanopartículas, desempenha um papel fundamental nas propriedades físico-químicas interfaciais. Esse critério resulta ainda mais evidente no valor de θ_c obtido para a nanopartícula duplamente funcionalizada. Neste caso, foi possível alcançar o valor “ideal” para adsorção irreversível na interface, com molhabilidade máxima para ambos os fluidos. Este resultado permite não só melhorar a estabilidade da dispersão bifásica mediante o ajuste da hidrofobicidade da nanopartículas, mas também ampliar as possibilidades para sistemas que apresentem diferentes tipos de interações e resposta a estímulos externos.

4.2. Espumabilidade e Estabilidade

Os primeiros experimentos foram feitos para testar se as dispersões de nanopartículas sem e modificadas formaram espumas sem a presença de surfactantes.

Como era esperado a concentração de 0,01% m/v de nanopartículas sem e modificadas, não foi possível a formação de espuma, isto devido a que estas matérias não apresentam atividade interfacial.

Para avaliar o potencial das nanopartículas de sílica modificadas na estabilização de espumas líquidas foram realizados experimentos dinâmicos (borbulhamento de gás) onde a solução formadora de espuma consistiu de uma dispersão das nanopartículas em solução aquosa micelar de CTAB (1×10^{-3} mol L⁻¹). Foi escolhido um surfactante catiônico pois, embora não seja considerado um espumante de alto desempenho, as cargas positivas de suas cabeças devem interagir favoravelmente com a superfície negativa das nanopartículas de sílica.

Inicialmente, e a modo de comparação, foram realizados experimentos com soluções contendo apenas nanopartículas ou apenas surfactante. No primeiro caso, não foi observada a formação de espuma nas condições de vazão e tempo do experimento. Este resultado concorda com a literatura, onde métodos de maior energia (ex. Turrax) e maiores concentrações de nanopartículas foram necessários para conseguir a formação de espumas com nanopartículas de sílica (BINKS; HOROZOV, 2005).

A espumabilidade das dispersões de nanopartículas e surfactantes foi avaliada pela altura inicial da coluna de espuma (mantendo constante as condições de vazão e tempo de borbulhamento do gás). As dispersões dos dois tipos de nanopartículas modificadas com C16 mostraram um desempenho comparável àquele do surfactante, enquanto o resultado com as SiNP e SiNP-NH₂ foi menor (Fig. 29).

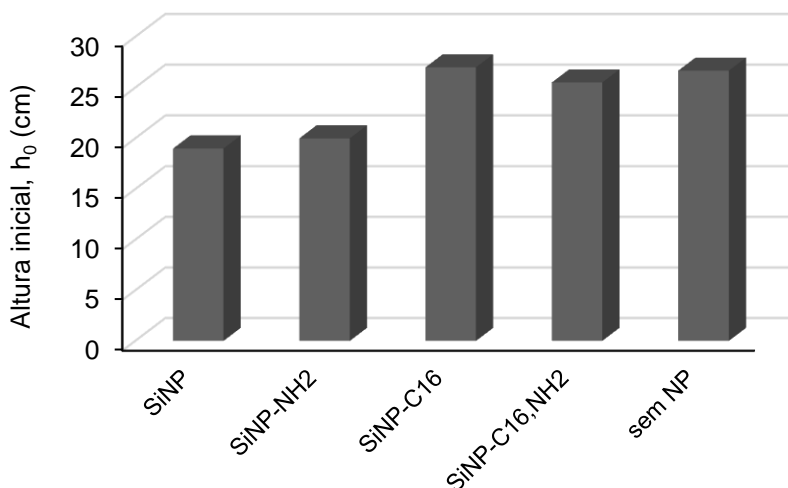


Figura 29 . Espumabilidade inicial das formulações de surfactante e nanopartículas (0,01% NPs, 1×10^{-3} mol L⁻¹ CTAB).

Para entender melhor estes resultados de espumabilidade devemos considerar que, embora as três nanopartículas modificadas apresentem ângulos de contato perto de 90°, duas delas podem interagir melhor com o surfactante CTAB através de interações hidrofóbicas (Van der Waals) entre as caudas do surfactante e o grupo hexadecil inserido na superfície das nanopartículas. A eficiência na formação inicial de espuma está estreitamente relacionada com a quantidade de surfactante disponível na interface para diminuir a tensão interfacial (KARAKASHEV; GROZDANOVA, 2012). Portanto, quanto mais favoráveis sejam as interações entre os diferentes componentes adsorvidos na interface água/ar, neste caso, entre as nanopartículas e as moléculas de CTAB, maior será a retenção do surfactante no filme interfacial.

Porém, é conhecido que uma alta espumabilidade muitas vezes corresponde a espumas de baixa estabilidade, devido à lenta dinâmica de adsorção e/ou à presença de barreiras nesse processo (BEHERA et al., 2014). Na figura 30 aparece representado o comportamento das espumas contendo CTAB e as diferentes nanopartículas de sílica quanto à estabilidade ao longo do tempo, assim como aquele da solução micelar de CTAB sem nanopartículas, a modo de comparação. Resulta evidente deste gráfico que a presença de nanopartículas nas dispersões iniciais contribui para uma maior estabilização das espumas comparado com a solução do surfactante.

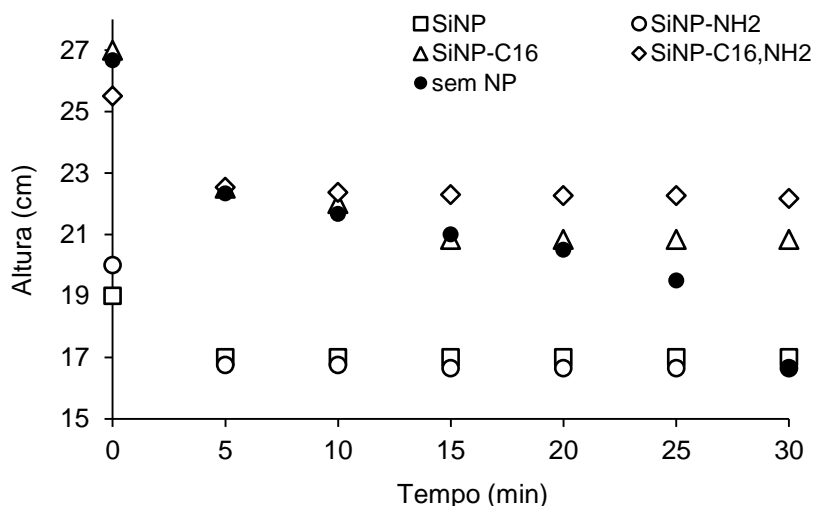


Figura 30. Variação no tempo da altura da coluna de espuma em formulações de CTAB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e nanopartículas de sílica (0,01%)

Este comportamento é devido primeiramente à formação de um filme interfacial contendo as nanopartículas e o surfactante que minimiza a difusão do gás entre as bolhas através do filme. Por outro lado, a presença das nanopartículas garante uma maior retenção do surfactante por interações com a superfície da sílica, diminuindo a drenagem do mesmo devido ao efeito da gravidade. Nesse sentido, a adsorção irreversível das nanopartículas de sílica desempenha um papel fundamental, regulando o equilíbrio dinâmico das moléculas de surfactante entre o filme e a solução.

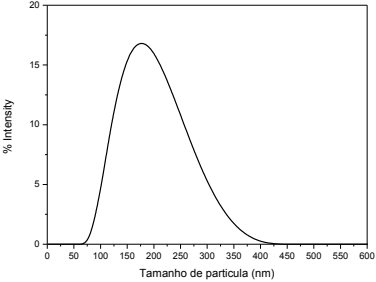
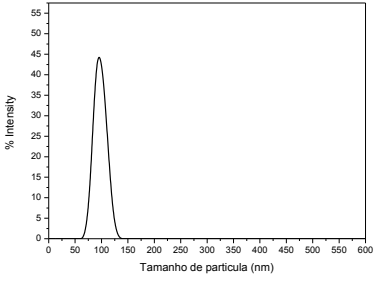
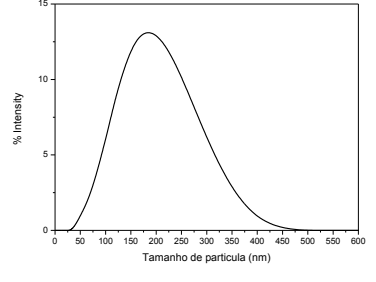
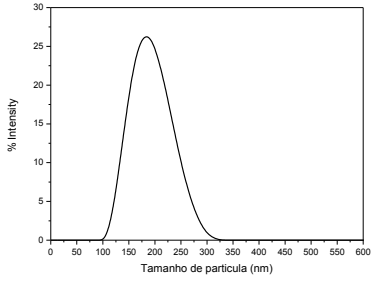
As diferenças na estabilidade no tempo das espumas formadas por diferentes nanopartículas podem ser melhor analisadas observando os valores de persistência (R) para 5, 15 e 30 min (Tabela 11). Os melhores resultados foram obtidos para as nanopartículas sem modificar e para aquelas modificadas com o grupo amino terminal (SiNP-NH₂) e duplamente modificadas (SiNP-C16,NH₂), embora o resultado para as SiNP-C16 tenha sido melhor em relação à solução contendo apenas surfactante. Portanto, combinando os resultados obtidos para eficiência na formação da espuma e a estabilidade no tempo, as nanopartículas duplamente modificadas mostraram o melhor desempenho na obtenção de espumas líquidas.

Tabela 11. . Persistência das espumas em formulações de CTAB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e nanopartículas de sílica (0,01%).

Composição da formulação	R_5 (%)	R_{15} (%)	R_{30} (%)
CTAB	84	79	62
SiNP / CTAB	90	90	90
SiNP-NH₂ / CTAB	84	83	83
SiNP-C16 / CTAB	83	77	77
SiNP-C16,NH₂ / CTAB	88	88	87

Estes resultados obtidos para as espumas líquidas foram complementados com as medidas de espalhamento de luz das dispersões de nanopartículas em soluções de CTAB (Tabela 12). Em presença do surfactante, as nanopartículas modificadas mostraram uma melhor dispersabilidade (em comparação com a água) devido à possibilidade de interação entre as cadeias de hidrocarboneto inseridas e as caudas do surfactante.

Tabela 12. Raio hidrodinâmico (d_h) das nanopartículas de sílica híbridas dispersas em CTAB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

Nanopartícula	d_h (nm)	Histograma
SiNP	183 ± 57	
SiNP-NH2	95 ± 9	
SiNP-C16	176 ± 73	
SiNP-C16,NH2	185 ± 35	

É importante ressaltar que embora existam trabalhos na literatura que façam referência à obtenção de espumas ultraestáveis usando nanopartículas, as mesmas requerem concentrações de partículas elevadas na dispersão inicial (> 0,7%) e métodos de preparação enérgicos (mistura turbulenta) (STOCCO et al., 2011). No presente trabalho, foi usada uma concentração de nanopartículas de sílica de apenas 0,01% e o método de preparação das espumas foi por simples borbulhamento de gás. Estes aspectos são de especial relevância para as aplicações práticas em produtos em grande escala e de interesse industrial, onde o aspecto econômico e de viabilidade da formulação desempenha um papel fundamental.

Por outro lado, alguns pesquisadores têm usado misturas entre surfactantes e nanopartículas de cargas opostas para modificar (por adsorção física) a superfície das mesmas e obter uma maior hidrofobicidade (BINKS; KIRKLAND; RODRIGUES, 2008). Porém, as espumas geradas a partir destas misturas também requerem altas concentrações de nanopartículas e surfactantes para alcançar uma alta estabilidade, de forma tal que ocorra a gelificação da fase contínua (NUSHTAEVA, 2015).

4.3. Formação e Estabilidade das Emulsões

4.3.1. Tipo de emulsão

Considerando os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas de sílica modificadas, os quais indicam que as mesmas são de caráter mais hidrofóbico do que as SiNP sem modificar, foram preparadas emulsões na proporção 20:80 água:óleo. Desta forma, espera-se que o aumento das interações com a fase óleo nas interfaces das gotas contribua para uma maior estabilidade de emulsões tipo A/O.

O tipo de emulsão foi determinado mediante do “teste da gota” em todas as emulsões preparadas. Foi possível observar visualmente que, enquanto a gota de emulsão permanece inalterada em contato com água, em contato com o óleo a gota começa a se dispersar, quebrando sua consistência (Fig. 28). Portanto, o meio contínuo da emulsão é uma fase oleosa. Todas as emulsões preparadas neste trabalho, tanto com a mistura de surfactantes como com as nanopartículas, foram de tipo água em óleo (A/O).

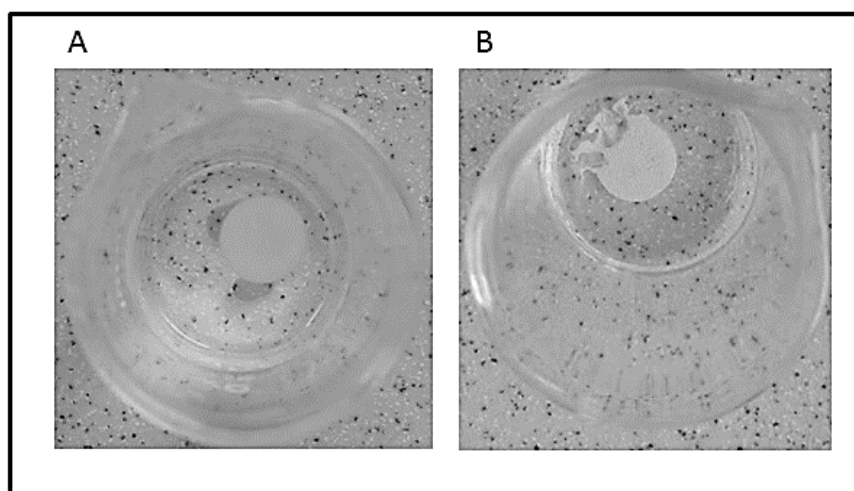


Figura 31 . Teste da gota para determinação do tipo de emulsão (A) água, (B) óleo.

É importante ressaltar que este teste foi realizado periodicamente para todas as emulsões preparadas nas diferentes etapas do experimento, com o objetivo de determinar se ocorria uma inversão de fase. Os resultados demonstraram que nenhuma das emulsões apresentou o fenômeno de inversão de fase. Em consequência, foi confirmada a escolha inicial de emulsificantes e estabilizantes baseada nas características individuais dos componentes para obter emulsões de tipo A/O.

4.3.2. Formulação de emulsões à base de mistura de surfactantes

4.3.2.1. Efeito do HLB

Inicialmente foi realizada a escolha do sistema emulsificante contendo os surfactantes não iônicos Span®80 e Tween®80, baseada na varredura de valores de HLB entre 4,5 e 7 (considerando que na faixa $3 < \text{HLB} < 7$ é favorecida a formação de emulsões A/O). Este passo inicial é importante para ajustar os parâmetros de formulação pois o HLB do emulsificante deve coincidir com o HLB do óleo usado como fase contínua, e essa determinação precisa ser realizada empiricamente. A concentração de surfactante usada na formulação foi 5% m/v, o qual é o valor mínimo correspondente à faixa de concentrações tipicamente usada para emulsões comerciais (5 - 30%).

Os resultados mostram que, embora todas as emulsões fossem estáveis inicialmente, apenas aquela correspondente ao HLB 7 manteve-se estável por

tempos maiores (até 3 meses) (Tabela 13, Fig. 32). Portanto, a mistura de surfactantes com HLB 7 foi escolhida para continuar os experimentos.

Tabela 13. Efeito do HLB na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 5% p/v).

HLB	Estabilidade no tempo				
	1 h	24 h	5 d	1 m	3 m
4,5	√	X	X	X	X
5	√	X	X	X	X
6	√	X	X	X	X
7	√	√	√	√	√

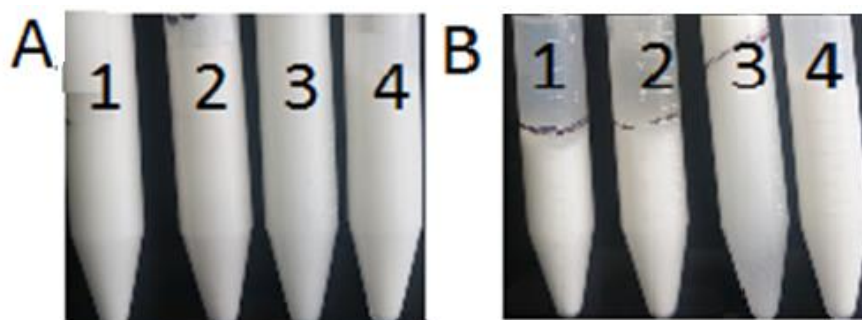


Figura 32. Aspecto físico das emulsões a diferentes HLB. (A) inicialmente (B) após 1 mês. 1: HLB = 4,5; 2: HLB = 5; 3: HLB = 6; 4: HLB = 7

4.3.2.2. Efeito da concentração de surfactante

Depois de estabelecer experimentalmente o HLB ótimo para a formulação, procedeu-se a preparação de emulsões variando a concentração da mistura de surfactantes entre 5% e 1%, com o intuito de determinar a concentração mínima na qual seria possível obter emulsões estáveis (Tabela 14). Neste caso, as emulsões são formadas em todas as concentrações utilizadas, mas aquelas contendo apenas 2,5% e 1% de surfactantes apresentaram perda significativa da fase interna depois das primeiras 24 h (Fig. 30). Como consequência, foi mantida a concentração inicial de 5% para a formulação das emulsões.

Tabela 14. Efeito da concentração total de surfactante na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80) correspondente a HLB 7.

C_{surf} (% p/v)	Estabilidade no tempo				
	1 h	24 h	5 d	1 m	3 m
1	√	√	X	X	X
2,5	√	√	X	X	X
5	√	√	√	√	√

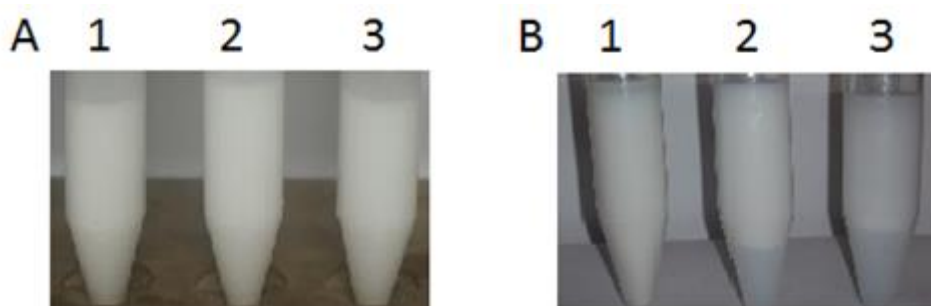


Figura 33. Aspecto físico das emulsões a diferentes concentrações total de surfactante. (A) inicialmente (B) após 1 mês. 1: $C_{\text{surf}} = 1\%$; 2: $C_{\text{surf}} = 2,5\%$; 3: $C_{\text{surf}} = 5\%$.

4.3.2.3.

Efeito da nanopartícula na formulação de emulsões

Neste estudo foi avaliado, se as nanopartículas formam emulsões sob agitação manual a uma concentração de 0,01%. As nanopartículas de sílica em condições de baixo cisalhamento não formaram emulsões por que elas precisam de um alto grão de cisalhamento, e agitação manual não fornece a energia necessária para adsorver-se na interface dos dois líquidos e assim poder estabilizar as emulsões. Ademais que as nanopartículas não reduzem a tensão superficial o que dificulta a formação de emulsões.

4.3.3.

Formulação de emulsões à base de mistura de surfactantes e nanopartículas de sílica (sem modificar)

4.3.3.1. Efeito do HLB

Em seguida, foram usadas misturas dos surfactantes com nanopartículas de sílica sem modificar para a preparação das emulsões A/O, utilizando uma concentração de nanopartículas de 0,01% p/v, valor muito inferior àquele usado comumente nas emulsões estabilizadas apenas por nanopartículas (1% - 6% p/v, (FRELICHOWSKA; BOLZINGER; CHEVALIER, 2010)).

Com o objetivo de investigar a possível influência das nanopartículas adsorvidas no equilíbrio de interações na interface água/óleo (caracterizado pelo HLB do sistema), foi realizada uma nova varredura de HLB. Como pode ser observado nos resultados da tabela 15, com exceção da emulsão contendo a mistura de surfactantes de HLB 4,5, todas as outras emulsões permanecem estáveis por tempos maiores (até 3 meses). Dessa forma, a presença das nanopartículas de sílica na interface amplia a faixa de HLB na qual a emulsão permanece estável. Esta característica é muito importante para garantir a estabilidade de emulsões comerciais, as quais tipicamente contém diversos componentes que podem modificar o HLB inicial da formulação.

Visando diferenciar melhor ainda o efeito da adição das nanopartículas na estabilidade da emulsão, as amostras mais estáveis foram centrifugadas para acelerar o processo de coalescência. Após este procedimento, a emulsão preparada com HLB 7 foi aquela que melhor manteve a estabilidade, confirmando assim este valor como o requerido para o ótimo desempenho da formulação respeito a estabilidade.

Tabela 15 . Efeito do HLB na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 5% p/v) e SiNPs (0,01%)

HLB	Estabilidade no tempo					Após centrifugação
	1 h	24 h	7 d	1 m	3 m	
4,5	√	X	X	X	X	-
5	√	√	√	√	√	X
6	√	√	√	√	√	X
7	√	√	√	√	√	√

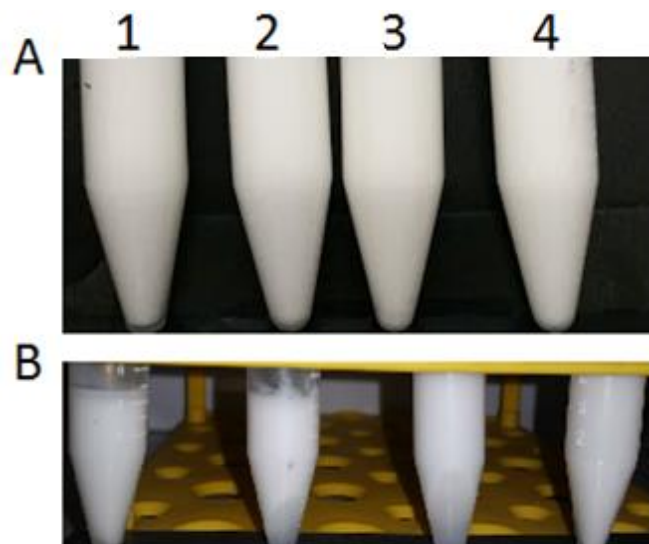


Figura 34. Aspecto físico das emulsões a diferentes HLB, em presença de SiNPs (0,01%). (A) inicialmente (B) após centrifugação. 1: HLB = 4,5; 2: HLB = 5; 3: HLB = 6; 4: HLB = 7

4.3.3.2. Efeito da concentração de surfactante

Neste estudo foi investigada a concentração mínima da mistura de surfactantes (HLB 7) necessária para obter emulsões de maior estabilidade, visto que a presença das nanopartículas nas interfaces das gotas pode gerar efeito de sinergia com as moléculas dos surfactantes adsorvidos. Seguindo o mesmo protocolo do estudo realizado com os surfactantes (Seção 4.3.2.2) foram avaliadas concentrações entre 1% e 5% p/v (Tabela 16).

Como pode ser observado, a adição de nanopartículas de sílica permitiu a obtenção de emulsão estáveis (até 3 meses) com concentrações menores de surfactantes. Este resultado evidencia o papel fundamental das nanopartículas na obtenção de emulsões de alta estabilidade, assim como os efeitos sinérgicos da mistura entre as partículas e os surfactantes na diminuição do excesso de energia interfacial. Neste sentido, os surfactantes não iônicos usados como emulsificantes são capazes de interagir através das cabeças polares com os grupos silanóis da superfície das nanopartículas de sílica, orientando as caudas apolares para a fase contínua (óleo) e aumentando assim a hidrofobicidade da partícula.

Tabela 16 . Efeito da concentração total de surfactante na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80) correspondente a HLB 7 e SiNPs (0,01%).

C_{surf} (% p/v)	Estabilidade no tempo						
	1 h	24 h	7 d	1 m	3 m	Após 1ª centrifug.	Após 2ª centrifug.
1	√	√	√	√	√	X	X
2,5	√	√	√	√	√	X	X
5	√	√	√	√	√	√	√

Já a desestabilização das emulsões pelo método de centrifugação indicou uma maior resistência à coalescência das formulações contendo maior concentração de surfactantes (5%), ainda depois de um segundo ciclo de centrifugação mais intenso (Fig. 35). Este resultado é consistente com a importância do surfactante na formação inicial das gotículas e nas interações com as nanopartículas de sílica, que contribuem para a permanência das mesmas na região interfacial.

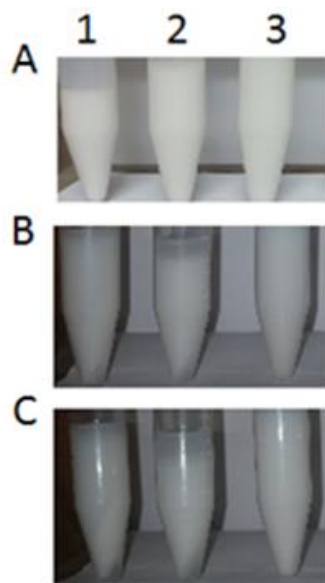


Figura 35. Aspecto físico das emulsões a diferentes concentrações total de surfactantes (HLB 7) e em presença de SiNPs (0,01%). (A) inicialmente (B) após 1ª centrifugação (C) após 2ª centrifugação. 1 : $C_{\text{surf}} = 1\%$; 2: $C_{\text{surf}} = 2,5\%$; 3: $C_{\text{surf}} = 5\%$

4.3.3.1.

Microscopia óptica das emulsões (mistura de surfactantes e SiNP)

Para complementar os resultados anteriores, algumas emulsões foram analisadas por microscopia óptica (Fig. 36). As micrografias obtidas para 1% de surfactante mostram que existe um maior número de agregados na emulsão obtida usando apenas a mistura de surfactantes, sendo mais evidente depois da centrifugação. No caso da emulsão contendo nanopartículas de sílica, ocorre menos agregação, embora o tamanho das gotas seja maior (Fig. 36B). Após serem submetidas à centrifugação, aparecem alguns agregados, mas em geral é mantida a dispersão das gotículas da fase interna. Estes resultados concordam com aqueles obtidos pela observação visual, confirmando o aumento da estabilidade nas emulsões contendo nanopartículas de sílica ainda a baixas concentrações de surfactante.

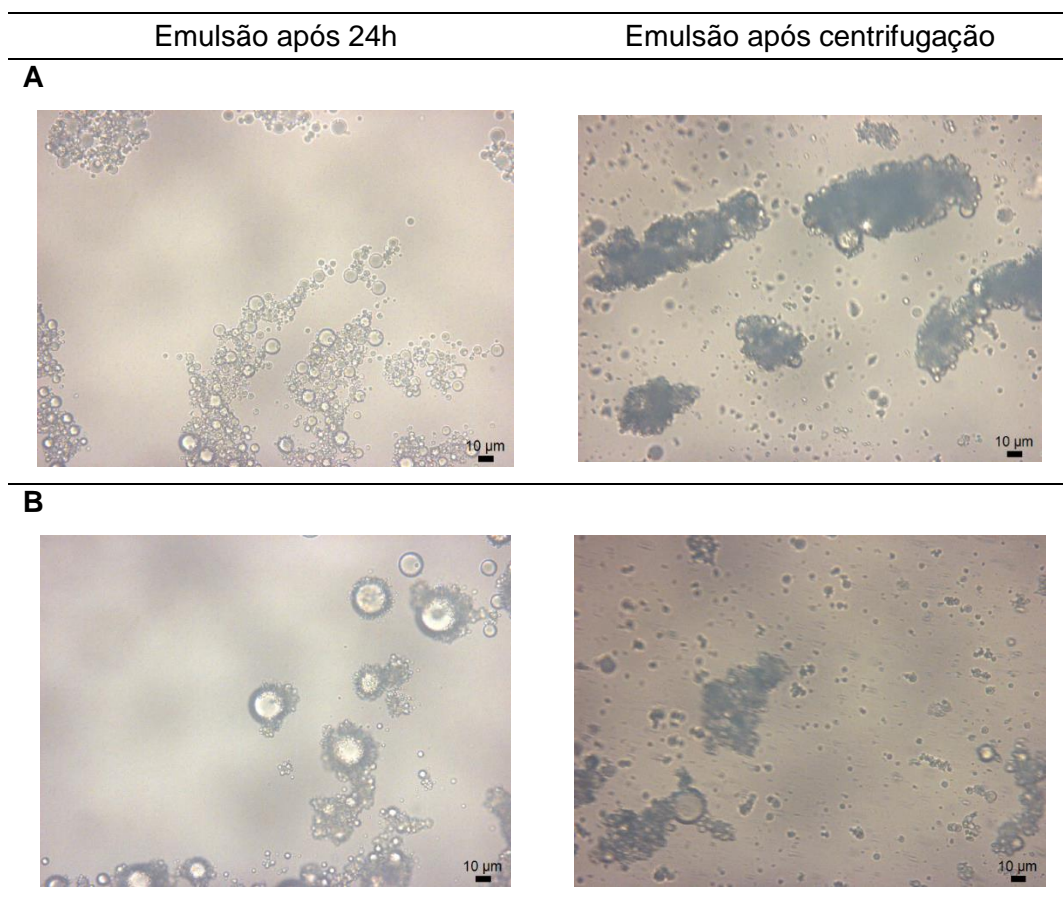


Figura 36 . Imagens de microscopia óptica de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%, HLB 7) e SiNPs (0,01%). A: sem nanopartículas, B: com SiNP

4.3.4.

Formulação de emulsões à base de mistura de surfactantes e nanopartículas de sílica modificadas

4.3.4.1.

Efeito do tipo de funcionalização

Na última etapa do trabalho foram formuladas emulsões nas condições otimizadas nos primeiros experimentos (HLB 7, 1% de surfactante) e adicionando as nanopartículas modificadas a composição (SiNP-NH₂, SiNP-C16, SiNP-C16,NH₂). A modo de comparação, foram usadas também nanopartículas de sílica sem modificar. Os resultados mostram que as emulsões obtidas com nanopartículas modificadas têm o mesmo desempenho com respeito à estabilidade no tempo que as SiNP, se mantendo-se estáveis por até 3 meses (Tabela 17). Portanto, podemos dizer que a modificação superficial com os dois grupos funcionais, com diferentes graus de recobrimento da superfície das nanopartículas, não afeta as interações com a mistura de surfactantes nem a adsorção na interface água/óleo.

Tabela 17. Efeito do tipo de funcionalização das nanopartículas na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%, HLB 7) e nanopartículas de sílica modificadas (0,01%).

Nanopartícula	Estabilidade no tempo						
	1 h	24 h	7 d	1 m	3 m	Após 1ª centrifug.	Após 2ª centrifug.
SiNP	√	√	√	√	√	X	X
SiNP-NH₂	√	√	√	√	√	X	X
SiNP-C16	√	√	√	√	√	√	√
SiNP-C16,NH₂	√	√	√	√	√	√	X

Testes adicionais de estabilidade foram realizados por centrifugação das emulsões, para acelerar o processo de coalescência. As emulsões contendo as nanopartículas modificadas apenas com o grupo funcional 3-aminopropil começam a se desestabilizar após a primeira centrifugação, mostrando um comportamento semelhante às aquelas contendo as nanopartículas sem modificar. Por outro lado, as emulsões formuladas com as nanopartículas contendo o grupo hexadecil e as duplamente modificadas se mostraram mais estáveis, sendo este efeito maior no caso das primeiras (Fig. 37).

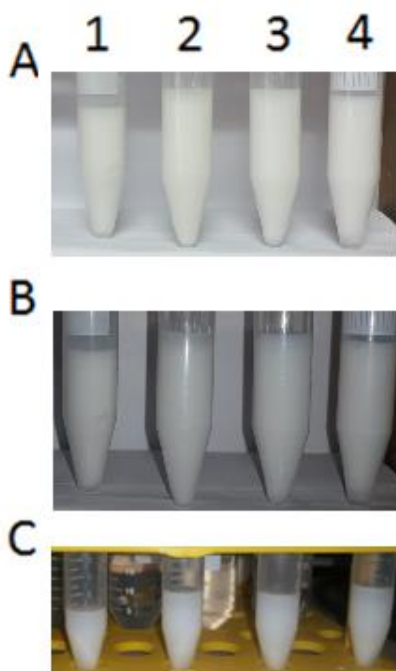


Figura 37 . Aspecto físico das emulsões contendo surfactantes (1%, HLB 7) e 0,01% de nanopartículas. (A) inicialmente (B) após 1ª centrifugação (C) após 2ª centrifugação. 1: SiNP; 2: SiNP-NH₂; 3: SiNP-C16; 4: SiNP-C16,NH₂.

Uma possível explicação para este comportamento seria o aumento das interações entre as nanopartículas e a fase óleo devido à presença da cadeia longa de hidrocarboneto (C16) em ambas as nanopartículas que mostraram melhor desempenho na estabilização das emulsões. Este resultado concorda com aquele obtido para as formulações de espumas líquidas, sendo que além do efeito de hidrofobicidade próprio das nanopartículas modificadas, aumenta também a interação com as caudas apolares dos surfactantes usados como emulsificantes.

Desta forma, tanto a melhoria na molhabilidade das nanopartículas após modificação química da superfície ($\theta \sim 90^\circ$) quanto a presença de grupos funcionais capazes de interagir sinergicamente com os surfactantes contribuem na obtenção de emulsões de alta estabilidade usando baixas concentrações dos componentes e um método de mistura de baixa energia.

4.3.4.2. Efeito do teor de nanopartículas

Um estudo adicional foi realizado variando as quantidades de nanopartículas usadas na formulação das emulsões (Tabela 18). Para isso, foi avaliada uma faixa de concentrações entre 0,005% e 0,05% (todas ainda muito menores do que as concentrações comumente usadas em emulsões de Pickering). Os resultados mostraram um comportamento semelhante àquele obtido usando 0,01%, exceto para a concentração mais baixa (0,005%), onde não foi possível obter uma emulsão estável sob as condições de trabalho. Embora o uso de maiores concentrações da mistura de surfactantes poderia possibilitar a formação da emulsão para esse valor baixo de nanopartículas, esse experimento não foi realizado por ser objetivo do presente trabalho o uso de nanopartículas na obtenção de emulsões de alta estabilidade usando uma quantidade mínima de surfactantes.

Tabela 18 . Efeito do teor de nanopartículas na estabilidade de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%) correspondente a HLB 7, e SiNPs (0,01%).

Nanopartícula	Teor (%)	Estabilidade no tempo					
		1 h	24 h	7 d	1 m	Após 1 ^a centrifug.	Após 2 ^a centrifug.
SiNP	0,005	X	-	-	-	-	-
	0,01	√	√	√	√	X	-
	0,025	√	√	√	√	X	-
	0,05	√	√	√	√	X	-
SiNP-NH ₂	0,005	X	-	-	-	-	-
	0,01	√	√	√	√	X	-
	0,025	√	√	√	√	X	-
	0,05	√	√	√	√	X	-
SiNP-C16	0,005	X	-	-	-	-	-
	0,01	√	√	√	√	√	√
	0,025	√	√	√	√	√	X
	0,05	√	√	√	√	√	X
SiNP-C16,NH ₂	0,005	X	-	-	-	-	-
	0,01	√	√	√	√	√	X
	0,025	√	√	√	√	√	√
	0,05	√	√	√	√	√	X

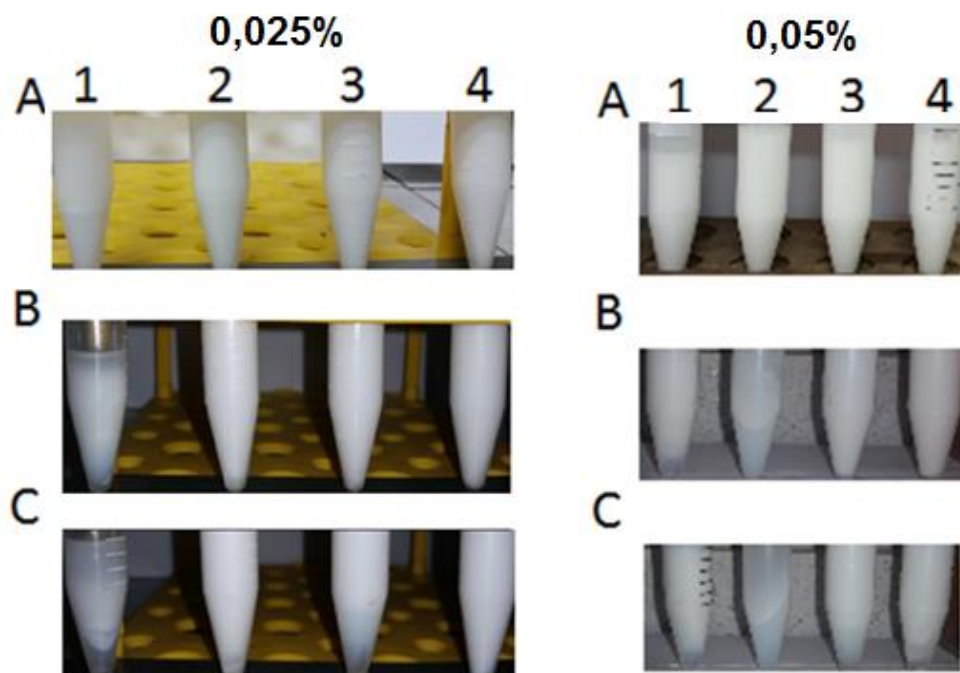


Figura 38 . Aspecto físico das emulsões contendo surfactantes (1%, HLB 7) e diferentes teores de nanopartículas (0,025% e 0,05%): (A) inicialmente (B) após 1ª centrifugação (C) após 2ª centrifugação. 1: SiNP; 2: SiNP-NH₂; 3: SiNP-C16; 4: SiNP-C16,NH₂

4.3.4.1.

Microscopia óptica das emulsões (nanopartículas de sílica modificadas)

As imagens de microscopia óptica obtidas para as emulsões com nanopartículas modificadas mostraram que o tamanho médio das gotas foi relativamente independente do tipo de nanopartículas utilizadas, observando-se baixa agregação das gotículas nas dispersões depois da centrifugação (Fig. 39). Em particular, as emulsões contendo as nanopartículas de sílica modificadas com o grupo hexadecil foram aquelas de melhor dispersão das gotas, concordando com os resultados obtidos anteriormente. Em geral, é esperado que as nanopartículas que apresentem ângulo de contato perto a 90° favoreçam mais a estabilização de emulsões (DICKSON; BINKS; JOHNSTON, 2004).

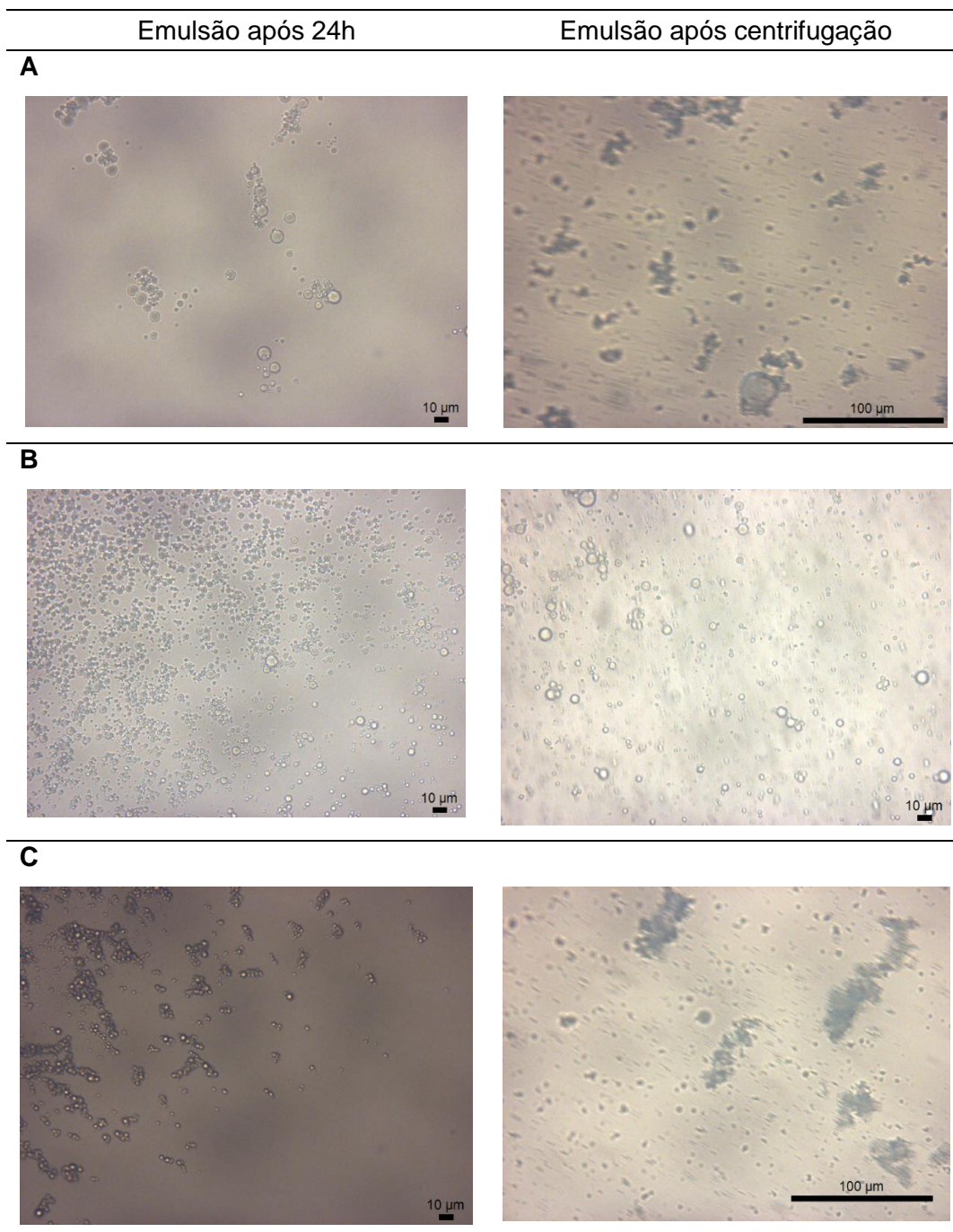


Figura 39 . Imagens de microscopia óptica de emulsões A/O (20/80), usando uma mistura de surfactantes (Tween®80/Span®80, 1%, HLB 7) e nanopartículas de sílica modificadas (0,01%). A: SiNP-NH₂, B: SiNP-C16, C: SiNP-C16,NH₂

5. Conclusões e Perspectivas.

5.1. Conclusões

Neste trabalho foram obtidas nanopartículas de sílica contendo diferentes grupos funcionais orgânicos utilizando reação química com agentes sililantes em meio orgânico. A inserção dos grupos funcionais na superfície da sílica foi corroborada por testes qualitativos e técnicas espectroscópicas, que permitiram também estimar a densidade de recobrimento da superfície das nanopartículas. Os resultados mostraram que a modificação com grupos 3-aminopropil tem um rendimento maior do que a reação para a inserção do grupo hexadecil, devido à maior reatividade do reagente e a efeitos estéricos do grupo funcional.

As nanopartículas híbridas obtidas apresentaram uma dispersabilidade discreta em água, característica de uma hidrofobicidade maior do que as nanopartículas de sílica sem modificar. Esta propriedade foi avaliada através da tensão crítica de molhabilidade das partículas na interface água/ar. Os ângulos de contato obtidos foram muito próximos de 90° , que representa o valor ideal para molhabilidade máxima em duas fases imiscíveis, e favorece energeticamente a adsorção das nanopartículas em interfaces. Este parâmetro é de especial importância para a obtenção de dispersões bifásicas estáveis pois está diretamente relacionado com altas energias de desorção das nanopartículas da camada interfacial em espumas e emulsões.

É importante ressaltar neste trabalho que a obtenção de nanopartículas de sílica parcialmente hidrofóbicas que apresentem ângulos de contato perto de 90° foi alcançada tanto pelo método tradicional de inserção de um grupo funcional de cadeia curta (3-aminopropil), com recobrimento de ~50% da superfície inicialmente hidrofílica, como através de uma modificação em menor extensão (~4%) com grupos alquila de cadeia longa (C16). Isto permitiu introduzir funcionalidades diferentes na mesma nanopartícula sem afetar o seu desempenho na adsorção em interfaces. Foi possível ainda obter nanopartículas contendo ambas as funcionalidades e mantendo as mesmas propriedades.

As nanopartículas obtidas foram usadas na formulação de espumas e emulsões, em misturas com surfactantes e utilizando um método de formulação de baixa energia. Foi possível obter espumas de estabilidade significativamente maior do que aquelas contendo apenas o surfactante, em todas as formulações com nanopartículas híbridas. Em particular, as nanopartículas modificadas com grupos hexadecil mostraram uma espumabilidade inicial comparável à da solução de surfactante, o qual pode ser explicado pelas interações hidrofóbicas (van der Waals) entre as caudas do surfactante e os grupos alquila na superfície das nanopartículas, favorecendo a retenção do surfactante no filme interfacial.

No caso das emulsões, todas as formulações contendo as nanopartículas modificadas formaram emulsões de tipo A/O, estáveis por até 3 meses, a diferença daquelas contendo apenas a mistura de surfactantes. As emulsões preparadas com nanopartículas contendo apenas o grupo funcional 3-aminopropil começam a se desestabilizar após a primeira centrifugação, mostrando um comportamento semelhante àquelas contendo as nanopartículas sem modificar.

Porém, as emulsões formuladas com as nanopartículas contendo o grupo hexadecil e as duplamente modificadas se mostraram mais estáveis, sendo este efeito maior no caso das primeiras, o que pode ser explicado pelas interações mais favoráveis entre as nanopartículas e a fase óleo, devido à presença das cadeias alquila na superfície das partículas adsorvidas na camada interfacial. Este resultado concorda com aquele obtido para as formulações de espumas líquidas, sendo que além do efeito de hidrofobicidade próprio das nanopartículas modificadas, aumenta também a interação com as caudas apolares dos surfactantes usados como emulsificantes.

É importante ressaltar que estes resultados foram obtidos para concentrações de nanopartículas e surfactantes inferiores àquelas comumente usadas na obtenção de emulsões desse tipo. Desta forma, tanto a melhoria na molhabilidade das nanopartículas após modificação química da superfície ($\theta \sim 90^\circ$) quanto a presença de grupos funcionais capazes de interagir sinergicamente com os surfactantes contribuem na obtenção de emulsões de alta estabilidade usando baixas concentrações dos componentes e um método de mistura de baixa energia.

5.2. Perspectivas

- Realizar estudos de reologia das emulsões estabilizadas com diferentes teores de nanopartículas

- Avaliar o uso de outros métodos de formulação das dispersões bifásicas

- Estudar o comportamento das dispersões bifásicas variando outras condições do sistema (ex. pH, sais, temperatura), com o intuito de obter dispersões com resposta a estímulo usando as funcionalidades na superfície das nanopartículas

- Realizar estudos de liberação controlada de compostos de interesse a partir da sua retenção por interações específicas com as nanopartículas híbridas

6. Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th. ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 1997.

ALLOUL, H. et al. Effect of chemical modification on surface free energy components of Aerosil silica powders determined with capillary rise technique. **Powder Technology**, v. 246, p. 575–582, 2013.

ALZOBAIDI, S. et al. High temperature ultralow water content carbon dioxide-in-water foam stabilized with viscoelastic zwitterionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 79–91, 2017.

AVEYARD, R.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 503–546, 2003.

BEHERA, M. R. et al. Foaming in micellar solutions: Effects of surfactant, salt, and oil concentrations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 48, p. 18497–18507, 2014.

BERNARD P. BINKS, A. K. F. D. AND P. D. I. F. Contact angles in relation to emulsions stabilised solely by silica nanoparticles including systems containing room temperature ionic liquids. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 9, n. 48, p. 6313–8, 2007.

BIKERMAN, J. J. The unit of foaminess. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, n. 634, p. 634, 1938.

BINKS, B. P. Particles as surfactants – similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, p. 21–41, 2002.

BINKS, B. P.; DONG, J. Emulsions and equilibrium phase behaviour in silicone oil + water + nonionic surfactant mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 132, n. 2–3, Amsterdam, Netherlands, p. 289–301, 1998.

BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 24, p. 3722–3725, 2005.

BINKS, B. P.; KIRKLAND, M.; RODRIGUES, J. A. Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle–surfactant mixtures. **Soft Matter**, v. 4, p. 2373,

2008.

BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8622–8631, 2000.

BINKS, B. P.; RODRIGUES, J. A. Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil. **Langmuir**, v. 19, n. 12, p. 4905–4912, 2003.

BINKS, B. P.; RODRIGUES, J. A. Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation. **Langmuir**, v. 23, n. 14, p. 7436–7439, 2007.

BOER, J. H. DE; VLEESKENS, J. M. The chemisorption and physical adsorption of water on silica. V. The various dehydration process. **Proc. kon. med. Akad. Wet. B**, v. 61, p. 85–93, 1958.

BOGUSLAVSKY, L. I. Adsorption and electrochemical processes on the interface between two immiscible liquids. **Progress in Surface Science**, v. 19, n. 1–2, p. 1–167, 1985.

BRUN, M. et al. Stabilization of air bubbles in oil by surfactant crystals: A route to produce air-in-oil foams and air-in-oil-in-water emulsions. **Food Research International**, v. 67, p. 366–375, 2015.

CAI, X. et al. A series of sensitive and visible fluorescence-turn-on probes for CMC of ionic surfactants: Design, synthesis, structure influence on CMC and sensitivity, and fast detection via a plate reader and a UV light. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 219, p. 251–260, 2015.

CASANDRA, A. et al. Adsorption kinetics of the ionic surfactant decanoic acid. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 102, p. 36–44, 2016.

CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS Estabilização de Suspensões Aquosas de Alumina pela Adição de Taninos e Quitosana Quaternizada Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos , Universidade de São Paulo , para obtenção do título de Mestre. 2005.

CHOI, H.; CHEN, I. W. Surface-modified silica colloid for diagnostic imaging. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 258, n. 2, p. 435–437, 2003.

CHONG, A S. M.; ZHAO, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 46, p. 12650–12657, 2003.

CHURAEV, N. V. Surface forces in wetting films. **Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal**, v. 65, n. 3, p. 263–274,

2003.

COSTANZO, P. M. et al. Comparison between Direct Contact Angle Measurements and Thin Layer Wicking on Synthetic Monosized Cuboid Hematite Particles. **Langmuir**, v. 11, n. 5, p. 1827–1830, 1995.

COX, M.; LEHNINGER, A. **Lehninger - Princípios de Bioquímica**. [s.l: s.n.].

CUI, Z. G.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Determination of contact angles on microporous particles using the thin-layer wicking technique. **Langmuir**, v. 21, n. 18, p. 8319–8325, 2005.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. [s.l: s.n.].

DE MONREDON-SENANI, S. et al. Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by ²⁹Si NMR. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 152–157, 2009.

DICKINSON, E. Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 219–231, 2016.

DICKSON, J. L.; BINKS, B. P.; JOHNSTON, K. P. Stabilization of carbon dioxide-in-water emulsions with silica nanoparticles. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 7976–7983, 2004.

DING, A.; BINKS, B. P.; GOEDEL, W. A. Influence of particle hydrophobicity on particle-assisted wetting. **Langmuir**, v. 21, n. 4, p. 1371–1376, 2005.

DKHISSI, A. et al. Self-assembled monolayers and preorganization of organosilanes prior to surface grafting onto silica: A quantum mechanical study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 27, p. 9776–9780, 2005.

DOS SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112–130, 2014.

EICK, J. D.; GOOD, R. J.; NEUMANN, A. W. Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 53, n. 2, p. 235–238, 1975.

EVANS, D. F. **The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. 2nd Edition. Wiley-VCH, 1998**. [s.l: s.n.].

FILHO, P. C. DE S.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

FRELICHOWSKA, J.; BOLZINGER, M. A.; CHEVALIER, Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, n. 2, p. 348–356, 2010.

FRENS, G.; OVERBEEK, J. T. G. Repeptization and the theory of electrostatic

colloids. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 38, n. 2, p. 376–387, 1972.

FUERSTENAU, D. W.; DIAO, J.; HANSON, J. S. Estimation of the distribution of surface sites and contact angles on coal particles from film flotation data. **Energy & Fuels**, v. 4, n. 1, p. 34–37, 1990.

FUERSTENAU, D. W.; WILLIAMS, M. C. New Method for Characterization of the Surface Energy of Hydrophobic Particles. **Particle characterization**, v. 4, n. 1, p. 7–13, 1987.

FUJI, M. et al. Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 154, n. 1–2, p. 13–24, 1999.

GARCÍA, M. C. et al. Physical characterization of multiple emulsions formulated with a green solvent and different HLB block copolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 458, n. 1, p. 40–47, 2014.

GARCÍA, N. et al. Use of p-toluenesulfonic acid for the controlled grafting of alkoxy silanes onto silanol containing surfaces: Preparation of tunable hydrophilic, hydrophobic, and super-hydrophobic silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 16, p. 5052–5060, 2007.

GRIFFIN, WILLIAM C.; GRIFFIN, W. C. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 5, n. 4, p. 249–56, 1954.

GRIFFIN, W. C. Classification of surface-active agents by “HLB”. **Journal of Cosmetic Science**, v. 1, n. 5, p. 311–326, 1949.

HÅKANSSON, A. Experimental methods for measuring coalescence during emulsification - A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 178, p. 47–59, 2015.

HOZHABR ARAGHI, S.; ENTEZARI, M. H.; SADEGHI GOOGHERI, M. S. Configurational study of amino-functionalized silica surfaces: A density functional theory modeling. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 59, p. 21–30, 2015.

HU, B. et al. Facile preparation of biocompatible polymer microgels with tunable properties and unique functions to solely stabilize high internal phase emulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 500–508, 2017.

HUNTER, T. N. et al. The role of particles in stabilising foams and emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 137, n. 2, p. 57–81, 2008.

HUNTER, T. N. et al. Adsorption of submicrometer-sized cationic sterically

- stabilized polystyrene latex at the air-water interface: contact angle determination by ellipsometry. **Langmuir**, v. 25, n. 6, p. 3440–3449, 2009.
- JACKOWSKA, M.; BOCIAN, S.; BUSZEWSKI, B. Dendrimer modified silica gel for anion exchange chromatography: synthesis, characterization and application. **Analyst**, v. 137, n. 19, p. 4610–4617, 2012.
- JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, n. 5, p. 1005–1028, 2004.
- JIN, Y. et al. Amorphous silica nanohybrids: Synthesis, properties and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 23–24, p. 2998–3014, 2009.
- KARAKASHEV, S. I.; GROZDANOVA, M. V. Foams and antifoams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 176–177, p. 1–17, 2012.
- KARAPANTSIOS, T. D.; PAPOTI, V. T.; DOXASTAKIS, G. Foaming activity of lupin protein isolates in the absence of insoluble protein aggregates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 382, n. 1–3, p. 74–80, 2011.
- KHAN, A.; REDELIUS, P.; KRINGOS, N. Toward a new experimental method for measuring coalescence in bitumen emulsions: A study of two bitumen droplets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 228–240, 2016.
- KINOSHITA, M. Roles of entropic excluded-volume effects in colloidal and biological systems: Analyses using the three-dimensional integral equation theory. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 7, p. 2150–2160, 2006.
- LAM, S.; VELIKOV, K. P.; VELEV, O. D. Current Opinion in Colloid & Interface Science Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 490–500, 2014.
- LEVINE, S.; BOWEN, B. D.; PARTRIDGE, S. J. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. **Colloids and Surfaces**, v. 38, n. 2, p. 325–343, 1989.
- LI, Y. et al. Separation of water-in-heavy oil emulsions using porous particles in a coalescence column. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 148–156, 2016.
- LIN, Z. et al. Influence of Surfactant Concentration and Counterion to Surfactant Ratio on Rheology of Wormlike Micelles. **Journal of colloid and interface science**, v. 239, n. 2, p. 543–554, 2001.

- LIU, S. et al. Nanocellular polymer foams nucleated by core-shell nanoparticles. **Polymer (United Kingdom)**, v. 104, p. 22–30, 2016.
- LOURENCO, C. et al. Steric stabilization: size and surface properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 138, n. 1, p. 1–12, 1996.
- MIN, YOUNJIN; AKBULUT, MUSTAFA; KRISTIANSEN, KAI; GOLAN, YUVAL; ISRAELACHVILI, J. The Role of Interparticle and External Forces in Nanoparticle Assembly. **Nature Materials**, v. 7, p. 527–538, 2008.
- MO, S. et al. Increasing entropy for colloidal stabilization. **Scientific Reports**, v. 6, p. 36836, 2016.
- MORRIS, G. E. et al. Surface chemistry and rheological behaviour of titania pigment suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 155, n. 1, p. 27–41, 1999.
- MUGICA, L. C. et al. Surface functionalization of silica particles for their efficient fluorescence and stereo selective modification. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 500, p. 79–87, 2016.
- NABWETEME, R. et al. Application of the extended DLVO approach to mechanistically study the algal flocculation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 289–294, 2015.
- NEUMANN, A. W.; GOOD, R. J. Thermodynamics of contact angles. I. Heterogeneous solid surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 38, n. 2, p. 341–358, 1972.
- NIAOUNAKIS, M. Emulsions/Dispersions/Solutions/Gels. **Biopolymers: Processing and Products**, p. 187–214, 2015.
- NUSHTAEVA, A. V. Superstabilization of emulsions by solid particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 283–287, 2015.
- ORAFIDIYA, L. O.; OLADIMEJI, F. A. Determination of the required HLB values of some essential oils. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 237, n. 1–2, p. 241–249, 2002.
- PANIZZOLO, L. A.; MUSSIO, L. E.; ANON, M. C. A kinetic description for the destabilization process of protein foams. **International Journal Of Food Properties**, v. 15, n. January 2013, p. 60–68, 2012.
- PASQUALI, R. C.; TAUROZZI, M. P.; BREGNI, C. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 356, n. 1–2, p. 44–51, 2008.
- PATRICIO SILVA LEONARDO, A. PARA A IMOBILIZAÇÃO DE LIPASE DE *Burkholderia cepacia*. **Dissertação**, p. 107, 2012.

PICHOT, R.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I. T. O/W emulsions stabilised by both low molecular weight surfactants and colloidal particles: The effect of surfactant type and concentration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 1, p. 128–135, 2010.

PICHOT, R.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I. T. Competitive adsorption of surfactants and hydrophilic silica particles at the oil-water interface: Interfacial tension and contact angle studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, n. 1, p. 396–405, 2012.

PICKERING, S. U. 72, 156),. p. 2001–2021, 1907.

PUGH, R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, n. 95, p. 67–142, 1996.

QIAO, B. et al. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). **Applied Surface Science**, v. 351, p. 646–654, 2015.

RODRIGUES, R.; CHAVES, D. E. M. Preparação De Sílica Organofuncionalizada a Partir De Casca De Arroz , Com Capacidade Adsorvente De Íons. **Doutorado**, p. 119, 2008.

ROSS, J.; MILES, G. D. An apparatus for comparison of foaming properties of soaps and detergents. **Oil & Soap**, v. 18, n. 5, p. 99–102, 1941.

RUIZ-RODRIGUEZ, P. E.; MESHULAM, D.; LESMES, U. Characterization of Pickering O/W Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles and Their Responsiveness to In vitro Digestion Conditions. **Food Biophysics**, v. 9, n. 4, p. 406–415, 2014.

SALAGER, J.-L.; ANDÉREZ, J. M.; FORGIARINI, A. Influencia de la formulacion sobre las espumas. **Cuaderno FIRP 263**, p. 14, 2005.

SALAMA, I. E.; PAUL, A. Emulsions of fluorinated oils stabilised by fluorinated silica nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 125–138, 2016.

SANATKARAN, N.; MASALOVA, I.; MALKIN, A. Y. Effect of surfactant on interfacial film and stability of highly concentrated emulsions stabilized by various binary surfactant mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 461, n. 1, p. 85–91, 2014.

SANNA BJÖRKEGREN, LARS NORDSTIERNA, ANDERS TÖRNCRONA, A. P. Hydrophilic and hydrophobic modifications of colloidal silica particles for Pickering emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 250–257, 2017.

SCHMIDTS, T. et al. Multiple W/O/W emulsions-Using the required HLB for

emulsifier evaluation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 372, n. 1–3, p. 48–54, 2010.

SCHMITT, V.; BINKS, B. P. A New Method To Prepare Monodisperse Pickering Emulsions. p. 2515–2518, 2002.

SEGUINEAU DE PREVAL, E. et al. Influence of surface properties and bulk viscosity on bubble size prediction during foaming operation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 442, p. 88–97, 2014.

SÉGUINEAU DE PRÉVAL EUGÉNIE, DUCEPT FABRICE, C. G.; SAMIR, M. Effect of bulk viscosity and surface tension kinetics on structure of foam generated at the pilot scale. **Food Hydrocolloids**, v. 34, p. 104–111, 2014.

SEN, T.; BRUCE, I. J. Surface engineering of nanoparticles in suspension for particle based bio-sensing. **Scientific Reports**, v. 2, p. 564, 2012.

SHAW, D. J. *Colloid & Surface Chemistry*. p. 315, 1992.

SINHA, S.; IL BAE, K.; DAS, S. Electric double layer effects in water separation from water-in-oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 489, p. 216–222, 2016.

SMITH, J. E.; WANG, L.; TAN, W. Bioconjugated silica-coated nanoparticles for bioseparation and bioanalysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 9, p. 848–855, 2006.

SRIRAMULU, D. et al. Synthesis and Characterization of Superhydrophobic, Self-cleaning NIR-reflective Silica Nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 6, p. 35993, 2016.

STOCCO, A. et al. Aqueous foams stabilized solely by particles. **Soft Matter**, v. 4, p. 1260–1267, 2011.

SUN, C.; BERG, J. C. A review of the different techniques for solid surface acid – base characterization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 105, p. 151–175, 2003.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. [s.l: s.n.].

TAYLOR, M. L.; MORRIS, G. E.; SMART, R. S. C. Influence of aluminum doping on titania pigment structural and dispersion properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, n. 1, p. 81–88, 2003.

TZOUMAKI, M. V. et al. Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1521–1529, 2011.

VANSANT, E. F.; VOORT, P. VAN DER; VRANCKEN, K. C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface**. [s.l: s.n.].

VATANPARAST, H. et al. Surface behavior of hydrophilic silica nanoparticle-

SDS surfactant solutions: I. Effect of nanoparticle concentration on foamability and foam stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p. 430–441, 2017.

VEGA-BAUDRIT, J. et al. Síntesis y caracterización de nanosílices funcionalizadas injertadas con 3-aminopropil trietoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 138–162, 2007.

VELIKOV, K. P.; PELAN, E. Colloidal delivery systems for micronutrients and nutraceuticals. **Soft Matter**, v. 4, p. 1964–1980, 2008.

VENKATARAMANI, D.; SMAY, J. E.; AICHELE, C. P. Transient stability of surfactant and solid stabilized water-in-oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 84–90, 2016.

VENKATATHRI, N. Preparation of silica nanoparticle through coating with octyldecyltrimethoxy silane. **Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 1955–1958, 2007.

VIAU, L. et al. Elaboration of thin colloidal silica films with controlled thickness and wettability. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 5, p. 665–673, 2016.

VISINTIN, P. M. et al. Chemical functionalization of silica and alumina particles for dispersion in carbon dioxide. **Langmuir**, v. 21, n. 11, p. 4816–4823, 2005.

WEISSENBORN, P. K.; MOTIEJAUSKAITE, A. Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions. **Progress in Organic Coatings**, v. 40, n. 1–4, p. 253–266, 2000.

WORTHEN, A. J. et al. Carbon dioxide-in-water foams stabilized with a mixture of nanoparticles and surfactant for CO₂ storage and utilization applications. **Energy Procedia**, v. 63, p. 7929–7938, 2014.

XIA, Y. et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353–389, 2003.

YEGYA RAMAN, A. K. et al. Emulsion stability of surfactant and solid stabilized water-in-oil emulsions after hydrate formation and dissociation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 607–621, 2016.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1–3, p. 1–38, nov. 2000.

ZISMAN, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. **Contact Angle, Wettability, and Adhesion**, v. 43, n. 43, p. 1–51, 1964.