



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Técnica de Washburn: influência da dissolução nas medidas de ângulo de contato

Autor: Patrícia Rodrigues da Silva

Orientador: Nilo Sergio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Martim Victor Hammes

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
1 Introdução	1
2 Conceitos Básicos e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Molhabilidade e ângulo de contato	3
2.2 Técnica de Washburn e cinética de molhamento de materiais ou leitos porosos	4
2.3 Aplicação da técnica de Washburn para alimentos	6
3 Materiais e Métodos	9
3.1 Materiais	9
3.2 Métodos	9
3.2.1 Caracterização da glicose	9
3.2.2 Preparo das soluções de glicose	9
3.2.3 Determinação da massa específica das soluções	10
3.2.4 Medidas de viscosidade	10
3.2.5 Análise do efeito da dissolução da glicose em água	11
3.2.6 Técnica de Washburn	12
4 Resultados e discussão	14
4.1 Caracterização da glicose	14
4.2 Massa específica e viscosidade das soluções	15
4.3 Cinética de dissolução da glicose em água	15
4.4 Técnica de Washburn	18
4.4.1 Determinação das constantes de Washburn	18
4.4.2 Estimação do ângulo de contato	21
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6 Referências	27

Agradecimentos

Com a conclusão da graduação em Engenharia Química, realizo um sonho não somente meu, mas de todos que estiveram me apoiando e incentivando nesses anos. Obrigada Deus por esta conquista, foi com muita fé que pude enfrentar as barreiras que surgiram ao longo deste caminho.

Agradeço, e muito, aos meus pais por todo o apoio, dedicação e amor. A família é a base de tudo e vocês optaram por acreditar em mim e investir na realização deste sonho. Não poderia ter pais melhores que vocês.

Ao meu namorado e aos meus amigos, obrigada por compreenderem a minha ausência. Muitas vezes senti vontade de estar me divertindo com vocês ou só jogando conversa fora, mas a obrigação me chamava.

Ao professor Nilo, exemplo de profissional, professor interessado e capaz de te prender a atenção, obrigada pelos ensinamentos. Grata também pela orientação na conclusão deste trabalho e por me acolher no momento da escolha do tema. Foi uma honra.

Ao meu co-orientador Martim, que tomou o projeto como sendo dele também. Muito obrigada pelo interesse e pela ajuda, sem teus conselhos e materiais o trabalho não teria se concretizado tão bem.

Enfim, todas as pessoas presentes nestes seis anos de graduação, meu muito obrigada. E tenho certeza que vocês continuarão na minha vida me apoiando nos sonhos que ainda tenho.

Resumo

A molhabilidade é uma propriedade importante para avaliar a qualidade dos alimentos em pó instantâneos. A melhor maneira de se quantificar a molhabilidade é através da medição do ângulo de contato, sendo que para alimentos em pó a técnica de Washburn é o melhor método indireto de obter este parâmetro. Os alimentos particulados são constituídos por carboidratos (e.g. glicose), proteínas, gorduras, etc, que em contato com a água podem sofrer o inchamento e/ou dissolução durante o processo de molhamento. Entretanto, estes efeitos não são considerados na técnica de Washburn, o que pode acarretar em um desvio do ângulo de contato estimado com relação ao valor real deste parâmetro. Neste contexto, o objetivo deste estudo consiste em investigar o efeito da dissolução das partículas na medição do ângulo de contato. Com esta finalidade, foram preparadas três soluções com concentrações diferentes de glicose, sendo uma saturada (a fim de eliminar o efeito de dissolução). Foram realizados também experimentos de dissolução em partículas isoladas de glicose, a fim de obter informação sobre a cinética de dissolução deste carboidrato nos líquidos molhantes analisados. Por fim, a técnica de ascensão capilar (técnica de Washburn) foi utilizada para medir o ângulo de contato da glicose com os líquidos molhantes escolhidos, que foram água pura e três soluções de glicose em água com diferentes concentrações. Foi comprovado através dos experimentos que a dissolução das partículas durante a ascensão capilar afeta significativamente os valores de ângulo de contato obtidos, sendo que os valores obtidos para o ângulo de contato entre glicose e água e glicose e uma solução saturada deste composto foram de aproximadamente 45° e 66°, respectivamente. Foi verificado também que o aumento da viscosidade do meio devido à dissolução pode ser suficiente para interromper a ascensão, como observado nas medições com solução saturada de glicose em água.

Palavras-chave: molhabilidade, ângulo de contato, técnica de Washburn, glicose.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Relação entre as tensões interfaciais entre as três fases, sólido, líquido e vapor.	3
Figura 2.2: Ascensão capilar do líquido no leito de partículas.	5
Figura 2.3: Efeitos que podem ocorrer durante molhamento da partícula.	7
Figura 3.1: Avaliação da área da partícula com o auxílio do ImageJ.	11
Figura 3.2: Tubo com leito de glicose suportado por papel de filtro em contato com o líquido molhante.	12
Figura 3.3: Aparato experimental para avaliação da ascensão capilar pela técnica de Washburn.	13
Figura 4.1: Distribuição granulométrica para a glicose utilizada no experimento.	14
Figura 4.2: Análise morfológica das partículas de glicose, (a) corresponde a aproximação de 4×0.10 e (b) 10×0.25	14
Figura 4.3: Evolução temporal da área da partícula após contato com a água. Sendo: a) antes da adição da gota, b) $t=0$, c) $t=15s$, d) $t=35s$ e e) $t=43s$	16
Figura 4.4: Modelo de dissolução proposto e curva de pontos experimentais de variação de área da partícula com o tempo, (a) para água, (b) para C_1 e (c) para C_2	17
Figura 4.5: Variação da constante k com a concentração das soluções de glicose.	18
Figura 4.6: Variação de massa (a) e altura (b) em função do tempo obtidas pela técnica de Washburn.	19
Figura 4.7: Quadrado da massa (a) e altura (b) referente a ascensão capilar do líquido em função do tempo.	20
Figura 4.8: Quadrado da altura referente à ascensão capilar do líquido em função do tempo, para a água, C_3 , C_2 e C_1	21
Figura 4.9: Quadrado da massa em função do tempo referente à ascensão capilar do líquido no tubo para (a) água e C_1 e (b) C_2 e C_3	22

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Propriedades da água e hexano a 25°C.	9
Tabela 4.1: Resultados obtidos de densidade média para as soluções de glicose.....	15
Tabela 4.2: Viscosidades dinâmicas para as soluções de glicose.	15
Tabela 4.3: Valores de ângulo de contato obtidos para os líquidos água, C ₃ , C ₂ e C ₁	24

Lista de Símbolos

θ	Ângulo de contato [°]
γ_{sv}	Tensão superficial entre sólido e vapor [N/m]
γ_{sl}	Tensão superficial entre sólido e líquido [N/m]
γ_{lv}	Tensão superficial entre líquido e vapor [N/m]
γ_l	Tensão superficial do líquido [N/m]
γ	Tensão superficial [N/m]
X	Diâmetro da partícula [m]
M	Massa presente no tubo [kg]
t	Tempo [s]
ε	Porosidade do leito de partículas
θ_{eff}	Ângulo de contato efetivo [°]
v	Velocidade de avanço [m/s]
η_l	Viscosidade dinâmica do líquido [Pa.s]
η	Viscosidade dinâmica [Pa.s]
ν	Viscosidade cinemática [Pa.s]
h	Altura de penetração do líquido no tubo [m]
B	Permeabilidade do leito [m ²]
P_h	Pressão hidrostática [Pa]
a_1	Constantes Carman-Kozeny
a_2	Constante característica da forma de partícula
C_h	Constante de empacotamento das partículas no interior do tubo para relação $h \times t$ [m]
C_m	Constante de empacotamento das partículas no interior do tubo para relação $m \times t$ [m ⁵]
A_t	Secção transversal do tubo [m ²]

ρ	Massa específica do líquido [kg/m ³]
R	Taxa de dissolução [kg/m ³ .s]
K	Constante de dissolução [kg/m ² .s]
C	Concentração de sólidos dissolvidos no líquido no tempo t [kg/m ³]
V	Volume [m ³]
M	Massa da partícula que ainda não dissolveu no tempo t [kg]
A_o	Área superficial inicial da partícula [m ²]
M_o	Massa inicial da partícula [kg]
A	Área da partícula no tempo t [m ²]
t_s	Tempo de escoamento da solução [s]
ρ_w	Densidade da água [kg/m ³]
η_w	Viscosidade da água [Pa.s]
t_w	Tempo de escoamento da água ultra pura [s]
m_{pa}	Massa do picnômetro com a amostra [kg]
m_p	Massa do picnômetro vazio [kg]
m_{pw}	Massa do picnômetro com água [kg]

1 Introdução

A indústria de produtos alimentares na forma de pó está em expansão. Esta tendência está relacionada com a conveniência do uso deste tipo de produto, devido a sua estabilidade química e microbiológica e da redução dos custos de transporte e armazenamento (Forny et al., 2011). Entretanto, os alimentos em pó, antes de serem consumidos, geralmente devem ser reidratados com água em quantidade equivalente ao conteúdo original, sendo que o tempo desta reconstituição vai determinar se o produto pode ser considerado um alimento instantâneo. A denominação de alimentos instantâneos é dada aos produtos que são especialmente desidratados a fim de ser facilmente reconstituídos na sua forma líquida (Schubert, 1993).

A reconstituição de um alimento em pó é dividida nas seguintes etapas: molhamento do aglomerado através da penetração do líquido nos poros devido à força capilar, imersão do aglomerado no líquido, dissolução das partículas primárias e dissolução das partículas solúveis (Schubert, 1993). É importante salientar que durante o processo não se consegue identificar separadamente cada uma destas etapas, pois elas podem ocorrer sequencialmente e afetar umas às outras (Hogekamp & Schubert, 2003).

O molhamento de uma superfície sólida por um líquido é geralmente avaliado por meio do ângulo de contato (Kirdponpattara et al., 2013). Para produtos alimentícios, a composição da superfície desempenha um papel importante no processo de molhamento, sendo razoável assumir que, em geral, os componentes hidrofóbicos (por exemplo, lipídios) na superfície geram altos ângulos de contato com a água, enquanto que uma superfície que contenha espécies hidrófilas (por exemplo, carboidratos) gera baixos ângulos de contato com a água (Lazghab et al., 2005). Segundo Kirchberg et al. (2011), o molhamento é favorecido em valores baixos de ângulo de contato, já o artigo de Schubert (1993) sugere que não é necessária a melhoria na molhabilidade para a superfície de alimentos em pó, que apresentem ângulos de contato inferiores a 60°.

Para materiais porosos a forma mais utilizada para determinar este parâmetro é a ascensão capilar, ou técnica de Washburn (Kirdponpattara et al., 2013), que consiste na medida da ascensão capilar de um líquido através dos poros do material de interesse, contido em um tubo cilíndrico. Nesta técnica considera-se que não existam variações no tamanho dos sólidos particulados e nas propriedades do líquido durante a ascensão capilar. Entretanto, os alimentos particulados podem apresentar em sua composição uma gama variada de compostos (carboidratos, proteínas, gorduras, etc), sendo que alguns destes compostos podem, quando em contato com a água, sofrer o inchamento e/ou a dissolução das partículas durante o processo de molhamento. Apesar de que o uso da técnica de Washburn para a medida do ângulo de contato em alimentos em pó vem sendo reportado na literatura (Schubert, 1993; Hammes et al., 2015), tanto quanto se sabe, até a presente data não há trabalhos que avaliem os efeitos da dissolução na medida do ângulo de contato.

Com base neste panorama, o objetivo deste estudo é avaliar a influência da dissolução na medida deste parâmetro através da técnica de Washburn. Como o presente trabalho constitui o ponto de partida de um projeto de pesquisa mais abrangente, o estudo proposto é focado em único material que é a glicose ($C_6H_{12}O_6$). A glicose foi escolhida por apresentar as características físico-químicas de interesse (ou seja, dissolve-

se e não apresenta inchamento em água) e por ser um material de grande importância comercial, estando presente na composição de muitos alimentos instantâneos.

2 Conceitos Básicos e Revisão Bibliográfica

2.1 Molhabilidade e ângulo de contato

A molhabilidade é uma das etapas do processo de reconstituição de um alimento em pó, e é considerada como sendo a etapa limitante (Hogekamp & Schubert, 2003; Kirdponpattara et al., 2013). Kirchberg et al. (2011) definem a molhabilidade como sendo a tendência de um líquido penetrar num sólido devido à ação de forças capilares. Essa propriedade pode ser definida também, como uma manifestação macroscópica das interações moleculares que ocorrem na interface entre um sólido e um líquido (Farias et al., 2012).

A estimação precisa da molhabilidade de uma superfície é um parâmetro fundamental para compreender as interações do material com um meio líquido no qual esteja disperso, sendo que o ângulo de contato é o parâmetro mais empregado para mensurar esta propriedade (Schubert, 1993; Kirdponpattara et al., 2013). O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a interface sólido-líquido e a tangente à interface líquido-gás ou líquido-líquido, na linha de contato dessas três fases (Figura 2.1).

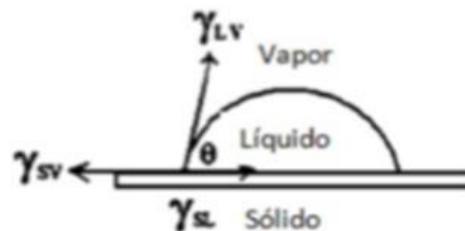


Figura 2.1: Relação entre as tensões interfaciais entre as três fases (sólido, líquido e vapor).

Um dos fatores que influenciam no ângulo de contato é a interação molecular entre as fases envolvidas no processo de molhamento. Se as interações existentes forem do tipo coesivas, as moléculas do líquido se atraem mutuamente, gerando uma gota esférica. Já no caso de forças adesivas, há uma maior atração entre sólido e líquido, acarretando um espalhamento do líquido sobre a superfície sólida. Logo, o valor do ângulo de contato é originado através da existência dessas forças, e conseqüentemente, da competição entre elas. Para ângulos de contato inferiores a 90°, o líquido é considerado molhante, e para ângulos acima de 90°, não molhantes (Lazghab et al., 2005). Para o caso em que se utiliza a água como líquido molhante, estes dois comportamentos estão associados aos conceitos de hidroflicidade e hidrofobicidade, respectivamente.

Para uma superfície sólida ideal, definida como sendo suave, rígida, quimicamente homogênea, insolúvel e não reativa, o ângulo de contato estático pode ser determinado pela equação de Young (Gennes, 2004):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2.1)$$

O ângulo de contato depende, então, apenas da força entre as diferentes tensões superficiais, porém em uma superfície rugosa, o ângulo de contato medido pode não ser um valor representativo. O espalhamento da gota de líquido quando colocada sobre uma superfície áspera é governado por efeitos geométricos e pela pressão capilar exercida nos sulcos presentes na superfície. Dependendo do ângulo de contato estático e da geometria das estruturas da superfície, a superfície sólida pode apresentar propriedades repelentes à água. Este efeito é chamado efeito Lotus (Forny et al., 2011).

Para determinar o ângulo de contato sobre uma superfície sólida plana são utilizados os métodos diretos. O método mais comumente utilizado é o da gota séssil. Este método consiste na adição de uma gota do líquido de interesse sobre a superfície de um pó compactado e na medida direta do ângulo de contato normalmente utilizando um goniômetro. O método da gota séssil não é muito utilizado na determinação do ângulo de contato de materiais particulados, pois para isso é necessária a compressão do pó para formar discos, alterando a sua estrutura original e podendo causar desvios do valor real do ângulo de contato (Kiesvaara & Yliruusi, 1993).

Quando a superfície do sólido de interesse é porosa, a caracterização do molhamento é dificultada, não sendo possível se determinar o ângulo de contato através de um método direto (e.g método da gota séssil). Logo, pode-se utilizar um método indireto de medição do ângulo de contato, baseado na ascensão capilar através da equação de Washburn (Schubert, 1993). A técnica de Washburn, que é a mais difundida entre os métodos indiretos, será discutida detalhadamente no próximo tópico (Schubert, 1993; Hoge Kamp & Schubert, 2003; Kirdponpattara et al., 2013).

2.2 Técnica de Washburn e cinética de molhamento de materiais ou leitos porosos

Washburn introduziu o conceito de que a ascensão capilar do líquido ocorre devido à presença de uma pressão contrária à da gravidade denominada pressão capilar (P_c), descrita pela equação (Schubert, 1921):

$$P_c = \frac{a_2(1-\varepsilon)\gamma_l \cos \theta_{eff}}{\varepsilon x} \quad (2.2)$$

onde x é o diâmetro da partícula, ε a porosidade do leito de partículas, a_2 uma constante característica da forma da partícula, γ_l é a tensão superficial do líquido, θ_{eff} é o ângulo de contato considerando que o capilar que o líquido atravessa seja tortuoso.

Com base neste conceito, Washburn introduziu uma técnica de medição de ângulo de contato que se baseia na medição do movimento ascendente de um líquido através dos poros de um material particulado contido em um tubo cilíndrico, conforme Figura 2.2.

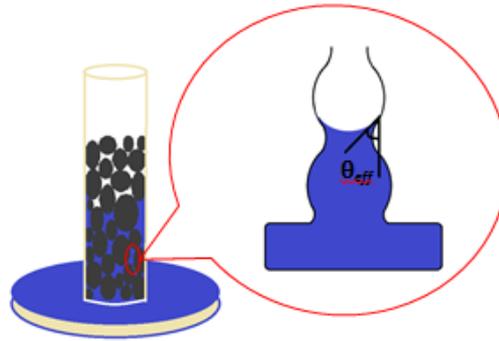


Figura 2.2: Ascensão capilar do líquido no leito de partículas.

A velocidade de ascensão do líquido nos poros de um leito de partículas pode ser descrita pela equação de Darcy:

$$v = \frac{B (P_c - P_h)}{\eta_l h} \quad (2.3)$$

onde v , η_l e h são, respectivamente, a velocidade de avanço, a viscosidade do líquido e a altura do menisco do líquido. B é a permeabilidade do leito e P_h é a pressão hidrostática. Neste caso, a pressão hidrostática pode ser desconsiderada, pois é muito menor que a pressão capilar (Kirchberg et al., 2011). Usando a expressão de Carman-Kozeny para a permeabilidade do leito:

$$B = \frac{a_1 \varepsilon^3 x^2}{(1-\varepsilon)^2} \quad (2.4)$$

A taxa de penetração de um líquido pode ser relacionada, na Lei de Darcy, para uma área de seção transversal conforme:

$$v = \varepsilon \frac{dh}{dt} \quad (2.5)$$

Substituindo as Equações 2.4 e 2.5 na Equação 2.3, chega-se na seguinte equação diferencial para a altura ascendida:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{a_1 a_2 \varepsilon \gamma_l x \cos \theta_{eff}}{\eta_l (1-\varepsilon) h} \quad (2.6)$$

onde a_1 é a constante de Carman-Kozeny. O tempo de molhamento é obtido pela integração da Equação 2.6, utilizando os limites $h_{(t=0)}=0$ e $h_{(t=t)}=H$:

$$h^2 = \frac{C_h \gamma_l \cos \theta_{eff}}{\eta_l} t \quad (2.7)$$

em que C_h é a constante de empacotamento das partículas no interior do tubo, dada por:

$$C_h = \frac{a_1 a_2 \varepsilon x}{(1-\varepsilon)} \quad (2.8)$$

A equação de Washburn (Equação 2.7) pode ser representada, também, na forma mássica usando a relação $m = h A \rho \varepsilon$:

$$m^2 = \frac{C_m \rho^2 \gamma_l \cos \theta_{eff}}{\eta} t \quad (2.9)$$

onde A_t seção transversal do tubo, ρ é a massa específica do líquido molhante, e C_m é dada por:

$$C_m = C_h A_t^2 \rho^2 \quad (2.10)$$

As constantes C_m e C_h são introduzidas para levar em consideração a orientação e quantidade de capilares presentes na amostra de pó, portanto, dependem do arranjo das partículas e das condições de empacotamento do leito. Essas constantes são obtidas através de medidas feitas com um líquido perfeitamente molhante, para o qual se considera ângulo de contato igual a zero, através da inclinação da curva $h^2 \times t$ e $m^2 \times t$ (Kirdponpattara et al., 2013).

2.3 Aplicação da técnica de Washburn para alimentos

Muitos autores tratam como sendo um desafio à estimação precisa do ângulo de contato pela técnica de Washburn em materiais particulados, pois existem vários fatores que podem interferir na medida deste parâmetro, tais como temperatura, umidade do material e umidade relativa do ambiente (i.e. fase gasosa em contato com as partículas), além de efeitos de dissolução e inchamento que podem ocorrer em alguns materiais quando em presença com água (Freudig et al., 1999).

A técnica de Washburn é bem consolidada para o caso de materiais insolúveis, como por exemplo, minerais e pouco difundida ainda para o caso de alimentos (Forny et al., 2011). Os alimentos particulados são constituídos por carboidratos, proteínas, gorduras, etc, que em contato com a água podem sofrer o inchamento e/ou dissolução das partículas durante o processo de molhamento. Conforme pode ser observado na Figura 2.3, o leito de partículas inalterado é o adequado para a medição do ângulo de contato através de Washburn.

Na Figura 2.3 também é observado o inchamento das partículas no leito, de forma que as primeiras partículas acabam aumentando de tamanho e alteram o caminho e a própria ascensão do líquido. O efeito de inchamento provoca a diminuição da taxa de ascensão capilar (ou até parada da ascensão) devido à diminuição da porosidade do leito de partículas (Freudig et al., 1999).

O outro problema que pode ocorrer é a dissolução das partículas no líquido, durante o molhamento, sendo que o leito deixa de existir conforme a ascensão do líquido e a capacidade de saturação do mesmo (Figura 2.3). A dissolução pode, a princípio, provocar uma aceleração na ascensão capilar, devido ao aumento da porosidade do leito de partículas. Entretanto, a dissolução pode também provocar um aumento da viscosidade do líquido, o que promoveria um efeito contrário, com desaceleração na ascensão capilar (Freudig et al., 1999).

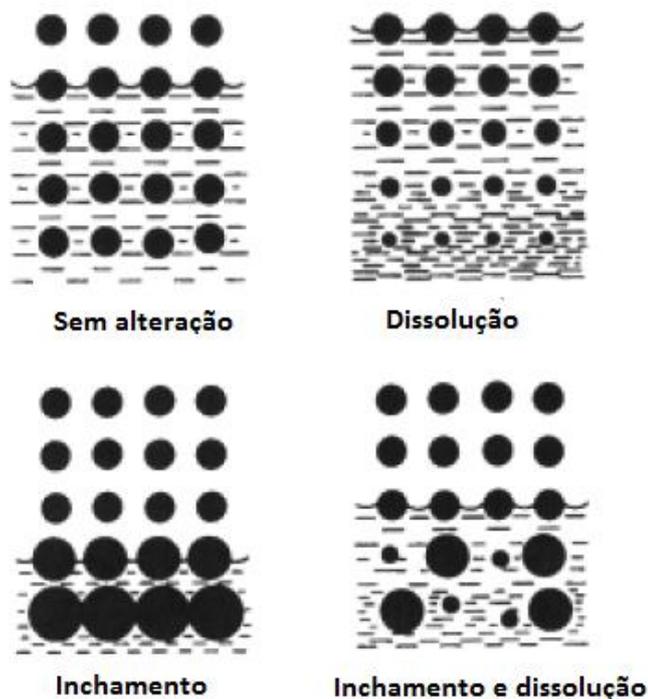


Figura 2.3: Efeitos que podem ocorrer durante molhamento da partícula. Fonte: Adaptado de Hogekamp & Schubert, 2003.

Existem na literatura alguns poucos estudos que buscam alternativas para contornar os problemas associados aos efeitos de inchamento e dissolução na estimativa do ângulo de contato.

Hogekamp & Schubert (2003) propuseram uma modificação ao modelo de Washburn, que considera a sedimentação das partículas imediatamente após o molhamento. Foi considerada a divisão da curva de ascensão capilar em duas regiões, uma região instável de molhamento onde a sedimentação, e outra estável, na qual não há mais afundamento e a altura do leito já não varia. Assim, foi proposto utilizar somente os dados da segunda região para o cálculo do ângulo de contato. Os autores utilizaram o método estático do cone (Wollny & Schubert, 1999) para medição da altura de ascensão de água em um leito de partículas de uma goma com concentrações diferentes de maltodextrina. Eles observaram que, a partir de certa altura crítica, a ascensão é interrompida devido ao inchamento das partículas. O referido trabalho analisou somente os efeitos de afundamento e inchamento, não fornecendo informações sobre a solubilidade em água das gomas analisadas.

Hammes et al. (2015) determinaram o ângulo de contato através da técnica de Washburn para leite de búfalo em pó (4% de gordura em base seca, tratada com diferentes teores de lecitina), utilizando água. Os autores observaram três regiões na curva de ascensão: (i) molhamento do papel usado como suporte do leito; (ii) ascensão real de líquido no leito; e (iii) região onde há decréscimo da velocidade de ascensão, devido ao inchamento das partículas. Para a estimativa do ângulo de contato foi utilizado a segunda região e os valores encontrados ficaram entre 89° a 81° para o leite em pó (dependendo da concentração de lecitina).

Kiesvaara & Yliruusi (1993) estimaram o ângulo de contato da lactose em pó (carboidrato) com a água, através da técnica de Washburn. Neste caso, foi utilizado uma solução saturada de lactose como líquido molhante, a fim de contornar o problema associado à dissolução, e obtiveram um ângulo de contato de $61,7^\circ$ revelando que esse carboidrato é hidrofílico em água. Entretanto, a utilização da solução saturada como líquido molhante não é possível para todos os carboidratos, isso porque a viscosidade de algumas soluções saturadas é tão elevada que a pressão capilar não é suficientemente grande para deslocar o líquido no leito de partículas (Hogekamp & Schubert, 2003)

Frente a isto, foi observada a necessidade de estudar mais detalhadamente o efeito da dissolução nos alimentos durante a medição do ângulo de contato, a fim de se prever a molhabilidade do alimento (Hammes et al., 2015). Os constituintes dos alimentos que geralmente sofrem a dissolução são os carboidratos, dentre destes vale destacar a glicose pela falta de informações de suas propriedades de molhamento, principalmente quando se refere ao seu ângulo de contato.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

A D-(+)-Glicose utilizada no presente estudo foi obtida da Sigma Aldrich. O hexano e a água ultra pura, utilizados nas medidas do ângulo de contato e no preparo das soluções de glicose, foram obtidos, respectivamente, da Neon Comercial LTDA (São Paulo/ BR) e por meio de um processo de ultra purificação utilizando o equipamento Millipore da Direct-Q 3 UV . Foi também utilizado álcool isopropílico da Nova Química do Sul para a análise de difração a laser.

Tabela 3.1: Propriedades da água e hexano a 25°C. Fonte: Perry (2008)

Materiais	γ (N/m)	η (Pa.s)	ρ (kg/m ³)
Água	0,07198	8,91E-4	997,045
Hexano	0,0184	3,2E-4	660,30

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da glicose

- Área Superficial

A determinação da área superficial da glicose foi feita por meio da análise de adsorção de N₂ (Nova Station A, Quantachrome Instruments), utilizando o método *multi-point* BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). Previamente às medidas, a amostra de glicose foi degaseificada sob vácuo à temperatura de 40°C para remover quaisquer gases pré-adsorvidos e vapores a partir da superfície do pó. A análise de BET foi realizada em triplicata.

- Difração a laser

A distribuição granulométrica da glicose foi medida através de um analisador por difração a laser (CILAS 1180, Compagnie Industrielle de Lasers, França). Foi utilizado álcool isopropílico como meio líquido para dispersar as partículas. A análise de distribuição granulométrica da glicose foi realizada em triplicata.

- Microscopia óptica

A morfologia das partículas de glicose foi avaliada por microscopia óptica (MO). As amostras foram preparadas pela deposição dos sólidos diretamente sobre a placa de vidro e analisadas em microscópio Nikon, modelo Eclipse E200.

3.2.2 Preparo das soluções de glicose

Foram preparadas três soluções com concentrações diferentes de glicose. A concentração da primeira solução, denominada C₃, foi a de saturação a 25 °C

(0,909 g/ml), já as outras duas tiveram suas concentrações baseadas na C_3 pelas seguintes relações: $C_2 = 2C_{\text{sat}} / 3$ e $C_1 = C_{\text{sat}}/3$ (0,606 g/ml e 0,303 g/ml, respectivamente). A concentração de saturação (C_{sat}) foi obtida através do preparo de uma solução contendo água ultra pura e glicose em excesso. Esta mistura foi submetida a agitação magnética durante 30 minutos, em seguida armazenada em uma câmara climática durante 12 horas a uma temperatura de 25 ± 1 °C, para que o excesso de glicose pudesse sedimentar. Por fim, foi realizada a medida da concentração de saturação da glicose, com o auxílio de um refratômetro previamente calibrado.

3.2.3 Determinação da massa específica das soluções

A massa específica das soluções de glicose foi medida utilizando o método picnométrico (Souza, 2008). Foi utilizado um picnômetro de 25 ml e um banho termostático a 25°C para ambientação da amostra.

A massa específica ρ foi obtida pela razão entre a massa e o volume do picnômetro (Souza, 2008). Conhecido o volume real através da calibração, a massa específica pode ser obtida através de:

$$\rho = \frac{m_{pa} - m_p}{V} \quad (3.1)$$

onde o volume é dado pela equação:

$$V = \frac{m_{pw} - m_p}{\rho_w} \quad (3.2)$$

em que, m_{pa} é a massa do picnômetro com a amostra, m_{pw} é a massa do picnômetro com água, m_p a massa do picnômetro vazio e ρ_w a densidade da água, conhecida através da literatura.

3.2.4 Medidas de viscosidade

A viscosidade da água ultra pura e das soluções de glicose C_1 , C_2 e C_3 foi medida com um aparelho da marca Schott, modelo AVS 350, utilizando um viscosímetro capilar do tipo Cannon Fenske. No caso da solução mais viscosa (C_3), foi utilizado o viscosímetro capilar com constante $200 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, enquanto para os demais líquidos (água, C_2 e C_1) foi utilizado o viscosímetro capilar com constante $100 \text{ mm}^2/\text{s}^2$.

A temperatura das soluções durante a medida foi mantida a $25 \pm 0,5$ °C. As medidas de viscosidade foram realizadas em triplicata para cada solução.

Utilizando os tempos de escoamento, foi obtida a viscosidade dinâmica das soluções (η) através da equação:

$$\eta = \eta_w \frac{\rho \times t_s}{\rho_w \times t_w} \quad (3.3)$$

onde t_s é o tempo de escoamento da solução e ρ_w , η_w e t_w são, respectivamente, a densidade da água, viscosidade da água e o tempo de escoamento da água ultra pura.

3.2.5 Análise do efeito da dissolução da glicose em água

A taxa de dissolução de uma partícula foi obtida com base no modelo proposto por Haverkamp & Welch (1998), que leva em consideração que o transporte de massa é mais rápido frente à reação na superfície e à transferência de calor:

$$R = \frac{dC}{dt}V = kA \quad (3.4)$$

onde R é a taxa de dissolução, k a constante de taxa de dissolução, A a área superficial considerando a partícula como esfera, C é a concentração de sólidos dissolvidos no líquido no tempo t e V o volume. É sabido que a área da partícula diminui à medida que a massa da partícula não dissolvida diminui pela relação:

$$A = A_0 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{2/3} \quad (3.5)$$

onde M é a massa da partícula que ainda não dissolveu no tempo t , A_0 é a área superficial inicial da partícula, M_0 a massa inicial da partícula e A , a área da partícula no tempo t . A concentração de sólidos dissolvidos no líquido pode estar relacionada com a massa das partículas não dissolvidas por:

$$C = \frac{M_0 - M}{V} \quad (3.6)$$

A constante de taxa de dissolução (k) foi estimada a partir de dados de variação temporal do tamanho das partículas ao longo do processo de dissolução de partículas individuais. Para isso, foram selecionadas partículas de glicose e colocadas em uma placa de Petry. Então, uma gota do líquido (água, C_1 , C_2 ou C_3) foi aplicada sobre a partícula utilizando uma pipeta Pasteur. O acompanhamento da evolução temporal da dissolução da partícula foi realizado com o auxílio de uma filmadora digital (Samsung S5). Para análise dos resultados, imagens retiradas do vídeo, correspondentes a intervalos de tempos constantes, foram analisados com o software analisador de imagens ImageJ para a determinação do tamanho da partícula em um dado instante de tempo, conforme Figura 3.1. Foram realizadas medidas de diâmetro da partícula e posterior cálculo da área. A temperatura do ambiente foram mantidas constantes durante todo experimento ($25 \pm 0,5$ ° C e $50 \pm 4\%$ UR). As medidas de dissolução foram realizadas em quadruplicada para a água e as três soluções de interesse.

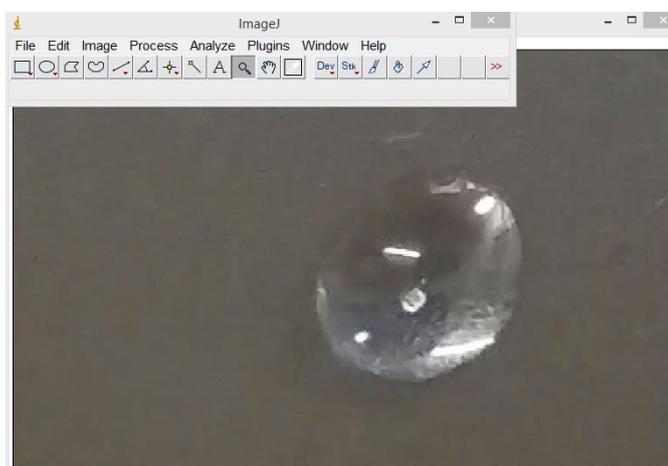


Figura 3.1: Avaliação da projeção da área da partícula com o auxílio do ImageJ.

3.2.6 Técnica de Washburn

Para a determinação do ângulo de contato pela técnica de Washburn foram utilizados tubos de 5 mm de diâmetro interno e 10 cm de altura, com escala já gravada da extremidade até a ponta, com marcas a cada 0,5 cm. Os tubos foram previamente fechados em uma das extremidades com papel de filtro (Unifil, com tamanho médio dos poros igual a 26 μm), para sustentar o leito de amostra, conforme Figura 3.2. A glicose foi adicionada aos poucos e o tubo foi batido contra uma superfície por 200 vezes para compactação do leito e ainda antes de iniciar o ensaio passou por mais uma compactação de 10 vezes.

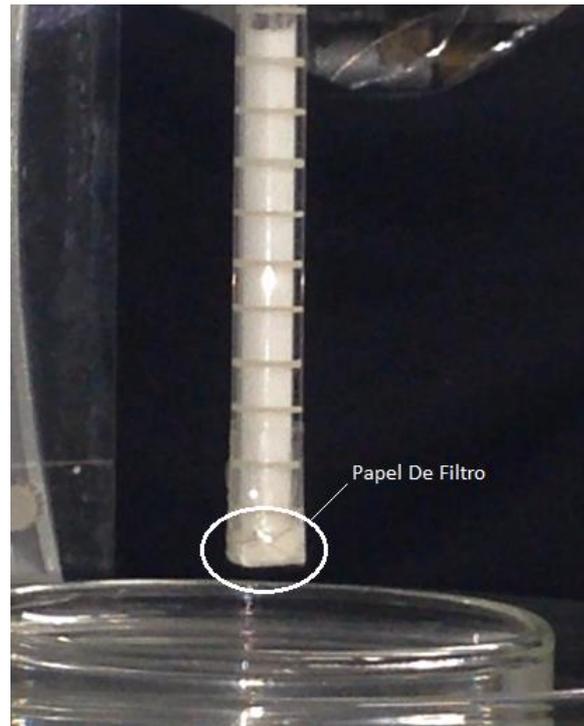


Figura 3.2: Tubo com leito de glicose suportado por papel de filtro em contato com o líquido molhante.

Após a compactação, o tubo é preso em uma haste com agarrador acoplado a uma plataforma de elevação e suspenso sobre a placa de Petri, recipiente que contém o líquido em questão para análise. A placa de Petri encontrava-se sobre a balança para que se pudesse, no mesmo ensaio, analisar a variação de massa em função do tempo, conforme mostra a Figura 3.3.

Antes do início das medidas de ascensão capilar, o cronômetro era acionado e se analisava a perda de massa por evaporação do líquido por 1 min 30 s, para posterior correção dos dados de ascensão capilar. Posteriormente, o tubo era então colocado em contato com o líquido e as medidas de ascensão capilar eram feitas utilizando uma câmera de vídeo para registrar a variação da altura de líquido no capilar com o tempo. As medidas de massa por tempo foram feitas também através de filmagem, com outra câmera, da massa registrada na balança, desde a etapa de evaporação até o final do processo de ascensão do líquido no tubo.

Os experimentos foram conduzidos e analisados até uma altura de 5 cm de ascensão no leito de partículas, com temperatura da sala controlada em $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$, através do uso do ar condicionado. Os dados obtidos foram então utilizados para construir as curvas de ascensão do líquido, $h^2 \times t$ e $m^2 \times t$, e com a inclinação da mesma, obter o ângulo de contato para os líquidos em estudo, através das equações 2.7 e 2.9.

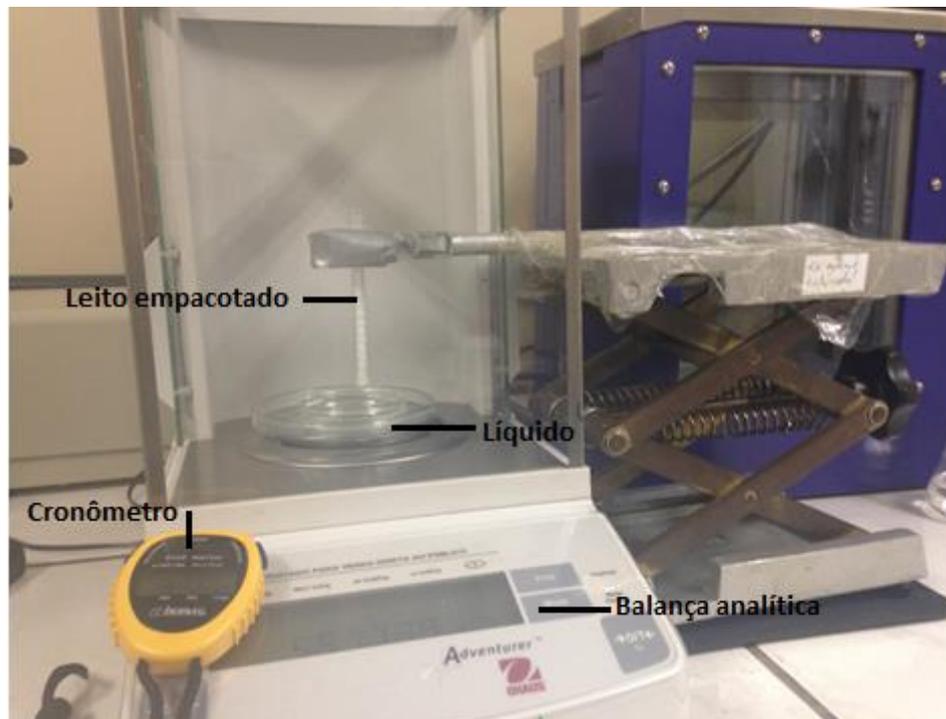


Figura 3.3: Aparato experimental para avaliação da ascensão capilar pela técnica de Washburn.

4 Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no presente trabalho, conforme as técnicas experimentais descritas no capítulo 3.

4.1 Caracterização da glicose

A área superficial da glicose, medida pelo método de adsorção de N_2 , foi de $1,80 \pm 0,16 \text{ m}^2/\text{g}$. As Figuras 4.1 e 4.2 representam, respectivamente, a distribuição granulométrica obtida por difração a laser e a análise morfológica da glicose. A Figura 4.1 revela que o diâmetro das partículas de glicose variou de $20 \mu\text{m}$ até $900 \mu\text{m}$, sendo que o diâmetro médio foi de $317,21 \mu\text{m}$. Na análise morfológica (Figura 4.2), pode-se observar que as partículas de glicose apresentam, no geral, um formato homogêneo, na forma de paralelepípedos com os cantos arredondados e com algumas imperfeições nas laterais, podendo isso representar uma limitação para aplicação do modelo de dissolução.

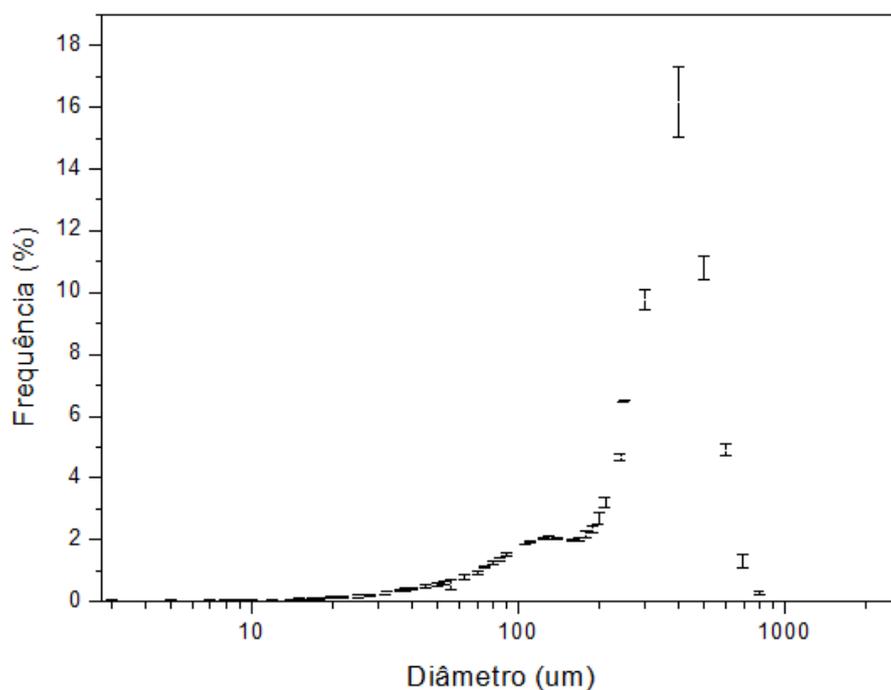


Figura 4.1: Distribuição granulométrica para a glicose utilizada no experimento.

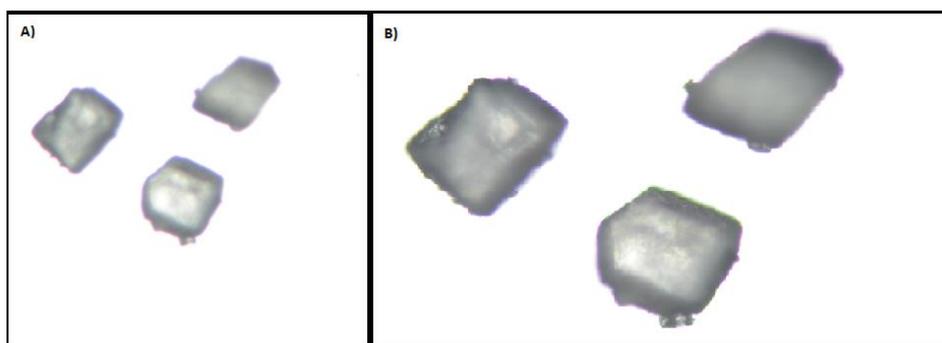


Figura 4.2: Análise morfológica das partículas de glicose.

4.2 Massa específica e viscosidade das soluções

A Tabela 4.1 apresenta as massas específicas das soluções C₁, C₂ e C₃, obtidas por picnometria. Nessa tabela, pode ser observado que o aumento da concentração de glicose se reflete no aumento da massa específica da solução, sendo que a solução saturada C₃ apresentou maior valor de massa específica.

Tabela 4.1: Resultados obtidos de densidade média para as soluções de glicose.

<i>Solução</i>	<i>Densidade média (kg/m³)</i>	<i>Desvio Padrão (kg/m³)</i>
C ₃	1207,98	0,04
C ₂	1169,86	0,36
C ₁	1101,83	0,39

A Tabela 4.2 apresenta os valores de viscosidade dinâmica das soluções C₁, C₂ e C₃ determinada pela Equação 3.3. Observa-se o aumento da viscosidade dinâmica das soluções com o aumento da concentração da glicose.

Tabela 4.2: Viscosidades dinâmicas para as soluções de glicose.

<i>Solução</i>	<i>Viscosidade Dinâmica (Pa.s)</i>	<i>Desvio Padrão (Pa.s)</i>
C ₃	0,0085	0
C ₂	0,0044	0
C ₁	0,0022	0

4.3 Cinética de dissolução da glicose em água

Com base nas equações propostas por Haverkamp & Welch (1998), descritas na Seção 3.2.5, foi possível obter uma expressão que relaciona a variação da área da partícula com o tempo, como consequência da dissolução. Esta expressão é dada por:

$$A = A_o \left(1 - \frac{A_o}{3M_o} kt\right)^2 \quad (4.1)$$

A Figura 4.3 apresenta, como exemplo, a evolução temporal da área da partícula durante o processo de dissolução em uma gota do líquido molhante, neste caso a água.

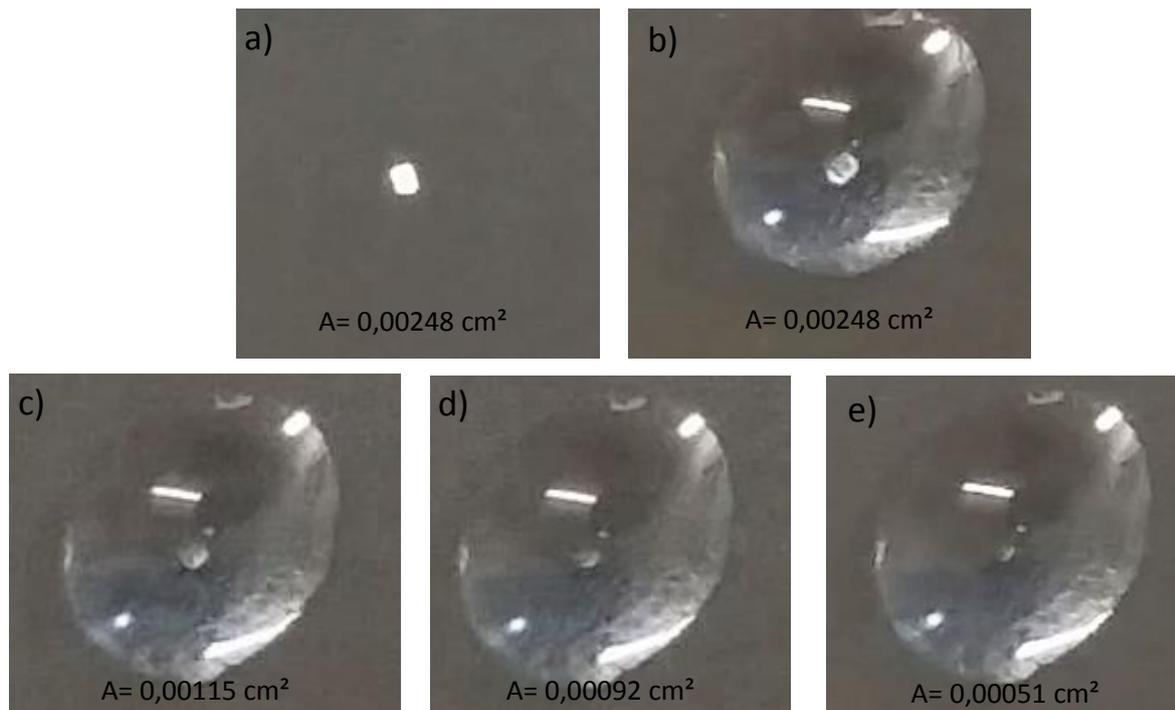


Figura 4.3: Evolução temporal da área da partícula após contato com a água. Sendo: a) antes da adição da gota, b) $t=0$, c) $t=15s$, d) $t=35s$ e e) $t=43s$.

A Figura 4.4 apresenta os dados experimentais obtidos com apenas um dos ensaios para a água, C_1 e C_2 , respectivamente, juntamente com a curva obtida pelo ajuste destes dados ao modelo quadrático da Equação 4.1. Através dos valores de R^2 , é possível concluir que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo proposto, apesar do formato das partículas não ser esférico, que é uma das hipóteses feitas na dedução do modelo de Haverkamp & Welch (1998). Com os dados experimentais obtidos, foi possível observar também, que num tempo de 30 segundos as partículas de glicose reduziram, na média dos experimentos, sua área, com relação à área inicial, em torno de 75%, 44% e 38% para a água, C_1 e C_2 , respectivamente.

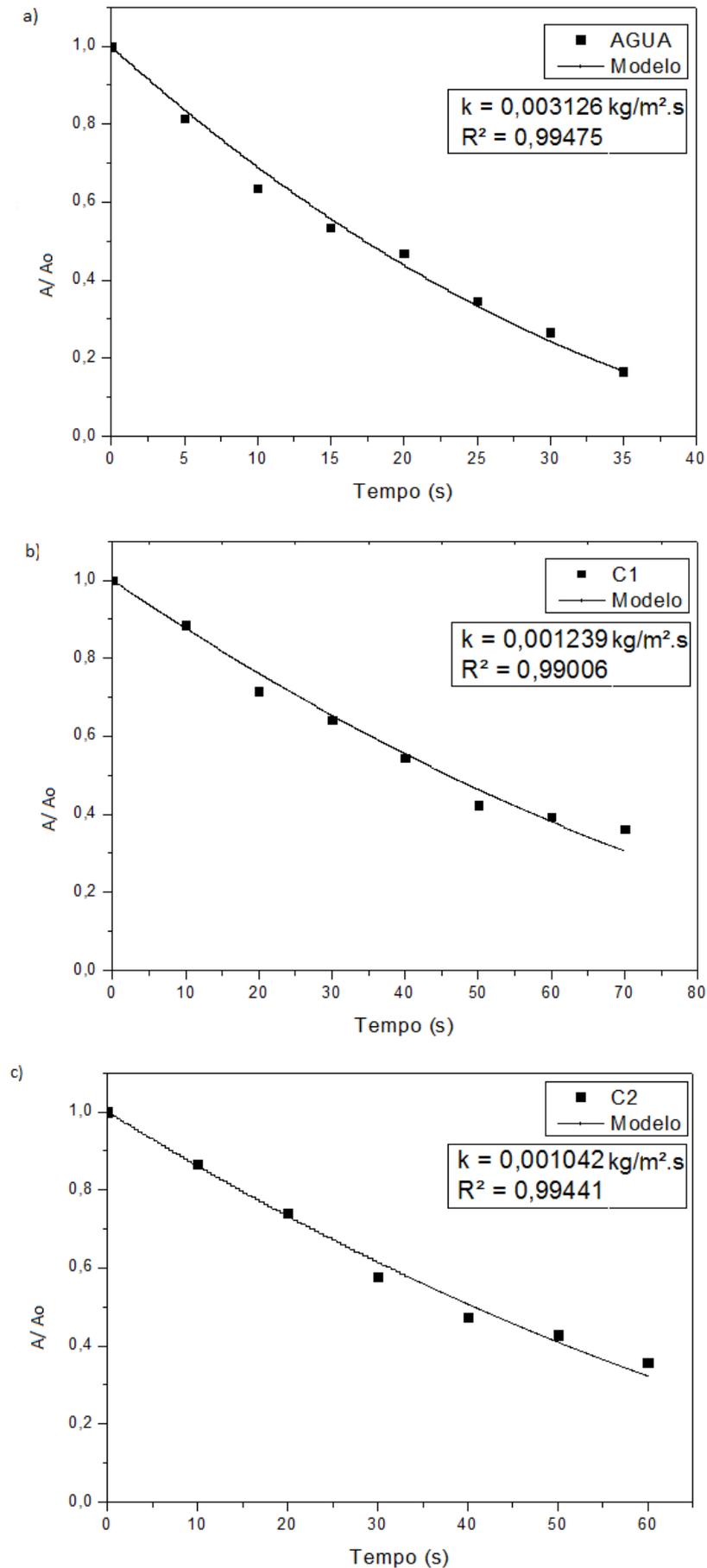


Figura 4.4: Modelo de dissolução proposto e curva de pontos experimentais de variação de área da partícula com o tempo, (a) para água, (b) para C_1 e (c) para C_2 .

A Figura 4.5 apresenta os valores médios das constantes de taxa de dissolução (k), para a água e as soluções C_1 e C_2 , estimados através do modelo (Equação 4.1). É possível observar, na Figura 4.5, que o valor de k decresce acentuadamente com o aumento da concentração de glicose no meio, isto revela que o efeito da dissolução das partículas no meio durante a ascensão capilar é menor para solução mais concentradas. Já para a solução saturada não houve dissolução ($k=0$).

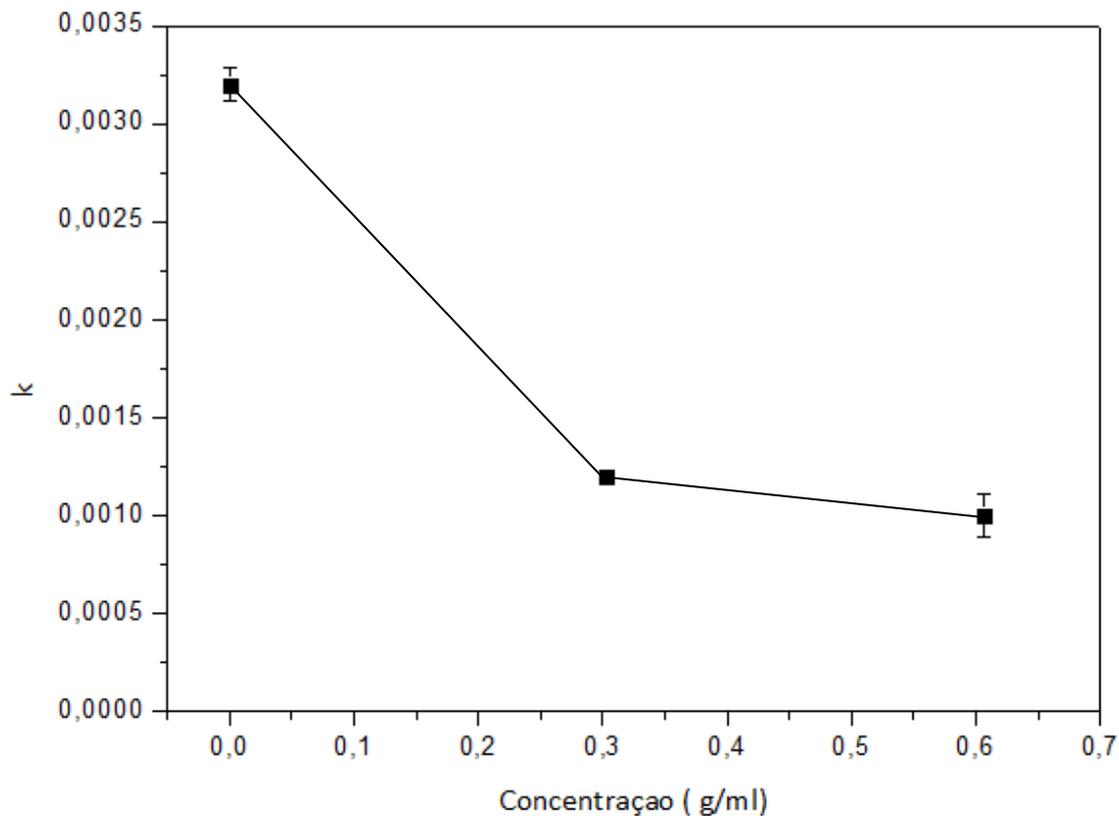


Figura 4.5: Variação da constante k com a concentração das soluções de glicose.

4.4 Técnica de Washburn

4.4.1 Determinação das constantes de Washburn

Para fins de exemplificação, a Figura 4.6 apresenta a evolução temporal dos dados de apenas um dos ensaios, não tratados, do decréscimo de massa na placa de Petri obtidos pela técnica de Washburn para o hexano e altura do líquido ascendido no leito de partículas. Tratamento similar ao que é descrito a seguir para este conjunto de dados foi aplicado aos resultados dos demais testes realizados.

A linha tracejada da Figura 4.6a representa a extrapolação da curva correspondente à evaporação do hexano contida na placa de Petri antes do experimento (tubo em contato com o líquido). Os valores correspondentes a esta curva foram descontados da curva original, a fim de eliminar a influência do processo de evaporação do solvente nas medidas de $m^2 \times t$. Além disso, como a diminuição de massa detectada pela balança representa a massa que subiu no leito de partículas, a massa do líquido ascendendo no

leito de partículas foi obtida como o valor absoluto da diferença entre as duas curvas apresentadas na Figura 4.6a.

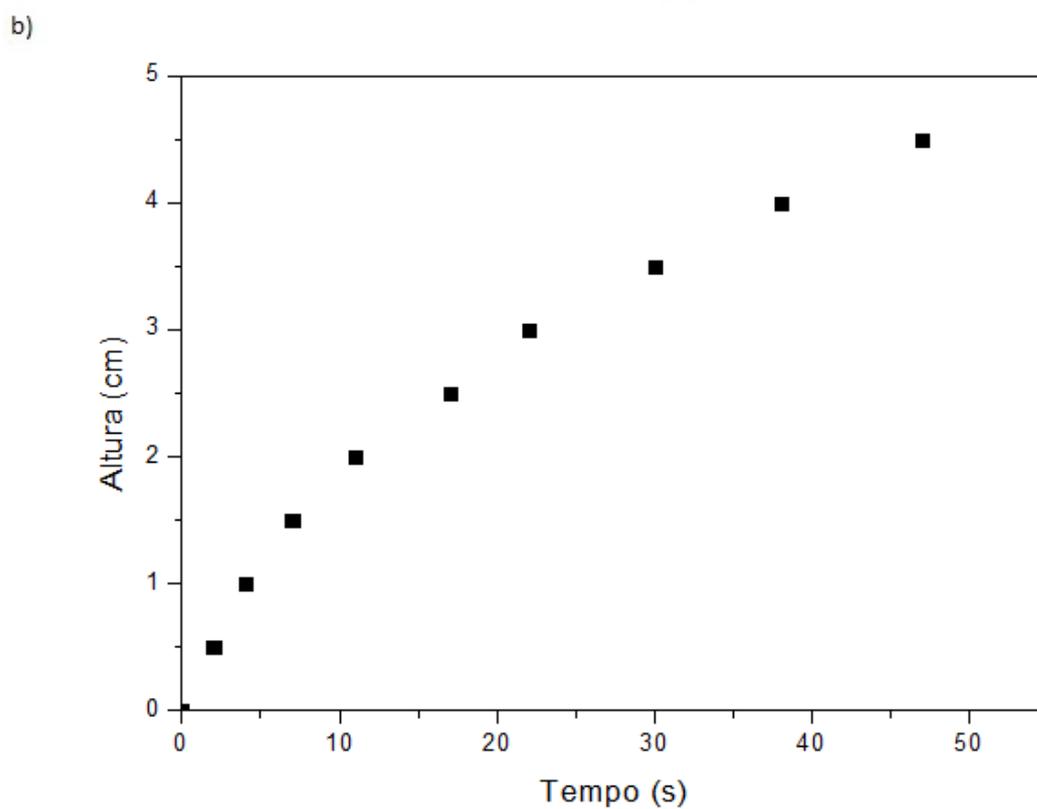
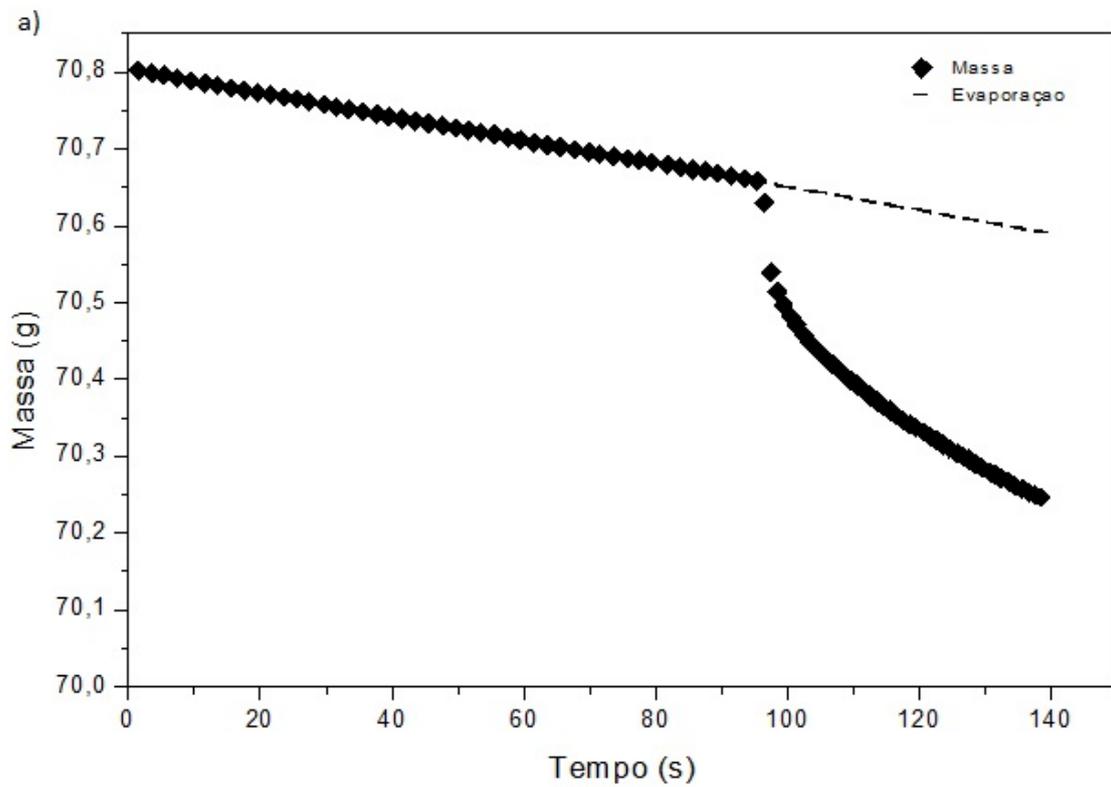


Figura 4.6: Variação de massa (a) e altura (b) em função do tempo obtidas pela técnica de Washburn.

Posteriormente, com os valores referentes à evolução temporal da altura e da massa do líquido ascendendo no leito de partículas, foram construídas as curvas $m^2 \times t$ e $h^2 \times t$ para hexano, como é apresentado nas Figuras 4.7a e 4.7b, respectivamente. A constante da equação de Washburn pode ser determinada através da inclinação das curvas, de acordo com as Equações 2.7 e 2.9. O valor obtido para a constante relacionada à massa, C_m , foi de $7,7 \times 10^{-17} \pm 1,7 \times 10^{-18} \text{ m}^5$, já C_h apresentou o valor de $1,1 \times 10^{-06} \pm 1,6 \times 10^{-07} \text{ m}$.

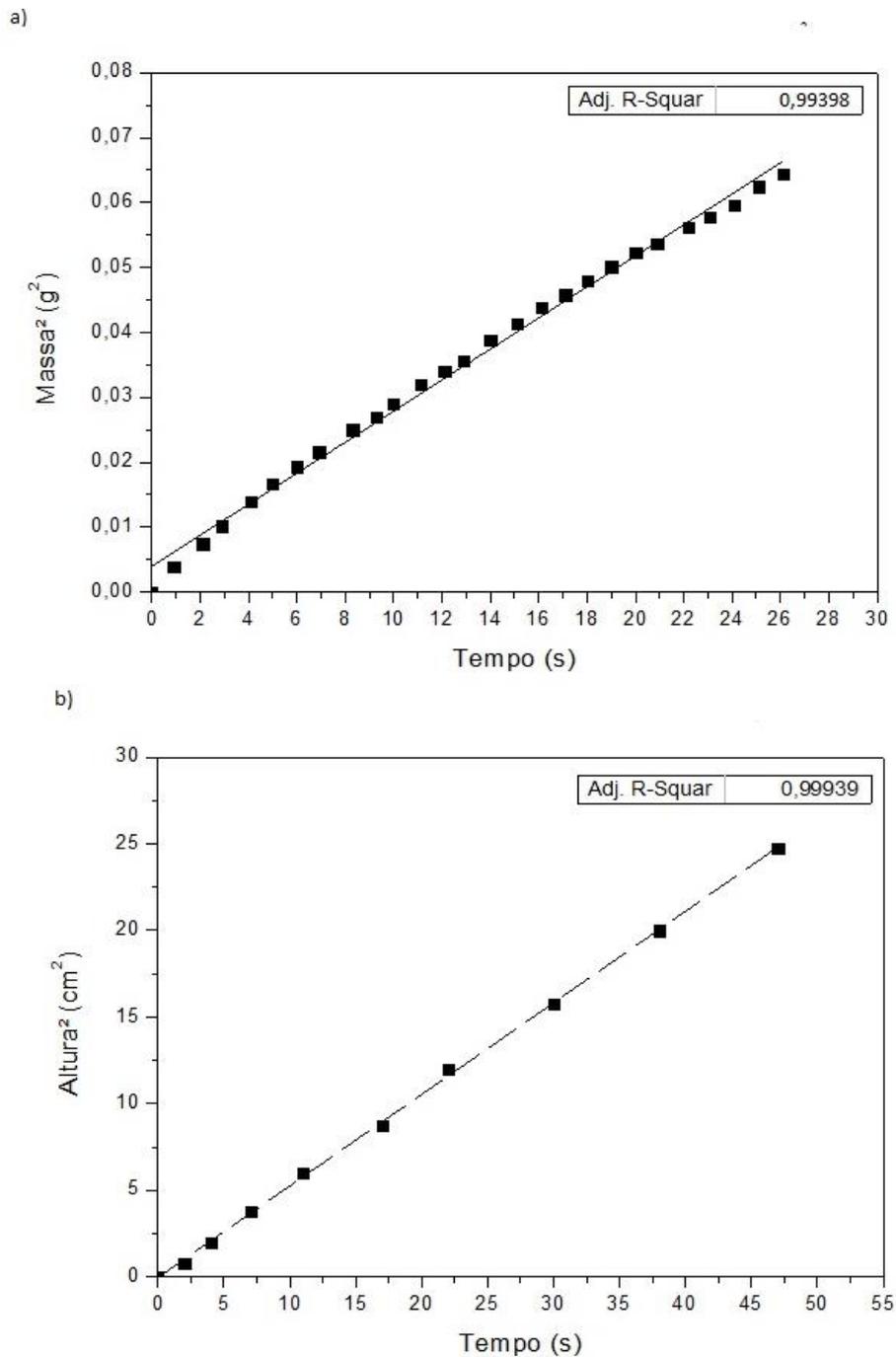
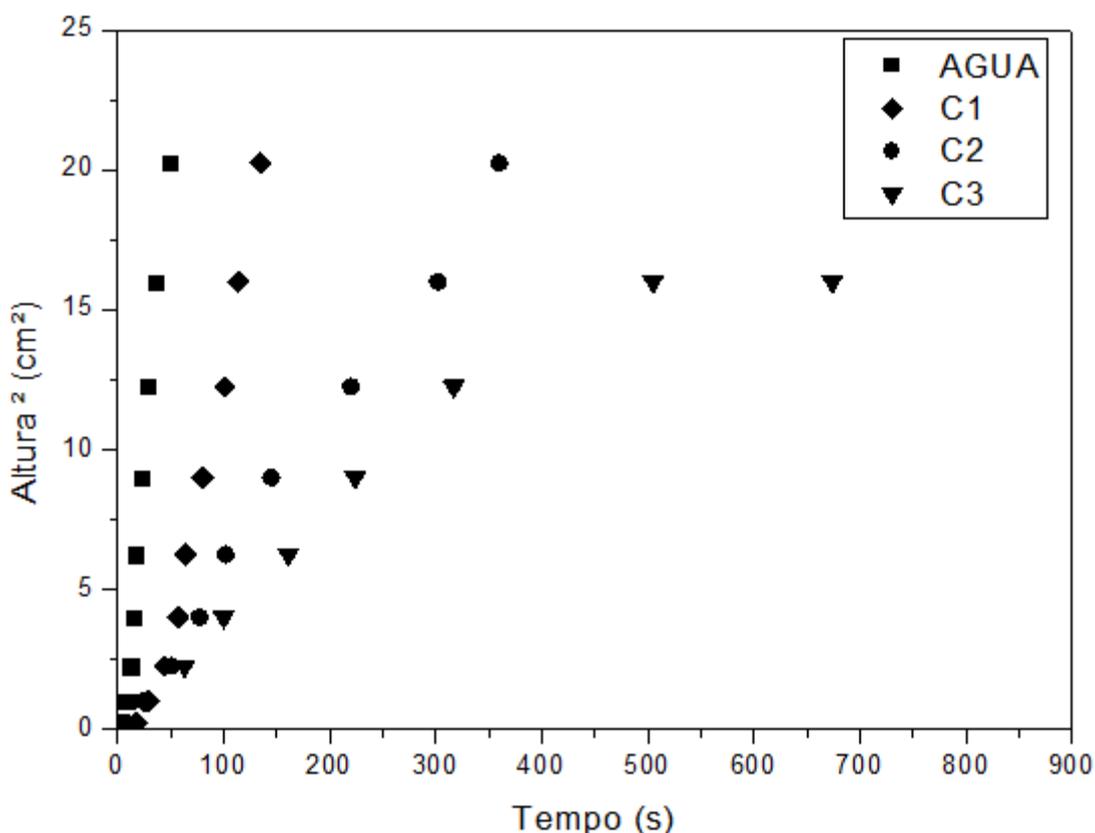


Figura 4.7: Quadrado da massa (a) e altura (b) referente a ascensão capilar do líquido em função do tempo.

4.4.2 Estimação do ângulo de contato

A Figura 4.8 representa as curvas de $h^2 \times t$ obtidas experimentalmente para água, C₃, C₂ e C₁, para uma das repetições. Na Figura 4.8, pode ser observado que a taxa de ascensão das soluções mais viscosas é menor quando comparada a das menos viscosas. Essa relação está de acordo com a Equação 2.7, que indica que quanto maior a viscosidade do líquido molhante maior é o tempo que o líquido leva para atingir uma determinada altura. Para o caso C₃, a viscosidade foi tão elevada (aproximadamente nove vezes maior que a viscosidade da água pura, Seção 4.2), que a ascensão capilar do líquido no tubo interrompeu-se na altura de 4 cm, ou seja, nesta altura a pressão capilar não foi grande o suficiente para provocar o deslocamento da solução saturada de glicose. Logo, para o cálculo do ângulo de contato foi considerada apenas a região antes da parada do líquido.



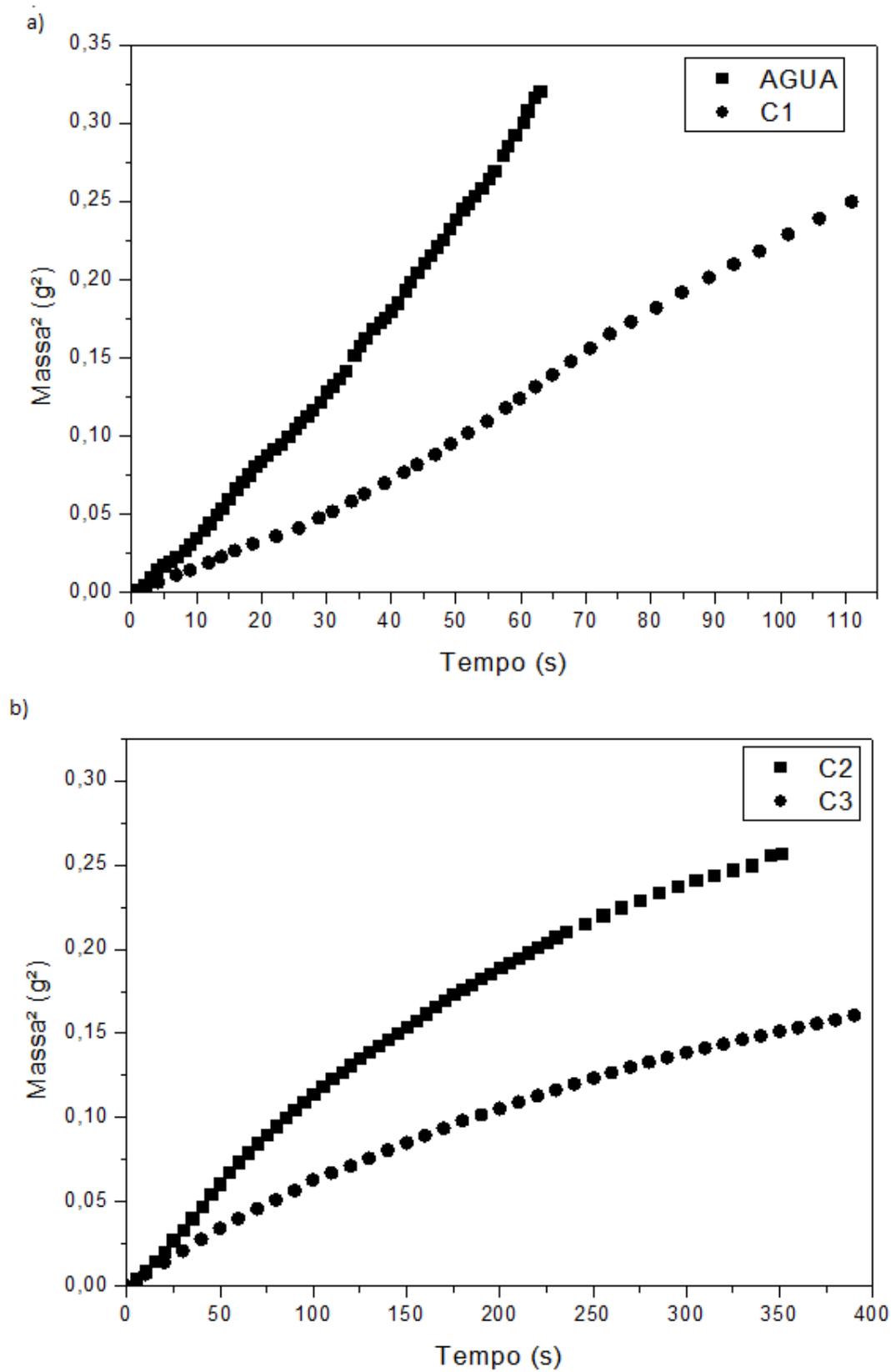


Figura 4.9: Quadrado da massa em função do tempo referente à ascensão capilar do líquido no tubo para (a) água e C₁ e (b) C₂ e C₃.

Além disso, a maior quantidade de pontos das curvas $m^2 \times t$ permite identificar de maneira mais detalhada a diferença de comportamento das curvas de ascensão capilar em função da concentração da solução utilizada como fluido molhante, podendo-se observar dois padrões de comportamento diferentes. O primeiro deles é observado na curva para molhamento com água pura, na qual a taxa de ascensão do líquido parece ser crescente na região inicial da curva (até em torno de 15 s). Isso pode estar relacionado ao efeito mais pronunciado da dissolução das partículas de glicose no tubo durante a ascensão para o caso da água. Neste sentido cabe ressaltar que no caso da água pura, de acordo aos resultados apresentados na Seção 4.3, o tamanho das partículas chega a diminuir em 81% nos primeiros 35 s de dissolução. O segundo padrão de ascensão identificado é o observado nas curvas de ascensão de C_3 e C_2 , nas quais existe uma diminuição na taxa de ascensão ao decorrer do tempo. Para o caso C_2 , a desaceleração na taxa de ascensão do líquido no tubo pode estar associada com o aumento da viscosidade da solução devido à dissolução das partículas (reportados na Seção 4.3). Entretanto, era esperado um comportamento linear na curva $m^2 \times t$, segundo o modelo de Washburn, para a solução C_3 pelo fato de ser saturada com glicose e não dever, assim, promover dissolução significativa do leite. Uma hipótese, para a desaceleração da taxa de ascensão da solução C_3 , é a possibilidade de que o limite de altura de ascensão possa ser muito mais baixo que para as demais soluções, devido à sua elevada viscosidade com relação às demais soluções e à água pura. Poderia ser mencionada também a possibilidade de supersaturação da solução, com aumento adicional de viscosidade. No entanto, acredita-se que isto não tenha chegado a acontecer nas condições de medida utilizadas, já que a temperatura de teste foi constante e não se observou solidificação da glicose no leite.

Deve-se ainda mencionar a curva obtida utilizando a solução C_1 como fluido molhante (Figura 4.9a). Esta curva parece apresentar uma combinação dos dois padrões discutidos no parágrafo anterior, apresentando aumento da taxa de ascensão na fase inicial (até aproximadamente 60 s) e diminuição da taxa na fase final do processo de ascensão.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos para cada solução nas duas variações da técnica de Washburn, calculados através das Equações 2.7 e 2.9 e das inclinações das curvas $h^2 \times t$ e $m^2 \times t$ (para o caso das curvas que não apresentam comportamento linear, foi utilizada a região inicial de ascensão), bem como os correspondentes resultados do teste estatístico de Tukey. Através dos resultados do teste de Tukey para os valores de ângulo de contato obtidos a partir dos dados de $h^2 \times t$ (Tabela 4.3), é possível constatar que não existe diferença significativa entre os valores obtidos para o ângulo de contato da água e das soluções C_1 e C_2 , bem como os valores entre C_1 , C_2 e C_3 , sendo que o ângulo de contato do C_3 foi maior do que valor obtido para a água. Para os valores do ângulo de contato, obtidos a partir dos dados de $m^2 \times t$, segundo o teste Tukey, não existe diferença significativa entre a água e C_1 , bem como para as soluções C_2 e C_3 , enquanto a água apresenta valor de ângulo de contato diferente dos obtidos para C_2 e C_3 . Por fim, foi constatado pelo teste Tukey que, para todos os líquidos utilizados (água pura e as soluções C_1 , C_2 , e C_3), não houve diferença estatística entre os valores do ângulo de contato obtidos pelas duas técnicas.

Tabela 4.3: Valores de ângulo de contato obtidos para os líquidos água, C₁, C₂ e C₃.

<i>Técnica</i>	<i>Solução</i>	$\theta_{\text{médio}} (^{\circ})^*$
$h^2 \times t$	Água	49,8 ± 6,1 ^{bcd}
	C ₁	55,6 ± 3,1 ^{acd}
	C ₂	59,2 ± 3,7 ^{ad}
	C ₃	66,2 ± 7,1 ^a
$m^2 \times t$	Água	43,9 ± 2,9 ^b
	C ₁	46,6 ± 2,3 ^{bc}
	C ₂	63,7 ± 2,8 ^a
	C ₃	66,3 ± 0,8 ^a

*Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, em nível de 95% de probabilidade e $n = 4$.

A técnica de $h^2 \times t$ apresentou maior variabilidade entre as medidas de ângulo de contato (Tabela 4.3), o que pode ser justificado pelo fato da técnica requerer avaliação visual de ascensão do líquido e pela menor quantidade de pontos que se consegue obter. Adicionalmente, muitas vezes a ascensão não se dá de maneira uniforme, podendo ser acelerada nas paredes do tubo e demorando mais a ascender na região central. Já a variação da técnica de Washburn usando análise de massa é mais confiável neste quesito, já que se faz uso de uma balança analítica para as medições.

Não foram encontrados na literatura outros trabalhos nos quais houvesse sido feita a medida de ângulo de contato para a glicose. O único dado similar encontrado foi o de ângulo de contato 61,7° para a lactose, através da técnica $h^2 \times t$, que também é um carboidrato, utilizando solução saturada como líquido molhante (Kiesvaara & Yliruusi, 1993). Portanto, uma comparação direta não é possível por se tratarem de carboidratos diferentes e também pelos seguintes motivos: (i) os autores utilizaram somente a técnica de $h^2 \times t$ e não apresentaram a curva completa, não havendo informação suficiente para avaliar os padrões de ascensão observados; (ii) conforme os autores, a viscosidade da solução saturada de lactose foi somente duas vezes maior que a da água pura, o que representa um aumento bastante menor que o observado para a glicose. Assim, a avaliação da adequação e representatividade dos valores de ângulo de contato apresentados na Tabela 4.3 pode ser feita somente desde um ponto de vista qualitativo, levando em consideração os diferentes aspectos observados durante as medições. Neste sentido, os seguintes fatos devem ser destacados:

(i) Como observado na Figura 4.9b, a variação temporal do quadrado da massa não é linear com o tempo, havendo, para a solução C₃ uma clara diminuição da taxa de ascensão ao longo do tempo, o qual indica que o modelo clássico utilizado na estimação do ângulo de contato apresenta um erro sistemático na descrição do comportamento de soluções mais concentradas ou de alta viscosidade. Neste caso, o valor do ângulo de contato depende da altura de ascensão, revelando a existência de uma altura limite de

ascensão, e essa altura depende das propriedades do fluido e do leito de partículas, que não é apresentado no modelo de Washburn.

(ii) A Tabela 4.3 apresenta diferentes valores para o ângulo de contato entre a glicose e a água e as soluções de glicose. Caso não existisse interferência da dissolução era esperado apenas um valor de ângulo de contato. Isso revela que a dissolução influencia significativamente na medida do ângulo de contato. Este fato é confirmado pelos diferentes padrões de curva de ascensão encontrados para as soluções de diferente concentração.

(iii) Todos os comentários e discussões feitos até o momento levaram em consideração somente as diferenças de concentração entre as soluções utilizadas como fluidos molhantes e as possíveis causas de mudanças na concentração global do fluido no leito devido à dissolução. No entanto, o problema pode ainda ser mais complexo, devido à possibilidade de heterogeneidade de concentração do fluido em diferentes alturas dentro do tubo de ascensão, a qual seria causada pela natureza laminar do escoamento nos poros do leito e pelas diferenças de tempo de residência entre partículas do fluido localizadas em diferentes alturas.

Portanto, à luz destes comentários, os resultados apresentados no presente trabalho indicam que estudos complementares são necessários para chegar ao entendimento mais completo do fenômeno de molhamento de pós solúveis no fluido molhante e uma interpretação mais definitiva dos valores de ângulo de contato obtidos pela técnica de Washburn para tais sistemas.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Os experimentos realizados neste trabalho comprovam que a dissolução das partículas durante a ascensão no tubo capilar afeta significativamente a medida do ângulo de contato pela técnica de Washburn. Esse efeito de dissolução ficou evidente pelos diferentes valores obtidos para o ângulo de contato entre a glicose e a água e a glicose e solução saturada de glicose que foram de aproximadamente 45° e 66° , respectivamente, para as duas variantes da técnica de Washburn. Além disso, o estudo experimental revelou que uma solução muito viscosa apresenta uma tendência de não escoar para alturas maiores, podendo alcançar uma altura de ascensão crítica onde a líquido para de fluir por completo, o qual não é possível prever com o modelo de Washburn.

O modelo de dissolução proposto, neste trabalho, se adequou bem aos pontos experimentais obtidos, com isso pode se observar o efeito de dissolução, podendo ser utilizado em trabalhos futuros visando acoplar a dissolução ao modelo de Washburn para uma representação mais detalhada do processo de ascensão capilar.

Os dados dos experimentos de dissolução mostram que a cinética de dissolução da glicose é da mesma ordem que a da ascensão capilar, podendo acarretar um aumento significativo da viscosidade do meio durante as medidas.

Aspectos a serem estudados como continuidade do presente trabalho seriam: (i) possibilidade de acoplar ao modelo de Washburn o modelo referente à cinética de dissolução, a fim de avaliar as alterações na concentração de soluto no fluido molhante e na estrutura do leito de partículas (porosidade, geometria e tamanho das partículas) ao longo do processo de ascensão capilar; (ii) incorporar à modelagem do processo as dependências das propriedades do fluido molhante com a concentração.

6 Referências

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington: AOAC, 1990.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.

Forny, L., Marabi, a., & Palzer, S. (2011). Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. *Powder Technology*, 206(1-2), 72–78.

Freudig, B., Hogeckamp, S., & Schubert, H. (1999). Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38(4-6), 525–

Hammes, M. V., Englert, A. H., Noreña, C. P. Z., & Cardozo, N. S. M. (2015). Study of the influence of soy lecithin addition on the wettability of buffalo milk powder obtained by spray drying. *Powder Technology*, 277, 237–243.

Haverkamp, R. ., & Welch, B. . (1998). Modelling the dissolution of alumina powder in cryolite. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37(2), 177–187.

Hogeckamp, S., & Schubert, H. (2003). *Food Science and Technology International*. Food Science and Technology International.

Kiesvaara, J., & Yliruusi, J. (1993). The use of the Washburn method in determining the contact angles of lactose powder. *International Journal of Pharmaceutics*, 92(1-3), 81–88.

Kirchberg, S., Abdin, Y., & Ziegmann, G. (2011). Influence of particle shape and size on the wetting behavior of soft magnetic micropowders. *Powder Technology*, 207(1-3), 311–317.

Kirdponpattara, S., Phisalaphong, M., & Newby, B. M. Z. (2013). Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 397, 169–176.

Lazghab, M., K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon and L. Komunjer (2005). "Wettability assessment of finely divided solids." *Powder Technology* 157(1–3): 79-91.

L. Susana, F. Campaci, A.C. Santomaso, Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique, *Powder Technology* 226 (2012) 68–77.

P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, Berlin, 2004

Perry, R. H., Benskow, L. R., Beimesch, W. E., et al. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.

Schubert H., Instantization of powdered food products, *International Chemical Engineering* 33 (1993) 28–45.

Souza, D. De. (2008). Estudo das Propriedades Físicas de Polpas e Néctares de Pequenos Frutos Estudo das Propriedades Físicas de Polpas e Néctares de Pequenos Frutos.

Sobrinho, E. C. S., Farias, M. C. A microencapsulação na indústria alimentícia. *Pharmacia Brasileira*, v.24, p.84-92,2012.

Washburn E.W., The dynamics of capillary flow, *Physical Review* 17 (1921) 273–283.

Wollny M., Schubert H. (1999). Eine neue Methode zur Bestimmung des zeitlichen Benetzungsverhaltens von Partikelschüttungen. *DECHEMA Jahrestagungen 99*, Wiesbaden, Kurzfassungen Band II: 369–371.