



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



Determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia

Autora: Agatha Carolina Hennigen de Mattos

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Alexandre Hahn Englert

Porto Alegre, junho de 2012

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo.....	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução.....	1
2 Conceitos Fundamentais	2
2.1 <i>Alimentos instantâneos.....</i>	2
2.2 <i>Molhabilidade e fatores que afetam esta propriedade</i>	3
2.3 <i>Molhabilidade como variável de desenvolvimento de produtos e controle de qualidade na indústria de alimentos.....</i>	4
2.4 <i>Ângulo de contato e capilaridade.....</i>	5
2.4.1 <i>Ângulo de contato</i>	5
2.4.2 <i>Capilaridade</i>	6
3 Revisão bibliográfica sobre métodos de determinação de molhabilidade.....	7
3.1 <i>Métodos para determinação da molhabilidade de materiais particulados em geral</i>	7
3.1.1 <i>Molhamento por espalhamento</i>	8
3.1.2 <i>Molhamento por ascensão capilar</i>	9
3.1.3 <i>Molhamento por imersão.....</i>	11
3.1.4 <i>Molhamento por adsorção ou condensação.....</i>	13
3.2 <i>Aplicação de métodos de determinação de molhabilidade na análise de pós alimentares</i>	16
3.2.1 <i>Aplicação do método da gota séssil</i>	16
3.2.2 <i>Métodos que utilizam molhamento por ascensão capilar</i>	17
3.2.3 <i>Métodos que utilizam molhamento por imersão</i>	19
4 Inferências com relação ao potencial de uso dos métodos	24
5 Conclusões.....	27
Referências bibliográficas.....	28

Agradecimentos

Agradeço ao professor Nilo Sérgio Medeiros Cardozo por aceitar ser meu orientador e pelo excelente trabalho de orientação. Professor, você tem o dom!

Agradeço ao meu co-orientador, Alexandre Hahn Englert, pela paciência e atenção ao revisar as várias versões do meu trabalho de conclusão.

A ajuda de vocês foi essencial nesta última etapa da minha formação como engenheira química, muito obrigada!

Resumo

A molhabilidade é uma propriedade muito importante no processamento de alimentos e determinante na qualidade de produtos instantâneos. Na literatura são encontrados diversos trabalhos nos quais esta propriedade é medida por diferentes métodos para diferentes tipos de alimentos. No entanto, na busca realizada na etapa inicial do presente trabalho, não foi possível encontrar um trabalho completo de revisão sobre estes métodos ou que contivesse informação consistente e definitiva sobre o potencial e a adequação de cada um deles. Este fato torna-se mais crítico quando se leva em conta os seguintes aspectos: os parâmetros usados como indicativos de molhabilidade variam de um método para outro, muitos dos resultados reportados na literatura usando os diferentes métodos não apresentam informação sobre o erro de medida da técnica usada ou dados de réplicas de experimentos. Assim, no presente trabalho foram revisados os métodos para determinação da molhabilidade para sistemas particulados em geral, assim como foi realizada uma revisão bibliográfica e discussão crítica das metodologias já utilizadas para determinação desta propriedade em alimentos. Foram relatados estudos para alimentos utilizando molhamento por espalhamento, por ascensão capilar e por imersão. Os valores médios de desvio-padrão relativo (i.e. precisão) encontrados para os métodos da gota séssil, Washburn e teste de molhamento estático foram de 5,5 %, 4,4 % e 11,4%, respectivamente. Os dados reportados na literatura indicam que os métodos da gota séssil e de Washburn apresentam maior reprodutibilidade, mas mais limitações de aplicação quando comparados ao teste de molhamento estático.

Palavras-chave: molhabilidade, alimentos em pó, tempo de reconstituição, ângulo de contato, tempo de molhamento.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema da reconstituição de um aglomerado de partículas alimentícias. Fonte: Forny <i>et al.</i> (2011).	2
Figura 2.2: Ângulo de contato. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	5
Figura 3.1: Molhamento por espalhamento. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	8
Figura 3.2: Ângulo de contato inicial (A) e ângulo de contato após 3 min (B) determinado através do método da gota séssil para um disco de farinha em pó compactada. Fonte: Roman-Gutierrez <i>et al.</i> (2003).	9
Figura 3.3: Molhamento por ascensão capilar. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	9
Figura 3.4: Desenho esquemático ilustrando a penetração de um líquido em um leito de partículas.	10
Figura 3.5: Molhamento por imersão. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	11
Figura 3.6: Arranjo experimental para determinação da molhabilidade por microcalorimetria. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	12
Figura 3.7: Determinação da molhabilidade por flotação em filme. Adaptado de Diao e Fuerstenau (1991).	13
Figura 3.8: Molhamento por adsorção ou condensação. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	14
Figura 3.9: Esquema mostrando um analisador de sorção dinâmica de vapor. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	14
Figura 3.10: Esquema mostrando um aparato Autosorp. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).	15
Figura 3.11: Método para determinação da molhabilidade de alimentos em pó via capilaridade. Adaptado de Schubert (1980).	18
Figura 3.12: Arranjo experimental para determinação da molhabilidade pelo método de Washburn. Adaptado de Kiesvaara e Yliruusi (1993).	18
Figura 3.13: Teste de molhamento estático. Fonte: Niro (2012).	20
Figura 3.14: Teste de molhamento dinâmico. Adaptado de Freudig <i>et al.</i> (1999).	23
Figura 3.15: Teste de molhamento dinâmico modificado. Adaptado de Freudig <i>et al.</i> (1999).	23
Figura 4.1: Ângulos de contato encontrados para cacau em pó determinados pelo método da gota séssil e pelo método de Washburn. Adaptado de Galet <i>et al.</i> (2004).	25

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Determinação da molhabilidade de alimentos particulados através do método da gota séssil.....	17
Tabela 3.2: Estudos de determinação da molhabilidade para alimentos em pó através do método de Washburn.	19
Tabela 3.3: Determinação da molhabilidade de alimentos particulados através do teste de molhamento estático.	22
Tabela 4.1: Taxa aparente de absorção da gota séssil para diferentes materiais equilibrados previamente em atmosferas com diferentes umidades relativas. Adaptado de Roman-Gutierrez <i>et al.</i> (2003).	26

Lista de Símbolos

a_w	Superfície molhável específica do leito poroso
c	Constante da equação de Washburn modificada para uma rede de capilares
C	Função de referência da pressão
c'	Coefficiente de ajuste na equação para determinação do ângulo de contato pelo método da altura de equilíbrio
d	Componente dispersivo da energia superficial do sólido e do líquido
g	Gravidade
h	Altura da liberação da partícula na fase vapor no método de determinação por flotação em filme
H	Altura de pó molhado
h_e	Altura de equilíbrio do líquido
l	Distância de penetração do líquido no capilar
N_A	Número de Avogadro
p_v	Pressão de vapor
p_{ve}	Pressão de vapor de equilíbrio.
r	Raio do capilar
r_m	Raio médio dos poros no sistema de partículas
R	Constante universal dos gases
t	Tempo
T	Temperatura
t_{mol}	Tempo de molhamento
V_N	Volume retido
x	Tamanho da partícula (aglomerado)
α	Área transversal total das moléculas de adsorvato na superfície

ΔG_{im}	Mudança de energia livre associada à imersão do sólido no líquido
ΔH_{im}	Mudança de entalpia associada à imersão do sólido no líquido
ΔP	Diferença de pressão aplicada
ε	Porosidade aparente do pó
γ_l	Tensão superficial do líquido
γ_s	Energia superficial do sólido no vácuo na equação do molhamento por adsorção
γ_{SL}	Tensão interfacial entre o sólido e o líquido
γ_{SV}	Tensão interfacial entre o sólido e a fase gasosa
γ_{sv}	Energia superficial do sólido em equilíbrio com o vapor
Γ	Concentração superficial de vapor que foi adsorvido
η_l	Viscosidade do líquido
π_e	Pressão de equilíbrio
θ	Ângulo de contato
θ_e	Ângulo de contato de equilíbrio
ρ_L	Massa específica do líquido

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
DVS	<i>Dynamic Vapour Sorption</i> (Sorção dinâmica de vapor)
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura ambiental)
FIL	<i>Fédération Internationale Laitière</i>
IDF	<i>International Dairy Federation</i>
NMC	<i>Native micellar casein</i> (Caseína miscelar nativa)
NWI	<i>Native whey isolate</i> (Soro de leite isolado nativo)

1 Introdução

Atualmente, percebe-se uma demanda crescente dos consumidores por produtos alimentícios que sejam práticos e que não se deteriorem com facilidade. Neste contexto, os produtos em pó têm merecido destaque, pois têm menores custos de transporte que os produtos hidratados e possuem elevada estabilidade química e biológica.

Uma das propriedades mais importantes neste tipo de produto é a sua molhabilidade, particularmente para os alimentos em pó instantâneos. O molhamento da superfície destes materiais pelo líquido (geralmente água) é, muitas vezes, a etapa limitante no processo de reconstituição dos mesmos, influenciando também etapas intermediárias de processamento dos alimentos pulverizados em geral.

Na literatura podem ser encontrados trabalhos que fazem revisão dos métodos para determinação da forma e superfície (composição, estrutura, etc.) de particulados alimentícios, mas ainda não existe um trabalho que sintetize os métodos existentes para determinação das propriedades instantâneas destes produtos, tais como a molhabilidade. Além disso, os experimentos realizados para determiná-la estão dispersos em diferentes estudos sobre alimentos, o que torna a busca por metodologias e dados dificultosa.

O presente trabalho tem por objetivo fazer uma revisão bibliográfica e análise crítica dos métodos existentes para determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia.

2 Conceitos Fundamentais

Nesta seção são descritas as etapas do processo de reconstituição de um aglomerado de partículas e definidos os conceitos de molhamento e molhabilidade de um sólido. Além disso, são apresentadas as definições e equações básicas relativas a ângulo de contato e capilaridade, frequentemente usados para avaliar a molhabilidade.

2.1 Alimentos instantâneos

Produtos instantâneos, como achocolatados, leite, café, sopas e tantos outros, têm a vantagem de serem preparados pelo consumidor rapidamente e no local de consumo.

Na Figura 2.1, são mostradas as etapas que compõem o processo de reconstituição de um aglomerado de partículas de pó alimentício, sendo elas:

i) penetração do líquido dentro do sistema poroso do aglomerado por capilaridade (“molhabilidade”);

ii) afundamento das partículas abaixo da superfície líquida (“afundabilidade”);

iii) dissolução das pontes sólidas e dispersão das partículas primárias do aglomerado dentro do líquido (“dispersibilidade”);

iv) dissolução das partículas primárias no líquido (“solubilidade”) (Schubert, 1987; Forny *et al.*, 2011).

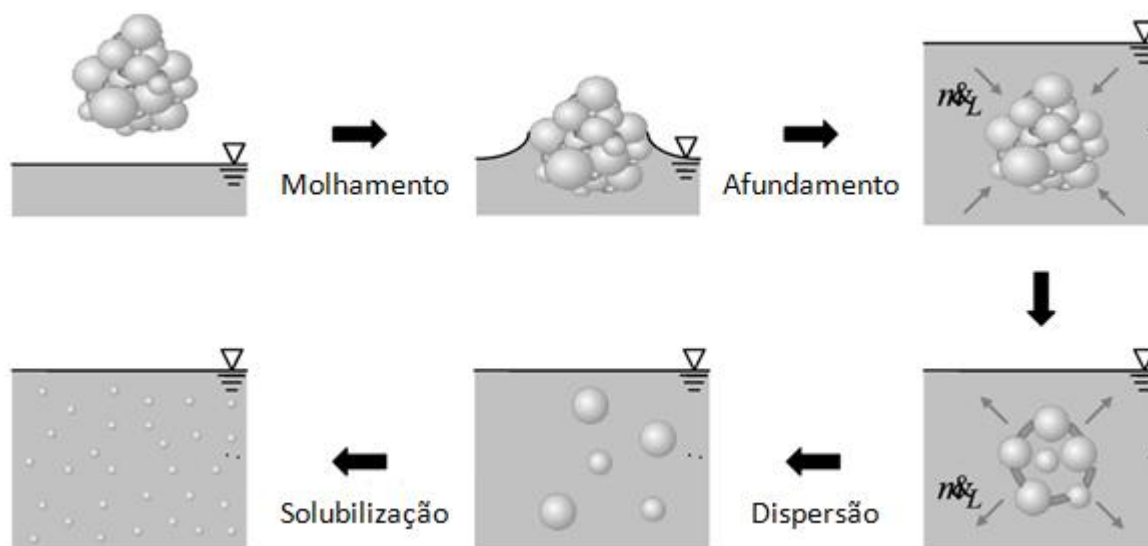


Figura 2.1: Esquema da reconstituição de um aglomerado de partículas alimentícias. Fonte: Forny *et al.* (2011).

Nem sempre as etapas de reconstituição acontecem separadamente, podendo se sobrepor. As propriedades de um pó associadas às etapas do processo de reconstituição são chamadas propriedades instantâneas (Freudig *et al.*, 1999).

Schubert (1980) define alimentos instantâneos como aqueles nos quais as quatro etapas de reconstituição são completadas satisfatoriamente em segundos. Por exemplo, de acordo com a IDF (*International Dairy Federation*), para uma amostra de leite em pó ser considerada instantânea o seu tempo de molhamento deve ser inferior a 60 segundos (Wettability IDF Method, 2012).

Para o consumidor, um dos principais indicativos de qualidade desse tipo de produto é o seu tempo de reconstituição, que é justamente o tempo necessário para que ocorra (a) o molhamento, afundamento e dispersão, no caso de pós insolúveis, ou (b) o molhamento, afundamento, dispersão e solubilização, no caso de produtos solúveis.

O tempo de reconstituição efetivo de um dado material particulado é o resultado da contribuição das taxas individuais dos quatro processos descritos na Figura 2.1 (molhamento, afundamento, dispersão e solubilização). A etapa de molhamento é frequentemente a etapa limitante do processo de reconstituição (Freudig *et al.*, 1999; Schubert, 1980; Hellborga *et al.*, 2010) e, por isso, o presente trabalho será focado nos métodos de determinação desta propriedade.

2.2 Molhabilidade e fatores que afetam esta propriedade

O molhamento é definido como o deslocamento de um fluido por outro em uma superfície. Ele envolve, três fases, sendo o caso mais comum, e de interesse neste trabalho, quando um líquido desloca um gás (normalmente ar) ao molhar uma superfície sólida (Shaw, 1992).

As duas definições mais recorrentes para molhabilidade em particulados alimentícios são: (i) molhabilidade como a capacidade de um sólido particulado de “absorver” líquido por ascensão capilar (Freudig *et al.*, 1999) e (ii) molhabilidade como o tempo necessário para que uma quantidade conhecida de sólido seja completamente molhada por um líquido (Wettability IDF Method, 2012).

O molhamento de um sólido por um líquido é uma consequência direta das interações moleculares entre as fases em contato. Para que haja molhamento é necessário que as moléculas do líquido em contato com a superfície sólida vençam a atração exercida pelas outras moléculas do líquido, desloquem as moléculas de vapor/gás adsorvidas na superfície do sólido e fiquem aderidas ao sólido. Se as forças de adesão sólido-líquido forem mais fortes que as forças coesivas no líquido e as forças entre sólido e gás, o molhamento acontece espontaneamente (Lazghab *et al.*, 2005).

Se a superfície for composta principalmente por grupos polares, ela apresentará afinidade pela água (hidrofílica) e elevadas forças adesivas. Já se a superfície for formada principalmente por grupos apolares, esta apresentará forças de adesão mais fracas com a água, sendo normalmente hidrofóbica (Barnes e Gentle, 2005).

De maneira geral, os quatro maiores constituintes dos alimentos são água, lipídios, carboidratos e proteínas. Lipídios têm estrutura apolar, sendo normalmente hidrofóbicos, enquanto carboidratos, incluindo açúcares, amidos e celulose, tendem a ser solúveis em água. Já as proteínas podem apresentar diferentes graus de afinidade com a água,

dependendo do pH, temperatura e concentração salina do meio em que se encontram (Forny *et al.*, 2011).

A molhabilidade de sistemas que se dispersam, como pós, é, também, afetada por outros fatores, sendo a abordagem mais aceita aquela que relaciona a microestrutura dos sólidos com as suas propriedades finais (Schubert *et al.*, 2003).

Sistemas de sólidos finamente divididos, da ordem de 10 μm ou menos, diferem de sistemas de partículas maiores, com diâmetros de 1 mm ou mais, nas seguintes propriedades: baixo peso das partículas, elevadas forças adesivas quando comparadas com o peso da partícula, área superficial elevada quando comparada com o volume da partícula, alta resistência ao fluxo de líquido nos canais porosos e elevada influência das forças capilares na presença de interfaces líquido-gasosas (Schubert, 1980). Estas características acabam influenciando fortemente as propriedades finais dos produtos. De maneira geral, pós finos apresentam baixa molhabilidade, que pode ser significativamente melhorada com a aglomeração das partículas (Schubert *et al.*, 2003).

Schubert *et al.* (1993) propuseram uma equação para relacionar a microestrutura de um particulado alimentício com o seu tempo de molhamento (Equação (1)), na qual t_{mol} é o tempo de molhamento, ε é a porosidade aparente do pó, x é o tamanho da partícula (aglomerado), η_l é a viscosidade do líquido, γ_l a tensão superficial do líquido, θ o ângulo de contato e H a altura de pó molhado.

$$t_{mol} = 15 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{x} \right) \left(\frac{\eta_l}{\gamma_l \cos \theta} \right) H^2 \quad (1)$$

2.3 Molhabilidade como variável de desenvolvimento de produtos e controle de qualidade na indústria de alimentos

A molhabilidade de um alimento em pó é uma característica muito importante, pois influencia em várias etapas do processo produtivo do alimento, como aglomeração, granulação, revestimento, assim como em suas características finais, como dispersibilidade e solubilidade. A fim de melhorar o molhamento das partículas, sua microestrutura, estrutura supramolecular e composição são otimizados pela indústria de alimentos (Forny *et al.* 2011).

Vários estudos podem ser encontrados na literatura para ilustrar a importância da molhabilidade na decisão da composição e métodos para produção de produtos alimentícios. Park *et al.* (2001) propuseram uma nova formulação para chá verde em pó com base nos resultados de molhabilidade encontrados nos seus estudos. Jinapong *et al.* (2008) estudaram as propriedades instantâneas de leite de soja em pó aglomerado com concentrado de leite de soja em diferentes concentrações. Kowalska e Lenart (2005) determinaram o melhor recobrimento para misturas de achocolatado em pó, açúcar, maltodextrina e leite em pó com base nos resultados de molhabilidade encontrados. Gaiani *et al.* (2010) verificaram a molhabilidade para amostras de caseína miscelar nativa (NMC) e soro de leite isolado nativo (NWI) secas por *spray-drying* a diferentes temperaturas. Fäldt e Bergenståhl (1996) estudaram o impacto da etapa de *spray-drying* nas propriedades

instantâneas de proteína de soro de leite em diferentes condições de armazenagem do produto. Estes são apenas alguns exemplos nos quais os resultados de molhabilidade influenciaram nos processos e produtos da indústria alimentícia.

Como será discutido mais detalhadamente no Capítulo 3, em muitos métodos a molhabilidade de um sólido é avaliada através do seu ângulo de contato (θ) (Lazghab *et al.*, 2005; Barnes e Gentle, 2005) ou de medidas de capilaridade. Por este motivo, são apresentadas a seguir as definições e equações básicas relativas a estes dois conceitos.

2.4 Ângulo de contato e capilaridade

2.4.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato (θ) entre uma superfície sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa/líquida, é definido como o ângulo entre a interface sólido-líquido e a tangente à interface líquido-gás na linha de contato dessas três fases (Figura 2.2).

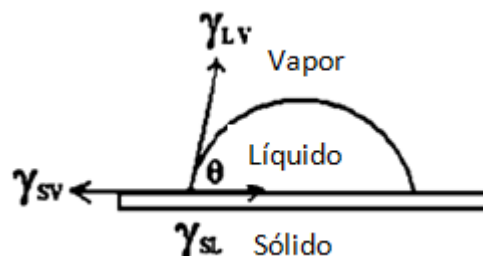


Figura 2.2: Ângulo de contato. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

Uma descrição teórica do ângulo de contato é dada pela equação de Young (Forny *et al.*, 2011):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (2)$$

na qual γ_{sv} é a tensão interfacial entre o sólido e a fase gasosa, γ_{sl} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido, γ_l é a tensão superficial do líquido e θ é o ângulo microscópico de contato.

A determinação do ângulo de contato não é uma tarefa simples, pois além de depender das características físicas e químicas do líquido, este também varia com as características do sólido, como sua rugosidade, heterogeneidade química, camadas de sorção, orientação molecular, inchamento e dissolução do sólido no líquido (Lazghab *et al.*, 2005).

Além disso, a equação de Young (2) pode ser aplicada somente para superfícies sólidas ideais, lisas, rígidas, quimicamente homogêneas, insolúveis e não reativas, o que não é verdadeiro para a maioria dos particulados alimentícios (Forny *et al.* 2011).

2.4.2 Capilaridade

No processo de molhamento de uma partícula porosa, o líquido penetra na partícula por pressão capilar. Assumindo um volume infinito de líquido e fluido newtoniano (Lazghab *et al.*, 2005), a ascensão de um líquido em um capilar único pode ser descrita pela equação de Washburn (3) (Palzer *et al.*, 2003), na qual l é a distância de penetração do líquido no capilar, γ_l é a tensão superficial, r é o raio do capilar, η_l a viscosidade do líquido, θ é o ângulo de contato e t representa o tempo.

$$l^2 = \frac{\gamma_l r \cos \theta}{2\eta_l} t \quad (3)$$

Como se pode notar da equação de Washburn, menores valores de tensão superficial (γ_l) e raio do capilar (r) reduzem a velocidade de ascensão do líquido em um capilar único. Ângulos de contato (θ) acima de 90° impedem ascensão capilar espontânea (Forny *et al.*, 2011).

Em um processo de reconstituição real de alimentos em pó instantâneos, a ascensão não acontece em um capilar único, mas em uma rede de canais porosos e, por isso, modificações precisam ser feitas à equação de Washburn (3) para modelar este fenômeno. O raio de um capilar único (r) é substituído por uma média (r_m) dos raios dos poros no sistema de partículas, o qual pode ser obtido através de porosimetria com mercúrio ou tomografia por raios X (Forny *et al.*, 2011). Além disso, segundo Washburn (1921; *apud* Forny *et al.*, 2011), um fator c ainda precisa ser adicionado para levar em consideração a tortuosidade da rede de capilares.

A ascensão capilar em uma rede de capilares é dada por:

$$l^2 = \frac{\gamma_l c r_m \cos \theta}{2\eta_l} t \quad (4)$$

Assim, encerra-se a seção de conceitos fundamentais do trabalho. Nas próximas seções será feita a revisão bibliográfica dos métodos para determinação da molhabilidade e inferências com relação ao potencial uso dos mesmos na indústria alimentícia.

3 Revisão bibliográfica sobre métodos de determinação de molhabilidade

A revisão bibliográfica dos métodos para determinação da molhabilidade foi dividida em duas seções. Na primeira, é feita uma apresentação dos principais métodos de determinação da molhabilidade para particulados em geral e, na segunda, são descritos os métodos utilizados para determinação desta propriedade em alimentos particulados.

A metodologia de busca de artigos utilizada consistiu em, através dos *websites* Scirus e ScienceDirect, procurar artigos científicos contendo as palavras-chave “*wetting methods*” (métodos de molhamento), “*reconstitution process*” (processo de reconstituição), “*powder wettability*” (molhabilidade de pós), “*agglomerate wetting*” (molhabilidade de aglomerados), “*instant properties*” (propriedades instantâneas), “*food contact angle*” (ângulo de contato de alimentos), “*food Washburn method*” (método de Washburn para alimentos), “*food sessile drop*” (gota séssil para alimentos) e “*wetting time*” (tempo de molhamento).

Para facilitar o entendimento de cada método, optou-se por organizá-los de acordo com o processo de molhamento empregado (espalhamento, ascensão capilar, imersão, adsorção ou condensação) e, dentro desta divisão, abordar as particularidades de cada metodologia.

3.1 Métodos para determinação da molhabilidade de materiais particulados em geral

Existem vários métodos de determinação da molhabilidade para partículas sólidas e eles são usualmente classificados de acordo com a amostra utilizada para o teste: partícula sólida unitária ou conjuntos de partículas.

No caso de partículas unitárias, a maioria dos métodos de determinação da molhabilidade se baseia na visualização microscópica das interfaces envolvidas para caracterização do ângulo de contato (Lazghab *et al.*, 2005). Os métodos mais conhecidos e utilizados são: método da gota séssil, microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM - *Environmental Scanning Electron Microscopy*), microscopia de força atômica (AFM - *Atomic force microscopy*) e método da partícula flutuante. Estes métodos apresentam como limitação o fato de serem restritos a partículas grandes, lisas e esféricas (Lazghab *et al.*, 2005; Freudig *et al.*, 1999).

Os métodos para populações de partículas podem ser divididos em subcategorias, conforme o procedimento de molhamento que empregam:

- Molhamento por espalhamento
 - Método da gota séssil
 - Método da placa de Wilhelmy
- Métodos por ascensão capilar
 - Método de Washburn
 - Método de Wicking

- Método da altura de equilíbrio
- Método de Bartell ou de pressão de compensação
- Molhamento por imersão
 - Método de determinação por microcalorimetria
 - Método de determinação por flotação em filme
- Molhamento por adsorção ou condensação
 - Sorção dinâmica de vapor (DVS - *Dynamic Vapour Sorption*)
 - Aparato *Autosorp*
 - Cromatografia gasosa inversa

Levando em consideração que os materiais de interesse neste trabalho são geralmente constituídos por conjuntos de partículas, estas últimas classes de métodos serão descritas a seguir.

3.1.1 Molhamento por espalhamento

O molhamento por espalhamento é o processo no qual uma quantidade conhecida de líquido se espalha pela superfície de um sólido. Uma camada plana de sólido, posicionada na horizontal, recebe uma gota de líquido, que é depositada na sua superfície. O líquido forma uma superfície esférica, se espalhando pela superfície do sólido até atingir o ângulo de contato de equilíbrio (θ_e), no qual as forças de adesão sólido/líquido estão em equilíbrio com as forças de coesão no líquido e com as forças na interface sólido/gás (Lazghab *et al.*, 2005).

Baixos ângulos de contato indicam que o líquido se espalhou bem no sólido, enquanto que altos ângulos de contato indicam que o espalhamento não foi acentuado. Se o teste foi conduzido com água é possível classificar o sólido em hidrofílico, para ângulo de contato menor que 90° , ou hidrofóbico, para ângulos de contato maiores que 90° (Figura 3.1) (Lazghab *et al.*, 2005).

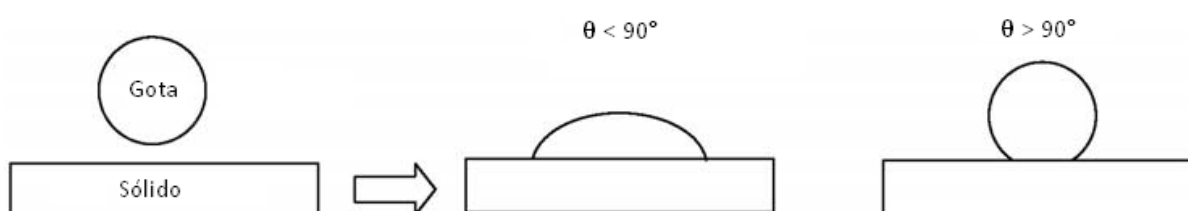


Figura 3.1: Molhamento por espalhamento. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

Os dois principais métodos de determinação da molhabilidade por espalhamento são o método da gota séssil e o método de Wilhelmy.

Método da Gota Séssil

No método da gota séssil, uma gota de líquido é depositada sobre a superfície de um disco de pó comprimido, ou sobre a superfície de pó compactado, e o ângulo de contato é medido, geralmente com auxílio de um goniômetro (Figura 3.2).

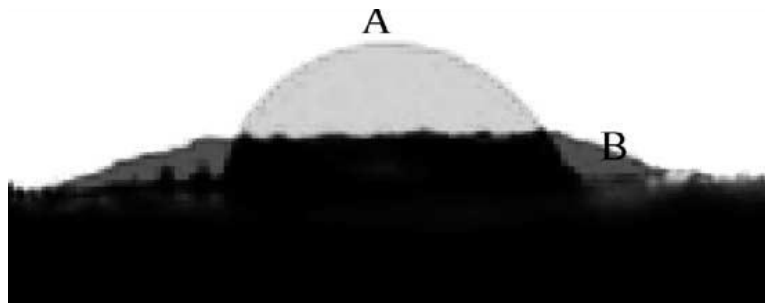


Figura 3.2: Ângulo de contato inicial (A) e ângulo de contato após 3 min (B) determinado através do método da gota séssil para um disco de farinha em pó compactada. Fonte: Roman-Gutierrez *et al.* (2003).

Método da placa de Wilhelmy

No método da placa de Wilhelmy, o sólido particulado a ser estudado é compactado ou aderido a uma placa sólida, sendo o sistema embebido no líquido para o qual se deseja determinar a molhabilidade do sólido. O ângulo de contato formado é obtido indiretamente via medida da força atuante na linha de contato trifásico através de uma microbalança (Lazghab *et al.*, 2005).

3.1.2 Molhamento por ascensão capilar

O molhamento por ascensão capilar é um processo no qual uma quantidade de líquido considerada infinita ascende em um capilar suficientemente pequeno, formando uma superfície curva (menisco), côncava (vista por cima) para ângulo de contato menor que 90° e convexa para ângulos maiores que 90° (Figura 3.3).

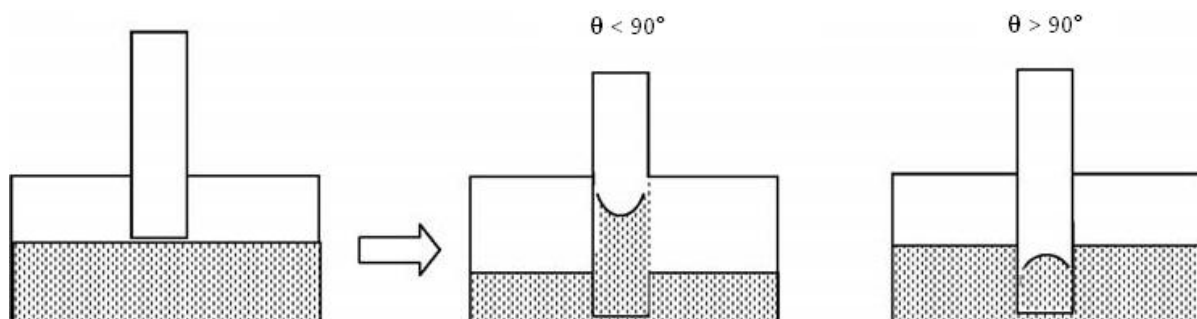


Figura 3.3: Molhamento por ascensão capilar. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

O método de ascensão capilar mais utilizado para determinação da molhabilidade é o método de Washburn, mas além dele ainda existem o método de Wicking, para casos nos quais a amostra de sólido é pequena, o método de altura de equilíbrio, aplicado para fluidos não-newtonianos, e o método de Bartell ou de pressão de compensação, para sólidos hidrofóbicos.

Método de ascensão capilar de Washburn

No método de ascensão capilar de Washburn, são medidas as taxas de penetração de dois líquidos em um leito poroso de partículas, sendo que um dos líquidos deve molhar completamente o sólido ($\theta = 0^\circ$) para permitir a determinação do fator c da equação de

Washburn (3) (Galet *et al.*, 2004), e o outro é o líquido para o qual se deseja determinar o ângulo de contato.

São determinadas curvas de l^2 versus t , onde l é a distância de penetração do líquido no capilar (contendo o leito de partículas) e t é o tempo de penetração. Obtendo-se os coeficientes angulares destas retas, é possível então determinar o ângulo de contato. Um desenho esquemático ilustrando a penetração de um líquido em um leito poroso de partículas pode ser visualizado na Figura 3.4.

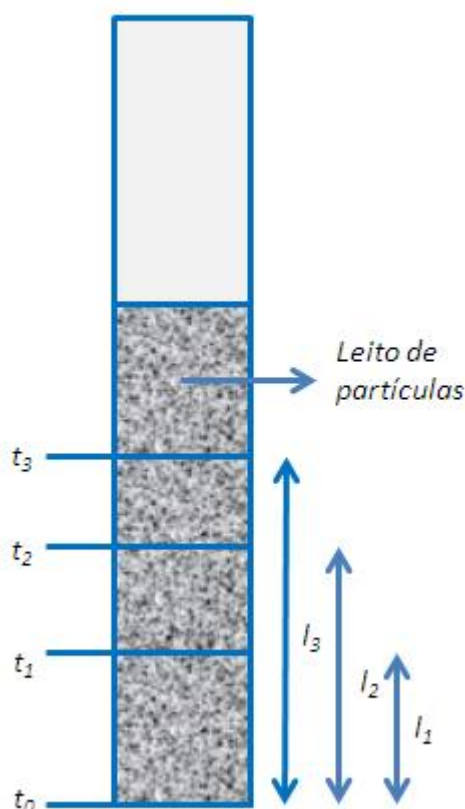


Figura 3.4: Desenho esquemático ilustrando a penetração de um líquido em um leito de partículas.

Método de ascensão capilar de Wicking

O método de ascensão capilar de Wicking é uma alternativa ao método de Washburn quando há uma pequena quantidade de sólido disponível para o teste de molhabilidade. O sólido é disperso em um líquido que é aplicado sobre uma placa, formando um filme. O líquido é então evaporado e a placa colocada em contato com o líquido para o qual se deseja determinar a molhabilidade do sólido. O movimento da frente de líquido ascendendo na placa é gravado e o ângulo de contato determinado pela equação de Washburn (3) (Lazghab *et al.*, 2005).

Método da altura de equilíbrio

O método da altura de equilíbrio é uma alternativa ao método de Washburn quando o líquido estudado é não-newtoniano. Neste caso, o ângulo de contato é calculado em função da altura de líquido que ascendeu por capilaridade através da equação (5) (Lazghab *et al.*, 2005), na qual h_e é a altura de equilíbrio do líquido, γ_{LV} é a tensão superficial do líquido, θ_e é o ângulo de contato de equilíbrio, c' é um coeficiente de ajuste, ρ_L é a massa específica do líquido e g é a aceleração da gravidade.

$$h_e = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta_e}{c'} \rho_L g \quad (5)$$

Método de Bartell ou de pressão de compensação

O método de pressão de compensação foi proposto por Bartell e Osterhof (1927; *apud* Lazghab *et al.*, 2005) e pode ser aplicado para sólidos nos quais $\theta < 90^\circ$. Os dispositivos utilizados no método são os mesmos do método de Washburn, mas uma pressão de compensação é aplicada no gás entre as partículas do leito poroso, impedindo a ascensão do líquido. O ângulo de contato pode ser então determinado pela equação (6), na qual θ é o ângulo de contato, ε é a fração de vazios (porosidade) inicial, ΔP é a diferença de pressão aplicada, γ_{LV} é a tensão superficial do líquido, ρ é a massa específica do líquido e a_w a superfície molhável específica do leito poroso (Lazghab *et al.*, 2005).

$$\cos \theta = \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \left(\frac{\Delta P}{\gamma_{LV} \rho a_w} \right) \quad (6)$$

3.1.3 Molhamento por imersão

Os métodos de imersão consistem em mergulhar o sólido no líquido (Figura 3.5), substituindo completamente ou parcialmente a interface sólido/gás por uma nova interface sólido/líquido.

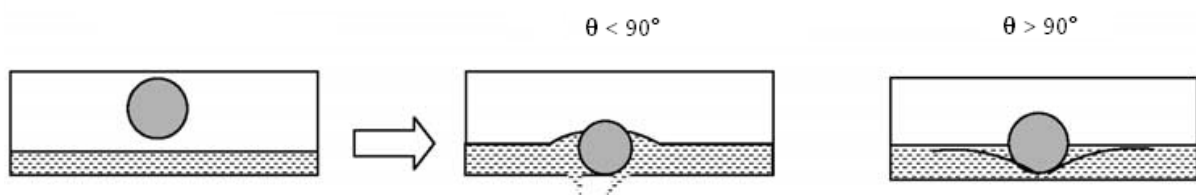


Figura 3.5: Molhamento por imersão. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

A referida substituição da interface sólido/gás pela nova interface sólido/líquido é associada a uma mudança de energia livre (Equação (7)) que, combinada com a equação de Young (Equação (2)) e a equação da energia livre de Gibbs, fornece uma expressão (8), relacionando a entalpia, ou calor de imersão, com o ângulo de contato (Lazghab *et al.*, 2005).

$$\Delta G_{im} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (7)$$

$$\Delta H_{im} = \Delta G_{im} - T \left(\frac{\partial \Delta G_{im}}{\partial T} \right) = T \gamma_{LV} \frac{\partial \cos \theta}{\partial T} - \left(\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) \cos \theta \quad (8)$$

A seguir será feita uma descrição dos métodos de determinação da molhabilidade por microcalorimetria e por flotação em filme.

Método de determinação por microcalorimetria

Um possível arranjo para determinação da molhabilidade por calorimetria pode ser visto na Figura 3.6. O sólido é colocado em um bulbo de vidro e submetido a vácuo. O bulbo de vidro é colocado dentro de um calorímetro contendo o líquido para o qual se deseja determinar a molhabilidade do sólido e espera-se o sistema atingir a temperatura de equilíbrio. Na temperatura de equilíbrio, pressiona-se gentilmente a ponta frágil até sua quebra, colocando o sólido pulverizado em contato com o líquido. O calor de imersão é medido e utilizado na Equação (8) para determinar o ângulo de contato.

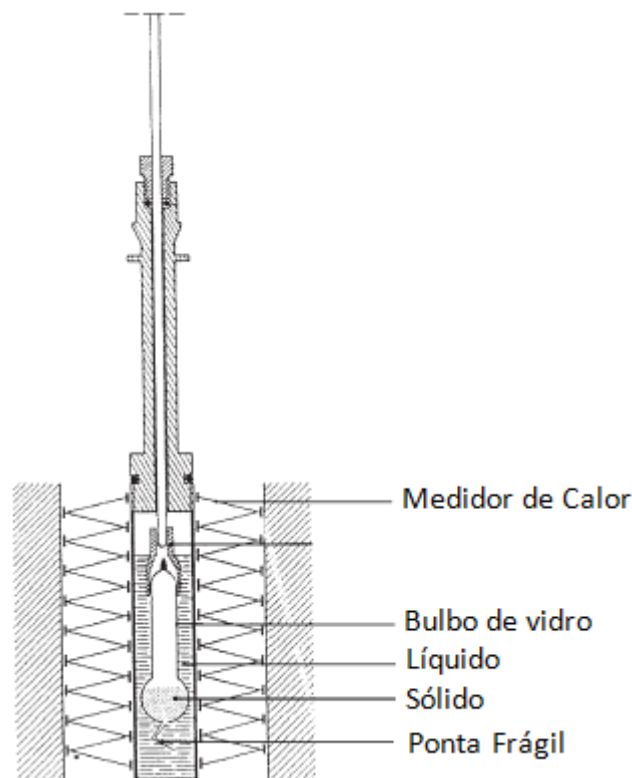


Figura 3.6: Arranjo experimental para determinação da molhabilidade por microcalorimetria. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

Método de determinação por flotação em filme

O método da determinação da molhabilidade por flotação em filme consiste em distribuir sobre um líquido de maneira uniforme uma quantidade conhecida de sólido e observar a fração das partículas que afunda no líquido. Dependendo das características de molhabilidade do sólido e da tensão superficial do líquido, algumas partículas vão ficar na

superfície líquido/vapor, enquanto outras vão afundar no líquido. O processo de molhamento por flotação em filme é composto por quatro etapas, sendo elas:

- i) liberação da partícula na fase vapor a uma altura h ;
- ii) a partícula atinge a superfície líquida com uma velocidade máxima antes de ser molhada;
- iii) o líquido molha a partícula e dissipa a sua energia cinética, formando uma linha de contato trifásica;
- iv) a partícula é completamente molhada e imersa no líquido (Diao e Fuerstenau, 1991).

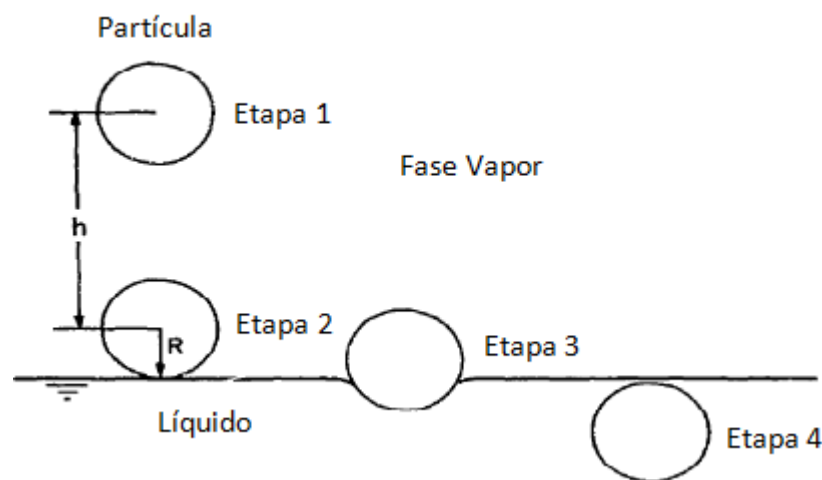


Figura 3.7: Determinação da molhabilidade por flotação em filme. Adaptado de Diao e Fuerstenau (1991).

As parcelas de sólido que afundaram e não afundaram são recuperadas, secas e pesadas, sendo a primeira considerada a parte molhável (hidrofílica) e a segunda não-molhável (hidrofóbica). O percentual mássico destas parcelas do sólido é plotado versus a tensão superficial do líquido para o qual foi realizado o experimento, e repetindo-se o experimento para vários líquidos de tensão superficial distinta, é possível obter uma curva de distribuição cumulativa para a amostra. Quatro parâmetros podem ser obtidos dessa curva, a tensão superficial crítica de molhamento, a tensão superficial mínima e máxima de molhamento e o desvio-padrão de tensão superficial de molhamento (Diao e Fuerstenau, 1991).

Ainda, com a curva de distribuição cumulativa das parcelas hidrofílica e hidrofóbica da amostra, é possível, utilizando a equação de estado de Neumann, determinar o ângulo de contato aproximado do sólido (Lazghab *et al.*, 2005).

3.1.4 Molhamento por adsorção ou condensação

No molhamento por adsorção ou condensação, é medida a adsorção de vapor por um substrato sólido. Geralmente, maiores taxas de adsorção em um sólido indicam melhor molhabilidade. A afinidade de um sólido por um líquido é normalmente avaliada pela

pressão de espalhamento de equilíbrio (π_e), que está associada à mudança de energia livre quando um sólido, inicialmente no vácuo, é coberto por uma camada de líquido (Figura 3.8) (Lazghab *et al.*, 2005).

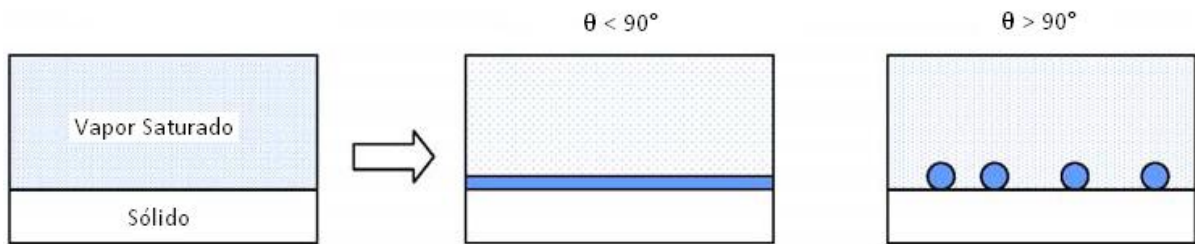


Figura 3.8: Molhamento por adsorção ou condensação. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

A pressão de espalhamento de equilíbrio (π_e) é calculada pela equação de Gibbs para adsorção (Equação (9)), na qual γ_s é a energia superficial do sólido no vácuo, γ_{sv} é a energia superficial do sólido em equilíbrio com o vapor, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, Γ é a concentração superficial de vapor que foi adsorvido, p_v é a pressão de vapor e p_{ve} é a pressão de vapor de equilíbrio.

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} = RT \int_0^{p_{ve}} \Gamma \cdot \partial(\ln p_v) \quad (9)$$

A seguir será feita uma descrição dos métodos de determinação da molhabilidade por sorção dinâmica de vapor (DVS - *Dynamic Vapour Sorption*), Aparato Autosorp e cromatografia gasosa inversa.

Sorção dinâmica de vapor (DVS - *Dynamic Vapour Sorption*)

O método de determinação da molhabilidade por sorção dinâmica de vapor consiste em colocar a amostra que desejamos medir a molhabilidade e um sólido de referência em uma câmara contendo uma microbalança de alta resolução ($\mu\text{g} \pm 1\%$) e temperatura controlada (Figura 3.9).

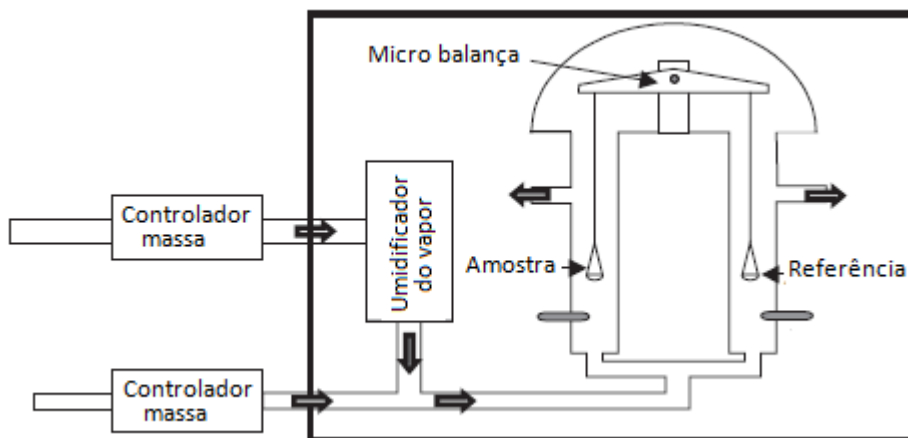


Figura 3.9: Esquema mostrando um analisador de sorção dinâmica de vapor. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

Um gás, normalmente nitrogênio, é passado pelo líquido para o qual queremos avaliar a molhabilidade do sólido e em seguida dividido entre duas câmaras, uma contendo a amostra do sólido e outra com um sólido de referência. O controle da umidade do gás que entra em contato com a amostra é feito por adição de gás seco. As amostras são estabilizadas a uma atmosfera de zero umidade relativa antes do experimento a fim de se eliminar qualquer vapor que já poderia ter sido adsorvido. Acompanhando-se a mudança no peso da amostra, é possível determinar a cinética de sorção do vapor e as isotermas de adsorção e, conseqüentemente, o ângulo de contato do sólido (Lazghab *et al.*, 2005).

Aparato Autosorp

O aparato Autosorp, assim como o analisador de sorção de vapor (DVS), determina a adsorção de vapor pelo sólido por diferença de peso. O aparato Autosorp é composto por: (1) suporte para amostras, (2) balança para as amostras, (3) balança (0,0001 g), (4) ventilação, (5) sensores de temperatura e umidade, (6) dessecadores, (7) umidificador, (8) válvulas de controle de vazão de gás seco e úmido, (9) manômetro, (10) regulador de temperatura, (11) bomba e (12) incubadora (Lazghab *et al.*, 2005). Um esquema mostrando um aparato Autosorp pode ser visualizado na Figura 3.10.

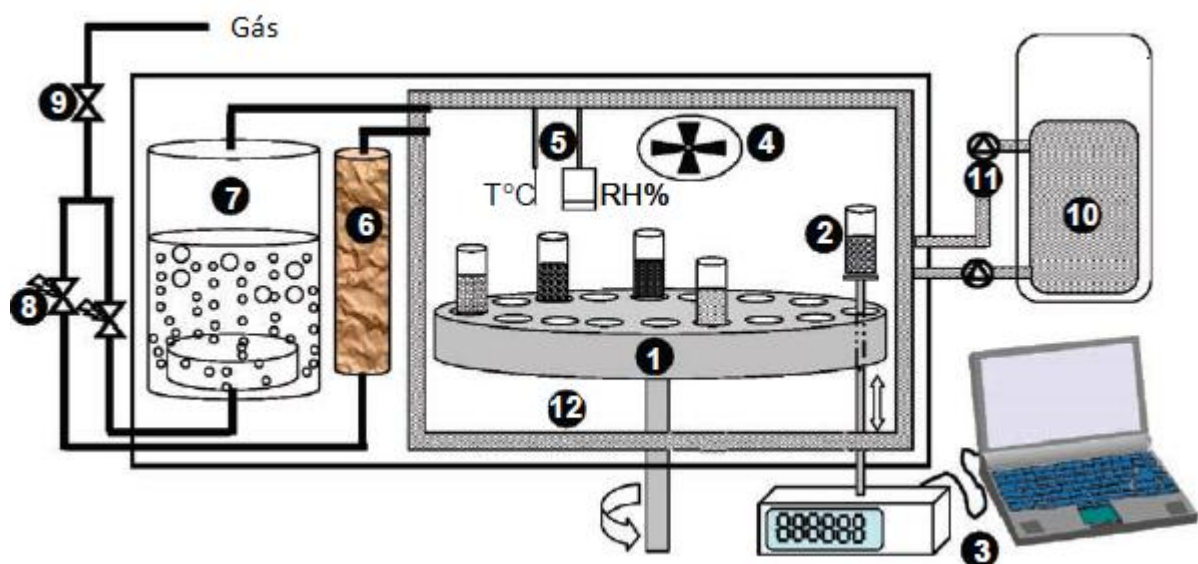


Figura 3.10: Esquema mostrando um aparato Autosorp. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

O controle da umidade é feito por duas válvulas (8) que controlam a vazão de gás seco e úmido e o controle da temperatura é feito através da circulação de água na incubadora ((10) e (11)). O aparato Autosorp apresenta como vantagem em relação ao analisador de sorção de vapor permitir a determinação da cinética de adsorção e isotermas de adsorção de várias amostras de sólido em uma mesma corrida (Lazghab *et al.*, 2005).

Cromatografia gasosa inversa

Cromatografia gasosa inversa pode ser utilizada para determinação da adsorção através de medidas do volume retido de gás em uma coluna produzida com o sólido que se deseja estudar a molhabilidade, e através da equação (10), na qual R é a constante universal dos

gases, T é a temperatura, V_N é o volume retido, α é a área transversal total das moléculas de adsorvato na superfície, N_A é o número de Avogadro, d é o componente dispersivo da energia superficial do sólido e do líquido (γ_s e γ_l) e C é uma função de referência da pressão e da pressão de equilíbrio (π_e).

$$RT \ln V_N = 2\alpha N_A (\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_l^d)^{1/2} + C \quad (10)$$

3.2 Aplicação de métodos de determinação de molhabilidade na análise de pós alimentares

Nesta seção, serão relatados os estudos encontrados na literatura para avaliação da molhabilidade de alimentos em pó utilizando o método da gota séssil (molhamento por espalhamento), método de Washburn (molhamento por capilaridade) e por testes de molhamento estático e dinâmico (molhamento por imersão/variações do método de determinação por flotação em filme). Não foram encontradas aplicações de outras técnicas descritas na Seção 3.1 (e.g. microcalorimetria, DVS) para este tipo de material particulado.

3.2.1 Aplicação do método da gota séssil

Dentre os métodos de molhamento por espalhamento somente foram encontradas trabalhos com aplicações em alimentos para o método da gota séssil. Nos referidos trabalhos, foi feita a determinação do ângulo de contato para cacau em pó e farinha de trigo (e seus componentes)

Galet *et al.* (2004) determinaram o ângulo de contato de equilíbrio para cacau em pó através do método da gota séssil. Os líquidos utilizados foram água pura, soluções de água e 2-propanol a diferentes concentrações (5, 10, 25, 50 e 75 %) e 2-propanol puro. Gotas de 30 μL de líquido foram depositadas sobre cacau em pó compactado a 20°C. O pó não foi comprimido a fim de evitar possíveis mudanças de estrutura e composição das partículas. O ângulo de contato foi determinado com um goniômetro G40 (Krüss™) acoplado a uma câmera Sony™. Os ângulos foram medidos em triplicata, variando de 48° a 80° para diferentes líquidos e os desvios relatados foram de $\pm 3^\circ$.

Roman-Gutierrez *et al.* (2003) determinaram os ângulos de contato de compactados de farinha de trigo em pó compactada. Foram preparados compactados de farinha de trigo dura, farinha de trigo macia, amido, amido danificado, glúten, pentosanas solúveis e insolúveis. As amostras ($0,4 \pm 0,0002$ g) foram compactadas (13 mm de diâmetro) utilizando uma prensa hidráulica manual (Grasserie Specac, Londres, Inglaterra, Standard P/N 15.011) a pressão de 700 MPa por 1 minuto a temperatura ambiente. Foi utilizada água ultra pura em gotas de 10 μL . As medidas foram feitas com goniômetro G10 (Krüss™) acoplado a uma câmera CCD (25 imagens por segundo) e uma filmadora digital (Sony™ DSR-30p). As imagens foram tratadas no *software* Krüss 121. Os ângulos de contato encontrados variaram de 38° a 85° com desvio-padrão relativo médio de 7,2 % e máximo de 10,5 %. As taxas aparentes de absorção da gota de água foram calculadas (via regressão linear) com base na parte linear (com 16 pontos) das curvas de θ versus tempo e ficaram entre 0,07°/s e 87°/s com desvio-padrão relativo médio de 11,5 % e máximo de 18,4 %.

Na Tabela 3.1 é feita uma comparação entre os estudos encontrados na literatura referentes à determinação da molhabilidade de alimentos em pó utilizando o método da gota séssil.

Tabela 3.1: Determinação da molhabilidade de alimentos particulados através do método da gota séssil.

Trabalho	Produto avaliado	Ângulo de contato de equilíbrio (θ_e)	Líquido utilizado no teste	Volume de gota utilizado
Galet <i>et al.</i> (2004)	Cacau em pó	48° a 80° com desvio relativo de 3,8 % a 6,2 %	Água, 2-propanol e misturas dos dois componentes	30 μ L
Roman-Gutierrez <i>et al.</i> (2003)	Farinha de trigo dura e macia, amido, amido danificado, glúten, pentosanas solúveis e insolúveis	38° a 85° com desvio-padrão relativo médio de 7,2 % e máximo de 10,5 %	Água	10 μ L

3.2.2 Métodos que utilizam molhamento por ascensão capilar

Métodos baseados na ascensão capilar têm sido bastante usados para determinação da molhabilidade em alimentos.

Um dos primeiros métodos encontrados na literatura foi proposto por Schubert (1980). Neste método, o pó a ser estudado é colocado em uma célula, a qual possui um prato poroso no fundo, e esta é fixa (por um peso) acima do líquido. No tempo zero, a célula é inclinada sobre o líquido e este entra em contato com o leito de partículas (Figura 3.11). A força correspondente ao volume V_L absorvido por capilaridade é plotada contra o tempo (Figura 3.11).

Atualmente, no entanto, os estudos para determinação da molhabilidade em particulados alimentícios têm utilizado o método de Washburn (Seção 3.1.2). A seguir são apresentados os estudos realizados para determinação do ângulo de contato de cacau e lactose em pó através do método de Washburn.

Galet *et al.* (2004) determinaram as taxas de penetração de água pura, 2-propanol puro e misturas água/2-propanol em diferentes concentrações (5, 10, 25, 50 e 75 %) em um leito de partículas de cacau em pó de 1 cm de altura a 20°C. Os ângulos de contato obtidos variaram de 48° a 89° para diferentes líquidos e os desvios foram de $\pm 3^\circ$.

Kiesvaara e Yliruusi (1993) determinaram experimentalmente o ângulo de contato para lactose em pó a partir das taxas de penetração de água, metanol, propanol, butanol e octanol. Os leitos porosos foram produzidos manualmente batendo os tubos com

movimentos de amplitude de 10 ± 2 mm e frequência de 190 ± 5 batidas por minuto durante 3 minutos. O número de repetições foi seis.

O arranjo dos equipamentos para realização do método de Washburn utilizado por Kiesvaara e Yliruusi (1993) pode ser visto na Figura 3.12, na qual (1) é o tubo de Washburn (onde é assentado o leito de partículas), (2) uma tampa porosa de vidro, (3) um tubo conectando o tubo de Washburn ao reservatório de líquido (4), (5) uma tampa de borracha perfurada por um tubo capilar de vidro (6), ajustado para que a sua parte inferior fique na altura do leito de partículas (Kiesvaara e Yliruusi, 1993).

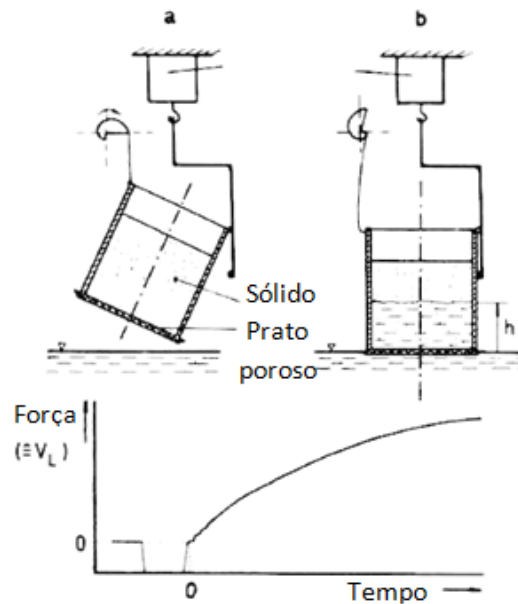


Figura 3.11: Método para determinação da molhabilidade de alimentos em pó via capilaridade. Adaptado de Schubert (1980).

O tubo capilar de vidro permite a entrada de ar para suprir a perda de volume no reservatório (4) conforme o líquido penetra no capilar (1) reduzindo a pressão hidrostática a zero na parte inferior do tubo, de maneira que o fluxo de líquido no capilar é apenas controlado pelas forças capilares (Kiesvaara e Yliruusi, 1993). Ainda na Figura 3.12, (7) é uma válvula para facilitar o equilíbrio da pressão hidrostática, (8) um *stand* de laboratório e (9) um elevador de laboratório.

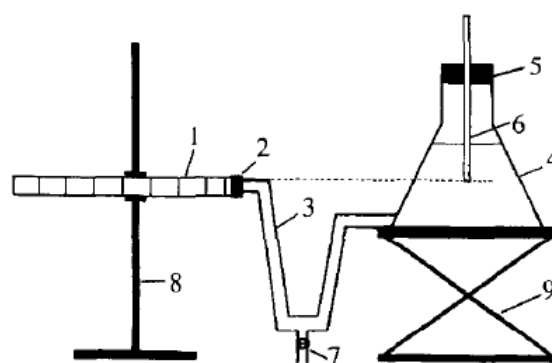


Figura 3.12: Arranjo experimental para determinação da molhabilidade pelo método de Washburn. Adaptado de Kiesvaara e Yliruusi (1993).

Os ângulos de contato encontrados variaram de 33,4° a 61,7° e apresentaram desvio relativo médio de 4,8 % e máximo de 6,6 %.

Na Tabela 3.2 é apresentado um sumário de todos os estudos de molhabilidade para alimentos em pó realizados utilizando o método de Washburn.

Tabela 3.2: Estudos de determinação da molhabilidade para alimentos em pó através do método de Washburn.

Trabalho	Produto avaliado	Ângulo de contato com a água (θ)	Líquidos utilizados	Tempo	Desvios relativos encontrados
Galet <i>et al.</i> (2004)	Cacau em pó	89°	Água, 2-propanol e misturas dos dois componentes	30 minutos para 2-propanol ascender 1 cm de leite	Médio: 4 % Máximo: 6 %
Kiesvaara e Yliruusi (1993)	Lactose em pó	61,7°	Água, metanol, propanol, butanol e octanol	90 minutos para octanol ascender 14 cm de leite	Médio: 4,8 % Máximo: 6,6 %

3.2.3 Métodos que utilizam molhamento por imersão

Como foi visto na Seção 3.1.3 deste trabalho, os métodos baseados no processo de molhamento por imersão para particulados geralmente estão associados à determinação do ângulo de contato através da medição do calor de imersão ou através da avaliação das parcelas hidrofílica e hidrofóbica de uma amostra (determinação da molhabilidade por flotação em filme).

Para produtos alimentícios, foram desenvolvidos dois métodos que utilizam o processo de molhamento por imersão para determinar a molhabilidade, sendo esta avaliada através da medida do tempo necessário para o completo molhamento do sólido. São eles os testes de molhamento estático e molhamento dinâmico.

Teste de molhamento estático

No teste estático (Figura 3.13), uma quantidade definida de sólido é colocada em contato com uma quantidade conhecida de líquido e o tempo para que todo o sólido esteja molhado é medido com a ajuda de um cronômetro (Niro, 2012).

Uma das primeiras referências a esse método para determinação da molhabilidade em alimentos em pó pode ser encontrada em Schubert (1980) e se refere ao teste de molhamento estático padronizado pela IDF (*International Dairy Federation*) em 1978.

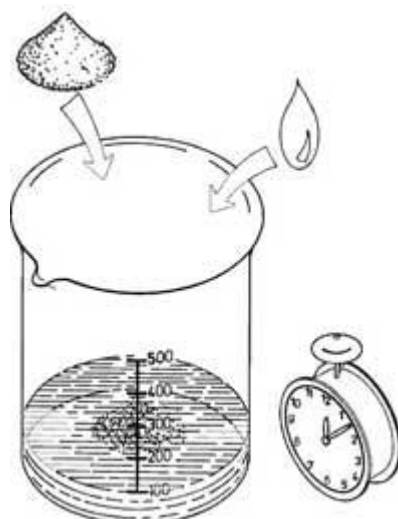


Figura 3.13: Teste de molhamento estático. Fonte: Niro (2012).

O atual método para determinação da molhabilidade estabelecido pela IDF em julho de 2009 pode ser encontrado *online* (Wettability IDF Method, 2012). O método é específico para caracterização da molhabilidade de leite em pó. Ele propõe a utilização de $10 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ de leite em pó que deve ser adicionado a um béquer (600 mL, diâmetro de $90 \pm 2 \text{ mm}$, altura de $120 \pm 3 \text{ mm}$) contendo $250 \pm 1 \text{ mL}$ de água deionizada a 25°C ao longo de 2,5 segundos com a ajuda de um prato de vidro, no qual o pó deve ter sido igualmente distribuído previamente. O tempo de molhamento é definido como aquele entre o início da adição do pó até o seu completo molhamento e deve ser medido em duplicata para cada amostra. Se os tempos de molhamento apresentarem uma diferença relativa superior a 20 %, o experimento deve ser repetido.

Outro método padrão para determinação da molhabilidade de leite em pó (e derivados) foi descrito pela empresa GEA Niro (Dinamarca) em setembro de 2005 e pode ser encontrado em seu *website* (Wettability GEA Niro Method, 2012). Este recomenda o uso de $10 \pm 0,1 \text{ g}$ de leite em pó, se desnatado, $13 \pm 0,1 \text{ g}$ de leite em pó, se integral, $13 \pm 0,1 \text{ g}$ de *baby food* e $6,0 \pm 0,1 \text{ g}$ de soro de leite, que devem ser adicionados a um béquer (400 mL, diâmetro de 70 mm, altura de 135 mm) contendo 100 mL de água deionizada (a $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$, se leite em pó desnatado, leite em pó integral instantâneo ou soro de leite, e a $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$, se leite em pó integral ou *baby food*). O método para adição do pó consiste em colocá-lo dentro de um funil contendo um bastão de vidro (para impedir a saída do pó), o qual deve ser posicionado na altura do final do béquer e removido no tempo zero. O tempo de molhamento é aquele entre o início da adição do pó até o seu completo molhamento e deve ser medido em duplicata para cada amostra. Se o tempo de molhamento for superior a 5 minutos, o teste deve ser interrompido e o tempo registrado como superior a 300 segundos. Se os tempos de molhamento apresentarem uma diferença relativa superior a 20 %, o experimento deve ser repetido. Este teste pode ser aplicado para outros produtos lácteos. Nestes casos, a massa de pó utilizada no teste deve ser ajustada para a mesma concentração na qual se recomenda que o produto seja utilizado.

Shittu e Lawal (2007) conduziram um estudo com achocolatados em pó vendidos na Nigéria utilizando o teste de molhabilidade descrito por Schubert (1980) com modificações na temperatura do líquido utilizado, pois o teste foi conduzido com água destilada a 27°C .

As análises foram feitas em triplicata e os tempos de molhamento encontrados variaram de 10,7 a 21,7 segundos, não sendo reportados os desvios encontrados nos tempos de molhamento medidos.

Park *et al.* (2001) determinaram o tempo de molhabilidade para chá verde, misturas de chá verde e glicose (1:1,5) e chá verde modificado, que foi microparticulado e formulado com glicose. Amostras de 0,4 g foram adicionadas a 40 mL de água ou leite a 4°C, 20°C e 70°C. Os tempos de molhamento encontrados variaram de 13 a 462 segundos em leite e de 20 a 260 segundos em água. Não foram reportados os desvios encontrados nos tempos de molhamento medidos.

Jinapong *et al.* (2008) conduziram estudos de determinação da molhabilidade de aglomerados de leite de soja em pó produzidos com concentrado de leite de soja não-filtrado e ultrafiltrado. O método utilizado foi baseado na metodologia descrita pela A/S Niro Atomizer (1978a) com modificações. Uma amostra de 0,1 g de leite de soja em pó foi colocada em um funil de vidro, suspenso a 10 cm (distância entre o final do funil e a lâmina da água no béquer) de um béquer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. No tempo zero, quando foi acionado o cronômetro, o tubo de ensaio que estava dentro do funil, contendo a saída do pó, foi removido e o tempo total necessário para que todo o pó estivesse molhado foi determinado visualmente. As análises foram feitas em triplicata. Os tempos de molhamento encontrados variaram de 57,4 a 308,0 segundos, com um desvio relativo médio de 18,8 % e desvio máximo de 26,7 %.

Kowalska e Lenart (2005) conduziram um estudo para determinar a influência da etapa de recobrimento nas propriedades instantâneas de produtos alimentícios em pó. O tempo de molhamento foi determinado através do método estático para achocolatado em pó, açúcar, maltodextrina e leite em pó em diferentes proporções. Os testes foram feitos em duplicata. Os tempos de molhamento encontrados variaram de 13,0 a 180,0 segundos. Não foram informados os desvios obtidos nos tempos de molhamento medidos.

Kim *et al.* (2002) conduziram um estudo com produtos lácteos industrializados. Foram determinados os tempos de molhamento de leite desnatado, leite integral, creme e soro de leite em pó através do método descrito por Freudig *et al.* (1999) com modificações. Foi utilizado 1 g de pó, o qual foi colocado sobre uma lâmina deslizante que foi removida no tempo zero, permitindo o contato entre o pó e um reservatório de água de 50 mm de diâmetro. Os tempos de molhamento foram determinados visualmente e variaram de 35 s (para leite integral) a mais de 15 minutos para soro de leite. Não foram reportados os desvios encontrados nos tempos de molhamento medidos.

Gaiani *et al.* (2010) realizaram o teste de molhamento estático para estudar a molhabilidade de proteínas do leite em pó, caseína miscelar nativa (NMC) e soro de leite isolado nativo (NWI), utilizando o método descrito pela FIL (1985, Fédération Internationale Laitière, Bruxelas, Bélgica) com modificações. Foram utilizados 1 g de amostra e 10 mL de água. Os testes foram feitos em triplicata. Os tempos de molhamento encontrados variaram de 201 a 1498 segundos com desvios relativos médio de 4,0 % e máximo de 13,2 %.

Na Tabela 3.3 é apresentada uma compilação de todos os estudos encontrados na literatura referentes à determinação da molhabilidade de alimentos particulados utilizando o teste de molhamento estático.

Tabela 3.3: Determinação da molhabilidade de alimentos particulados através do teste de molhamento estático.

Trabalho	Produtos avaliados	Método utilizado	Massa da amostra	Temperatura do líquido	Tempo de Molhamento	Desvios encontrados
Shittu e Lawal (2007)	Achocolatados em pó	Schubert (1980) modificado	Não reportado	27°C	10,7 a 21,7 s	Não reportado
Park <i>et al.</i> (2001)	Chá verde, chá verde com glicose e chá verde modificado	Elaborado pelo autor	0,4 g	4°C, 20°C e 70°C (água e leite)	18,0 a 161 s para água a 20°C.	Não reportado
Jinapong <i>et al.</i> (2008)	Leite de soja em pó produzido com concentrados de leite de soja filtrados e não-filtrados	GEA Niro (1978a) modificado	0,1 g	25 ± 1°C	57,4 a 308,0 s	Médio: 18,8 % Máximo: 26,7 %
Kowalska e Lenart (2005)	Achocolatado em pó, açúcar, maltodextrina e leite em pó	Kowalska e Lenart (2000)	Artigo completo (2000) indisponível	Artigo completo (2000) indisponível.	13 a 180 s	Artigo completo indisponível
Kim <i>et al.</i> (2002)	Leite desnatado, leite integral, creme e soro de leite em pó	Freudig <i>et al.</i> (1999) modificado	1 g	Não reportado	35 s a > 15 min.	Não reportado
Gaiani <i>et al.</i> (2010)	Caseína micelar nativa (NMC) e soro de leite isolado nativo (NWI)	FIL (<i>Fédération Internationale Laitière</i> , 1985)	1 g	Não reportado	201 a 1498 s	Médio: 4,0 % Máximo: 13,2 %

Teste de molhamento dinâmico

Uma variação do teste de molhamento estático foi proposta por Freudig *et al.* (1999) em um método que foi chamado de teste de molhamento dinâmico. Neste teste, o pó é

adicionado lentamente a um frasco agitado e a taxa de alimentação é aumentada até que uma camada de pó sobre a superfície do líquido seja observada (Figura 3.14).

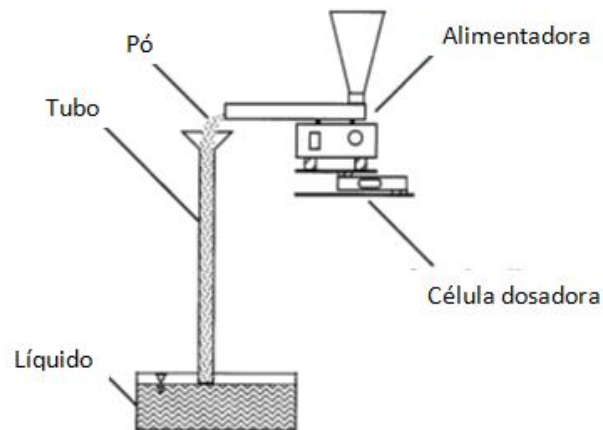


Figura 3.14: Teste de molhamento dinâmico. Adaptado de Freudig *et al.* (1999).

A multiplicação da taxa de alimentação do pó pela área do vaso que está sendo efetivamente molhada permite estimar a taxa de alimentação que poderia ser usada em tanques maiores, assumindo que o movimento das partículas na superfície do líquido é desprezível. Como isto só é verdade para vasos que possuem chicanas, um experimento complementar foi projetado (Figura 3.15). Neste experimento foi inserido um canal de adição do pó, que afasta o pó do ponto onde ele foi adicionado ao líquido, e que permite, portanto, a simulação de um tanque agitado sem chicanas. Variando a taxa de alimentação do pó e a vazão de fluido é possível ajustar a camada de sólido formada sobre o líquido no ponto de alimentação, e determinar a taxa de alimentação ótima para o processo.

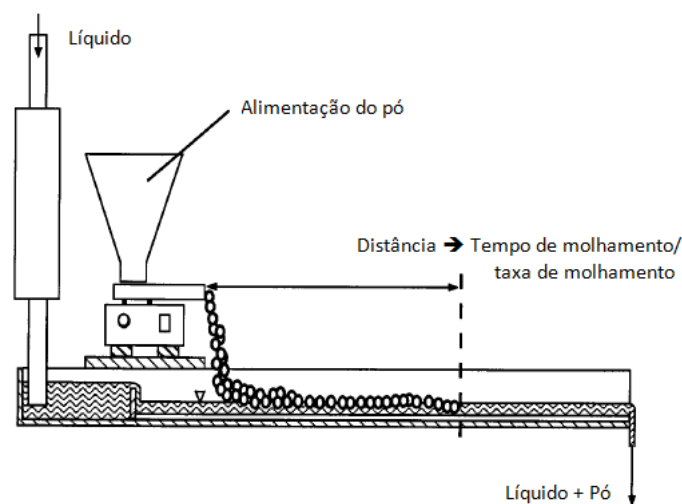


Figura 3.15: Teste de molhamento dinâmico modificado. Adaptado de Freudig *et al.* (1999).

Os autores testaram quatro amostras de leite em pó desnatado com diferentes diâmetros de partícula. Os tempos de molhamento para uma camada de 5 mm variaram de 2,1 a 100 segundos. As alturas das camadas encontradas para 4 g de pó ficaram entre 5,3 mm e 12 mm e as distâncias de molhamento entre 22 e 70 cm. Não foram relatados os desvios encontrados nas grandezas medidas.

4 Inferências com relação ao potencial de uso dos métodos

A análise das Tabelas 3.1 a 3.3 mostra que vários produtos alimentícios já foram caracterizados por algum método de determinação da molhabilidade, sendo o teste de molhamento estático o mais empregado. Todos os estudos, salvo Jinapong *et al.* (2008), apresentaram desvio relativo máximo inferior a 20 %, sendo o método de Washburn o que apresentou menores desvios relativos médios (4,0 % e 4,8 %), seguido do método da gota séssil (3,8 % e 7,2 %) e, por último, o teste de molhamento estático (4,0 % e 18,8 %).

Alguns autores (Roman-Gutierrez *et al.*, 2003; Kowalska e Lenart, 2005; Kiesvaara e Yliruusi, 1993) mostraram preocupação com as possíveis alterações que a compactação do pó pode trazer às amostras de sólido particulado nas medidas de molhabilidade realizadas pela técnica da gota séssil, fazendo com o que o resultado encontrado neste teste possa muitas vezes não refletir a molhabilidade que o sólido teria quando utilizado em processos industriais ou pelo consumidor.

Roman-Gutierrez *et al.* (2003) destacaram a necessidade de avaliar as mudanças em propriedades físicas (densidade, porosidade, microestrutura) decorrentes do processo de compactação, sugerindo recorrer a métodos de determinação da molhabilidade para partículas unitárias, como a microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM, *Environmental Scanning Electron Microscopy*).

Outra limitação ao método da gota séssil é a possibilidade dos resultados serem influenciados por histerese no caso da superfície do sólido ser muito rugosa (Buckton, 1990), sendo o limite crítico de rugosidade de 0,1 μm (A. W. Neumann 1971, *apud* Buckton, 1990). Além disso, para gotas muito grandes a gravidade deveria ser considerada, sendo o tamanho recomendado de 10 μL , segundo Buckton (1990).

Foram encontrados estudos para determinação da molhabilidade dos mesmos produtos por diferentes métodos. Kiesvaara e Yliruusi determinaram a molhabilidade de lactose em pó pelo método da gota séssil (Kiesvaara e Yliruusi, 1991) e pelo método de Washburn (Kiesvaara e Yliruusi, 1993), obtendo uma diferença de 10° para o ângulo de contato obtido pelos dois métodos.

Galet *et al.* (2004) também determinaram a molhabilidade através de dois métodos (gota séssil e Washburn), encontrando resultados próximos para ângulos de contato menores que 70° (Figura 4.1).

Este comportamento já tinha sido observado por outros pesquisadores (Yang *et al.*, 1988), que mostraram que para ângulos de até 70° os resultados encontrados para discos de pó comprimido (gota séssil) e partículas compactadas (Washburn) são semelhantes, mas acima desse valor são encontrados ângulos maiores pelo método de Washburn (Yang, *et al.*, 1988). Este fato indica que o resultado nesses casos depende da porosidade do leito e não do sólido utilizado. Por esse motivo, a metodologia de assentamento do leito poroso deve ser claramente reportada (Kowalska e Lenart, 2005).

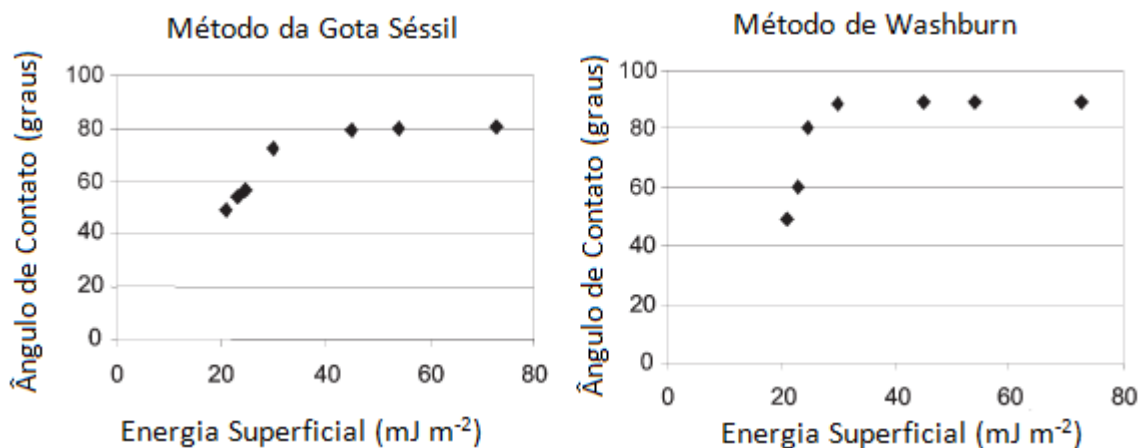


Figura 4.1: Ângulos de contato encontrados para cacau em pó determinados pelo método da gota séssil e pelo método de Washburn. Adaptado de Galet *et al.* (2004).

Como algumas vezes destacado pelos autores, como para o método de Washburn em Kiesvaara e Yliruusi (1993), os métodos para determinação da molhabilidade também podem fornecer informações sobre a velocidade de molhamento, i.e., graus por segundo para o método da gota séssil, cm/s para o método de Washburn e o próprio tempo de molhamento nos testes de molhamento estático, sendo importante destacar que nem sempre menores ângulos de contato estavam associados a maiores velocidades de molhamento.

Outro detalhe a ser destacado é que, apesar da molhabilidade para alimentos ser geralmente determinada para contato com a água, poucos estudos reportaram a umidade no local onde foram conduzidos os experimentos. Uma exceção foi o estudo de Roman-Gutierrez *et al.* (2003), no qual as medidas foram feitas para alimentos previamente equilibrados em atmosferas com umidade relativa de 0 % e 60 %; apresentando diferença de 33,3 % e 21,1 % nas taxas aparentes de absorção de líquido para os produtos estudados (vide Tabela 4.1).

Para alimentos com alta higroscopicidade, seria interessante que a descrição de métodos específicos para determinação da molhabilidade de alimentos incluísse informação da umidade relativa no ambiente no qual o teste vai ser conduzido.

Maiores detalhes sobre o ambiente no qual foram conduzidos os experimentos, como umidade relativa, temperatura, além de uma padronização na quantidade de sólido utilizado no teste, relevante no teste de molhamento estático, permitiria uma melhor comparação entre resultados encontrados para diferentes produtos.

O teste de molhamento estático apresentou como vantagem fácil aplicação, baixo custo e possibilidade de fornecer rapidamente uma evidência objetiva dos impactos de um determinado processo sobre a molhabilidade de um alimento em pó. Além disso, ele pode ser utilizado nos casos em que há dissolução ou inchamento (*swelling*) dos produtos, pois é uma técnica de imersão.

Tabela 4.1: Taxa aparente de absorção da gota séssil para diferentes materiais equilibrados previamente em atmosferas com diferentes umidades relativas. Adaptado de Roman-Gutierrez *et al.* (2003).

Produto	Umidade relativa: 0 %		Umidade relativa: 60 %		Diferença entre taxas de absorção
	Taxa de absorção (°/s)	Desvio	Taxa de absorção (°/s)	Desvio	
Farinha de trigo dura	21	2	14	2	33,3 %
Farinha de trigo macia	19	2	15	1	21,1 %
Glúten	0,09	0,01	0,07	0,01	22,2 %
Amido	87	16	34	5	60,9 %
Amido danificado	22	2	22	2	0,0 %
Pentosanas insolúveis	1,3	0,1	1,4	0,2	-7,7 %
Pentosanas solúveis	0,07	0,01	0,07	0,01	0,0 %

Para avaliação de matérias-primas, os métodos da gota séssil e Washburn são mais recomendados, pois apresentam maior reprodutibilidade, fornecendo uma informação mais confiável para tomada de decisão sobre condições de processamento dos produtos. Para fins de controle de qualidade de produto final, o teste de molhamento estático poderia ser mais indicado, por sua praticidade e rapidez, permitindo avaliar vários lotes em um curto espaço de tempo e sem alterar as características finais do produto.

5 Conclusões

A determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia acontece principalmente por métodos que utilizam os princípios de molhamento por espalhamento, ascensão capilar e imersão. Mais especificamente, os métodos da gota séssil, Washburn e teste de molhamento estático.

Os resultados encontrados através destes diferentes métodos nem sempre podem ser comparados, pois além de fornecerem diferentes parâmetros para medida da molhabilidade, ângulo de contato e tempo de molhamento, nem sempre são conduzidos com a mesma metodologia. Os métodos de avaliação da molhabilidade por ângulo de contato, gota séssil e Washburn, se mostraram mais precisos, com desvios-padrão relativos em torno de 5 %, enquanto para o teste de molhamento estático este parâmetro é próximo a 20 %.

A revisão dos métodos de determinação da molhabilidade para particulados em geral mostra que ainda há espaço para uso de outros métodos para aplicação em alimentos, como a determinação por microcalorimetria ou por adsorção.

Referências bibliográficas

- BARNES, G.; GENTLE, I. Capillarity and the mechanics of surfaces. In: (Ed.). An Introduction to Interfacial Science. Primeira edição. Grã-Bretanha: Oxford University Press, 2005. cap. 2, p.8-20.
- BUCKTON, G. Contact angle, adsorption and wettability — a review with respect to powders. *Powder Technology*, v. 61, n. 3, p. 237-249, 1990.
- DIAO, J.; FUERSTENAU, D. W. Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 2. Theoretical analysis. *Colloids and Surfaces*, v. 60, n. 0, p. 145-160, 1991.
- FÄLDT, P.; BERGENSTÅHL, B. Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions. 2. Redispersability, wettability and particle structure. *Food Hydrocolloids*, v. 10, n. 4, p. 431-439, 1996.
- FORNY, L.; MARABI, A.; PALZER, S. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders *Powder Technology*, v. 206, n. 1-2, p. 72-78, 2011.
- FREUDIG, B.; HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H. Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 38, n. 4-6, p. 525-532, 1999.
- GAIANIA, C.; MORANDA, M.; SANCHEZA, C.; ARAB TEHRANYA, E.; JACQUOTA, M.; SCHUCKB, P.; JEANTETB, R.; SCHERA J. How surface composition of high milk proteins powders is influenced by spray-drying temperature. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 75, n. 1, p. 377-384, 2010.
- GALET, L. V., T.O.; OULAHNA, D.; FAGES, J. The Wetting Behaviour and Dispersion Rate of Cocoa Powder in Water *Food and Bioproducts Processing*, v. 82, n. 4, p. 298-303, 2004.
- HELLBORGA, D.; BERGENSTÅHLB, B.; TRÄGÅRDH, C. A method for measuring the imbibition rate of powder in a liquid. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, n. 6, p. 599-604, 2010.
- JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, v. 84, n. 2, p. 194-205, 2008.
- KIESVAARA, J.; YLIRUUSI, J. The effect of compression pressure and compression time on the surface free energy of tablets. *Acta Pharmaceutica Nordica*, v. 3, n. 3, p. 171-177, 1991.
- KIESVAARA, J.; YLIRUUSI, J. The use of the Washburn method in determining the contact angles of lactose powder. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 92, n. 1-3, p. 81-88, 1993.

KIM, E. H. J.; CHEN, X. D.; PEARCE, D. Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 26, n. 3, p. 197-212, 2002.

KOWALSKA, J.; LENART, A. The influence of ingredients distribution on properties of agglomerated cocoa products. *Journal of Food Engineering*, v. 68, n. 2, p. 155-161, 2005.

LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON, I.; GUIGON, P.; KOMUNJER, L. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder Technology*, v. 157, n. 1-3, p. 79-91, 2005.

NIRO, G. Wettability. 2012. Disponível em: <<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkw5y8g5eLibrary>>. Acesso em: 30 de abril

PALZER, S.; SOMMER, K.; HIEBL, C. Penetration of Porous Systems by Nonwetting Liquids. *Chemical Engineering & Technology*, v. 26, n. 9, p. 962-966, 2003.

PARK, D. J.; IMM, J. Y.; KU, K. H. Improved Dispersibility of Green Tea Powder by Microparticulation and Formulation. *Journal of Food Science*, v. 66, n. 6, p. 793-798, 2001.

ROMAN-GUTIERREZ, A.; SABATHIER, J.; GUILBERT, S.; GALET, L.; CUQ, B. Characterization of the surface hydration properties of wheat flours and flour components by the measurement of contact angle. *Powder Technology*, v. 129, n. 1-3, p. 37-45, 2003.

SCHUBERT, H. Food Particle Technology. Part I: Properties of Particles and Particulate Food Systems. *Journal of Food Engineering*, v. 6, n. 1, p. 1-32, 1987.

SCHUBERT, H. Processing and properties of instant powdered foods. In: LINKO, P.; MÄLKKI, Y., et al (Ed.). *Food Process Engineering*. London: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1980. p.657-684.

SCHUBERT, H.; AX, K.; BEHREND, O. Product engineering of dispersed systems. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, n. 1-2, p. 9-16, 2003.

SHAW, D. The solid-liquid interface. In: (Ed.). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Quarta edição. Grã-Bretanha: Reed Educational and Professional Publishing, 1992. cap. 6, p.151-159.

SHITTU, T. A.; LAWAL, M. O. Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages. *Food Chemistry*, v. 100, n. 1, p. 91-98, 2007.

Wettability GEA Niro Method. 2012. Disponível em: <<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkw6u9bbd>>.

Wettability IDF Method. 2012. Disponível em: <<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/webdoc/ndkw6u9bd3>>.

YANG, Y.-W.; ZOGRAFI, G.; MILLER, E. E. Capillary flow phenomena and wettability in porous media: II. Dynamic flow studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 122, n. 1, p. 35-46, 1988.